

四、實驗結果及分析

4.1 SEM 微結構分析

本實驗採用微波電漿化學氣相沉積系統製備所需的碳管電極材料，相較於過去大多採用爐管進行熱裂解化學氣相沉積法的研究，在碳管的成長過程中有著相同的成長模式，大多遵循著VLS成長機制，Vander Waal^[38]也提出一CSDP (couple nanometers in size、the carbon solvation、diffusion、precipitation) 理論用來詳加描述碳管及碳纖維的成長和結構^[39,40,41]；金屬跟碳的介面決定了碳管石墨層的方向，就CSDP理論本身而言，成長並不只是侷限於顆粒，對於擁有細微晶粒結構的金屬塊材而言（如鐵鈷鎳合金）^[46]，可以進行有效的表面粗化而使得細小的顆粒形成有效的觸媒化活性顆粒。實驗上所用的觸媒源是來自不鏽鋼底材，經過氫電漿處理後，表面會變得粗糙，並且裸露奈米尺寸的晶粒；一般來說，氫電漿對不鏽鋼的鐵（Fe）元素的蝕刻速率大於其他主要元素的蝕刻速率，例如鎳（Ni）和鉻（Cr）^[38]；隨著蝕刻的時間增加，不鏽鋼上層晶粒的尺寸也隨之加大，由圖 4.1 可看出上述的結果。

實驗發現，要利用微波電漿化學沉積系統成功地在不鏽鋼基材上均勻成長奈米碳管，前處理的活化步驟是必要的條件^[42]，過去也有利用化學溶液（如HF、H₂SO₄、HCl...等）進行蝕刻，主要都是為了能形成粗糙的表面並且活化觸媒層，以利於後續的碳管成長。

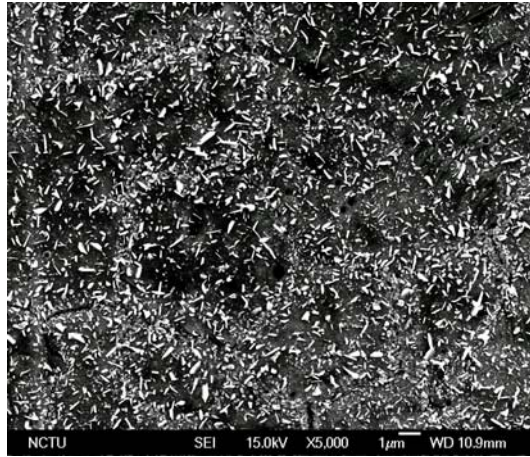


圖 4.1 不鏽鋼基材氫電漿處理SEM圖； $H_2=40\text{sccm}$

功率 300W、壓力 10torr、時間 10 分鐘

表 4-1 列出主要的前處理情況及其碳管成長條件；由編號 1 的成長條件可明顯看出，當施加的偏壓條件不足時 (bias -100V)，成長出的碳管較為短小且密度較不均勻，並會有聚集形成管束的狀況出現，見圖 4.2；當加大偏壓值時，圖 4.3 明顯的成長和管束的形成，但碳管表面的缺陷也相對的明顯，原則上是呈現彎曲成長。

表 4-1 碳電極成長條件列表：

試片	前處理				成長條件				
	壓力 (torr)	功率 (W)	時間 (sec)	H ₂ 流量 (sccm)	壓力 (torr)	功率 (W)	時間 (sec)	流量H ₂ /CH ₄ (sccm)	偏壓 (V)
1	10	300	10	40	10	300	10	40/10	-100
2	10	300	10	40	10	300	10	40/10	-200
3	10	300	10	40 bias=-100	10	300	10	40/10	-200
4	10	300	10	40	15	400	15	40/10	-200
5	10	300	10	40	15	400	15	80/20	-200

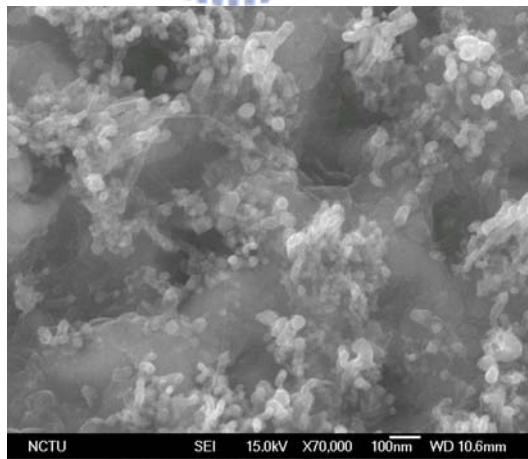


圖 4.2 於外加偏壓-100V、功率 300W 下所合成之奈米碳管 SEM 圖

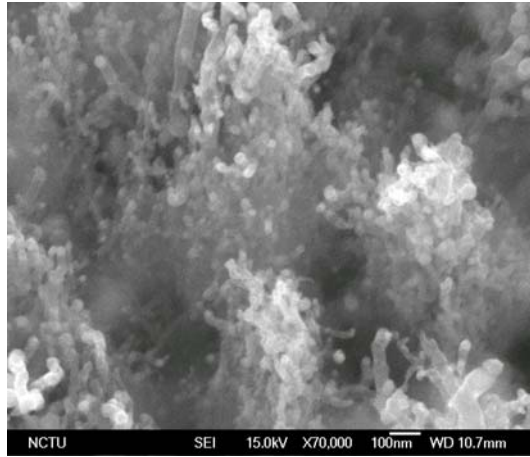


圖 4.3 於外加偏壓-200V、功率 300W 下所合成之奈米碳管 SEM 圖

再試著於前處理時外加偏壓，觀察其成長狀況；相較之下，外加偏壓造成明顯的顆粒狀觸媒，見圖 4.4，分佈均勻，將更利於碳管的成長，其結果可由圖 4.5 看出。雖然不再有管束的情況出現，但是碳管管徑大小分佈也有著極大的差異，此結果的出現則是與預測的情況有所落差，造成的原因極有可能是因為觸媒顆粒尺寸及形狀分佈不均，造成不利碳管成長的結果。

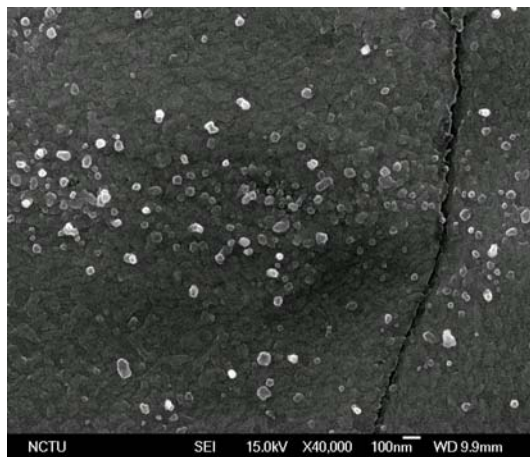


圖 4.4 於外加偏壓-100V 下氫電漿前處理 SEM 圖

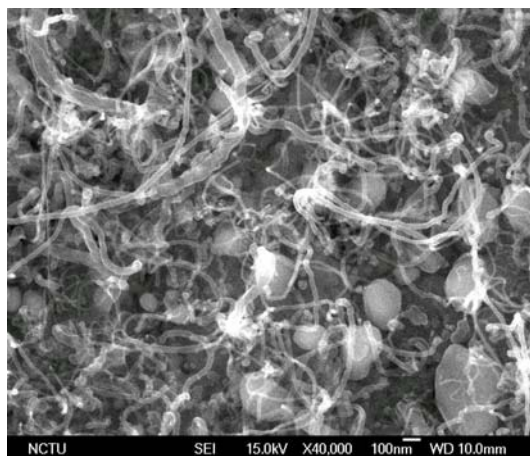


圖 4.5 於較低功率 300W 下所合成之奈米碳管 SEM 圖

然而，本實驗在欲得到的電極型式是碳管分佈均勻、直徑大小相同以及均勻分佈的孔洞，於是，在確定偏壓成長碳管條件及前處理參數後，便改變碳管的成長參數，期望能得到符合上述碳管電極形式的成長條件。首先，試著提高功率（400W），為了搭配功率的提升，壓力進而調整為 15 torr，由成長的結果可看出，成長出的碳管分佈均勻，管徑分佈差異不大，且有均勻分佈的孔洞，此結果與實驗欲得到的碳管電極型態是接近的。進一步增加氫氣/甲烷的流量，試片編號 5 所得到的結果與試片編號 4 的結果是相仿的，見圖 4.6 及 4.7。

本實驗中，相同的前處理條件卻有不同的碳管型態出現，很顯然是成長參數的不同所導致；究其原因，前處理或是成長的過程使得不鏽鋼上有利於成長碳管的活性位置增加，並且透過滲碳、擴散、析出的過程成長出奈米碳管；如同傳統的鍛燒一樣，會造成表面應力產生，而使得表面分裂

(breakup)，此表面分裂會藉由增加粗糙度或是裂縫，使得缺陷數目以及表面積增加，上述的特徵加上原本存在的晶界，便可提供大量不同晶面及面積，進而使得碳源的溶解及析出生成碳管的過程更佳的有效率；然而碳化物及氧化物對於成長奈米碳管是不利的觸媒源，於是實驗上選用氫氣當作前處理的蝕刻氣體來源。再者，比較編號 4 及編號 2 的成長條件，究其碳管型態的明顯差異的原因，可能是因為在成長的過程中，基材的觸媒源同時在進行析出、成長的過程，配合碳管的析出成長，新的觸媒顆粒形成時便隨即進行碳管的成長，較可能的解釋為，在編號 4 的成長條件下，觸媒顆粒的形成及碳管的析出是有著一個較佳的比例相配合。

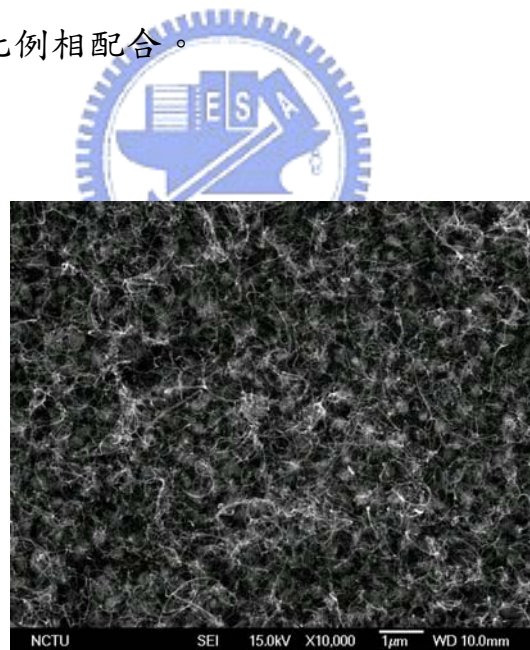


圖 4.6a 於較高功率 400W 下所合成之奈米碳管 SEM 圖

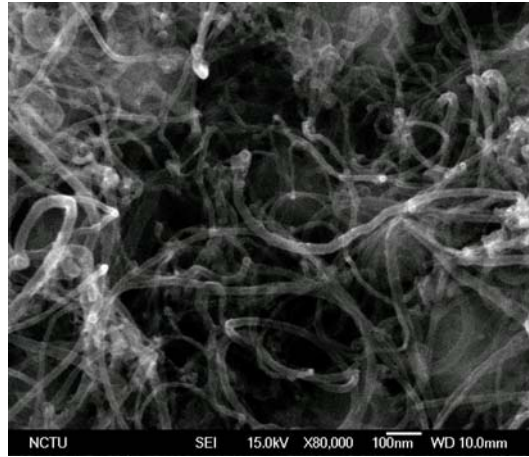


圖 4.6b 於較高功率 400W 下所合成之奈米碳管 SEM 放大圖

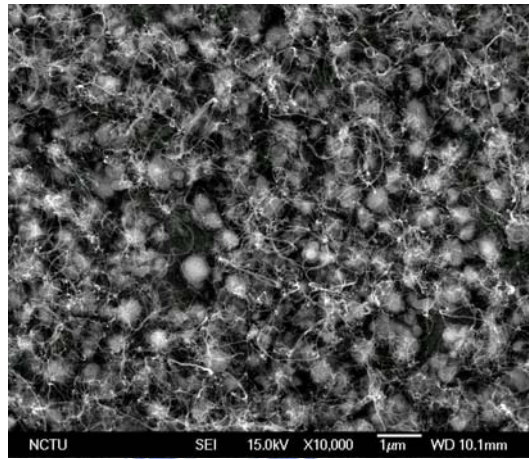


圖 4.7a 功率 400W、兩倍流量下之合成奈米碳管 SEM 圖

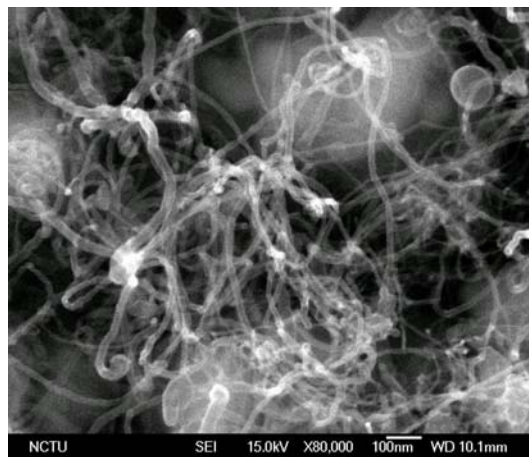


圖 4.7b 功率 400W、兩倍流量下之合成奈米碳管 SEM 放大圖

4.2 TEM 微結構分析

在確定了碳管電極的形態之後，為了增加電容器的電荷吸附量，於是進行表面活化的步驟^[43、44、45]，本實驗採用傳統硝酸（67~71%）進行酸化處理，期待能有效的活化碳管電極，如增加電極表面的官能基亦或是藉由酸化的破壞過程增加碳管的表面積。

圖 4.8a、4.8b 所顯示的為未經過硝酸酸化處理過、原始成長的奈米碳管，由較低倍的影像可看出，用此法成長的奈米碳管的表面結構算是相當平順，並沒有相當明顯而大量的非晶質碳沉積；較高倍的影像則可看出多壁奈米碳管的內層呈現規則（order）排列。

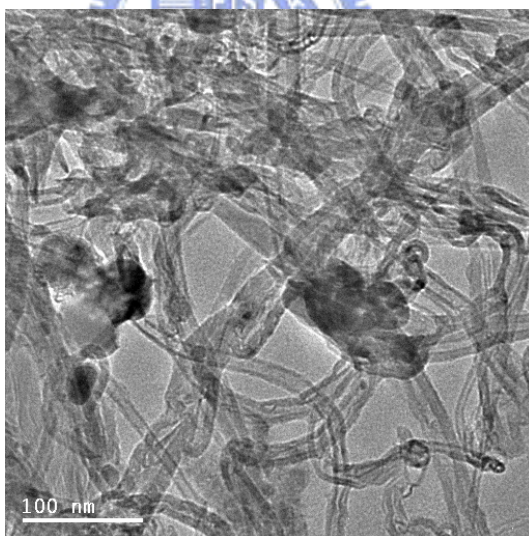


圖 4.8a 未經酸化處理的碳管 TEM 圖

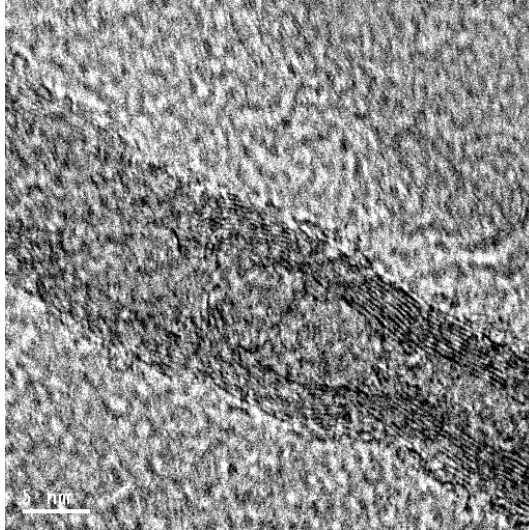


圖 4.8b 未經酸化處理的碳管 TEM 放大圖

接著進行不同時間的酸化處理，分別為 30min、60min、90min、120min，
以下是對四種不同時間條件處理下的 TEM 圖示及分析：

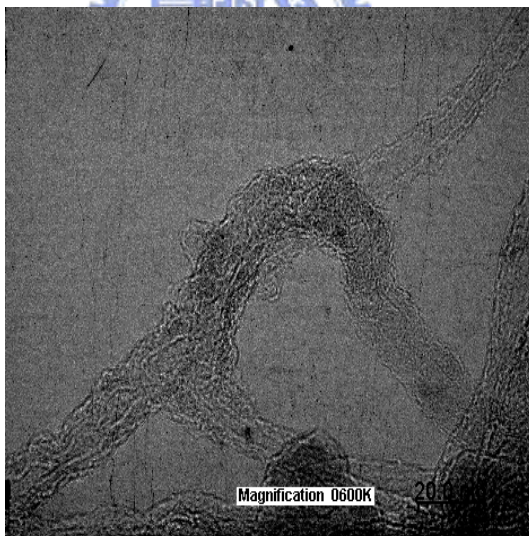


圖 4.9 經 30min 酸化處理的碳管 TEM 圖

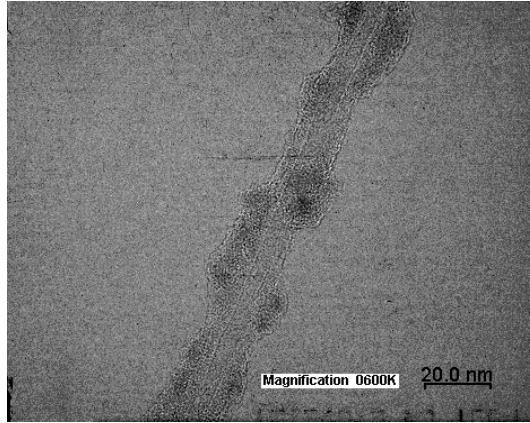


圖 4.10a 經 60min 酸化處理的碳管 TEM 圖

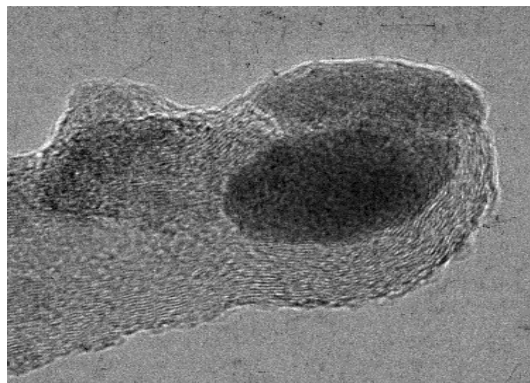


圖 4.10b 經 60min 酸化處理的碳管 TEM 圖

由以上 30min 及 60min 所示的 TEM 圖 4.9 和 4.10，可明顯看出在碳管的表面型態上與未經過酸化處理的碳管有很明顯的不同，經過酸化處理的碳管表面積碳較為嚴重，粗糙度也較大；然而碳管表面積碳的成因很可能是在碳管遭受到破壞之後，殘留物吸附在原碳管的表面上所形成。由圖示可大略的研判出，在一開始的活化過程中，只對其表面的非晶質碳層進行破壞，大量 C-C 鍵由於鍵結較弱，快速反應的結果，使得表面積碳的情形顯得明顯且範圍廣泛；再經過一段時間的作用之後，便開始對內層的碳層進行侵蝕，同時原先所沉積的分晶質碳也開始大量的聚集或是消失，所以使得表面的非晶質碳

密度顯得較不是如一開始的密集。

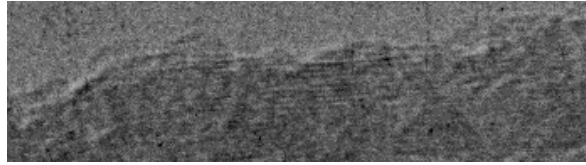


圖 4.11a 經 90min 酸化處理的碳管管壁 TEM 圖

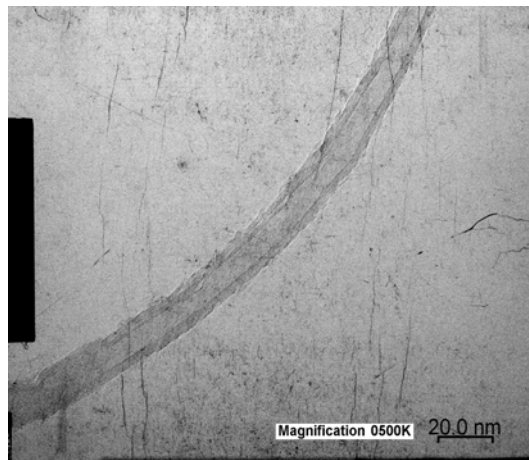


圖 4.11b 經 90min 酸化處理的碳管 TEM 圖

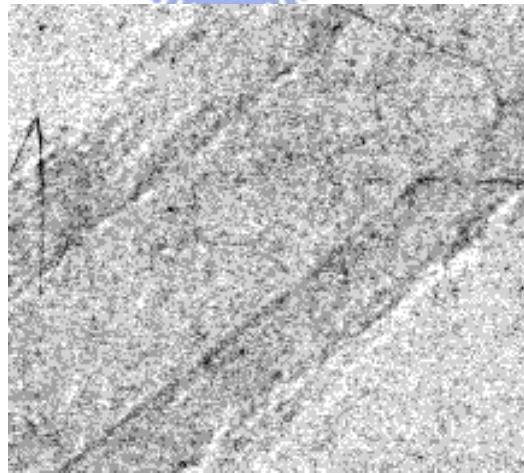


圖 4.11c 經 90min 酸化處理的碳管 TEM 放大圖

經過更長時間的作用後，碳管破壞的程度也更趨於嚴重，此時的破壞大多作用在內層的碳層上，由圖 4.11b、c 看出，此時碳管壁上已有許多凹陷處的缺陷產生，而管壁上卻不見如同 30min 或 60min 作用過後明顯的積碳情形發生，由此便可說明，此階段的作用開始大量地破壞內層的管壁。同時，由 Raman 的結果研判，由於內部石墨層 C=C 鍵結的大量破壞，在原本碳管管壁上形成非晶質碳層的程度也相對的提高，由放大圖 4.11a 可看出，此結果也可由稍後的拉曼量測 (I_D/I_G) 得到證實。

經過 120min 的作用之後，從圖 4.12 可以明顯的看出，碳管內層的酸化作用依然持續，而外層的積碳情形如同之前 30min 所出現過的一樣，較為明顯的不同是，經過此階段的作用之後，內層的管壁已經破壞殆盡，甚至出現碳管斷裂的現象，由圖 4.12a~4.12c 可看出此項較大的差異性所在。

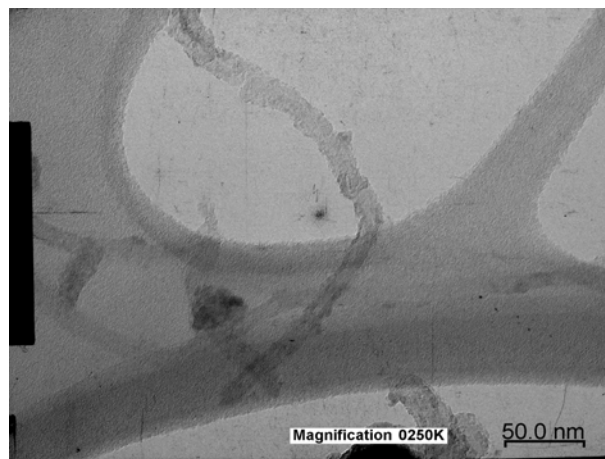


圖 4.12a 經 120min 酸化處理的碳管 TEM 圖

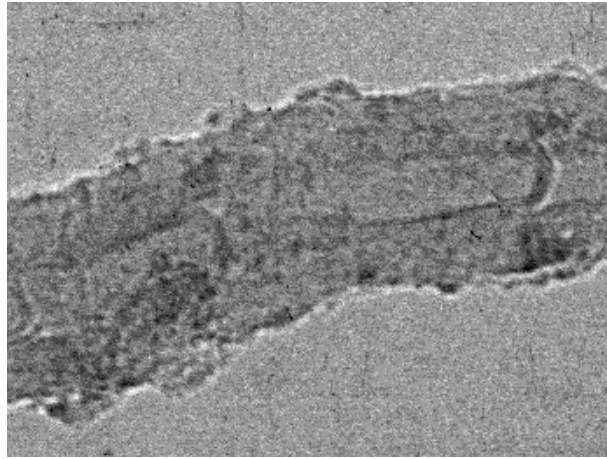


圖 4.12b 經 120min 酸化處理的碳管 TEM 放大圖

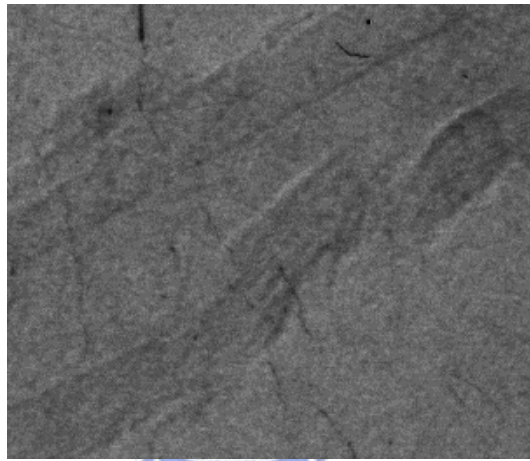


圖 4.12c 經 120min 酸化處理的碳管管壁 TEM 放大圖

由上述的結果及過去的資料顯示，經一段時間硝酸酸化處理過後，碳管電極的活性面積的確明顯增加，主要是因為碳管管壁受到破壞的結果^[49]，同時，管壁上的活性位置及官能基數目也大量的增加^[45]，並且使得中孔洞（mesopores）的體積和數量也有一定程度的改善^[47]；多種有利於提升電極儲存電荷之特性所造成的結果可以由後續電容量的計算得到證實。

4.3 Raman 雷射光譜分析

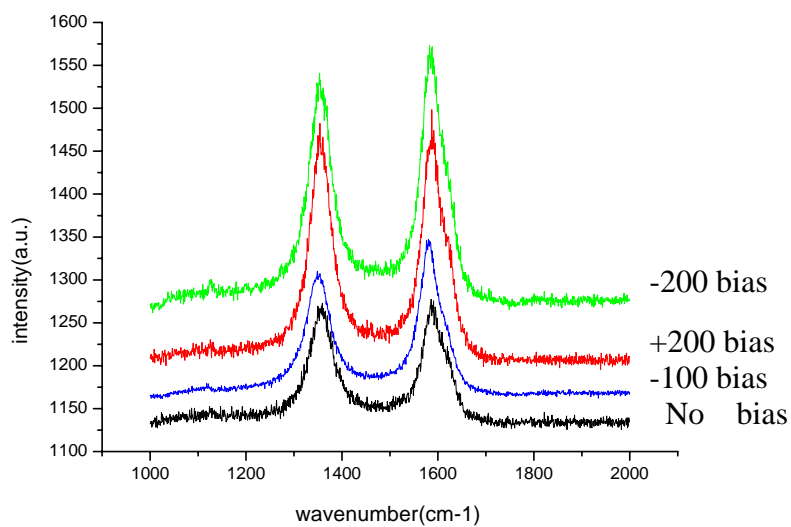


圖 4.13 不同偏壓成長條件下之碳管電極的 Raman 光譜圖；0 bias、+200V

bias、-100V bias、-200V bias；Ar 雷射源

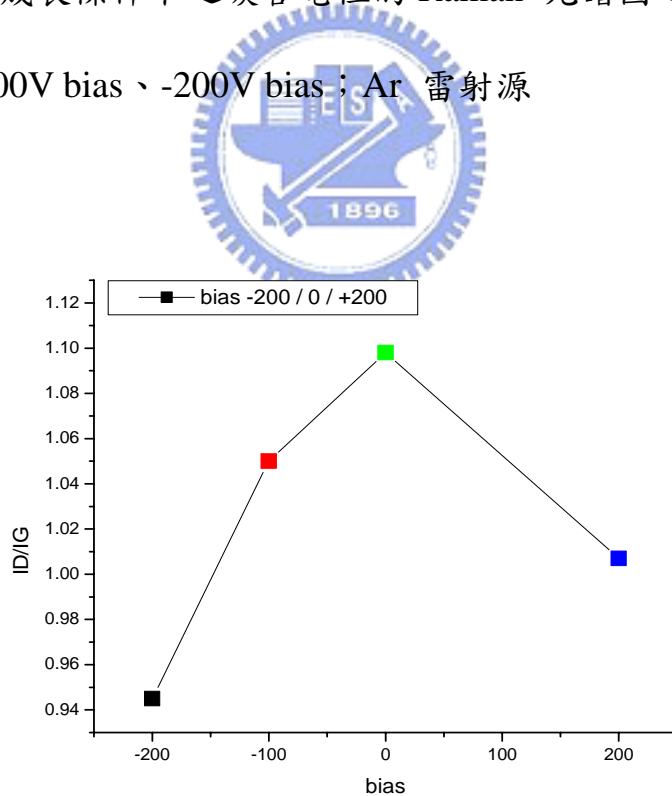


圖 4.14 不同偏壓成長條件下之碳管電極的 Raman I_D/I_G 關係圖

由Raman光譜圖的特徵峰可比較此管碳電極的微結構變化，由圖 4.13 及 4.14 可知，此結構為碳管結構，而且比較施加偏壓狀況的與否，可由 I_D/I_G 的數值變化觀察到，比值越小，碳管的成長越理想，當施加負偏壓時，電漿中帶電的離會經由偏壓而加速撞擊及成長，致使碳管成長的石墨層結晶性較為良好，不規則的碳沉積相對的也會降低，換言之，施加負偏壓對於碳管的成長較為有利。然而，當不施加偏壓時所沉積出來的碳管結晶性則是較不理想。

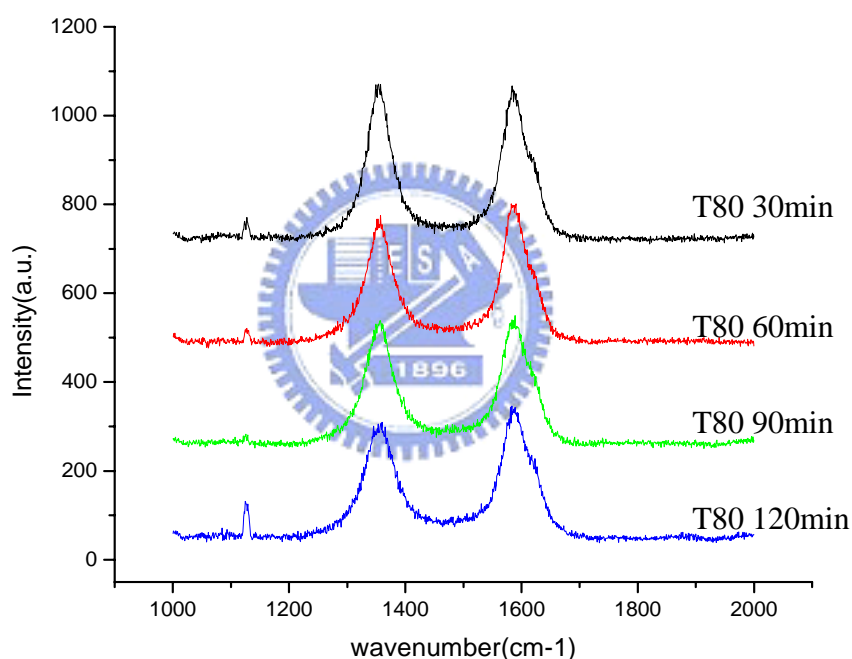


圖 4.15 碳電極活化後之 Raman 光譜圖；0 min、30 min、60 min、90 min、120 min

上圖 4.15 顯示出原生碳管及其在各種不同酸化處理的條件下的 Raman 光譜圖，與圖 4.16 比較，可明確推斷出處理過後的碳管電極和未處理過的碳管

電極，在微結構上有著不同程度上的差異；經過酸化處理後的碳管電極，由於表面以及內部微結構的破壞，造成殘餘的結構物增加的同時，非晶質碳也會被去除，可以發現所有活化過樣本之D-mode和G-mode之積分強度比值(I_D/I_G)均隨著時間的增加而減少，這意味著較無序排列的 sp 、 sp^3 混層軌域之鍵結減少，而較有序排列的 sp^2 混層軌域之C=C鍵結相對性的較為明顯。與TEM提及的結果相較之下，更加能說明其表面所殘留的結構物也許是有序排列的石墨層在經過酸化處理之後，經由破壞而吸附的結果。

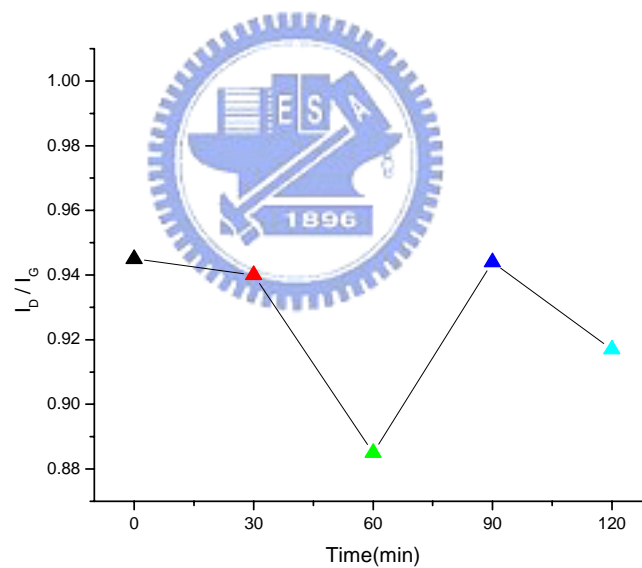
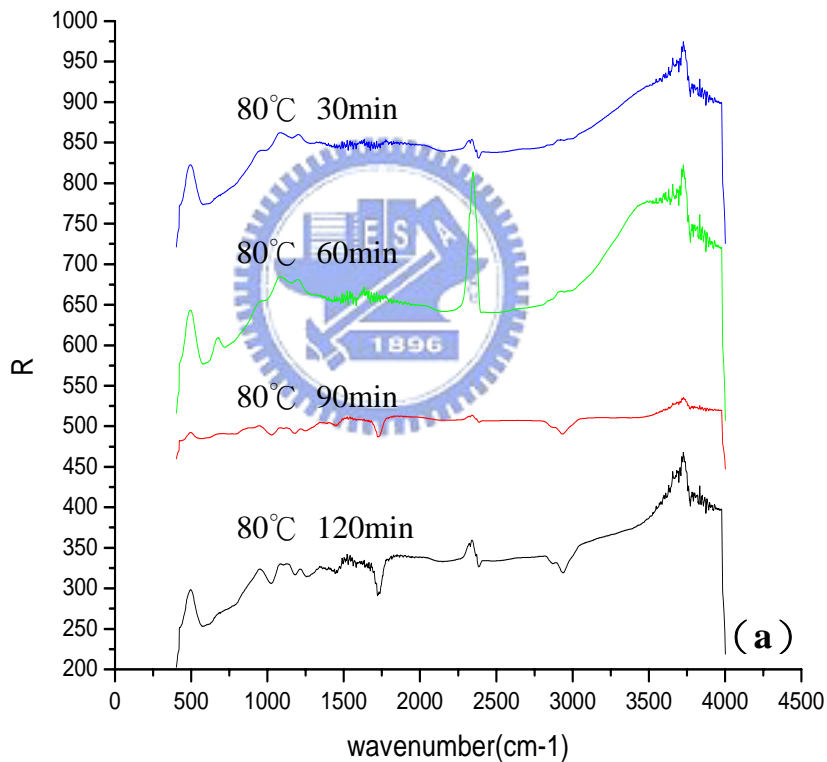


圖 4.16 碳管電極經過活化後之 Raman 積分強度比關係圖

4.4 FTIR 官能基測定

由於碳管電極在成長之後，碳管表面會存在著許多的 C-H 鍵結亦或是有懸鍵的產生，所以在經過強氧化劑的硝酸加熱活化或處理過後，C-H 鍵結很容易便會被含有氧的官能基所取代，進而可以改變碳電極表面的親、疏水性，並且主要的作用是希望可利用此官能基來增加碳電極對電解液內的離子的吸附量，以期能提高電容量；下圖為 FTIR 官能基測定的光譜圖：



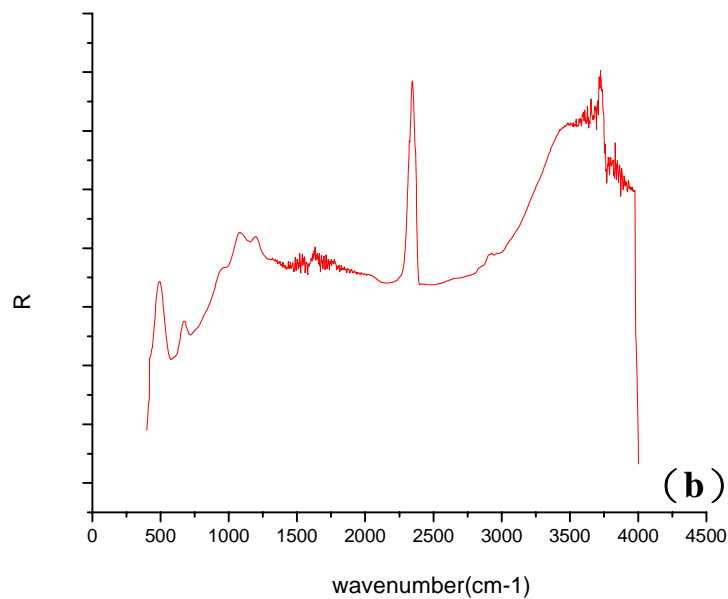


圖 4.17 碳管電極 FTIR 官能基測定能譜圖 (a) 四種不同酸化時間 (b) 60 分鐘放大圖



FTIR圖譜顯示出，經硝酸酸化處理過後，碳管電極表面出現了不同官能基的訊號，由實驗可推斷主要是由於酸化所造成的結果；以酸化 60 分鐘為例，比對主要的訊號峰位置可以發現，在 $1000\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 及 1700 cm^{-1} 處所顯現的可能是 C-O、C-OH、O-H 或是 -COOH 官能基所造成，然而在 2933 cm^{-1} 處經由比對的結果，極可能是 C-H 鍵結所造成；經由 FTIR 量測的結果，更加確定了酸化過程造成碳管表面含氧官能基的增加，並且對於電容量的增加提供了一個有效的說明。

Group or functionality	Assignment regions (cm ⁻¹)		
	1000–1500	1500–2050	2050–3700
C–O in ethers (stretching)	1000–1300		
Alcohols	1049–1276		3200–3640
Phenolic groups:			
C–OH (stretching)	1000–1220		
O–H	1160–1200		2500–3620
Carbonates; carboxyl-carbonates	1100–1500	1590–1600	
C=C aromatic (stretching)		1585–1600	
Quinones		1550–1680	
Carboxylic acids	1120–1200	1665–1760	2500–3300
Lactones	1160–1370	1675–1790	
Carboxylic anhydrides	980–1300	1740–1880	
C–H (stretching)			2600–3000

表 4-2 碳管表面官能基的種類及分佈範圍^[48]

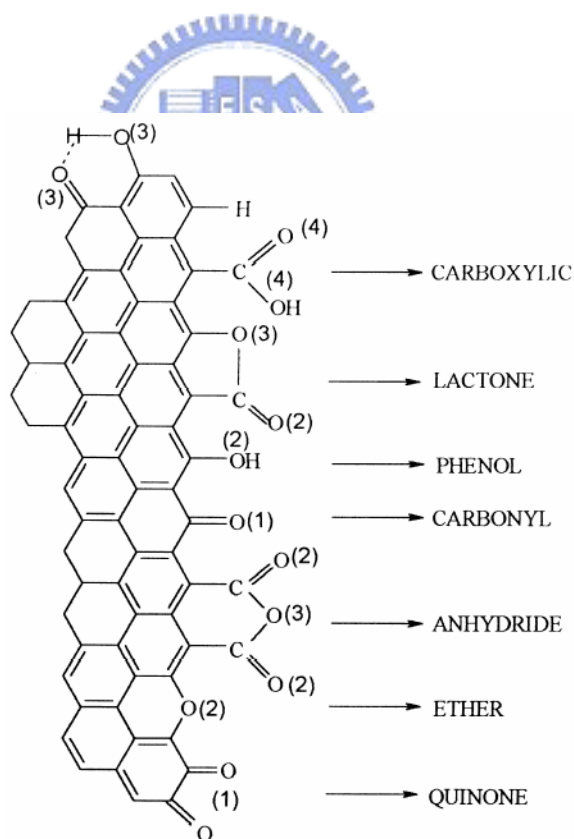


圖 4.18 碳管表面官能基示意圖^[48]

4.5 電容器電性量測

4.5.1 操作電壓的決定

電雙層電容器必需對電極之充放電電壓範圍加以限制，以避免發生非預期之電化學反應。當有電化學反應發生時，會伴隨著法拉第電流之產生，所以可利用此一特性來決定電容器所能施加之最大電壓。

LSV (Linear Sweep Voltammetry) 測試係將電容器正負極電壓以線性增加之方式，檢測所對應的電流。當電壓逐漸增加時，不論是陽極或陰極，只要有電化學反應產生，從電壓對電流之圖形上即可觀察到充電電流會有明顯之增加，利用此一方式即可標示出電容器的容許充電電壓。本實驗所採用的電解液是GBL ion solution，相較於一般水溶液系統之電解質其充電範圍約在1 V以內，這是因為水的臨界分解電壓為 1.23 V，只要超過這個電壓值即會造成水溶液的分解，水溶液中會有氣泡產生，使整個系統不穩定。而碳材料的化學耐性良好，在 0 V 至 1 V 之間並不易起化學反應，因此，決定充電電壓範圍之最主要控制因素，為傳遞電流的集電板 (collector)。目前文獻上之非水溶液系 (有機電解質) 電化學電容器研究，大部分皆以純鎳做為電容器之集電板，這是因為純鎳的導電度較高，電極所儲存的電荷不易在傳送至鎳片的過程中散失，鎳不像銅且在空氣中容易和氧起反應。在水溶液電解質系統中，當使用純鎳 當做集電板時，鎳片很容易會和水溶液電解質產生反應，例如在

H_2SO_4 水溶液中，當所加之電壓達到 0.25 V 時，即達到鎳金屬之氧化電位，除了在鎳片上會發生腐蝕行為外，水溶液也會因為鎳離子的存在，而漸漸變成綠色。為了避免此一行為之發生，造成電容器有其他的反應而有不穩定之現象，外加不鏽鋼集電板可作為成長碳管的觸媒來源，於是選用可耐酸鹼之不鏽鋼做為集電板。將剪裁好之不鏽鋼集電板分別放入所預先選定的電解質溶液中，進行 LSV 之測試，如圖 4.19之結果，可以發現不鏽鋼在 GBL中有最大之容許充電電壓為 0.5 V。

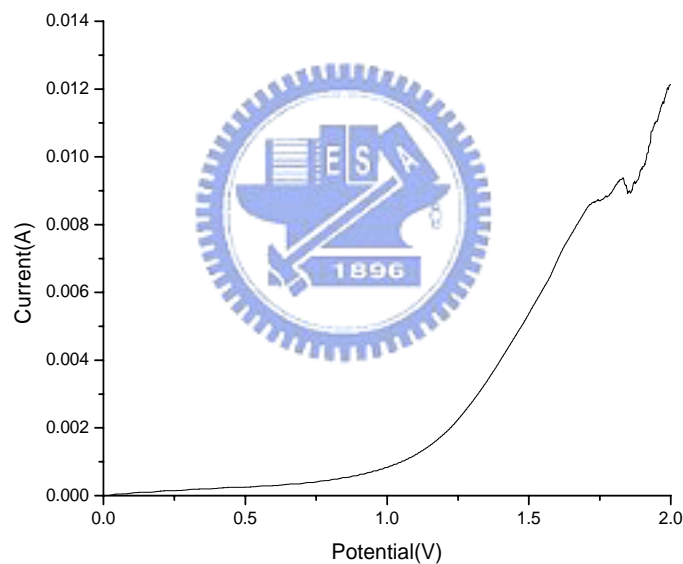


圖4.19 不鏽鋼基材在GBL ion solution中之LSV圖

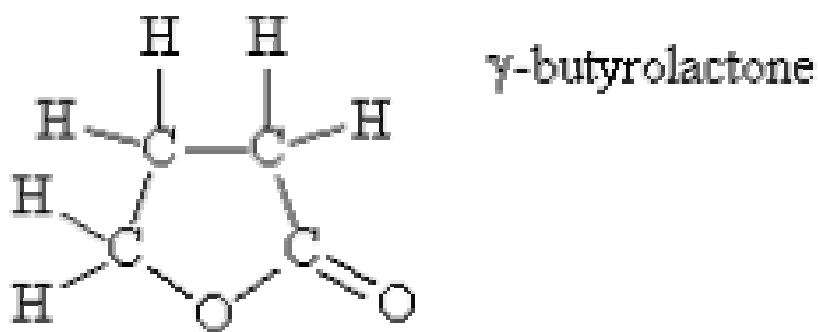


圖 4.20 Gamma-butyrolactone (GBL) 分子結構式

本實驗所採用的電解液是含有四甲銨及磷苯二甲酸帶電離子的 GBL (Gamma-butyrolactone) 溶液，GBL 為一酯類油狀物，是具極性的極性分子，此一新興的溶劑對於電極有極佳的潤濕效果，並且，此極性有機物能吸附在電極表面，有助於電容量的提升；可操作的溫度範圍為 $-60\sim 200^{\circ}\text{C}$ ，可操作的理想電壓為 2.7V 。相較於在鋰二次電池開發中所採用的含碳酸鹽類電解液（如 EC、PC 等），GBL ion solution 也具有較低毒性的特點。

4.5.2 循環伏安法 (Cyclic voltammetry)

首先先對沒有成長碳管電極的純不鏽鋼片作循環伏安量測，為了得知此電極搭配 GBL ion solution 的充放電特性及效能，實驗一開始將掃描速率分為低掃描 (<0.1 V/s) 及高掃描速率 (0.1 V/s $<$ scan rate $<$ 1 V/s) 兩種，一般來說，低掃描速率對於帶電粒子具有較小的驅動力，充放電速率較緩慢，反之，高掃描速率有較大的驅動力，充放電較快速；然而，當掃描速率過快時，離子並無足夠的時間可通過擴散層而進行吸附，理想化電容效應便漸趨消失，其結果可由圖 4.35 來說明；下圖 4.21 中所顯示的結果說明了純不鏽鋼集電板在低掃描速率及高掃描速率下，並無明顯的電容充放電曲線。

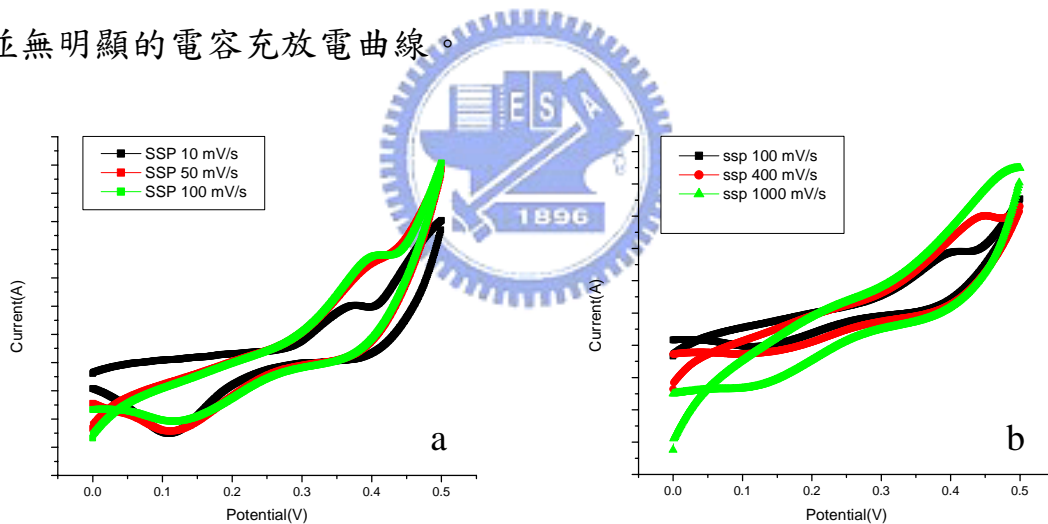


圖 4.21 純不鏽鋼在 GBL 中之循環伏安圖 (a) 低掃描速率 (b) 高掃描速率

圖 4.23、4.24、4.25 分別是成長奈米碳管 10、15、30 分鐘的循環伏安圖，比較由不同掃描速率的C-V圖可看出，利用GBL ion solution作為電解液，當掃描速率越高時，實驗所組裝的單電容器所呈現的會較為接近理想電容；而且，成長 30 分鐘的碳管電極在掃描速率 10 V/s時，最為接近理想化電容器，且其電容量也可達到 100 F/g，比較其他的研究結果，已經可達到不錯的電容量。就碳管電極結構及電解液推論，本實驗所成長的碳管電極由於是多孔性結構，其表面絕大多數為大於中孔（meso-pores）尺寸的開孔^[50, 51]，有利於電解質中的帶電離子快速的遷入及遷出，並且在內部交錯的通道網路中，提供帶電離子一個極佳的流通管道；由於本實驗所採用的是較為新興的GBL ion solution，GBL為油液狀的有機物，有較高的導電度（10 mS/cm），pH值為 7.65，當碳電極浸入電解液並施加電壓時，GBL分子便會在碳電極上進行吸附；K. Jurewicz et al.^[52]、B. Zhang et al.^[53]在文章中也提到，當電極上含有 polypyrrole（PPy）、PTFE時，相較於不含的電極，在電容量的表現上有著相當的差異。由分子結構式及圖 4.22 可看出，GBL同時含有C-H、C-O-C及C=O多種不同鍵結，我們相信，當中的C=O及C-O-C的作用如同碳管電極經過硝酸酸化處理過後，碳管表面接有許多含氧官能基，可以促進帶電離子吸附的作用類似，因此，此類有機物的吸附也可增加帶電離子的吸附量，同時提高元件的電容量。值得一提的是，本實驗所採用的碳電極在高掃描速率時（10 V/s），接近理想電容的情況，在過去文獻中所提及的最大掃描速率為 2 V/s，相較之下，有更

加快速的充放電效應；與過去的研究比較，此現象說明了即使不經過酸化處理，也可表現出極佳的電雙層電容（EDLC）效果。

另外，在低掃描速率時，與高掃描速率相較之下，觀察到會有一較大的背景電流值，會隨著掃描速率的增加而加大，我們可以假設在本質上還是屬於電容的現象^[54]。

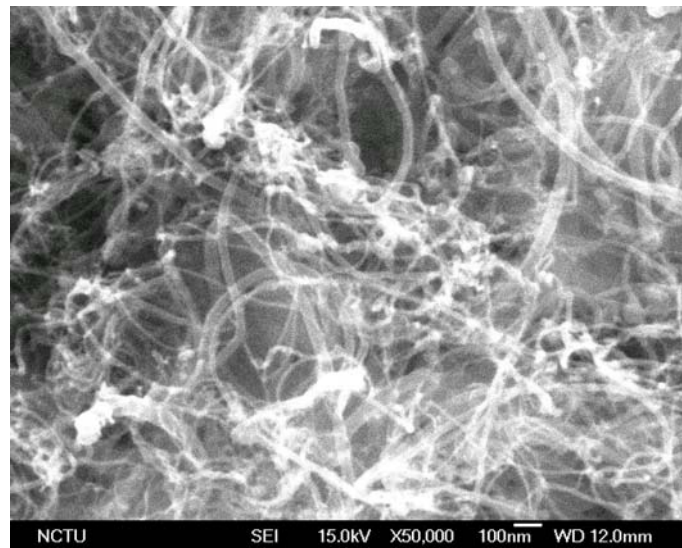


圖 4.22 附著有 GBL 的碳電極 SEM 圖

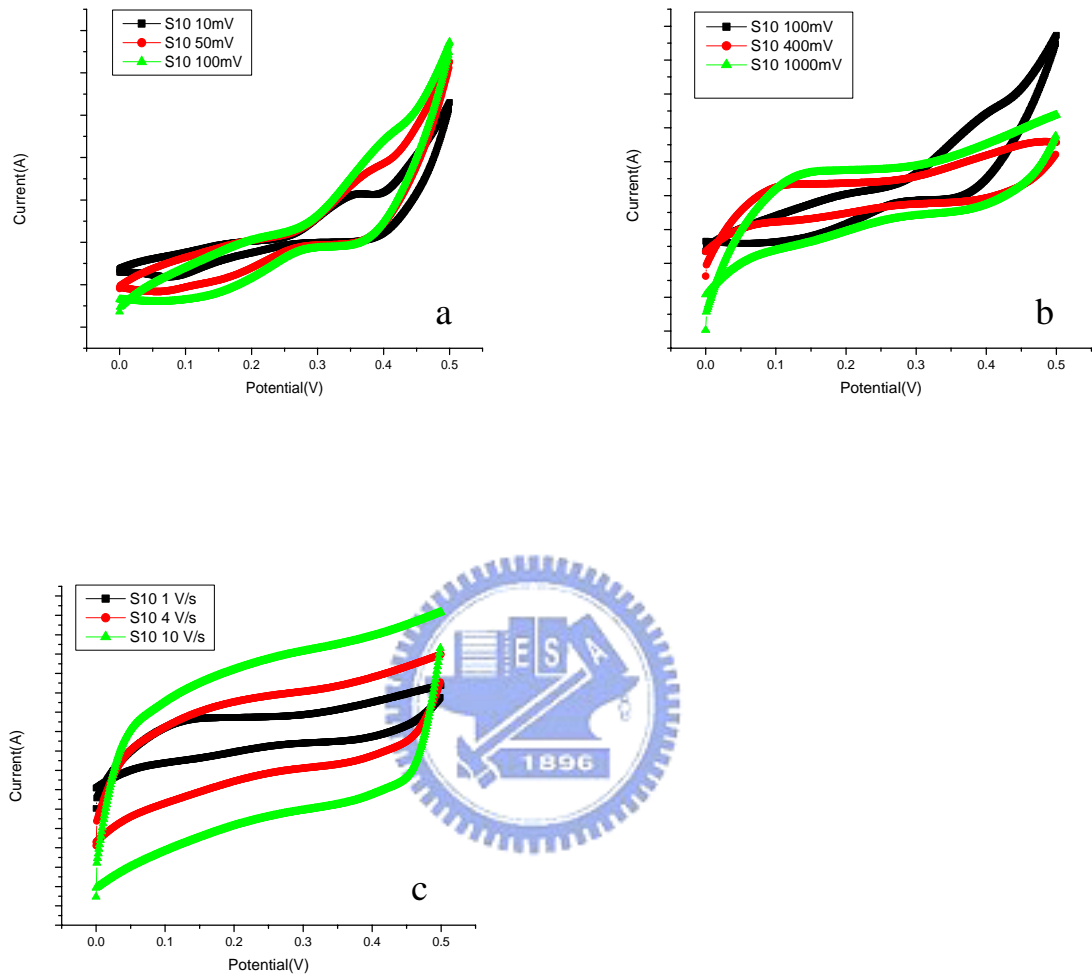


圖 4.23 成長 10min 之碳管電極的循環伏安圖；掃描速率 (a) 10~100 mV/s (b) 100~1000 mV/s (c) 1~10 V/s

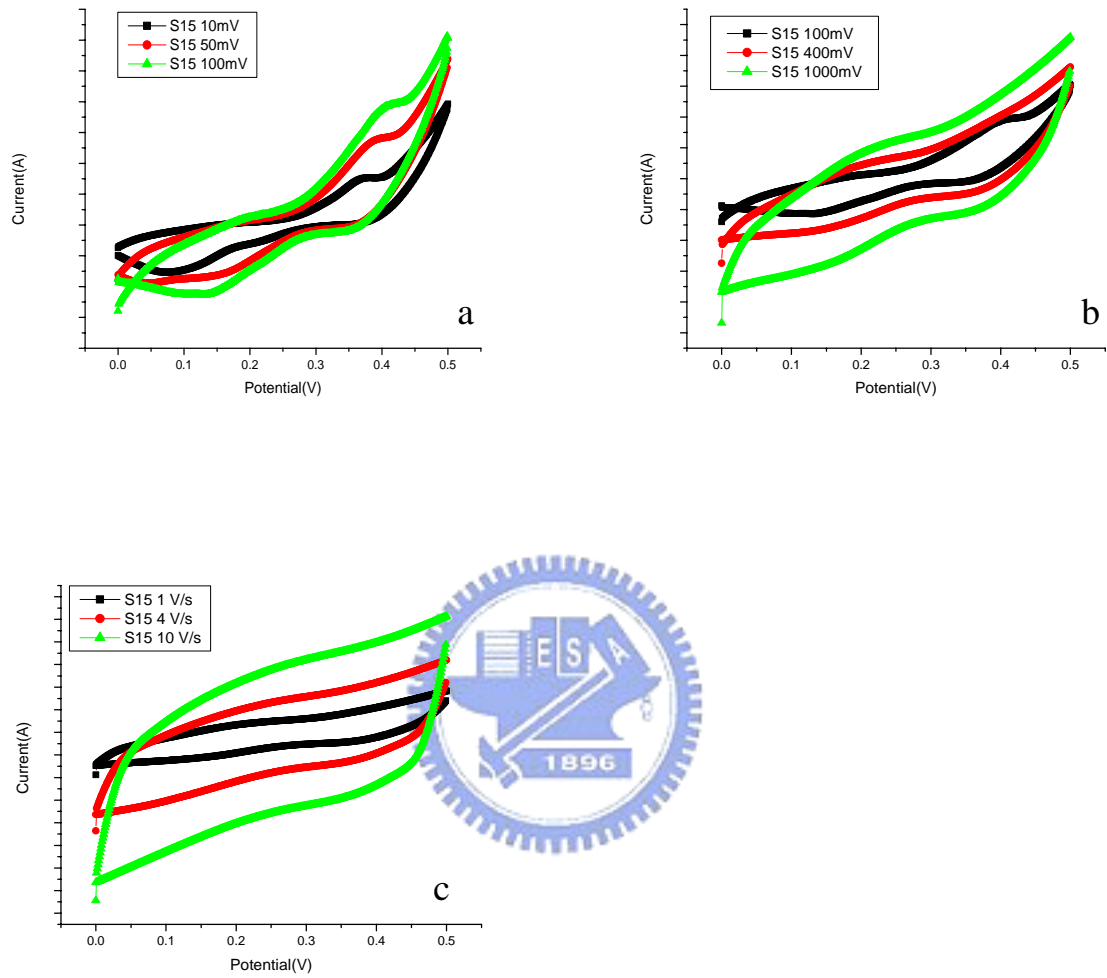


圖 4.24 成長 15min 之碳管電極之循環伏安圖；掃描速率 (a) 10~100 mV/s (b) 100~1000 mV/s (c) 1~10 V/s

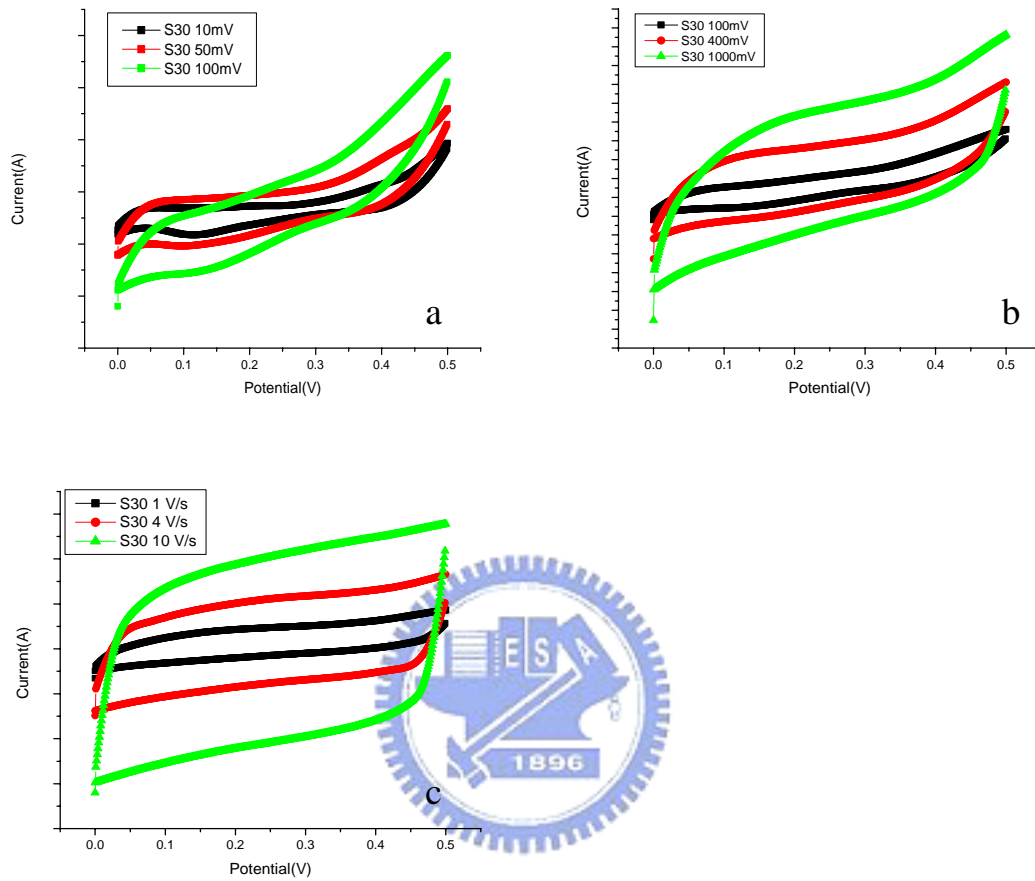


圖 4.25 成長 30min 之碳管電極之循環伏安圖；掃描速率 (a) 10~100 mV/s (b) 100~1000 mV/s (c) 1~10 V/s

表 4-3 碳管電極 S30 在不同掃描速率下之比電容量：

試片編號	掃描速率 (V/s)	成長時間 (t_1)	比電容量 (C)	比電容量 (C)
A	1 V/s	30 min	$2.92 \times 10^{-4} \text{ F/cm}^2$	146 F/g
B	2 V/s	30 min	$2.56 \times 10^{-4} \text{ F/cm}^2$	128 F/g
C	4 V/s	30 min	$2.3 \times 10^{-4} \text{ F/cm}^2$	115 F/g
D	6 V/s	30 min	$2.2 \times 10^{-4} \text{ F/cm}^2$	110 F/g
E	8 V/s	30 min	$2.1 \times 10^{-4} \text{ F/cm}^2$	105 F/g
F	10 V/s	30 min	$2.0 \times 10^{-4} \text{ F/cm}^2$	100 F/g

表 4-4 不同成長時間的碳管電極之比電容量：

試片編號	掃描速率	成長時間 (t)	比電容量 (C)	比電容量 (C)
S10	10 V/s	10 min	$2.0 \times 10^{-4} \text{ F/cm}^2$	100 F/g
S15	10 V/s	15 min	$1.62 \times 10^{-4} \text{ F/cm}^2$	81 F/g
S30	10 V/s	30 min	$2.0 \times 10^{-4} \text{ F/cm}^2$	100 F/g

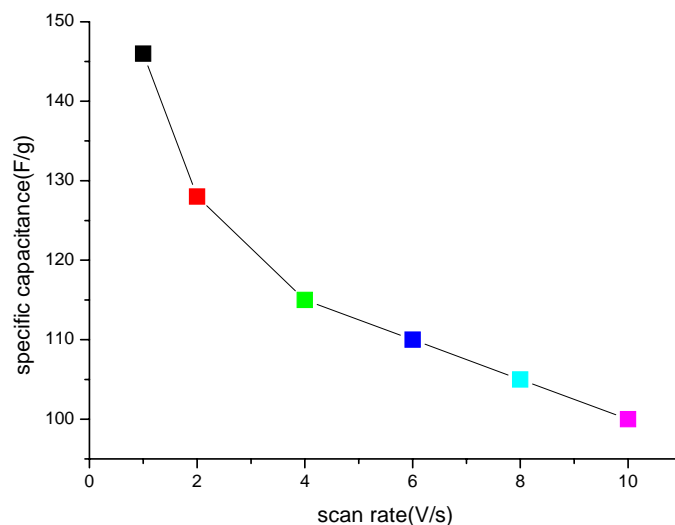


圖 4.26 S30 碳電極比電容對掃描速率圖；掃描速率：1 V/s~10 V/s



圖 4.28、4.29、4.30、4.31 是成長 30 min 的碳管電極分別在經過 30min、60min、90min、120min 的循環伏安圖。與未經過酸化處理過的碳管電極比較可明顯看出，在低掃描速率下，單電容器較為接近理想電容的狀態，推論主要是因為碳管表面的破壞而導致比表面積增加和表面含氧官能基的大量增加，以及酸化過的碳電極，使得原先糾結的碳管有效的分離，伴隨著中孔洞所佔的比率增加^[49]，更有利於離子的傳輸和吸附，電容效應相對的明顯。

在較低的掃描速率下，可明顯的看出會有一對廣範圍的氧化還原反應所引起的峰包，而造成此氧化還原電流的主要原因是因為碳管電極中碳管表面的含氧官能基所引起的法拉第電流，而這反應性峰包的高度經由測量的結果，是一個掃描速率的函數，圖 4.27 解釋了此現象；將氧化反應峰電流值對

不同掃描速率作圖，線性的關係指出，在這掃描速率範圍內，這項被討論的反應過程中所生成的反應電流，並非是由擴散控制所產生，而是與電極表面的氧化還原反應具有相當的一致性，因此可以斷定此成對的峰包是碳管表面的含氧官能基所引起的法拉第電流^[55]。

與未酸化處理的電極相同的是，當掃描速率越高時，單電容器所呈現的會較為接近理想電容；由於上述的原因造成其電容量也大幅的提升，經由計算的結果可達到近 435 F/g (1 V/s)，見表 4-5。

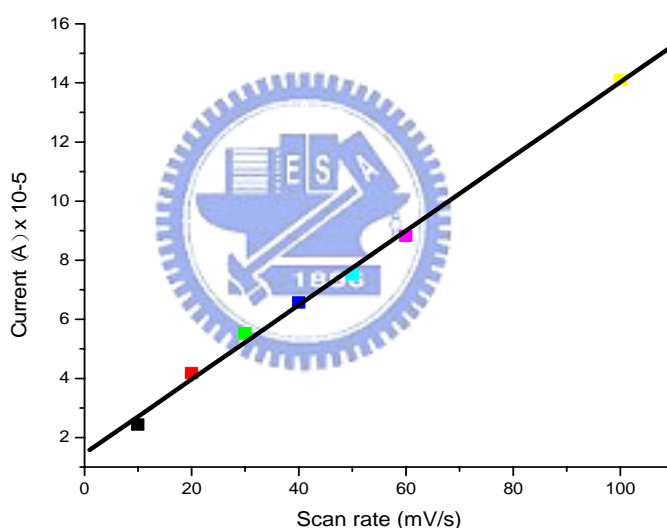
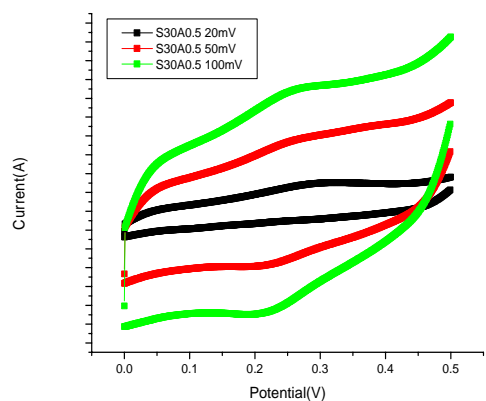
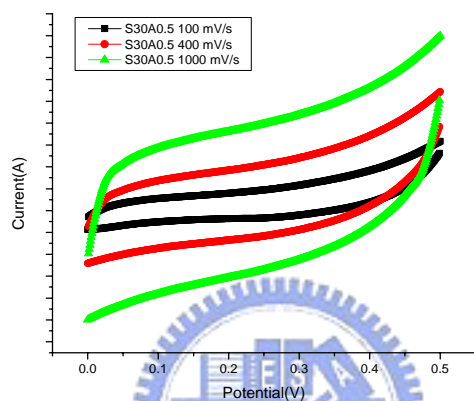


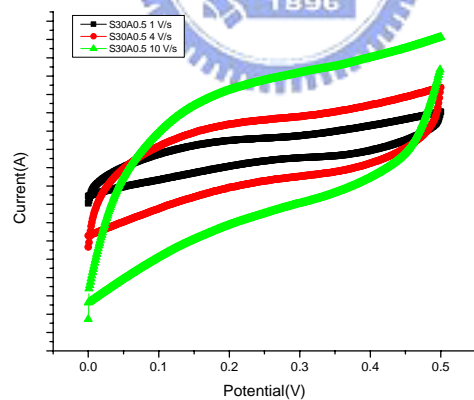
圖 4.27 GBL 電解質中，S30A1 氧化反應之頂峰電流值對不同掃描速率圖；掃描速率 10mV/s~100mV/s



(a)



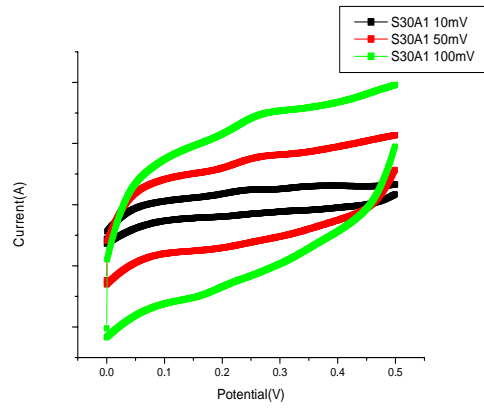
(b)



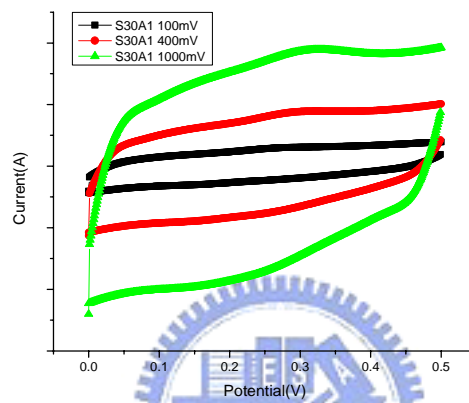
(c)

圖 4.28 成長 30min 之碳管電極在經過 30min 活化處理後之循環伏安圖；掃描

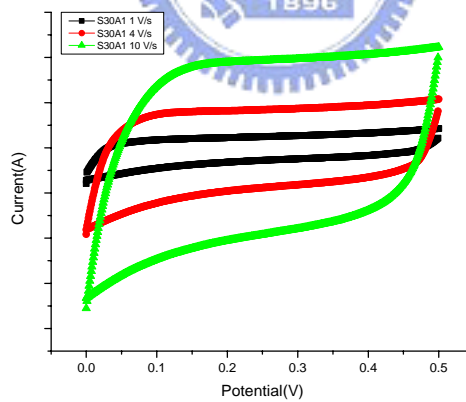
速率 (a) 10~100 mV/s (b) 100~1000 mV/s (c) 1~10 V/s



(a)



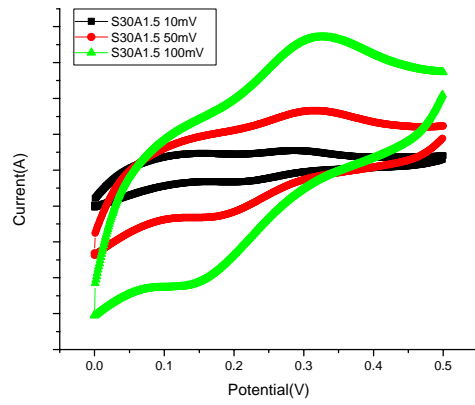
(b)



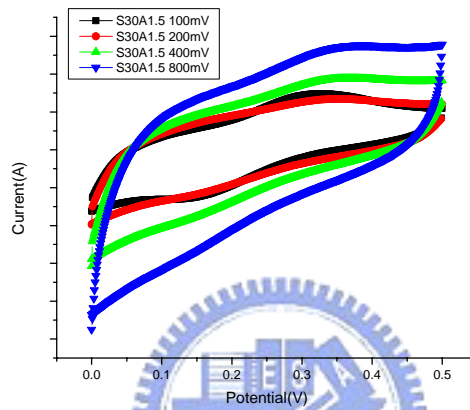
(c)

圖 4.29 成長 30min 之碳管電極在經過 60min 活化處理後之循環伏安圖；掃描

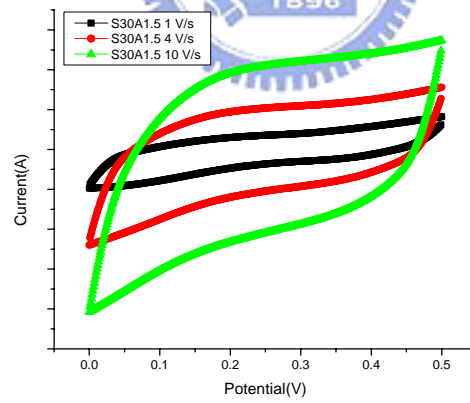
速率 (a) 10~100 mV/s (b) 100~1000 mV/s (c) 1~10 V/s



(a)



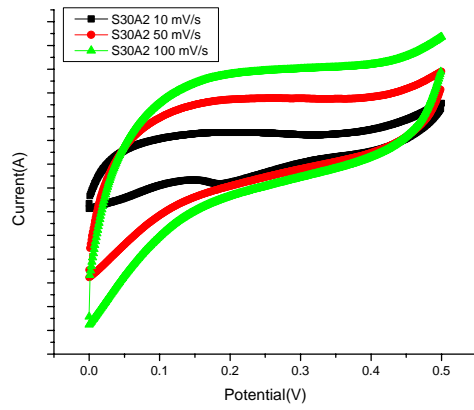
(b)



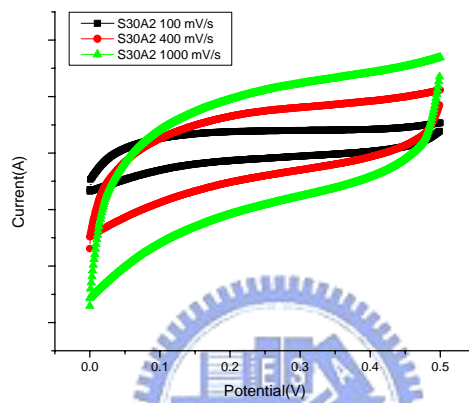
(c)

圖 4.30 成長 30min 之碳管電極在經過 90min 活化處理後之循環伏安圖；掃描

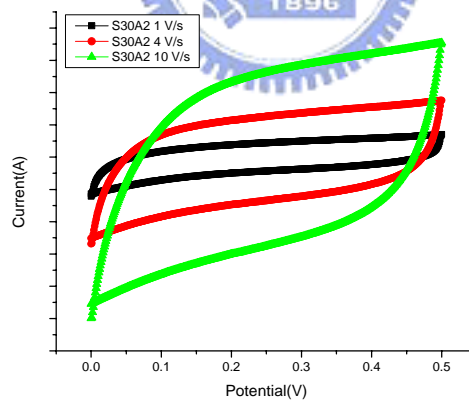
速率 (a) 10~100 mV/s (b) 100~1000 mV/s (c) 1~10 V/s



(a)



(b)



(c)

圖 4.31 成長 30min 之碳管電極在經過 120min 活化處理後之循環伏安圖；掃

描速率 (a) 10~100 mV/s (b) 100~1000 mV/s (c) 1~10 V/s

表 4-5 不同酸化時間之碳管電極的比電容量（掃描速率 1 V/s）：

試片編號	掃描速率 (V/s)	成長時間 (t ₁)	酸化時間 (t ₂)	比電容量 (C) F/cm ²	比電容量 (C) F/g
S30A0.5	1 V/s	30 min	30 min	6.2x10⁻⁴ F/cm²	310 F/g
S30A1	1 V/s	30 min	60 min	8.5x10⁻⁴ F/cm²	425 F/g
S30A1.5	1 V/s	30 min	90 min	7.2x10⁻⁴ F/cm²	360 F/g
S30A2	1 V/s	30 min	120 min	8.7x10⁻⁴ F/cm²	435 F/g

表 4-6 不同酸化時間之碳管電極的比電容量（10V/s）：

試片編號	掃描速率 (V/s)	成長時間 (t ₁)	酸化時間 (t ₂)	比電容量 (C) F/cm ²	比電容量 (C) F/g
S30A0.5	10 V/s	30 min	30min	3.6x10⁻⁴ F/cm²	180 F/g
S30A1	10 V/s	30 min	60min	3.84x10⁻⁴ F/cm²	190 F/g
S30A1.5	10 V/s	30 min	90 min	4.1x10⁻⁴ F/cm²	205 F/g
S30A2	10 V/s	30 min	120 min	5.3x10⁻⁴ F/cm²	265 F/g

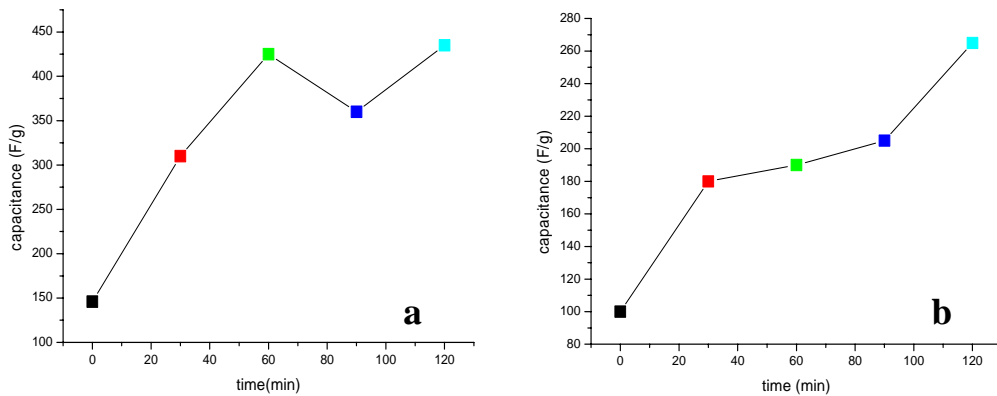


圖 4.32 不同酸化時間之碳管電極的比電容量 (a) 1 V/s (b) 10V/s

為了方便比較，我們將掃描速率分為低掃描速率區以及高掃描速率區，將未活化碳管電極的比電容對成長時間做圖，圖 4.33，可看出一共通的趨勢，當成長的時間越長，比電容值也隨之增加，這主要是碳電極的質量密度 (mass density) 增加的結果^[56]；較值得注意的是碳管電極活化處理後之比電容對時間在高掃描速率時的關係圖 4.34，所呈現的結果與 I_D/I_G ，圖 4.16，有一對比且相反的關係，此相對應的結果說明了碳電極酸化之後的表面結構 (活性面積) 和結晶性與電容量的確有一明顯的關聯性；也說明了當經過酸化處理後，碳管表面的破壞對於活性面積的增加以及再提高電容量方面有相當大的助益。

最後，此電極在極高掃描速率的情況下，由圖 4.35、4.36 看出，當掃描速率超過 100 V/s 時，不再具有明顯的電容化效應，因為當掃描速率過快時，大部分離子並沒有足夠的反應時間可進行吸附動作，甚至還未經由擴散的作用通過擴散層反應便立即停止，於是電容效應並不明顯。

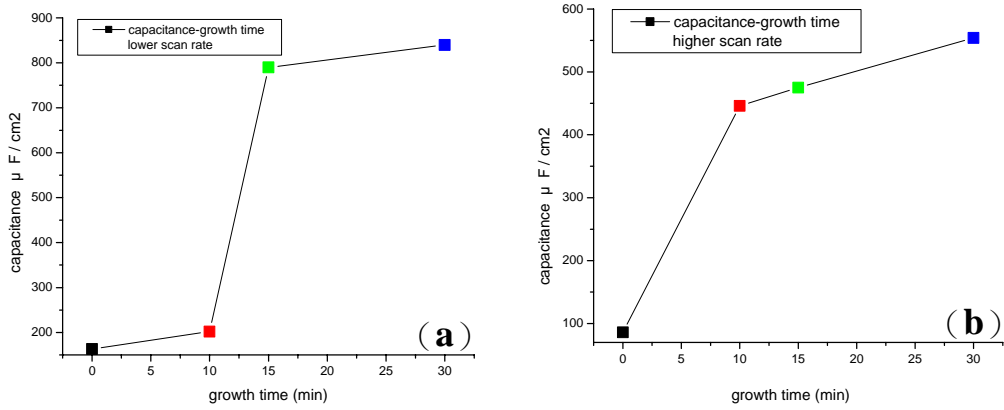


圖 4.33 未活化之碳管電極比電容對成長時間關係圖；(a) 低掃描速率 (b)

高掃描速率

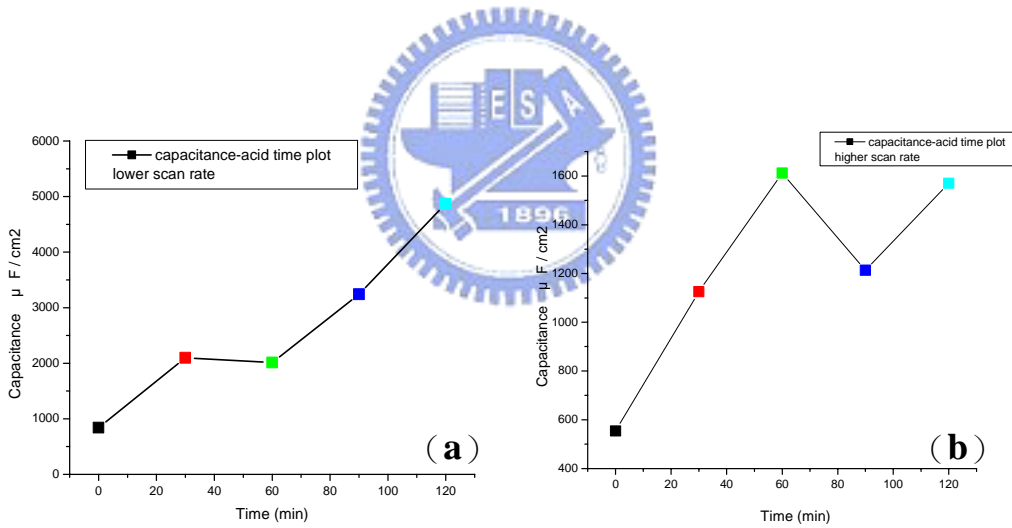


圖 4.34 碳管電極活化處理後之比電容對時間關係圖；(a) 低掃描速率 (b)

高掃描速率

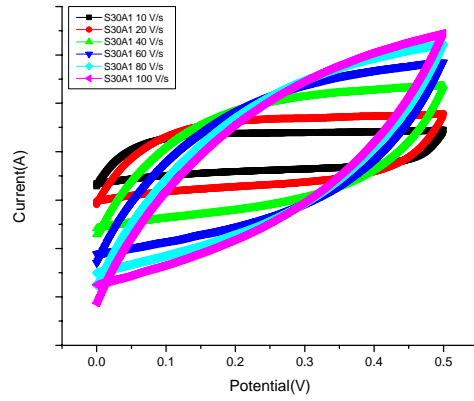


圖 4.35 成長 30min 之碳管電極在經過 60min 活化處理後之循環伏安圖；掃描速率 10~100 V/s

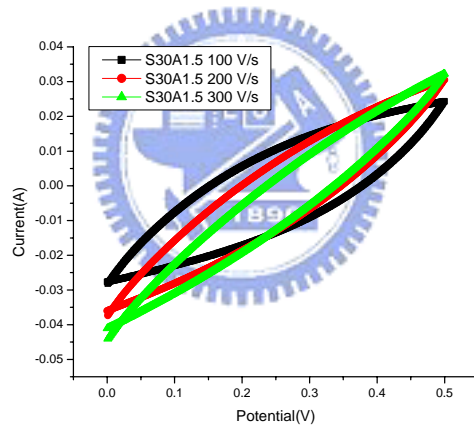


圖 4.36 成長 30min 之碳管電極在經過 90min 活化處理後之循環伏安圖；掃描速率 100~300 V/s

4.5.3 定電流充/放電測試

為了測試及了解碳管電極的穩定性，實驗採用循環充/電的方法來測試電容器的特性。將碳電極S30組成的電容器以1mA進行訂電流充/放電，圖4.37為碳管電極S30電容器之電位對時間的循環次數的變化，由結果顯示，對稱的曲線說明了當以1mA的電流進行充放電時，過程中並無明顯的氧化還原反應發生，即使有GBL的吸附影響的電容器亦然；近似直線的充/放電曲線更加證實了電容器之單純吸附的特性^[52, 58]；為了進一步確定電容器的循環充放電效應，配合在高掃描速率（5 V/s）下的C-V圖，圖4.38，說明了在0.5V的操作電壓下，在經過多次的循環後，電容效應會更加趨於穩定。由以上的結果可更加的確定此電容器經過多次的循環後，保有很好的庫倫效率。

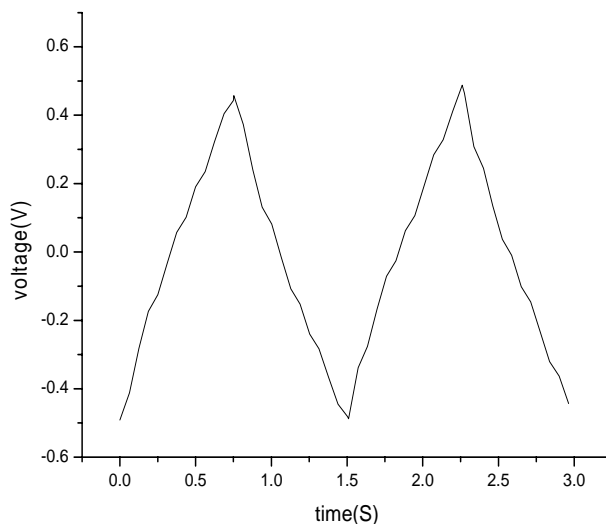


圖 4.37 成長 30min 之碳管電極之定電流充放電圖

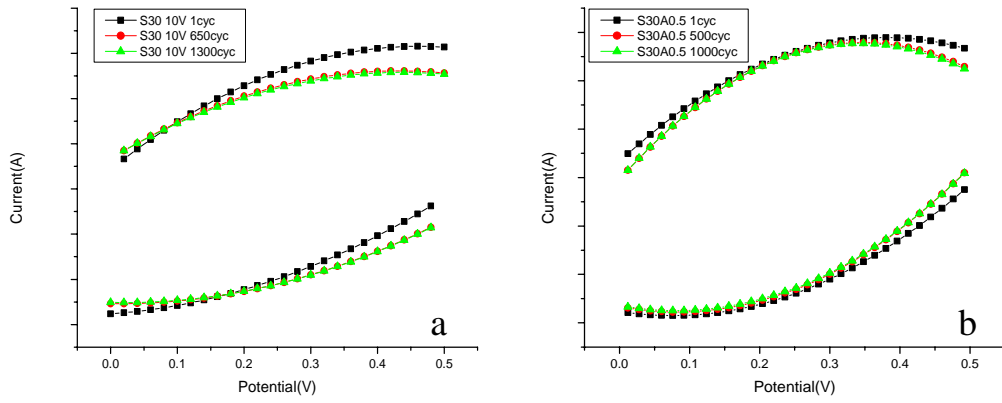


圖 4.38 掃描速率 10 V/s，經過 1000 次循環後的循環伏安圖；(a) 未處理的碳管電極 (b) 經 30 分鐘酸化的碳管電極



4.5.4 交流阻抗量測

各碳管電極之交流阻抗分析結果可以 Nyquist 方式來表示，實驗結果圖示於下。交流阻抗圖為將測得阻抗(Z)繪製於複數平面上，其中 Z' 與 Z'' 分別表示阻抗的實部與虛部。由圖中所示，各碳管電極在圖譜中可以細分為三部分：(1)在複數平面上，有一交於實軸且距離原點 R 之點存在，此一部份之 Z' 軸截距和頻率無關，為電解質本身所造成之阻抗。(2)高頻區有一近似 45° 的直線。於文獻中也有^[34]記載，當孔隙擴散為電極動力學中之速率決定步驟時，發現有一 45° 直線（斜率為 1），稱之為 Warburg 阻抗。此一區間的變化情況與孔隙深度、孔洞曲折度(Tortuosity)和孔洞型態相關^[35] (3)低頻區先為一近似於垂直之直線。在此頻率區間主要受擴散所控制，其相對於時間軸則表現出一較高之轉移速率；此一部分會隨著頻率遞減，阻抗行為變化為單純之純電容行為。

當是理想電容時，純粹只有垂直直線的部分；電雙層電容器 (EDLC) 一開始會與原點有一空白區 (time constant)，如上所訴，主要是因為電荷在電極材料內傳輸的結果，K. Jurewicz^[36] 等人提供了一個直接的解釋，就是當沒有電極材料而只有極電板的單電容器，高頻區會呈現沒有空白區的情況；接著在高頻區會有一 45° 的直線，而且在低頻區會有一進乎垂直線的部分（只有低頻區才有），然而低頻區所出現的非垂直斜率式電化學充電過程的典型特徵^[30]，並且可解釋為是由於活性層不均勻分佈^[31]、微電荷遷移比率分佈、

吸附過程或是表面粗糙度所引起。45° 直線區又稱作Warburg區，是一個多孔性電極內部分散電阻/電容的結果；De Levie^[32]和Song et al.^[33]也已經對於多孔性電極材料特性和行為提供了一完整的理論性解釋，並且也證實了當孔徑相同時，活性層電極的厚度增加時，也會導致Warburg region的增加，同時也增加了電容量；阻抗圖說明了45° 直線區的部分是由於活性電極材料內的離子在高頻時的擴散行為所致。換言之，當Warburg region增加時，亦表示更有利於離子在碳電極內的遷移，同時增加電容量。

圖4.39~4.41直接說明了當奈米碳管的成長時間增加時，電極材料的質量密度（厚度）也隨之加大，Warburg region的增加也證實了碳電極電容量的增加。在同樣的成長條件下，經活化處理過的碳電極，明顯的看出Warburg region的增加，搭配C-V的結果，除了電容量的加大之外，也許也是因為碳管在經過酸化之後，糾結的部分有一定程度的分離^[43]，導致離子在碳電極內部的遷移範圍加大之故，圖4.42~4.44說明之。

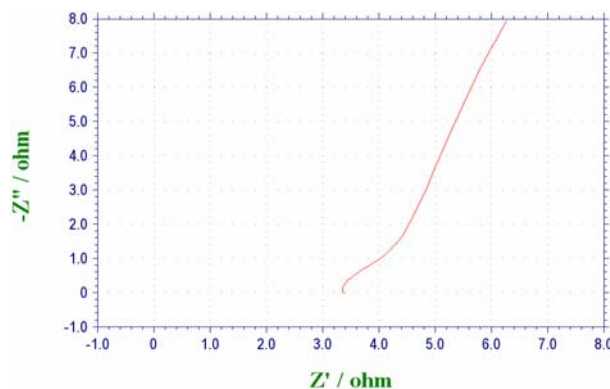


圖 4.39 碳管電極成長 10min之交流阻抗圖；振幅 10 mV，1~10⁵Hz

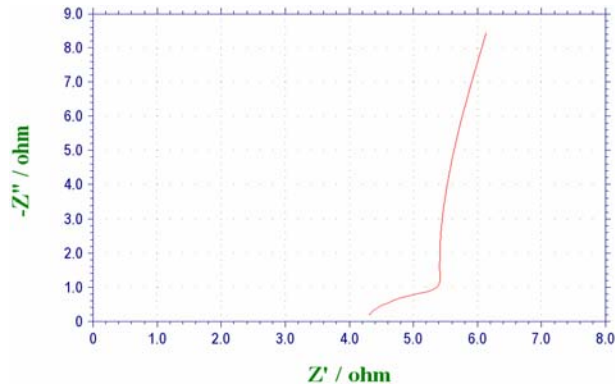


圖 4.40 碳管電極成長 15min 之交流阻抗圖；振幅 10 mV， $1 \sim 10^5$ Hz

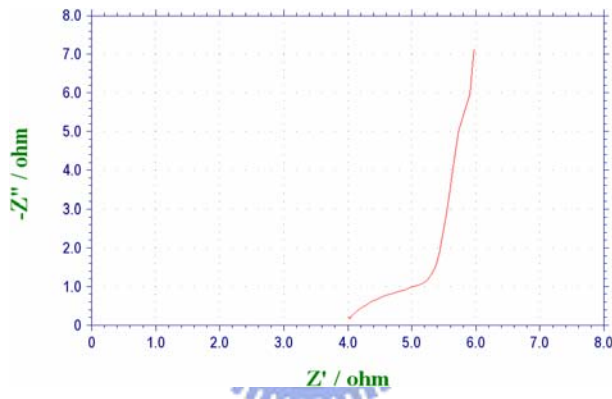


圖 4.41 碳管電極成長 30min 之交流阻抗圖；振幅 10 mV， $1 \sim 10^5$ Hz

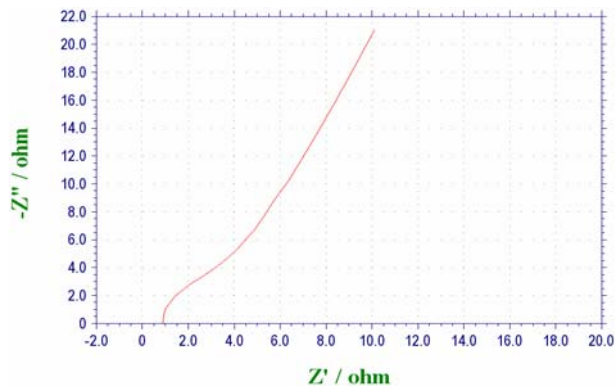


圖 4.42 活化處理 30min 之交流阻抗圖；振幅 10 mV， $1 \sim 10^5$ Hz

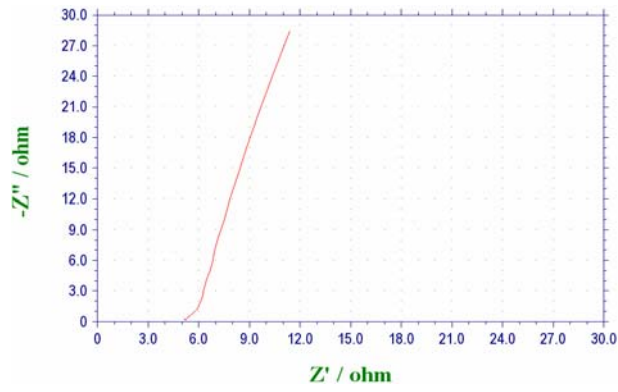


圖 4.43 活化處理 60min之交流阻抗圖；振幅 10 mV， $1\sim 10^5$ Hz

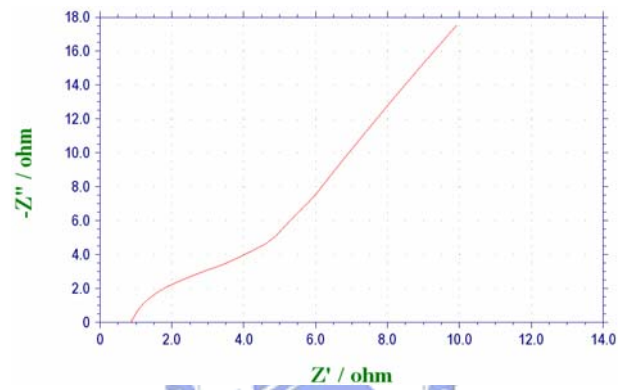


圖 4.44 活化處理 90min之交流阻抗圖；振幅 10 mV， $1\sim 10^5$ Hz

4.5.5 漏損電流量測

一般而言電池、電容器等儲電器除了儲電能力之外，仍要有良好的電量保存能力，為了瞭解電容器電量的保存性能，因此我們將電容器在 0.5 V 下進行漏損電流的測試。漏損電流主要由起始離子電流 (initial ionic current) 和電子電流 (electronic current) 兩個部分所組成。離子電流是電極中難以充電的部分 (電極中較高阻抗的區域) 所需的充電電流，此電流為一時間的函數。電子電流主要是在充電過程中電解液分解所產生的，即所謂的法拉第電流^[47、48]。圖4.45、4.48 為碳管電極S30及S30A1.5 組裝成電容器在 GBL ion solution 中以 0.5 V e 固定電壓充電 400秒所測得之漏損電流。由圖中可知，在經過一段時間充電後，碳電極S30所組成電容器其漏損電流為 8.27×10^{-2} mA，由碳電極S30A1.5所組成電容器之漏損電流為 1.01×10^{-2} mA。在圖4.45、4.48中，充電初期因電壓趨動力大，使得電流可以快速充電，這段期間的電流隨著時間的增加而快速降低，為一時間的函數，所以此段漏損電流主要是由離子電流所造成的，之後因為儲存的電量趨近飽和時，趨動力變小，電流會逐漸變小，但電流並無法歸零，這段期間電流緩慢下降，可以將其視為定值與時間無關，即為電子電流。會產生電子電流，此一法拉第電流，可能是因為電解液中不純物質分解，產生不可逆的化學反應，也有可能是碳電極上之含氧官能基造成電極產生氧化還原反應或是促使電解質產生分解所造成^[49]。

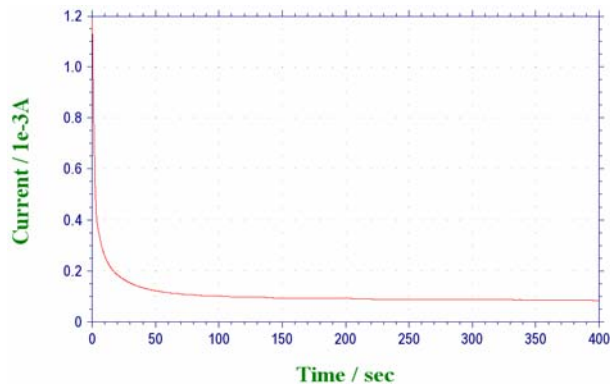


圖 4.45 碳電極成長 30min (S30) 之定電壓的電流對時間圖

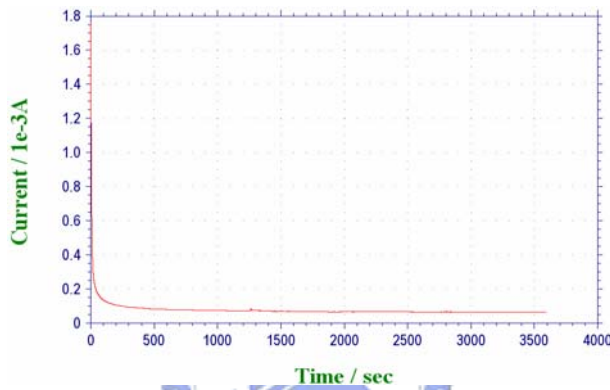


圖 4.46 碳管電極 S30A0.5 之定電壓的電流對時間圖

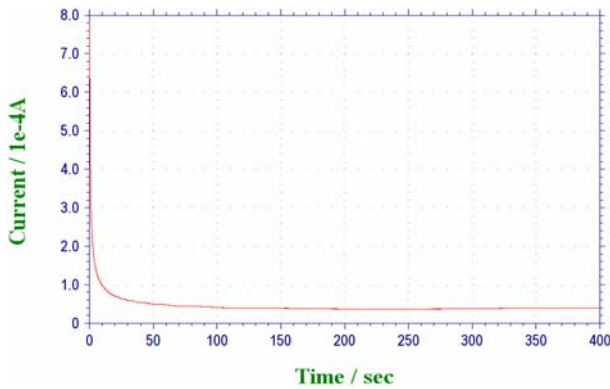


圖 4.47 碳管電極 S30A1 之定電壓的電流對時間圖

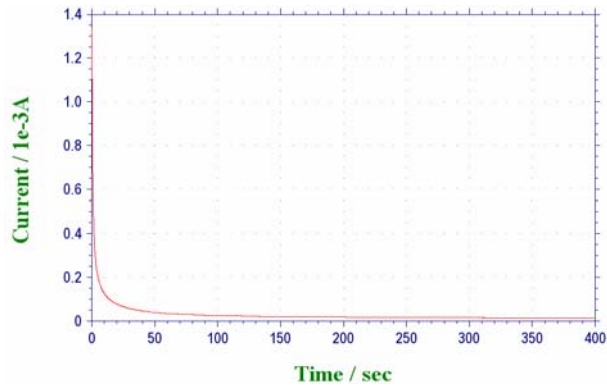


圖 4.48 碳管電極 S30A1.5 之定電壓的電流對時間圖

表 4-7 不同酸化時間的碳管電極之漏損電流值：

試片編號	成長時間 (t_1)	酸化時間 (t_2)	漏電流值
S30	30min	0	8.27×10^{-2} (mA)
S30A0.5	30 min	30min	6.602×10^{-2} (mA)
S30A1	30 min	60min	3.94×10^{-2} (mA)
S30A1.5	30 min	90 min	1.01×10^{-2} (mA)

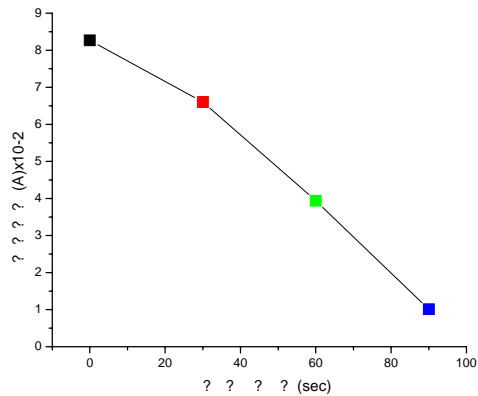


圖 4.49 漏損電流對酸化時間關係圖