

中華民國第 58 屆中小學科學展覽會 作品說明書

高級中等學校組 化學科

第一名

050209

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

學校名稱：臺北市立第一女子高級中學

作者： 高二 林黃媛 高二 黃品淳	指導老師： 楊國珠
-------------------------	--------------

關鍵詞：褐藻酸、碳奈米材料、超級電容

得獎感言

燒殘灰燼方分玉，披盡泥沙始見金

回首向來蕭瑟處，曾經的茫茫未知已是過去，在一年的坎坷後，我們終於得見黎明。

「科展從來不容易」，我們一直如此深信，但實際投身其中後，先前所有揣測都顯得蒼白無力。去年七月底，我們從海量的能源相關文獻中挖掘出「超級電容」這個題目，並決定從電極材料著手，起初稱得上不疾不徐，偶爾趁午休小憩或課業之餘進行討論，週週都有進展，不多，但紮實。

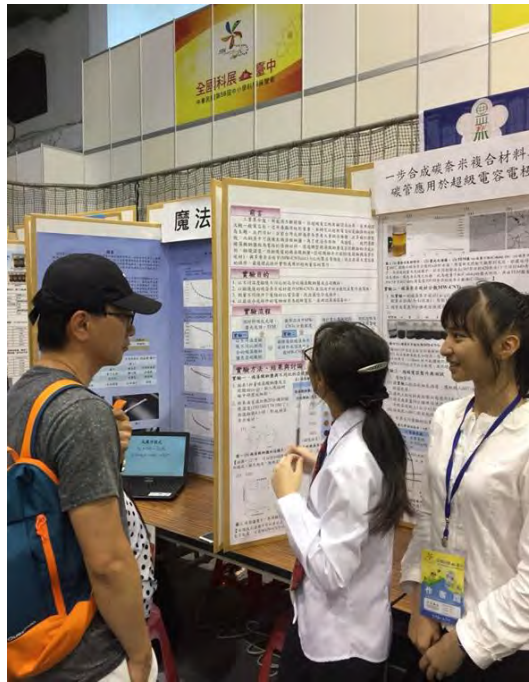
可在無意間觸發了「國際科展」事件後，我們的科學研究突地被切換為地獄難度，海報、口頭報告皆要一步到位，被時間丟下懸崖，要在墜落前學會飛翔；同時，考試壓力、社團活動、學校表演、各科作業在一旁虎視眈眈，準備將燃盡精力的我們五馬分屍，壓力使我們這兩塊普通的岩石緩緩向鑽石蛻變，在有限時間的夾縫裡，得到無限的成長。

於北市科展獲得特優後，日子仍未清閒，為了加強評審所指出的疏漏之處，暑假之初，實驗室成了我們的生活圈，返家後更是與電腦相對至午夜，很苦、很累，但還好我們不曾放棄。

科展前的準備階段是一趟回到過去的旅程，一頁頁翻著筆記，一篇篇讀著文獻，從以前稚嫩的想法中提煉未來的方向，從墨水長河中打撈實驗各項目的初衷，偶得遺珠，又可為眼前的進展指路。所有參展者的最終目的，應是將自己所熱愛研究中的動機、挫折、進步和成果濃縮在短短十分鐘的報告中，化成一張張精緻而簡約的畫卷，鋪開在聽講者面前。展覽中最讓我驚訝的是，竟有人和我們選擇相同的材料去進行不同的加工，在徹底相異的領域煥發毫不遜色的光彩，直觀道出科學的無限可能，與評審及參展選手們的思想碰撞則使我們受益匪淺。公開展覽時，本組報告了三個小時，回答各聽眾疑惑的同時，自己對作品又多了分理解，且更清晰地意識到：科展不代表研究的結束，而是重新啟程。

謝謝互相扶持的實驗夥伴，我們都經常犯錯，幸運的是有人陪我手忙腳亂；謝謝老師與學長從報告書與海報的修改到表達技巧的訓練的悉心指導，督促我們進步；謝謝教授在專業知識上的傾囊相授，檢測合成材料與結果時的協助，兼之大量論文儲備的提供，使我們不斷茁壯。

一次研究的成功未必值得驕傲，但中途的成長卻令人自豪，研究本就是開闢全新路徑的任務，十分期待將來的研究者們能接力探索科學地圖，化身為風，帶著世界破浪。在科學研究的路上，我倆並肩走得跌跌撞撞，累累挫敗但不無助徬徨；我們勇敢闖進化學殿堂，於前途漫漫的白霧中試探希望；我們拚命地成長，突破不知凡幾的迷惘，此刻此地我們抬頭仰望，在風雨漸輕的雲翳後看見陽光。



在公開展時，與對我們的研究有興趣的師長或是同學分享我們的研究成果



與北一女中其他參賽者與 ISEF 化學科四等獎得獎者合影



上台領獎後與獎狀獎盃開心合影

摘要

本研究以高溫鍛燒的褐藻酸鈉鹽與亞硫酸銨混合粉末作為電極修飾材料，並與多層奈米碳管(CNT)混合後，附著於碳紙極電板上。修飾材料中推測含有碳奈米纖維與碳量子點，其表面具親水性的含氧官能基，可提高 CNT 在水相中的分散性；而碳奈米纖維則推測可增加材料的機械強度，提升電極可撓度。研究藉由調整鍛燒溫度和氮材合成比例，探討不同變因下製造的材料對電容效能的影響。得知最佳合成條件為：褐藻酸鈉鹽與亞硫酸銨 1：1(重量比)、鍛燒溫度為 160°C 下製作出來的電極修飾材料，可以有實驗材料中最高的比電容值 162F/g，大幅提升了奈米碳管的比電容值(對照組 64F/g)。期待未來能實際運用於電能儲存裝置上，或搭配電池應用於可撓式電子產品。

壹、研究動機

近年來，人類耗電量高，造成石化燃料蘊藏量大幅減少、嚴重的環境汙染與能源不足，因而催生了新能源的開發與運用，如：風能、太陽能、潮汐能等。但這些新能源，若欲有效利用它們，則須將其儲存於裝置中，以便在需要時釋放。因此，新型電能儲存裝置，如：超級電容器的研究則相當重要，吸引許多科學家投身於此領域。

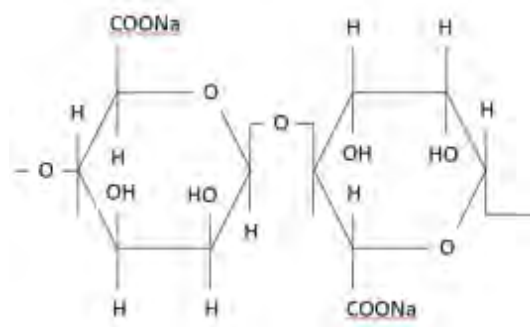
隨著研究的進展，攜帶式電子產品如雨後春筍般出現，電池與電容器不斷創新與演進，進而拓展至多方應用，例如：電動機車、油電混合車與特斯拉電動車等。一般而言，電池代表能量儲存器，具有高能量密度，但功率密度低，而電容是功率儲存器，與電池相反。而超級電容則是同時具有高功率密度及高能量密度的能源儲存器，彌補了電池與電容的不足。在某些電子產品(例如電動車)啟動或運作需要瞬間的高功率時，兼具電池及電容兩者特性的超級電容便能同時滿足瞬間高功率及使用時間長兩項需求。目前有許多碳材被應用於超級電容的電極，但因材料分散性差，造成比表面積縮小，最終的實際電容值遠低於理想電容值，因此我們以超級電容之電極修飾材料為主題，期待在以奈米碳管為電極的基礎上，研究出具有良好分散性的電極修飾材料，以提升奈米碳管的比表面積，進而提升其電容值。

貳、研究目的及研究問題

根據文獻〔一〕中，近年來臺灣北海岸平均有上千噸的銅藻堆積在港口、沙灘及潮間帶，目前這些漂流銅藻多被當廢棄物，打撈清除後焚毀，未被善加利用，查詢資料後，我們得知：銅藻中可提煉出褐藻酸鈉鹽，此材料價格便宜且容易取得。除此之外，褐藻酸鈉鹽具有高生物相容性，因此我們希望鍛燒此材料得到電極修飾材料。在結構式中，褐藻酸鈉鹽的表面具有 $-\text{COO}-$ 官能基，我們推測它的高溫鍛燒後所形成的碳材表面或許會殘留親水性的含氧官能基，可能提升奈米碳管在水溶液中的分散性。

過去的文獻〔二〕中，作者指出：若使用氮原子取代部分碳原子，因為電負度提高，材料表面的電子密度也隨之提升，從而增加電極的電容值，本研究以亞硫酸銨為氮摻雜物，期待透過改變褐藻酸鈉鹽及亞硫酸銨的合成比例及鍛燒溫度，找到實驗範圍內的最佳條件。

奈米碳管是由碳原子構成的奈米級中空管狀物質，可看成是片狀石墨層捲繞而成的筒狀立體結構，它具有良好的熱傳導性和導電性，強度佳、化學性穩定、材質可撓度高，且具有奈米尺度的孔隙，比起一般活性碳具有更高的比表面積，因此適合作為超級電容電極之碳材來源，主要分為單層管(single-wall)及多層管(multi-wall)兩大類，由於單層管的價格為多層管的數十倍，故實驗選用多層奈米碳管作為電極材料。由於奈米碳管難溶於有機溶劑及水，在使用時分散程度不佳是其缺點，因此我們加以修飾，期待能改善此缺點以製作出低成本且高能量密度的超級電容電極材料。



(圖一)褐藻酸鈉鹽的結構式

實驗目的：

- (一) 以碳化後的褐藻酸鈉鹽形成的碳材(carbon dot or fiber)為電極修飾材料。
- (二) 將電極修飾材料修飾於多層奈米碳管上(文獻〔三〕)，使多層奈米碳管較均勻地分散在溶液中。

(三) 將電極材料附著於碳紙電極，以三電極系統測量各種條件下的循環伏安圖及恆電流充放電圖，並進行探討。

(四) 以實驗中最佳合成條件的電極組裝為超級電容。

參、研究設備及藥品

表 1

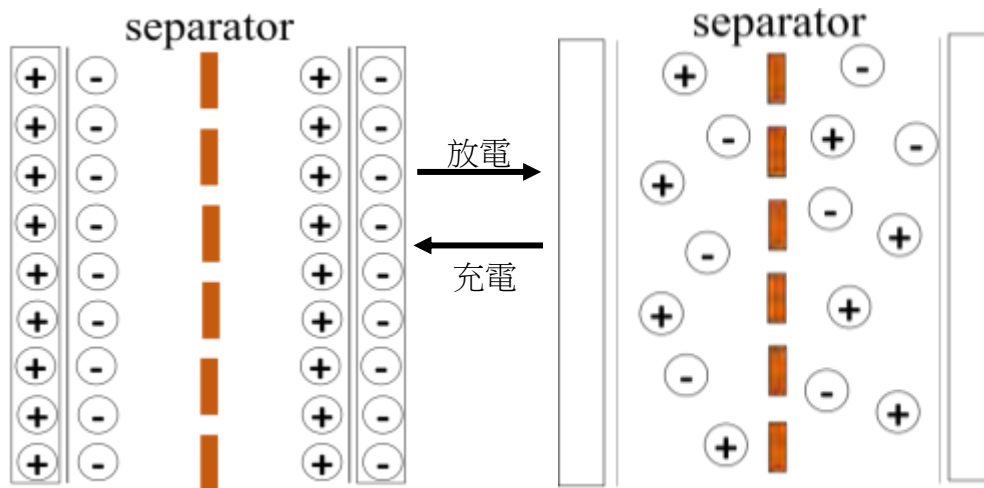
名稱	廠商
盤式吸收螢光儀	Synergy TM 4 Multi-Mode Microplate Reader (Biotek Instruments, USA)
超音波震盪儀	D9NX-DC200H (Delta, Taiwan)
穿透式電子顯微鏡	H-7100 (Hitachi, Japan)
電化學儀	CHI 760E
電池量測系統	LANDT Instrument CT2001
加熱攪拌器	PC-420 (Corning, USA)
電子分析天平	HR-200 (Adapter, Japan)
碳紙	鼎好
Multiwall Carbon nanotube	sigma
Dimethylformamide	sigma
亞硫酸銨	sigma
褐藻酸鈉鹽(中黏度)	sigma

肆、研究過程或方法

一、超級電容運作原理

超級電容又稱為電化學電容器，目前超級電容主要分為兩類，第一類為電雙層電容，進行物理性儲電；第二類為擬超級電容，同時具有電雙層電容特性又可藉由電化學反應發生電荷轉移作用，提高儲電量，而本研究的電容則屬於第一類。

電雙層電容的原理是利用電極與電解液界面間庫倫靜電力造成電荷分離的現象以達儲電的目的。電解液中的陰陽離子分別吸附於電容器的正負電極表面，而電量則與電極材料的表面積成正比，所以電極的單位面積、孔洞分佈及材料表面特性都會影響電雙層電容之儲電量。現今電雙層電容之材料多為碳材，常見的如活性碳，因其有高的比表面積，良好的導電性及電化學穩定性，因而在此領域中為一受矚目之材料。



(圖二)電雙層電容充放電原理示意圖

二、實驗方法與步驟

(一) 褐藻酸鈉鹽與不同比例亞硫酸銨摻雜後鍛燒

1. 材料鍛燒

秤取 200 毫克的褐藻酸鈉鹽粉末分別置入標號為 A,B,C,D,E,F 玻璃瓶中，再將 A ~F 瓶中依次加入 50/100/200/300/400/500 毫克之亞硫酸銨粉末，依次倒入瑪瑙研鉢中研磨成粉後，倒回玻璃瓶再放入鍛燒爐中，加熱 20 分鐘由室溫到 160°C，恆溫 160°C 4 小時，再溫度改為 150°C/170°C/180°C，重複以上 1~4 步驟，共製作出 24 個樣品。

表 2

	A	B	C	D	E	F
褐藻酸鈉鹽(毫克)	200					
亞硫酸銨(毫克)	50	100	200	300	400	500
比例	4 : 1	4 : 2	4 : 4	4 : 6	4 : 8	4 : 10

2. 測材料的吸收光譜圖與螢光放光光譜圖

將此四種不同溫度下鍛燒而成的碳複合材料與對照組，加入去離子水，以超音波震盪，使其完全溶於水後，測光譜圖。

3. 觀察雷射光在溶液中的散射情形，並用穿透式電子顯微鏡拍下材料的照片。

(二) 含氮碳材與 CNT 混合

秤取實驗(一)中以 150/160/170/180°C 鍛燒褐藻酸鈉鹽及亞硫酸銨所得之 24 個樣品各 10 毫克，分別置於 24 個已標號的樣品瓶中，於 24 個樣品瓶中分別加入多層奈米碳管 10 毫克、水 10 毫升。同時再取一個樣品瓶，置入多層奈米碳管 10 毫克、水 10 毫升作為對照組。將 25 個樣品瓶超音波震盪 20 分鐘，使其混合均勻，將各瓶溶液分別進行抽氣過濾。再將濾紙及其上的沉澱物一同置入恆溫 60°C 的烘箱烘乾 24 小時。

(三) 超級電容電極製作

將實驗(三)中，25 張濾紙上的材料以刮勺刮下，置入塑膠管中保存。取 25 種粉末各 2 毫克，分別與溶劑二甲基甲醯胺 (Dimethylformamide, DMF) 2 毫升混合 (1 毫克

/毫升)。於 25 張碳紙 1*1 平方公分的範圍內，以微量吸管分別點上混合後的 25 種 DMF 溶液各 100 微升。再將電極置入恆溫 60°C 的烘箱烘乾 24 小時。

(四) 電化學測試

1. 找出最佳修飾材料：以循環伏安法和恆電流充放電量測實驗(三)所製作的電極。
2. 電化學檢測與計算

(1) 三電極系統檢測

在三電極系統中，使用白金電極為輔助電極，參考電極則使用 SCE(Hg/HgCl) 電極，工作電極則是鋅片或碳紙，我們取 100 微升的複合材料點於電極上乾燥，以 1 M 硫酸鈉作為電解液進行檢測，使用儀器為 CHI 405B electrochemical workstation。以循環伏安法在穩定電位窗 0~-1.0 伏特 下操作，與穩定電流 0.001 安培恆電流充放電量測實驗。

(2) 電容值計算

根據文獻〔四〕，利用 Galvanostatic 恆電流充放電， $Q=CV$ 計算電容值。電容計算方法是根據下列方程式，以恆電流曲線計算：

$$C = I \times \Delta t / \Delta V \cdots \cdots (1)$$

方程式(1)中的 I 是放電電流(安培)， Δt 是放電時間(秒)， ΔV 是電壓變化量(伏特)。

比電容計算根據下列公式：

$$C_s = 4 \times C / m \cdots \cdots (2)$$

方程式(2)中的 C 是雙層電容系統的比電容值，以法拉第 (Farad, F) 做計算，除以兩個電極反應物的 m 質量(克)。

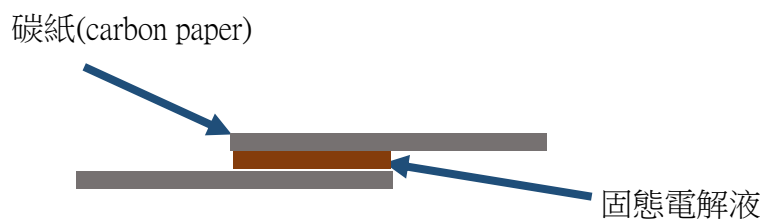
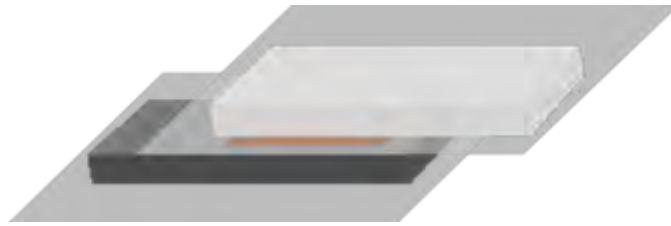
從圖中可以看出 $\Delta t / \Delta V$ ，再乘上恆電流值，即可得出電容值，接著根據公式即可到比電容值。

(五) 實際組裝對稱電容器

1. 對稱電容器製作

(1) 取實驗(二)粉末 C (褐藻酸鈉鹽與亞硫酸銨以 1 : 1 混合，以 160°C 鍛燒 4 小時、加入奈米碳管混合)，與溶劑 DMF 以濃度 1 毫克/毫升混合，再取溶液 500 微升塗在以 3*3 平方公分範圍內的碳紙上，置入烘箱製成電極。

(2) 用固態電解液(1M 硫酸 50 毫升+聚乙炔醇 19 毫克)將兩片電極疊合黏合，如下圖。



(圖三) 超級電容示意圖

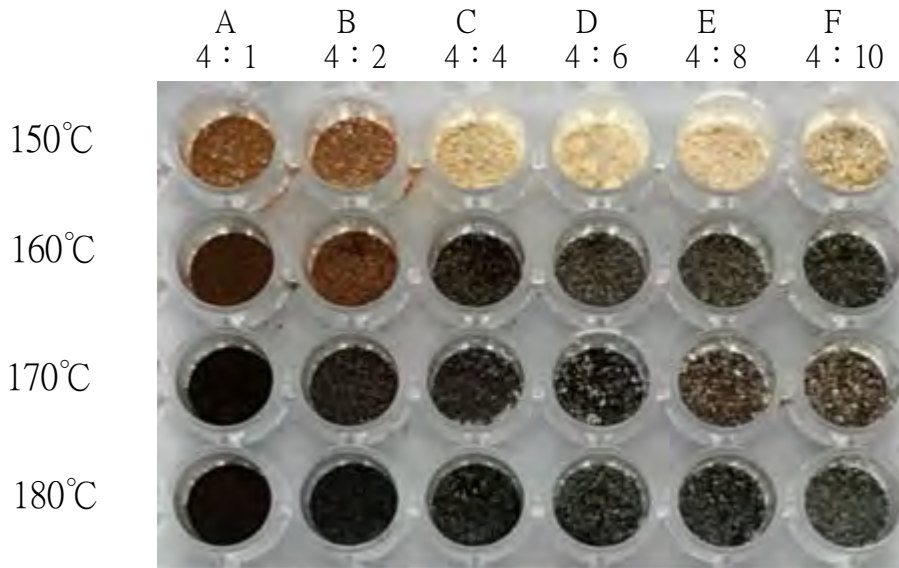
2. 電容器應用

以銅膠帶串聯 2 個電容 (因為每個電容器只有 1 伏特的工作電位，而紅光 LED 的驅動電壓約為 1.8 伏特) 後，以鱷魚夾連接電容及電源供應器 (電位差 2 伏特) 充電 5 秒，再由電源供應器上拔開鱷魚夾，改接至紅光 LED，接上後，LED 發出紅光。

伍、研究結果與討論

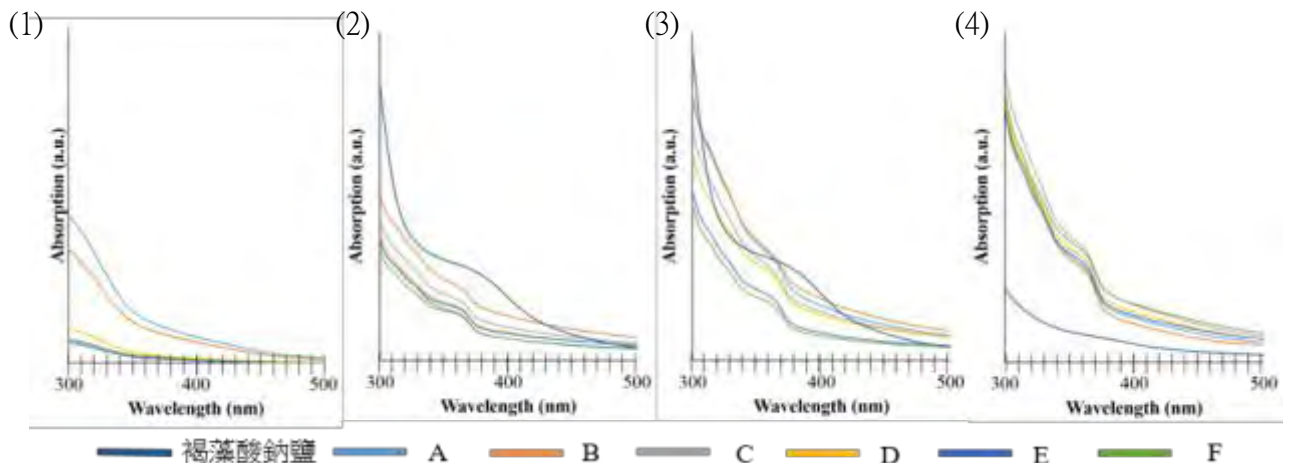
一、褐藻酸鈉鹽與不同比例亞硫酸銨摻雜後鍛燒

(一) 褐藻酸鈉鹽及亞硫酸銨鍛燒後照片



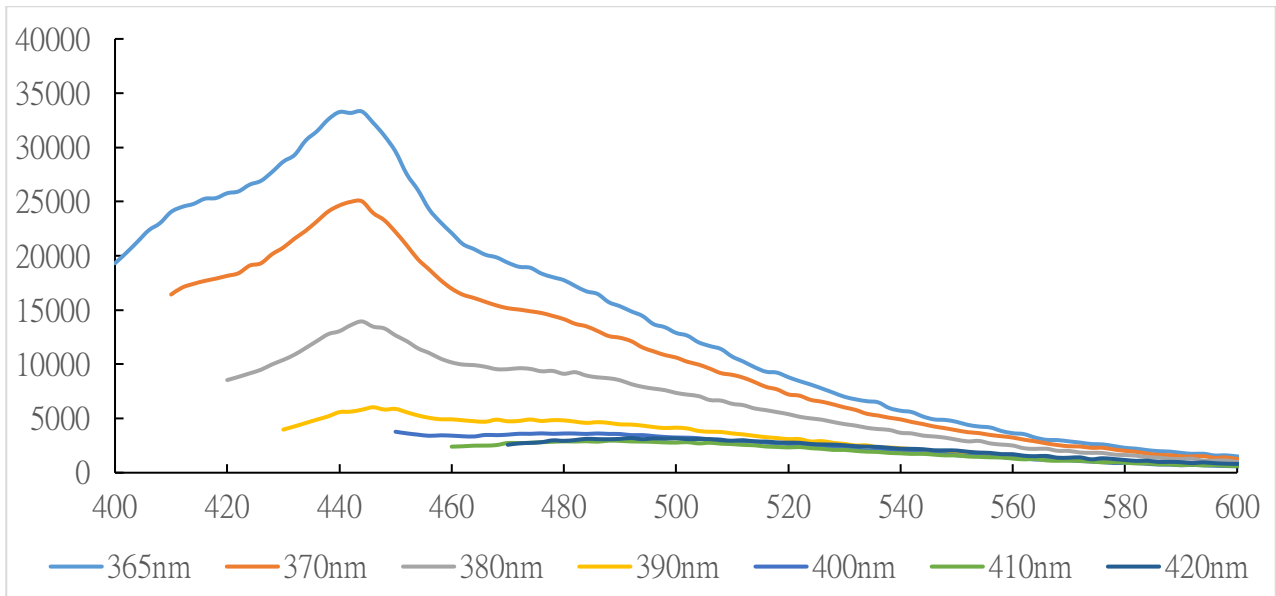
(圖四)褐藻酸鈉鹽及亞硫酸銨以不同比例摻雜再以不同溫度鍛燒之粉末由(圖四)可以得知鍛燒溫度越高顏色越深，代表碳化程度越高。而氮摻雜的比例越高，碳材的比例下降，推測氮妨礙碳化導致顏色變淺。

(二) 吸收光譜圖及螢光光譜圖



(圖五) 吸收光譜圖(1) 150°C (2) 160°C (3) 170°C (4)180°C

由吸收圖中可以看出在約 360 奈米的地方有吸收峰，推測複合材料鍛燒後表面具有官能基，希望能進而幫助奈米碳管分散



(圖六) 螢光光譜圖

由(圖六)利用 365 奈米的激發光源，可以得到 440 奈米的螢光放光光譜，且隨著激發波長變長，放光波長也會隨之紅位移 (excitation dependent emission)，符合碳量子點的特性，可推論複合材料鍛燒後有合成出碳量子點

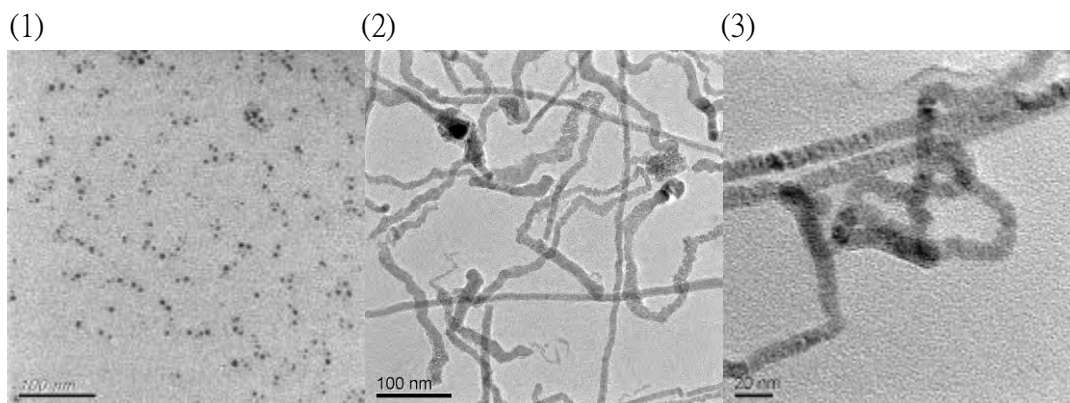
(三) 雷射光於溶液中的光散射現象



(圖七) 雷射光在溶液中散射

由(圖七)可以看出，以雷射光(100mW)照射溶液，可明顯看到光線被散射而出現之光徑，具有廷得耳效應，可以得知溶液內有合成出膠體微粒，其大小約在 1~100 奈米。

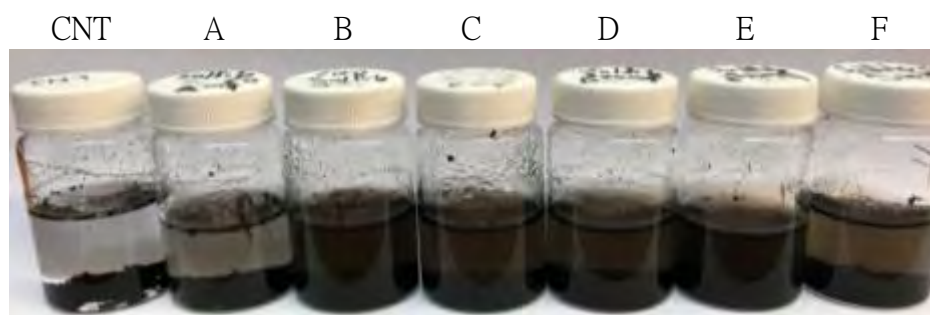
(四) 修飾碳材之型態



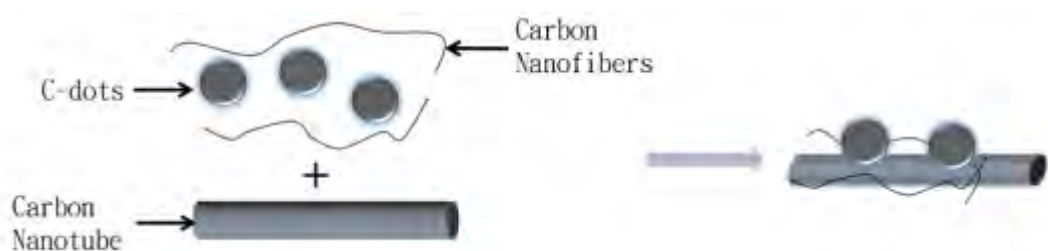
(圖八) 用穿透式電子顯微鏡拍下材料的照片 (1)碳量子點(2)(3)碳纖維

由(圖八)用穿透式電子顯微鏡拍下材料的照片，在同一材料中以不同放大倍率，可以看出鍛燒後有合成出碳量子點直徑約 6.5 ± 0.678 奈米與碳奈米纖維寬度約 9.88 ± 0.676 奈米。

二、修飾碳材與多層奈米碳管混合



(圖九) 160°C 鍛燒後粉末與多層奈米碳管混合溶液，由左至右分別為純多層奈米碳管溶液、A~F 溶液



(圖十)修飾碳材與奈米碳管混合示意圖

(圖九)中可看出，含有鍛燒後含氮碳材的溶液，多層奈米碳管的分散程度較對照組提高。因奈米碳管具有疏水性，難以分散於水相中使其比表面積下降，而我們猜測：上述實驗中合成的碳量子點表面具含氧官能基，因此碳量子點可能與多層奈米碳管結合，使多層奈米碳管較容易分散於水相(如圖十)，藉此，比表面積和比電容值亦可能提升。而碳奈米纖維對多層奈米碳管的纏繞則可能提升超級電容電極的可撓度。

三、超級電容電極製作

表 3 不同材料之電極照片






















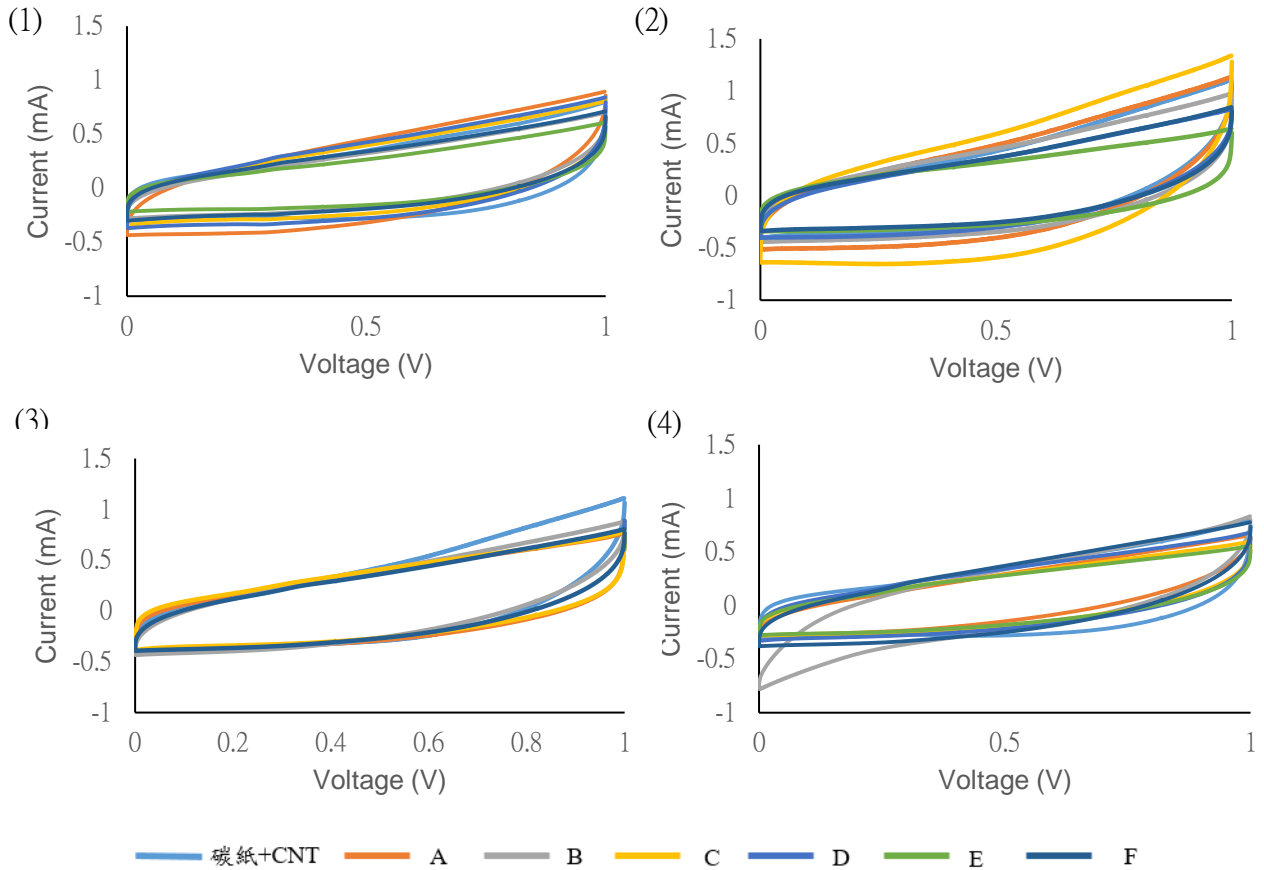
褐藻酸鈉鹽： 亞硫酸銨 鍛燒溫度	對照組	4 : 1 A	4 : 2 B	4 : 4 C	4 : 6 D	4 : 8 E	4 : 10 F
160°C (碳電極)							
170°C (碳電極)							
180°C (碳電極)							

表 3 中碳紙電極材料以微量吸管點於 1*1 平方公分的範圍內，可明顯看出有加入修飾材料的溶液在碳紙上的分散程度，較對照組均勻，比表面積也可能較高。

四、電化學測試

將我們製作完成的 24 種複合電極與對照組，用循環伏安法與恆電流充放電進行測試。

(一) 不同條件之材料的循環伏安圖

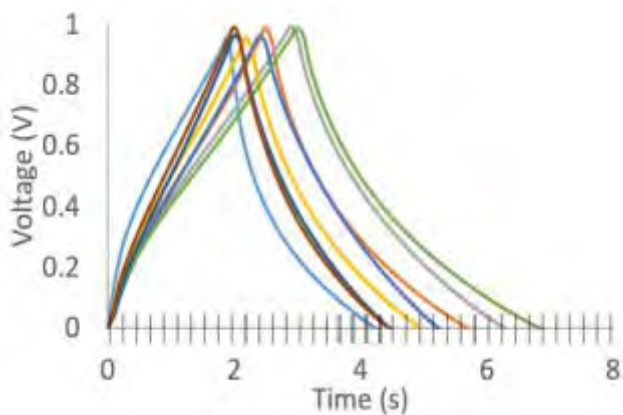


(圖十一) 循環伏安圖 (1) 150°C (2) 160°C (3) 170°C (4) 180°C

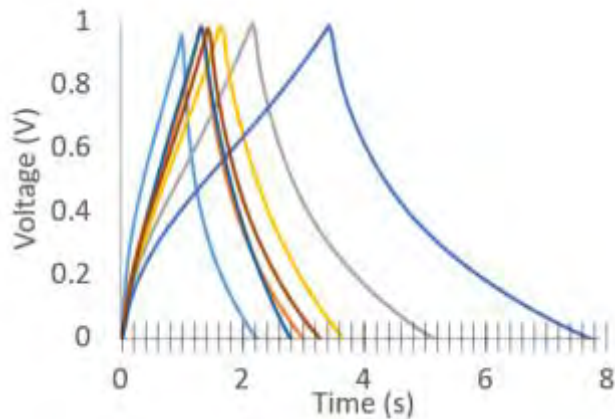
由於循環伏安圖的形狀是接近矩形(沒有氧化還原峰)得知我們製作出來的材料是具有電雙層電容的特性

(二) 測量恆電流充放電圖並計算比電容值

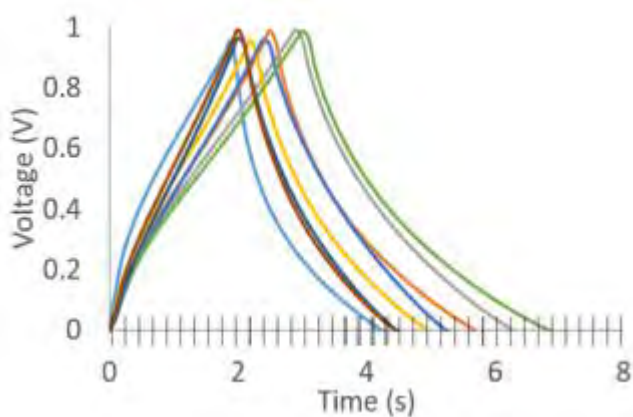
(1)



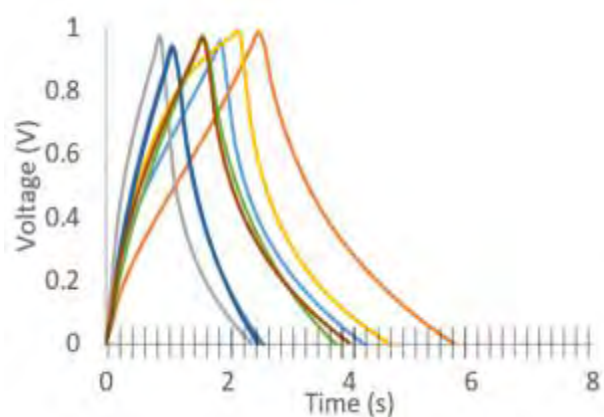
(2)



(3)



(4)



— 碳紙 — 碳紙+CNT — A — B — C — D — E — F

(圖十二) 恆電流充放電圖 (1) 150°C (2) 160°C (3) 170°C (4) 180°C

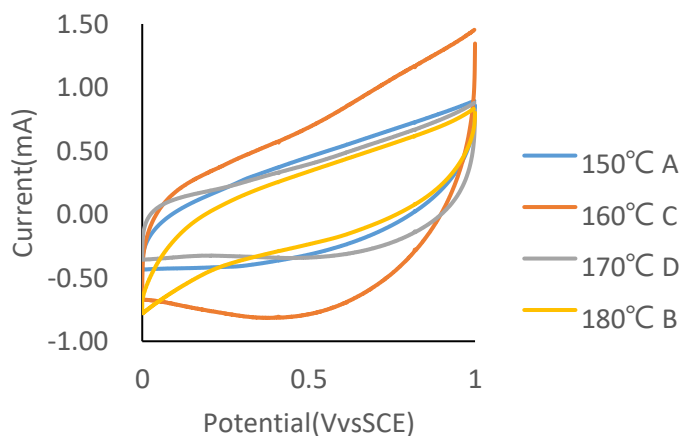
透過四張圖我們可以計算出 24 種材料與對照組的比電容值

表 4

	對照組	A	B	C	D	E	F
150°C	64	70	42	62	64	36	50
160°C		114	74	162	56	56	70
170°C		68	54	56	76	46	46
180°C		30	50	30	42	28	48

(三) 最佳化比例材料於不同鍛燒溫度下的比較

從上述圖中，找出各溫度下，電容值最高之氮摻雜比例，分別是：150°C 為 A(即褐藻酸鈉鹽與亞硫酸銨 4：1) 電容值 148F/g、160°C 為 C(即褐藻酸鈉鹽與亞硫酸銨 1：1) 電容值 162 F/g、170°C 為 D(即褐藻酸鈉鹽與亞硫酸銨 3：2) 電容值 152F/g、180°C 為 B(即褐藻酸鈉鹽與亞硫酸銨 2：1) 電容值 128F/g。



圖(十三) 最佳化材料在不同鍛燒溫度下的比較圖

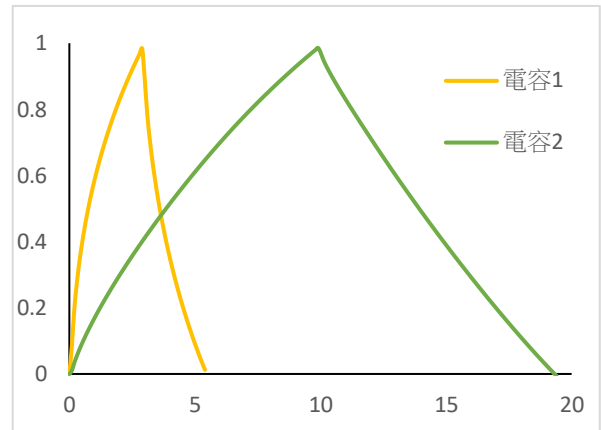
所以可以得知最佳混摻比例為褐藻酸鈉鹽與亞硫酸銨 1：1(重量比)、最佳鍛燒溫度為 160°C 下製作出來的電極修飾材料，可以有最高的電容量 162 F/g。

五、實際組裝對稱電容器

(1)



(2)



(3)



圖(十四)對稱電容器 (1) 對稱電容器 (2) 恆電流充放電圖(3)以電源供應器 2V 充電後連接 LED。

電解液塗佈方法的不同，會影響電極的貼合緊密程度，而造成電容值差異。圖(1)(2)中，電容 2 的塗布方法是塗上一層固態電解液待其乾燥後，再塗一層貼合，而電容 1 則為塗上一層即貼合。由圖(2)中可看出電容 1 之電容值較差，而電容 2 經計算出平均比電容值為 148.4 F/g。由圖(3)中可看到，以電源供應器充電後的超級電容，可以使 LED 燈泡發光。

陸、結論與應用

目前有許多市售的超級電容電極修飾材料，但多成本高且具環保上的疑慮。所以通過此研究，我們將褐藻酸鈉與亞硫酸銨混合粉末直接鍛燒，碳化成碳量子點與碳奈米纖維，希望改善多層奈米碳管在水溶液中分散不均勻的問題，若分散性提高，比表面積、比電容值也會隨之提高，使其更接近於電極材料的理論電容值。而本研究以直接鍛燒的方式合成電極修飾材料，此一步合成方法快速、簡單、環保，不須經過分離透析等繁瑣步驟。

實驗過程藉調整氮材混合比例及鍛燒溫度，製作出各個條件下的樣品。再將電極修飾材料和多層奈米碳管混合，並實際製作成電極後，經循環伏安圖及恆電流充放電圖檢測，得知電極修飾材料的最佳合成條件為：褐藻酸鈉鹽與亞硫酸銨混合比例 1：1(重量比)、鍛燒溫度 160°C。由此製作出的電極修飾材料，與多層奈米碳管結合後，會有最高的比電容量 162F/g，比起對照組(純奈米碳管)的 64F/g 大幅提高。

本研究使用極少的有機溶劑，減少對環境的汙染，且材料本身生物相容性高、極電板具可撓度，因此，此超級電容有望更進一步應用於生活中的可撓式電子產品中。因超級電容具有高功率密度、快速充放電、使用壽命長、穩定性高等優勢，未來幾年必會在各方面的應用與能源儲存上佔有一席之地。

柒、參考資料(文獻)及其他

- 一、關嶸、黃培安、吳純衡。褐藻做為有機肥料之研究。水產試驗所水產加工組。水試專訊第 44 期 p51
- 二、張德懿、雷龍艷、尚永花。氮摻雜對碳材料性能的影響研究進展。蘭州理工大學石油化工學院。甘肅蘭州
- 三、黃穎哲。奈米碳管的發展與應用淺論。國立台南一中 p2.7
- 四、吳建緯(2015)合成氧化銅與氧化錳奈米材料應用於奈米仿生酵素與超級電容。國立臺灣海洋大學。基隆市 p21-41、 p77-103
- 五、陳宣靜(2003)。氧化鐵/石墨烯複合材料於超級電容器之應用。國立清華大學。新竹市
- 六、林經博(2013)。製備本質含氮高比表面積活性碳用於超級電容。崑山科技大學材料工程系。臺南市
- 七、吳仲凱、楊彬立、楊勝驄。『碳』為觀止---超級電容器的應用。市立暖暖高中。基隆市

【評語】 050209

本作品研究碳奈米與碳管形成複合材料應用在電化學中量測超級電容，此為電化學領域一熱門的題材。超級電容可應用於能源儲存。作者應用高溫鍛燒褐藻酸鈉鹽與亞硫酸銨混和粉末形成碳奈米，題目為一步合成，但事實上更多簡易的材料加熱後，即可形成碳奈米，例如米飯經微波爐加熱即可製作碳奈米，因此作者應檢測其使用方法得到之碳奈米的特性與其他方法有何差異，並且所量測的超級電容之值，是否與文獻中含碳奈米形成之複合物作比較，得知本方法的優缺點。

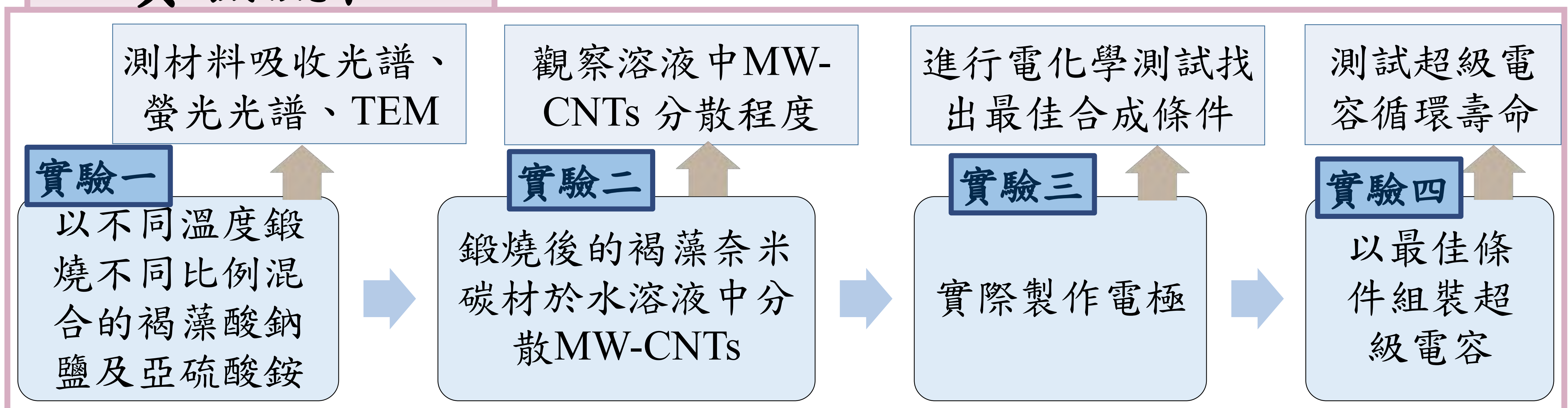
前言

工業革命後，新能源不斷開發，因超級電容既有瞬間高功率，使用時間又較一般電容長，近年來顯得相對重要。本研究以超級電容的電極修飾材料為主題。我們得知：目前台灣北部海岸冬季有大量銅藻堆積，且多被打撈焚毀，而銅藻中可提煉出褐藻酸鈉鹽，為了使這些廢物「再循環」，我們選擇褐藻酸鈉鹽做為電極的修飾材料。透過調整褐藻酸鈉鹽及亞硫酸銨的合成比例、鍛燒溫度，將鍛燒後的褐藻酸鈉鹽-亞硫酸銨奈米碳材(後簡稱褐藻奈米碳材)，與多層奈米碳管(MW-CNTs)以1:1比例製成電極後，找出具最大電容值的條件，最後將此條件實際應用於超級電容的製作。

實驗目的

1. 以不同溫度鍛燒不同比例混合的褐藻酸鈉鹽及亞硫酸銨。
2. 以鍛燒後的褐藻奈米碳材提升MW-CNTs在溶液中的分散性並製作成電極。
3. 測量不同條件下電極的比電容值，找出最佳合成條件。
4. 以最佳合成條件的電極組裝為超級電容，並測試其循環壽命。

實驗流程



實驗方法、結果與討論

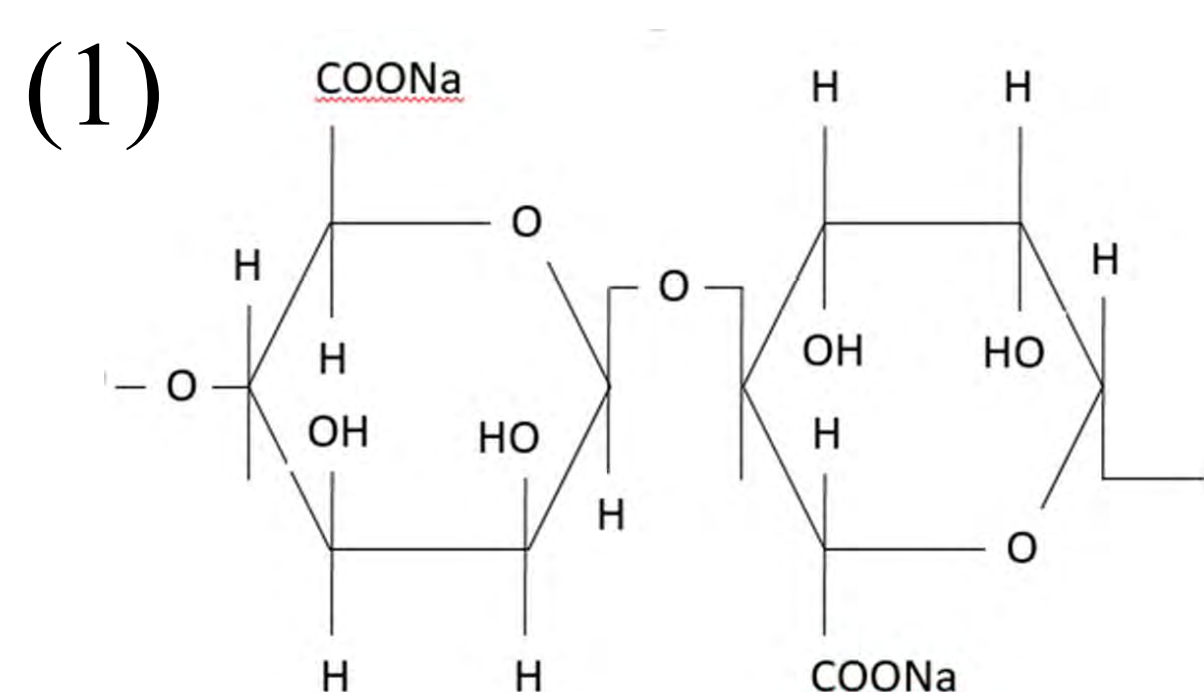
實驗一、褐藻酸鈉鹽與不同比例亞硫酸銨摻雜後鍛燒

1. 按表1秤量褐藻酸鈉鹽及亞硫酸銨(a~g)，倒入瑪瑙研鉢中研磨成細粉。
2. 粉末由室溫加熱20分鐘到鍛燒溫度(150/160/170/180 °C)恆溫鍛燒4小時，形成褐藻奈米碳材。

表1 褐藻酸鈉鹽與亞硫酸銨重量配製表。

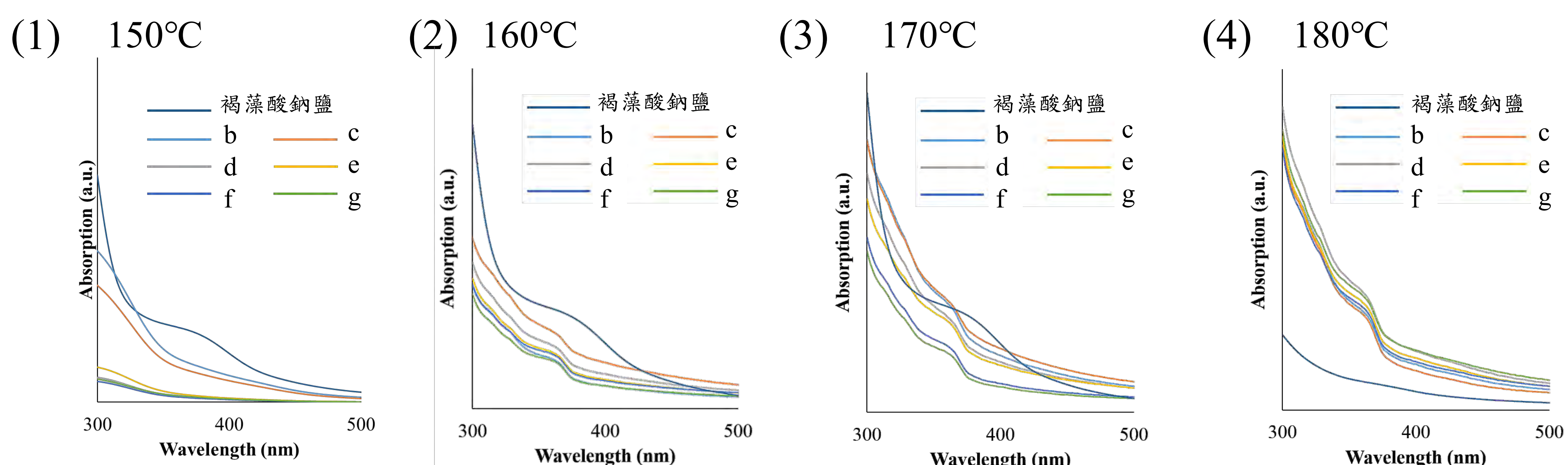
	a	B	c	d	e	f	g
褐藻酸鈉鹽(毫克)				200			
亞硫酸銨(毫克)	0	50	100	200	300	400	500

(2) 150°C
160°C
170°C
180°C
(鍛燒溫度)



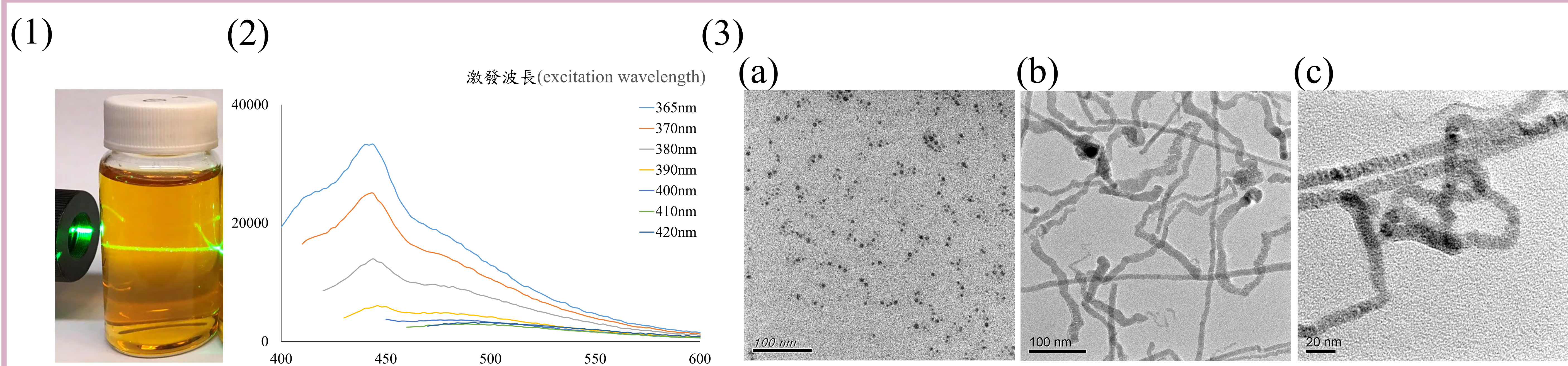
圖一 (1) 褐藻酸鈉鹽的結構式。(2) 不同條件的褐藻奈米碳材照片。

【由圖一(2)中，可以得知鍛燒溫度越高顏色越深，代表碳化程度越高。而亞硫酸銨摻雜的比例越高，顏色越淺，推測亞硫酸銨會妨礙碳化。】



圖二 不同溫度下，不同條件的褐藻奈米碳材之吸收光譜圖。

【由吸收光譜圖中可以看出在約波長360奈米的地方有吸收峰，推測褐藻奈米碳材表面具有含氧官能基，可幫助MW-CNTs分散於水相中。】

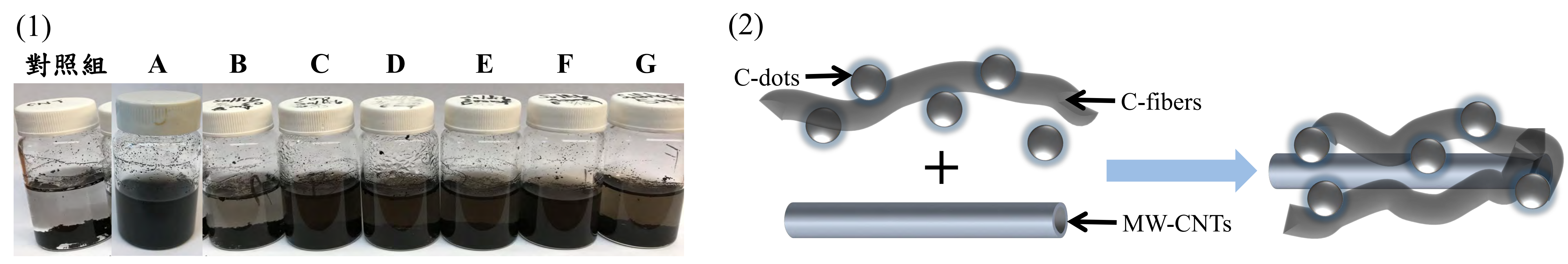


圖三 (1) 雷射光散射情形。(2) 螢光光譜圖。(3) TEM圖 (a) 碳量子點(C-dots) (b)、(c) 碳奈米纖維(C-fibers)。

【160°C 鍛燒的褐藻奈米碳材e溶於水後，用雷射光照射可觀察到光徑，根據廷得耳效應，知其含有膠體粒子。而溶液的螢光光譜圖中，於不同激發波長(365奈米到420奈米)下可得到440奈米附近的螢光，且隨激發波長增加，放光波長隨之紅移，此為碳量子點(C-dots)的螢光特性。再由TEM圖看出褐藻奈米碳材中含直徑約6.5奈米的C-dots 與寬度約9.88奈米的碳奈米纖維(C-fibers)。】

實驗二、褐藻奈米碳材分散MW-CNTs

- 取**實驗一**的褐藻奈米碳材(a~g比例/不同鍛燒溫度)各10毫克，分別加入10毫克MW-CNTs，配製水溶液(A~G溶液)。另取10毫克的MW-CNTs 配製對照組水溶液。
- 超音波震盪20分鐘使溶液混合均勻。



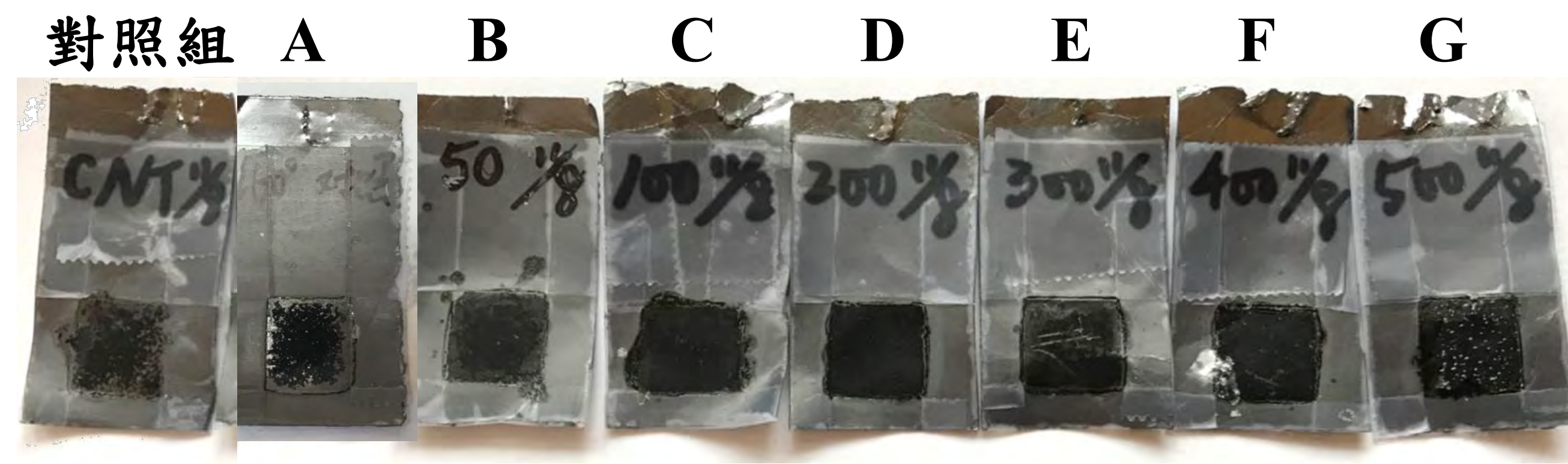
圖四 (1) 褐藻奈米碳材與MW-CNTs 混合水溶液(以160°C為例)。(2) 褐藻奈米碳材與MW-CNTs 混合示意圖。

【圖四(1)中由左至右分別為對照組、A~G 溶液。可觀察到：有加入褐藻奈米碳材的水溶液中，MW-CNTs 的分散程度較未加時高，懸浮量明顯提升。在圖四(2)中，我們推測C-dots 及MW-CNTs 間可能具 π 電子作用力，C-fibers 則可能纏繞於其上，提升電極可撓度，而碳材表面可能具有的含氧官能基則可提升MW-CNTs在水中的分散度，進而增加比表面積。】

實驗三、超級電容製作與測試

1. 電極製作

- 將**實驗二**的溶液抽氣過濾，濾紙放入60°C的烘箱乾燥。
- 濾紙上的碳材與溶劑以每毫升1毫克混合。
- 超音波震盪20分鐘使溶液混合均勻，取100微升點在碳紙上1公分x1公分的範圍內。
- 碳紙放入60°C烘箱乾燥，成為電極。



圖五 電極照片(以160°C為例)。實驗三1.的溶液附著於碳紙表面乾燥後所形成之電極。

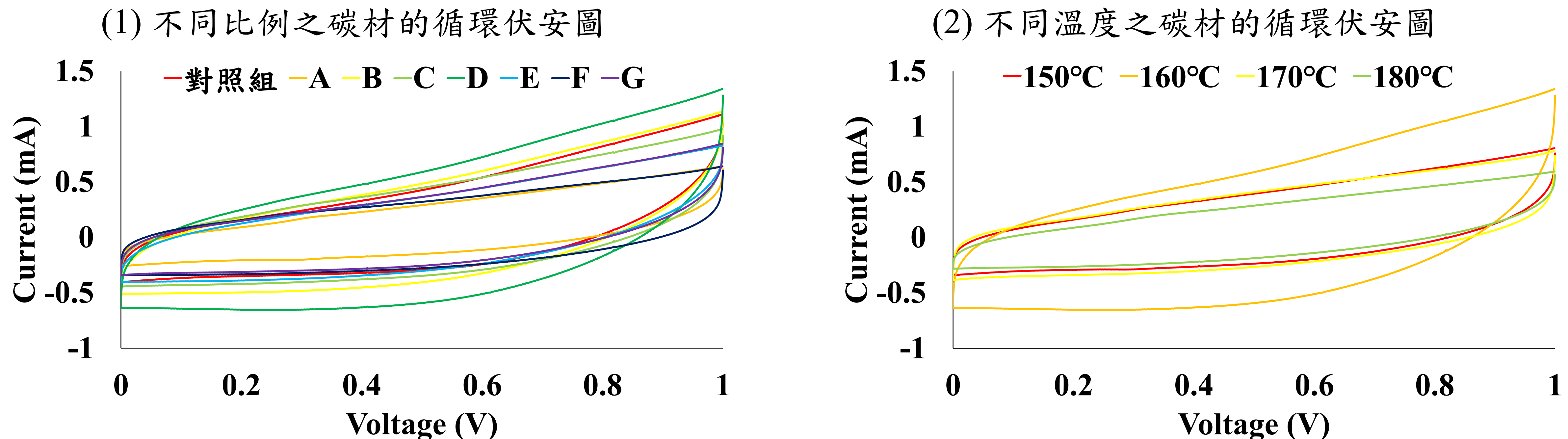
2. 計算不同電極的比電容值

表2 電化學測試條件。(使用儀器如圖六)

三電極系統	電解液	循環伏安圖	恆電流充放電圖
工作電極：自製電極 參考電極：SCE(Hg/HgCl) 輔助電極：Pt	1 M硫酸鈉	電位0~-1.0伏特、 掃描速率每秒0.1 伏特	穩定電流0.001安 培，電位0~-1.0伏 特



圖六 電化學工作站 (CHI 760E)

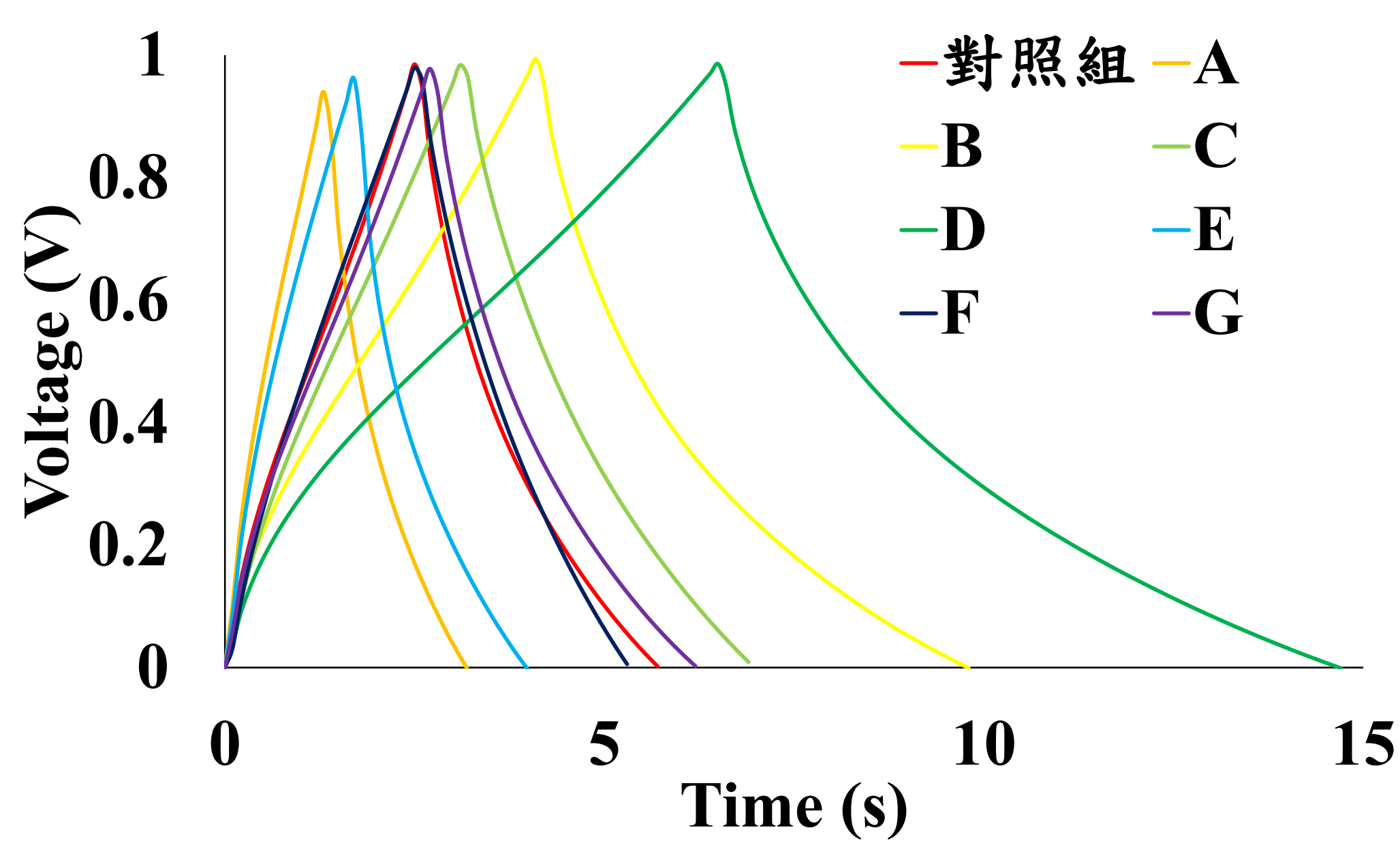


圖七 不同電極循環伏安圖。

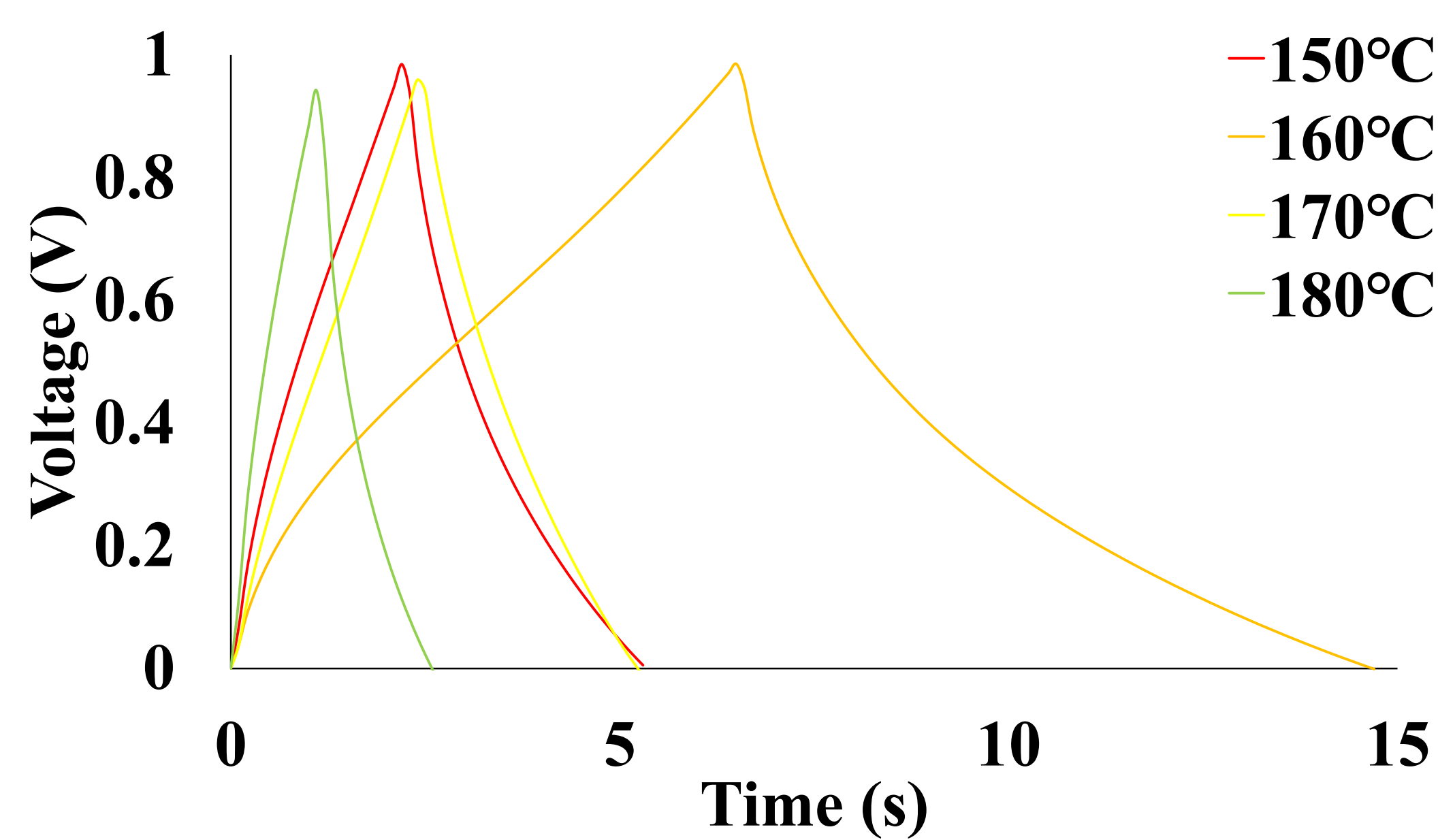
- 鍛燒溫度160°C下，不同比例合成的褐藻奈米碳材所製成的電極。
- 褐藻酸鈉鹽及亞硫酸銨各200毫克時，於不同鍛燒溫度下合成的褐藻奈米碳材所製成的電極。

【圖七中循環伏安圖的形狀接近矩形(沒有氧化還原峰)，知此電極具電雙層電容的特性。】

(1) 不同比例之碳材的恆電流充放電圖



(2) 不同溫度之碳材的恆電流充放電圖



圖八 不同電極恆電流充放電圖。

(1)(2)中的各電極條件對應圖七(1)(2)，可根據圖八計算各電極比電容值。

表3 各電極的比電容值(F/g)。

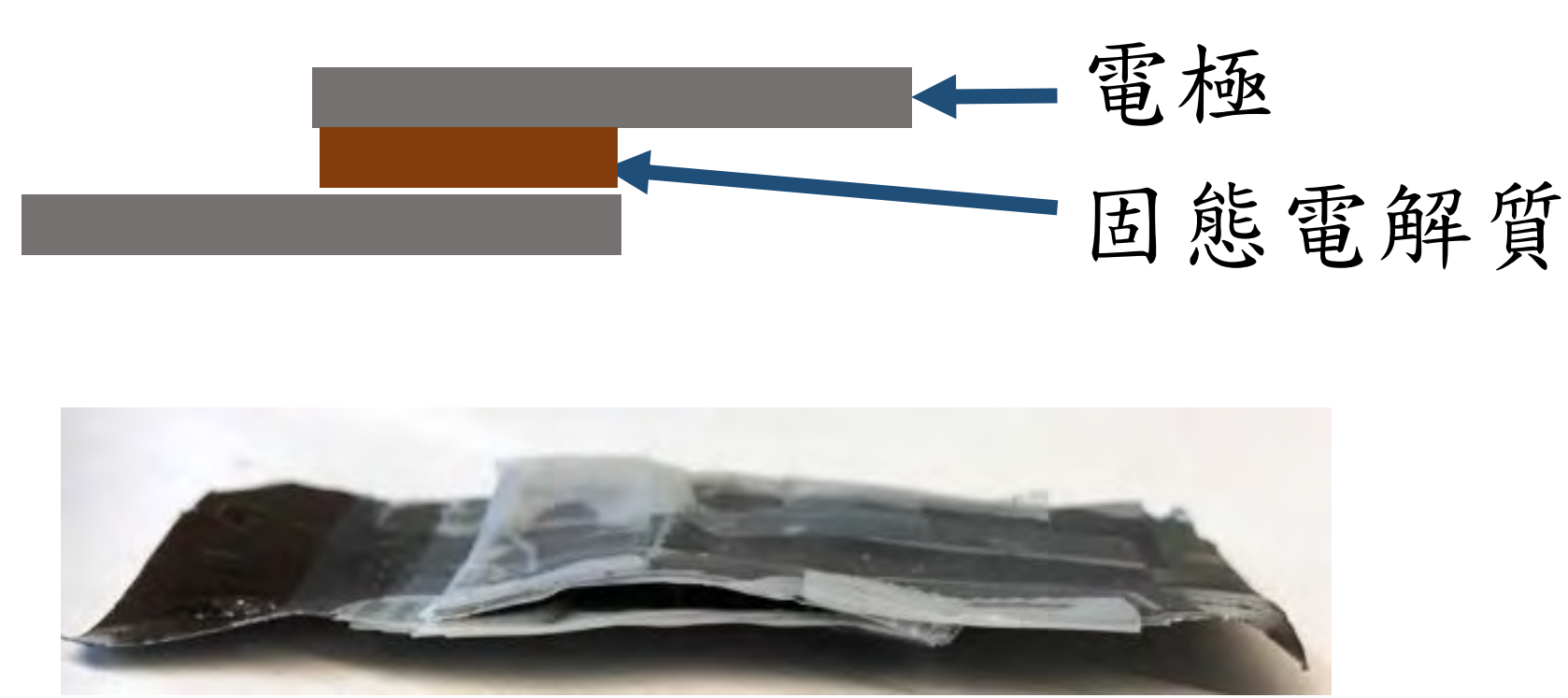
	對照組	A	B	C	D	E	F	G
150°C	64	53	70	42	62	64	36	50
160°C		76	228	148	324	92	112	140
170°C		40	68	54	56	76	46	46
180°C		20	30	50	30	42	28	48

【最佳褐藻奈米碳材條件為：褐藻酸鈉鹽與亞硫酸銨各200毫克、鍛燒溫度160°C的褐藻奈米碳材，加入MW-CNTs 製成電極後可有最高的比電容值 324F/g。】

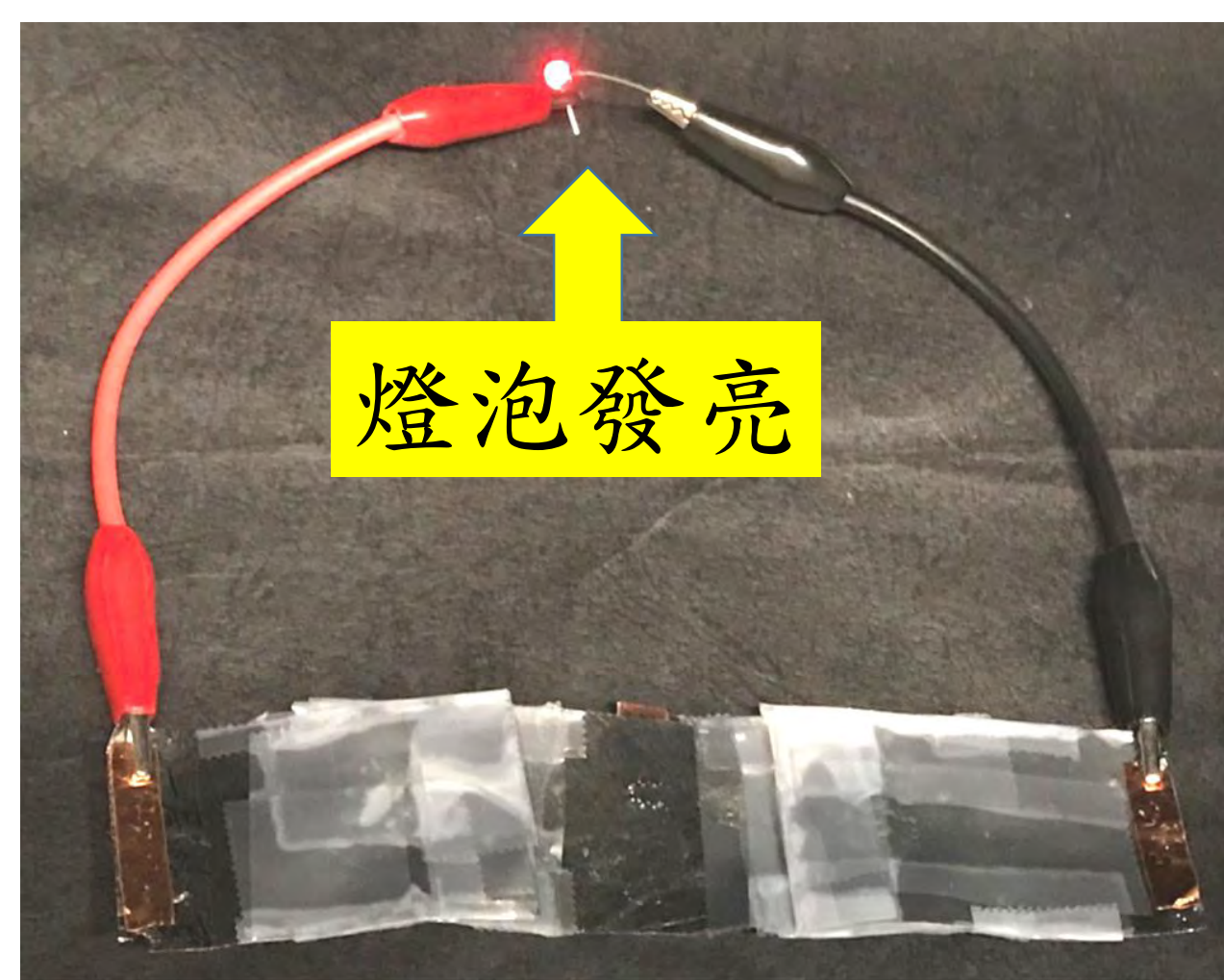
實驗四、實際應用於超級電容

1. 取表3中160°C的D材料與溶劑以每毫升1毫克混合。
2. 取溶液500微升點在碳紙上3公分x3公分的範圍內。
3. 用固態電解質將兩片電極貼合製出超級電容。

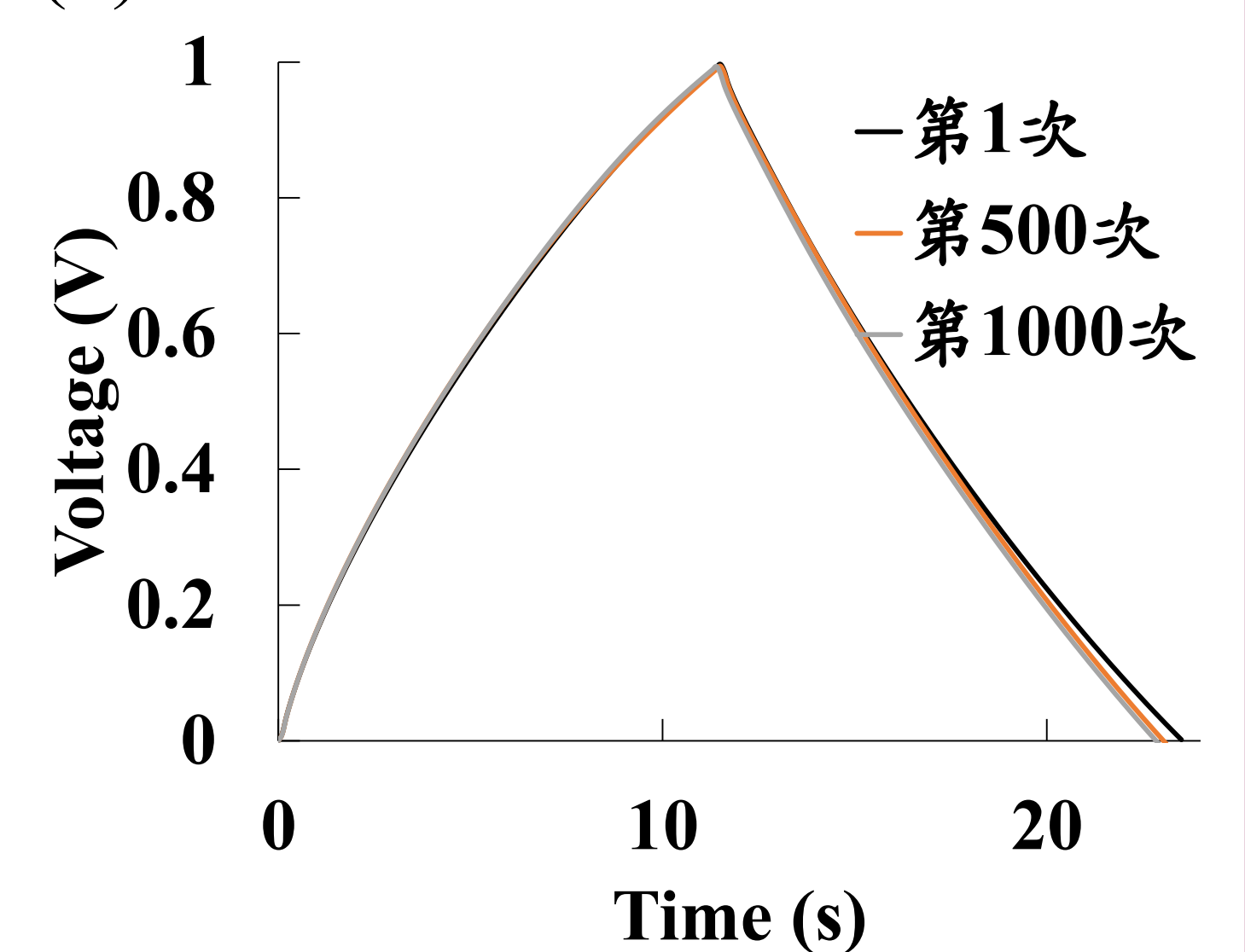
(1)



(2)



(3)



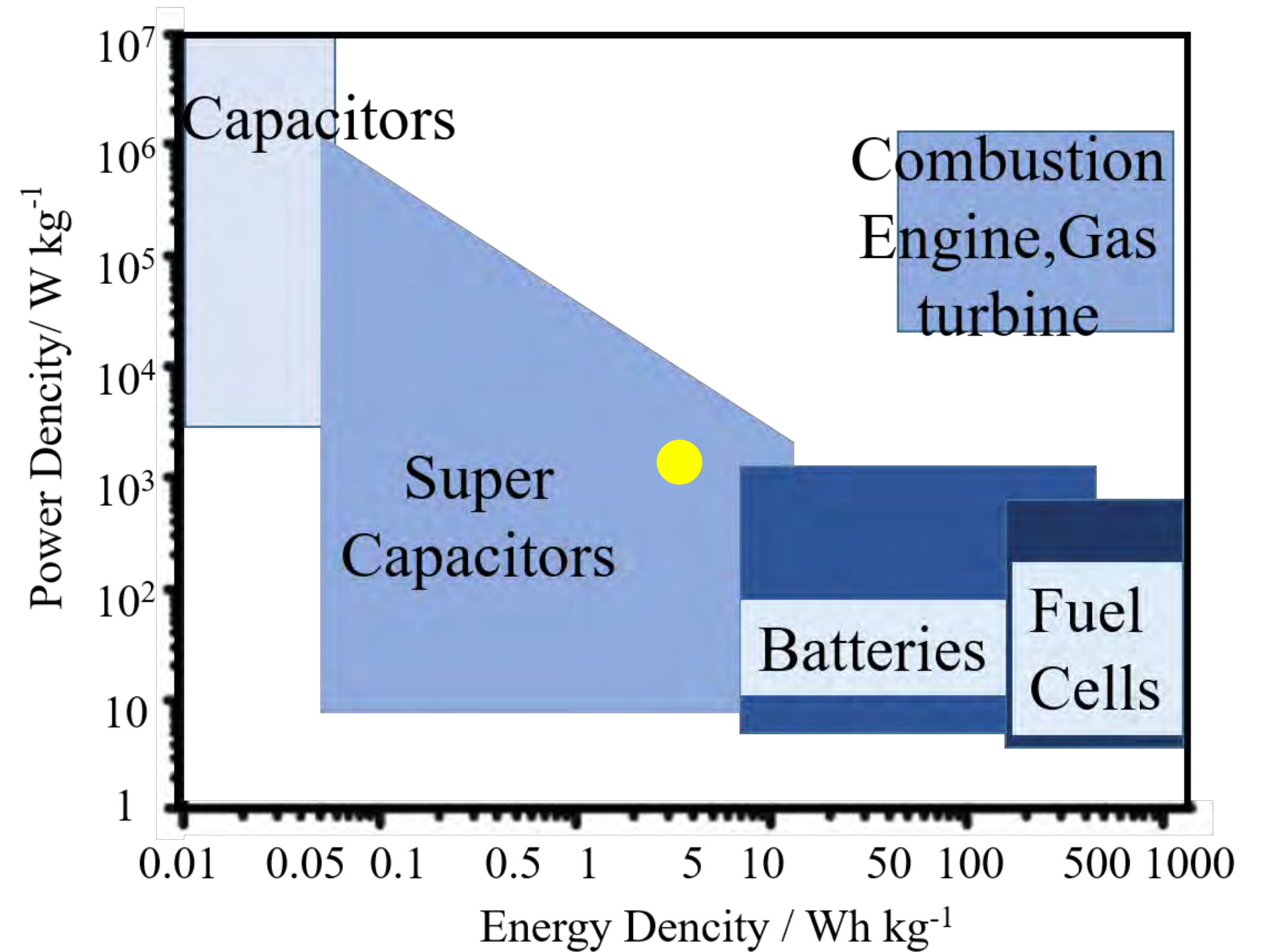
圖九 超級電容

(1) 超級電容示意圖與照片。(2) 充電完之超級電容連接LED。(3) 測試超級電容循環壽命。

【圖九(2)中以銅膠帶串聯2個超級電容，以電源供應器(2V)充電5秒後，改接至紅光LED，可見其發光。圖九(3)中利用三電極系統對超級電容恆電流充放電1000次，可算出：第500次時具原電容值的96%，第1000次時具原電容值的95%，可知此超級電容具有良好的循環壽命。】

結論

1. 褐藻酸鈉鹽和亞硫酸銨鍛燒為褐藻奈米碳材，此一步合成的方法快速、簡單、環保。
2. 褐藻奈米碳材(含C-dots & C-fibers)可提升MW-CNTs在水溶液中的分散程度。
3. 最佳褐藻奈米碳材條件：褐藻酸鈉鹽與亞硫酸銨各200毫克、鍛燒溫度160°C，可分散MW-CNTs，將其電容值從64(F/g)提升到324(F/g)。
4. 以最佳條件製作的超級電容測量1000次恆電流充放電圖後，電容值僅下降5%。
5. 碳紙電極板可撓且具機械強度，有望應用於生活中的可撓式電子產品上。
6. 超級電容兼具電容及電池的部分特性，還具可快速充放電、壽命長、穩定性高等優勢，未來必會在電能儲存與各方應用上佔有一席之地。



圖十 儲電裝置比較

自製超級電容功率密度為1588W kg⁻¹，能量密度是3Wh kg⁻¹，功率密度較電池高，且能量密度較電容高，符合超級電容的特性。

參考資料

- 一. 吳仲凱、楊彬立、楊勝驄(2013)。『碳』為觀止---超級電容器的應用。市立暖暖高中。基隆市。
- 二. 吳建緯(2015)。合成氧化銅與氧化錳奈米材料應用於奈米仿生酵素與超級電容。國立臺灣海洋大學。基隆市。
- 三. 林經博(2013)。製備本質含氮高比表面積活性碳用於超級電容。崑山科技大學材料工程系。臺南市。
- 四. 陳宣靜(2003)。氧化鐵/石墨烯複合材料於超級電容器之應用。國立清華大學。新竹市。
- 五. 彭佑宇、蒲念文、傅勇銘、劉益銘、葛明德(2014)。石墨烯及其複合材料應用於超級電容之研究。國防大學國防科學研究所、元智大學光電工程學系、國防大學化學及材料工程學系。