

# 2019 年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號 030018

參展科別 化學

作品名稱 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

得獎獎項 大會獎：四等獎

就讀學校 臺北市立第一女子高級中學

指導教師 張煥宗、楊國珠

作者姓名 林黃媛、黃品淳

關鍵詞 褐藻酸、碳奈米材料、超級電容

## 作者簡介



大家好，我們是就讀北一女中高三數理資優班的學生，林黃媛和黃品淳，因著對化學的好奇心，選擇了化學專題研究。很幸運能到大學的實驗室學習許多平常不太能接觸到的知識，使用以往所沒見過的精密儀器。

我們很榮幸這次有機會可以參加國際科展，得以接觸並見識到其他優秀成果或不同領域參展的作品，儘管在研究的過程遇到許多瓶頸與挫折，還好有師長在我們面臨問題時，與我們討論並給予適宜的解決途徑，也從進行實驗的過程中學習到許多東西。

最後真的的感謝教授、老師們、學長以及同學們的協助與鼓勵，讓我們在專題課程中大開眼界、收穫滿滿，相信這段在實驗室的日子定會在高中專研留下難能可貴的經驗及深刻的回憶。

## 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電極修飾材料對電容效能的影響。

得知最佳鍛燒條件為：褐藻酸鈉鹽與亞硫酸銨 1：1(重量比)、鍛燒溫度為 160°C。利用此條件下製作出來的電極修飾材料，可以使實驗材料達到最高的比電容值 324F/g。此製程大幅提升了奈米碳管的比電容值(對照組 128F/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裝置。

## Abstract

This research use high temperature calcination of mixed powder of alginate sodium salt and ammonium sulfite as electrode modification material. We then mix it with CNT and dope it on the carbon paper electrode. It is hypothesized that the modification material includes carbon nanofibers and c-dots the surface of which contains oxygen-containing functional groups, allowing it to help CNT dispersion in aquatic solvent. Moreover, it is hypothesized that carbon nanofibers can make the mechanical strength increase to improve the flexibility of electrostatic. With adjusting the calcination temperature and the proportion of nitrogenous material, we discuss the influences on capacitor of the electrode modification materials produced under different variables.

It is found that the best calcination condition for synthesis is as the following: the weight ratio between alginate sodium salt and ammonium sulfite is 1:1 and the calcination temperature is 160°C. The material made by the electrode modification material produced under such condition can have the highest value of specific capacitance 324F/g. This procedure makes the value of specific capacitance increase greatly, which is 128F/g for comparison group, pure CNTs. We expect that it can be applied in electrical energy storage or go with battery to apply in flexible electronic devices in the future.

# 壹、前言

## 一、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。若欲有效利用這些新能源，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：超級電容器的研究便相當重要，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褐藻奈米碳材修飾於多層奈米碳管上，以提升奈米碳管的比表面積，進而提升其電容值。

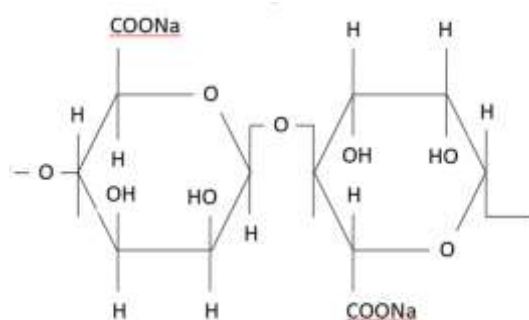
## 二、研究目的及研究問題

根據文獻〔一〕，近年來臺灣北部海岸平均每年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，可將其「再利用」。除此之外，在結構式中，褐藻酸鈉鹽的表面具有一 $\text{COO}^-$ 官能基，我們推測它在高溫鍛燒後所形成的褐藻酸鈉鹽—亞硫酸銨奈米碳材(後稱褐藻奈米碳材)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。

而在文獻〔二〕中，作者指出：若在材料中，使用氮原子取代部分碳原子，因電負度提高，材料表面的電子密度也隨之提升，可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，可視為片狀石墨層捲繞而成的筒狀立體結構，它具有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，故本實驗選用多層奈米碳管作為電極材料。而因奈米

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，因此我們以褐藻奈米碳材修飾，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) 以不同溫度鍛燒以不同比例混合的褐藻酸鈉鹽及亞硫酸銨。
- (二) 以鍛燒後的褐藻奈米碳材提升多層奈米碳管(MW-CNTs)在溶液中的分散性並製成電極。
- (三) 測量不同條件下電極的比電容值，找出最佳合成條件。
- (四) 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。

## 貳、 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)
高溫鍛燒爐	controller P330 全華
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、 研究步驟

### 一、褐藻酸鈉鹽與不同比例亞硫酸銨摻雜後鍛燒

#### (一) 褐藻奈米碳材鍛燒

分別秤取 200 毫克的褐藻酸鈉鹽粉末置入標號為 a~g 的玻璃瓶中，再將 a~g 瓶中依次加入 0/50/100/200/300/400/500 毫克之亞硫酸銨粉末，依次倒入瑪瑙研鉢中研磨成粉後，倒回玻璃瓶再去除瓶蓋，將玻璃瓶置於鍛燒爐中，加熱 20 分鐘由室溫至 150°C/160°C/170°C/180°C，恆溫 4 小時，製作出褐藻奈米碳材樣品。

表 2

	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
比例	4 : 0	4 : 1	4 : 2	4 : 4	4 : 6	4 : 8	4 : 10

#### (二) 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褐藻奈米碳材，加入去離子水，以超音波震盪，使其完全溶於水後，測光譜圖。

#### (三) 觀察雷射光在溶液中的散射情形，用穿透式電子顯微鏡拍下褐藻奈米碳材照片。

### 二、褐藻奈米碳材與 CNT 混合

秤取實驗一中不同條件的褐藻奈米碳材各 10 毫克，分別置於已標號 (A~G) 的樣品瓶中，於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。將樣品瓶超音波震盪 20 分鐘，使其混合均勻，對各瓶溶液分別進行抽氣過濾。再把濾紙及其上的沉澱物一同置入 60°C 的烘箱乾燥 24 小時。

### 三、超級電容電極製作

將前實驗中，濾紙上的碳材以刮勺刮下，置入塑膠管中保存。取 29 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)。分別於碳紙 1 公分×1 公分的範圍內，以微量吸管點上混合後的 29 種 DMF 溶液各 100 微升。再將電極置入恆溫 60°C 的烘箱乾燥 24 小時。

#### 四、電化學測試

(一) 找出最佳修飾材料：以循環伏安法和恆電流充放電法，測試實驗三所製作的電極。

(二) 電化學檢測與計算

##### 1. 三電極系統檢測

在三電極系統中，以白金電極為輔助電極，SCE(Hg/HgCl)電極為參考電極，前實驗所製作的碳紙電極為工作電極，1 M 硫酸鈉為電解液進行檢測，使用儀器為 CHI 405B electrochemical workstation。以循環伏安法在穩定電位 0~-1.0 伏特下操作，再以穩定電流 0.001 安培進行恆電流充放電的量測。

##### 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，以恆電流充放電圖的曲線計算：

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

方程式(1)中的 I 是放電電流(安培)， $\Delta t$  是放電時間(秒)， $\Delta V$  是電壓變化量 (伏特)。

比電容計算根據下列公式：

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

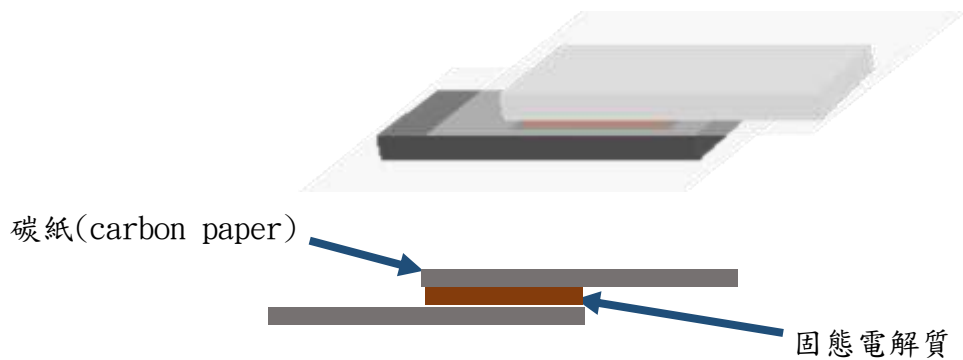
方程式(2)中的 C 是雙層電容系統的比電容值，以法拉第 (Farad, F) 做計算，除以兩個電極反應物的 m 質量(克)。

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，接著根據公式即可得到比電容值。

#### 五、實際組裝超級電容

(一) 超級電容製作

1. 取實驗範圍內最佳條件的褐藻奈米碳材與多層奈米碳管的複合碳材 (褐藻酸鈉鹽與亞硫酸銨各 200 毫克，160°C 鍛燒、加入多層奈米碳管混合)，與溶劑 DMF 以濃度每毫升 1 毫克混合，取溶液 500 微升點在碳紙上 3 公分×3 公分的範圍內，置入 60°C 烘箱製成電極。
2. 用固態電解質(1M 硫酸 50 毫升+聚乙烯醇 19 毫克)將兩片電極疊合黏合，如下圖。



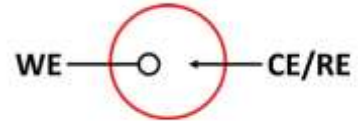
(圖三) 超級電容示意圖

### (二) 超級電容應用

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

### (三) 超級電容循環壽命測試

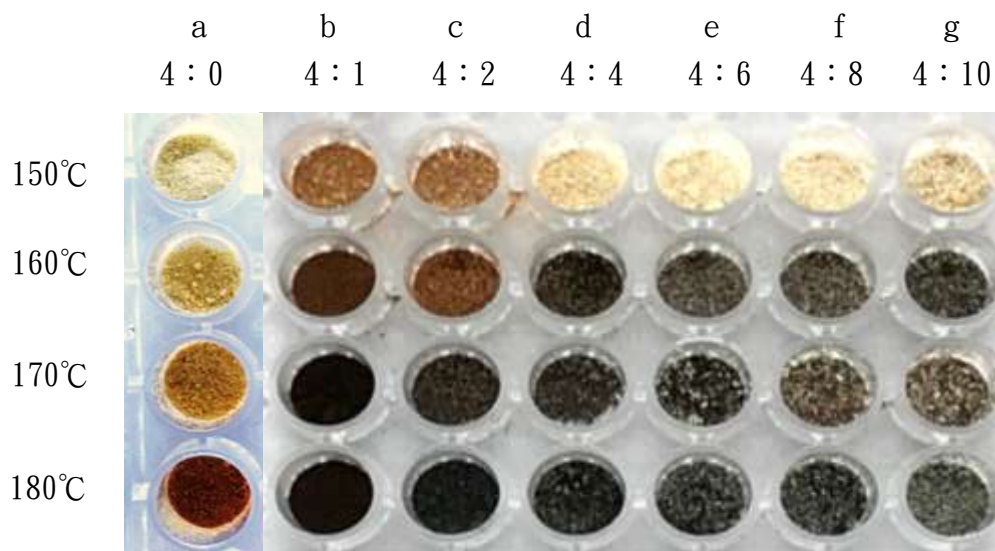
以二電極系統檢測，接法如右圖所示，在穩定電流 0.001 安培下，測試 1000 次的恆電流充放電圖，並計算其電容值的變化。



## 伍、 研究結果與討論

### 一、 褐藻酸鈉鹽與不同比例亞硫酸銨混合後鍛燒

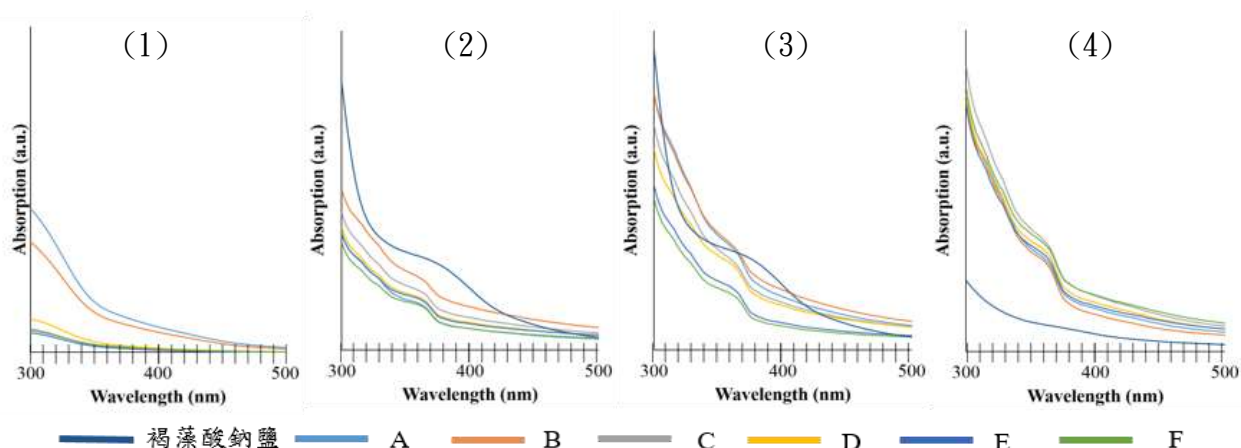
#### (一) 褐藻酸鈉鹽及亞硫酸銨鍛燒後照片



(圖四) 褐藻酸鈉鹽及亞硫酸銨鍛燒後照片

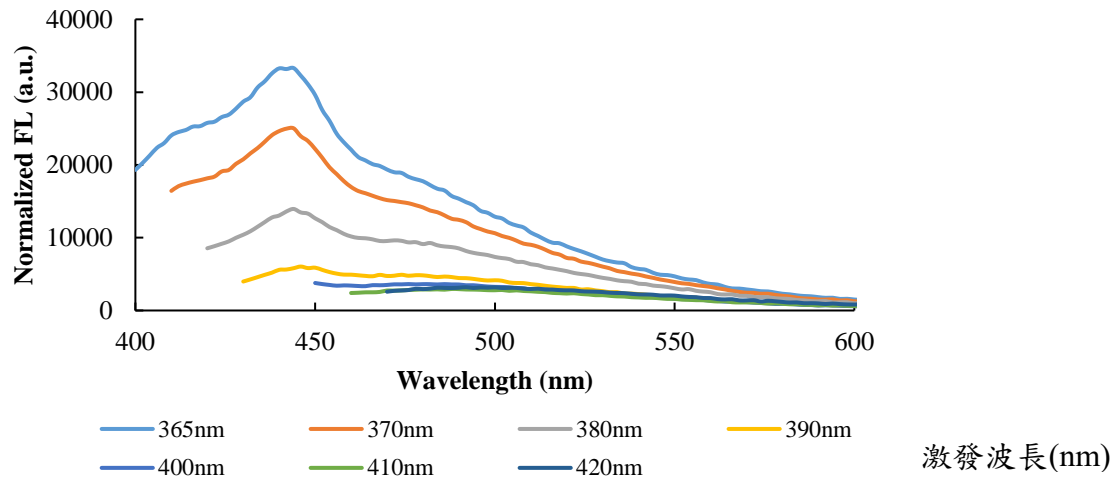
(圖四)褐藻酸鈉鹽及亞硫酸銨以不同比例混合再以不同溫度鍛燒之粉末，由(圖四)可以得知鍛燒溫度越高顏色越深，代表碳化程度越高。亞硫酸銨的比例越高，顏色越淺，推測氮妨礙碳化導致顏色變淺。

#### (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

由吸收光譜圖中可以看出在約 360 奈米的地方有吸收峰，推測褐藻奈米碳材表面具有官能基，希望能進而幫助多層奈米碳管分散



(圖六) 螢光光譜圖

(圖六)利用波長 365 奈米的激發光源，可以得到 440 奈米的放光波長，且隨著激發波長變長，放光波長也隨之紅位移 (excitation dependent emission)，符合碳量子點的特性，推斷褐藻奈米碳材中含有碳量子點。

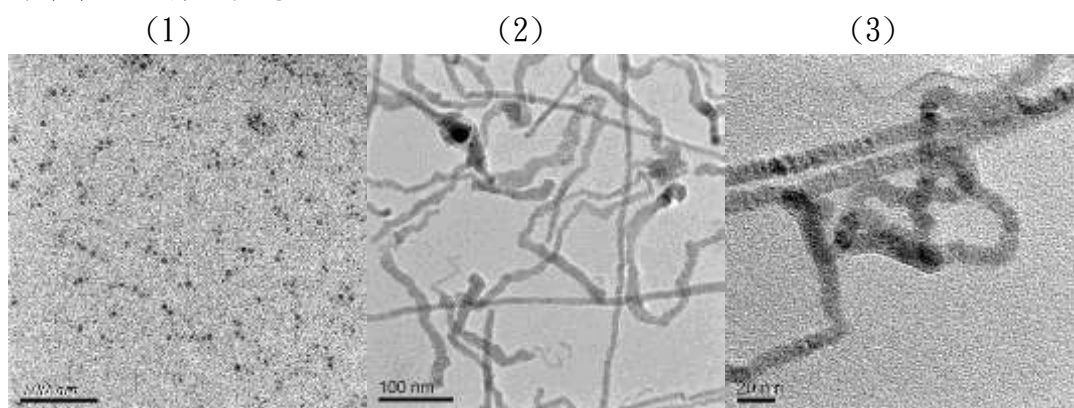
### (三) 雷射光於溶液中的光散射現象



(圖七) 雷射光在溶液中散射情形

由(圖七)可以看出，以雷射光 (100mW) 照射溶液，可明顯看到光線散射而出現之光徑，具廷得耳效應，可以得知溶液內有合成出膠體微粒，其大小約在 1~1000 奈米。

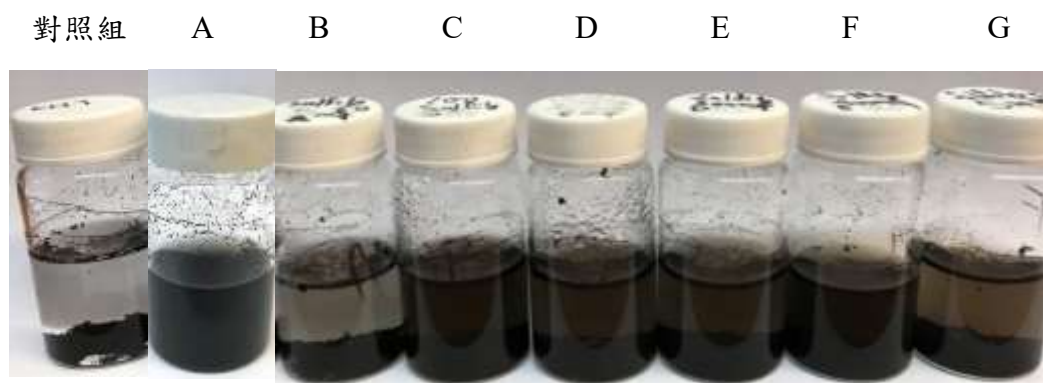
#### (四) 褐藻奈米碳材之型態



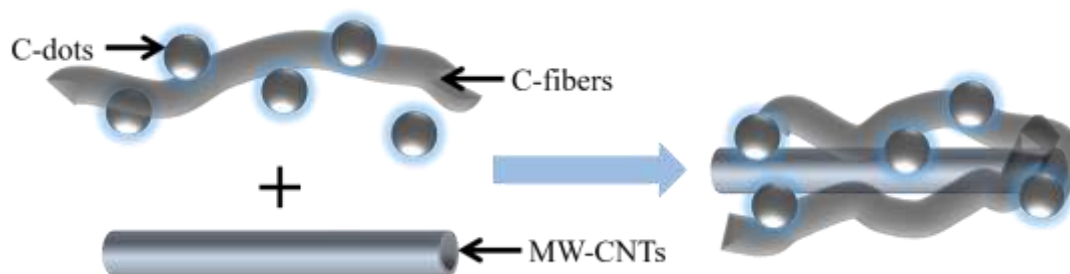
(圖八) 用穿透式電子顯微鏡拍下材料的照片 (1)碳量子點(2)(3)碳纖維

(圖八) 為穿透式電子顯微鏡下材料的照片，在同一材料中以不同放大倍率，可以看出鍛燒後合成出直徑約  $6.5 \pm 0.678$  奈米的碳量子點，與寬度約  $9.88 \pm 0.676$  奈米的碳奈米纖維。

#### 二、褐藻奈米碳材與多層奈米碳管混合



(圖九) 160°C 的褐藻奈米碳材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(對照組)、A~G 溶液



(圖十) 褐藻奈米碳材及多層奈米碳管混合示意圖

因奈米碳管具有疏水性，難以分散於水相中使其比表面積較理想值下降，而從(圖九)中可看出，含褐藻奈米碳材的溶液中，多層奈米碳管的分散程度較對照組提高。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以 $\pi$ 電子作用力結合，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與機械強度。

### 三、超級電容電極製作

表 3 不同複合碳材之碳紙電極照片

































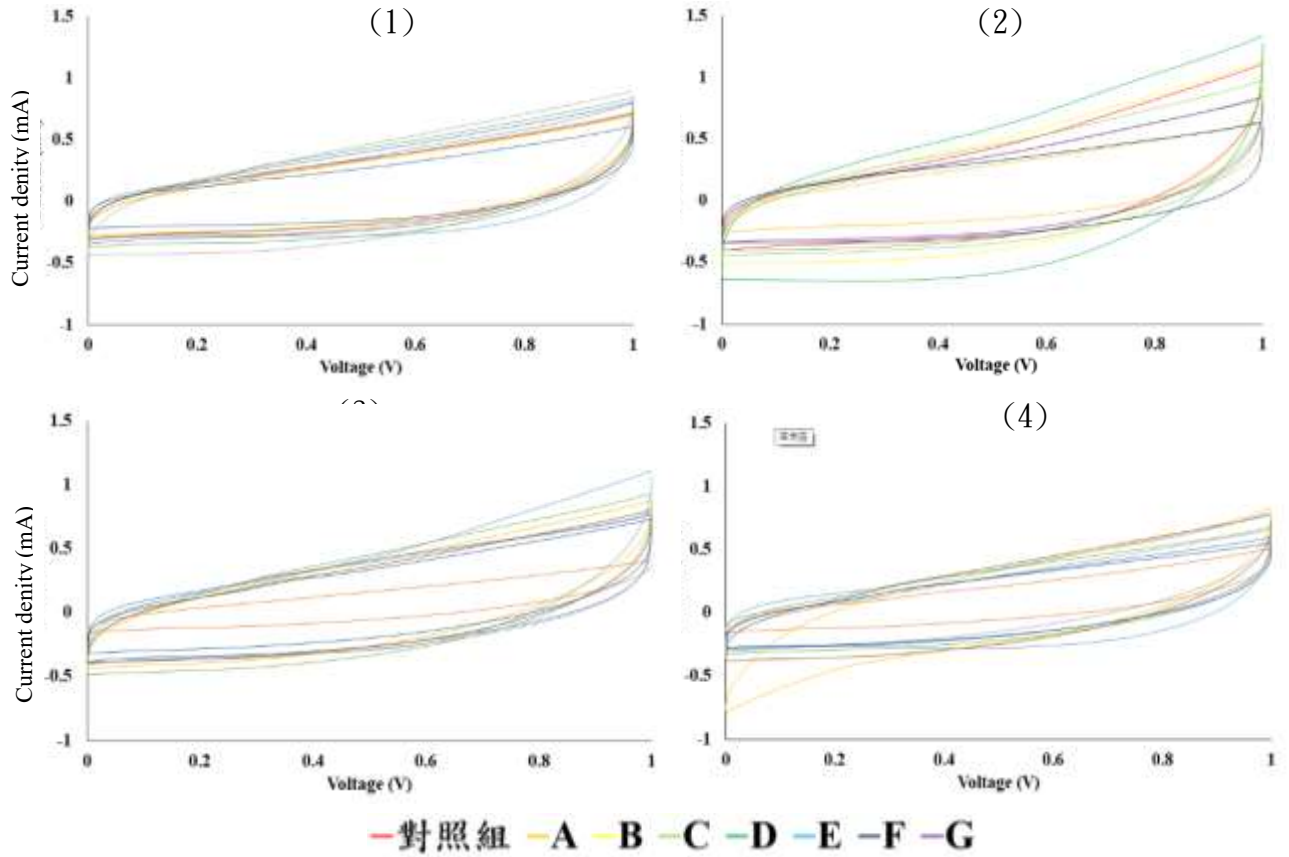
褐藻酸鈉鹽： 亞硫酸銨 鍛燒溫度	對照組	4:0 A	4:1 B	4:2 C	4:4 D	4:6 E	4:8 F	4:10 G
150°C								
160°C								
170°C								
180°C								

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，可明顯看出有加入褐藻奈米碳材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

將我們製作完成的電極，以循環伏安法與恆電流充放電進行測試。

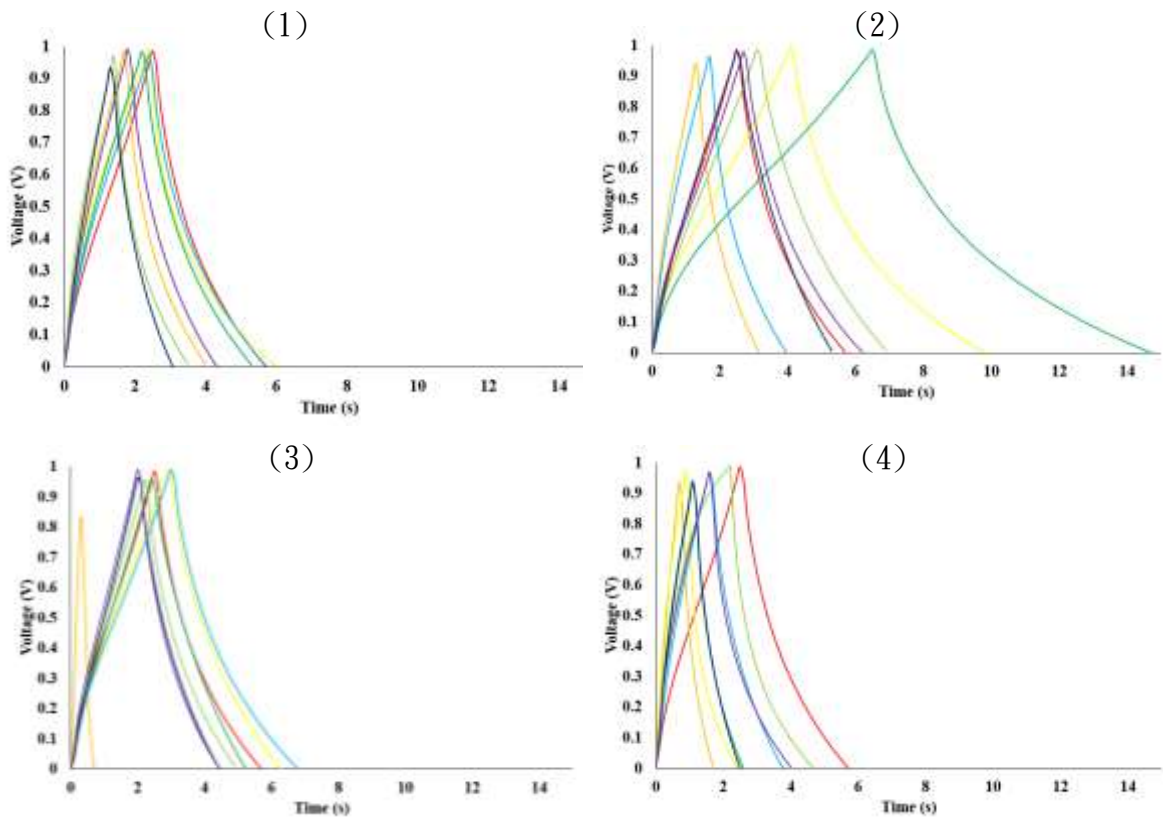
##### (一) 不同條件之電極的循環伏安圖



(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接近矩形(沒有氧化還原峰)得知我們製作出來的材料(褐藻奈米碳材加多層奈米碳管)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



—對照組 —A —B —C —D —E —F —G

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

透過 (圖十二) 我們可以計算出不同碳材與對照組的比電容值

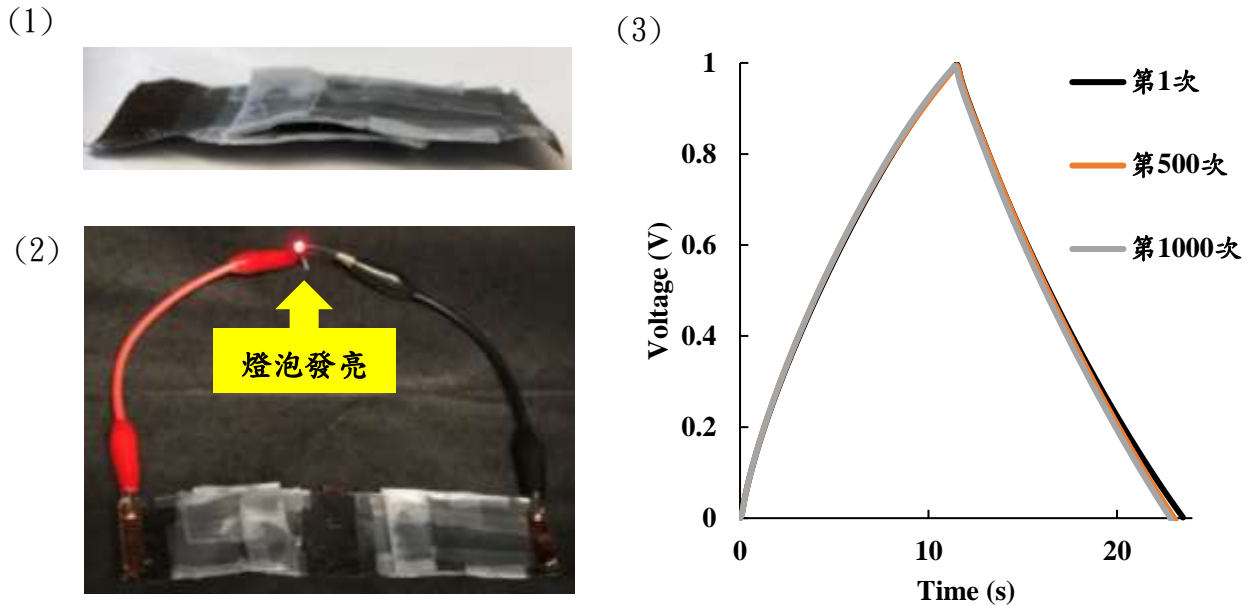
表 4 各電極的比電容值(F/g)

	對照組	A	B	C	D	E	F	G
150°C	128	92	144	84	124	132	72	100
160°C		76	228	148	<b>324</b>	92	112	140
170°C		20	136	116	116	152	96	96
180°C		40	60	100	60	88	56	96

所以可以得知最佳條件為：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 下製作出來的褐藻奈米碳材，與多層奈米碳管混合製成電極後，有最高的比電容值 324 F/g。

## 五、實際組裝超級電容



圖(十三)超級電容 (1)超級電容照片(2)以電源供應器 2V 充電後連接 LED  
(3)恆電流充放電圖。

圖(十三) (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。圖十三(3)中利用二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%，可知此超級電容具良好的循環壽命。

## 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，希望將褐藻奈米碳材加入多層奈米碳管後，可改善其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，使其更接近於多層奈米碳管的理論電容值。而本研究以直接鍛燒的方式合成電極修飾材料，此一步合成方法不須經過分離透析等繁瑣步驟，快速、簡單、環保。

實驗過程藉調整亞硫酸銨比例及鍛燒溫度，製作出各個條件下的樣品。再將褐藻奈米碳材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，得知褐藻奈米碳材在實驗範圍內的最佳合成條件為：褐藻酸鈉鹽與亞硫酸銨各 200 毫克、鍛燒溫度 160°C。

由此製作出的褐藻奈米碳材，與多層奈米碳管結合後，會有最高的比電容量 324F/g，比起對照組(純奈米碳管)的 128F/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、碳紙極電板具可撓度，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。p2,7。國立台南一中。
- 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。p21-41、p77-103。國立臺灣海洋大學。基隆市。
- 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】 030018

實驗構想很好，但在做實驗時，可以用初步實驗結果，再設計新實驗，以達到最佳化效果；例如，初步結論是越能將 CNT 分散，就能夠得到高的電容，那麼就應該探討如何可以讓 CNT 分散的方法。再者實驗數據中，產生最佳電容的條件，並不是逐漸變化，反而是很特別的一個點，應該在這個條件多做幾次實驗，確定他的再現性，並探討最佳條件的原因。