

國立臺灣大學工學院應用力學研究所



碩士論文

Graduate Institute of Applied Mechanics

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

使用大氣電漿製程製作石墨烯/奈米碳管奈米複合材料超級電

容

Reduced graphene oxide/carbon nanotube nanocomposite
supercapacitor fabricated using atmospheric pressure plasma jet

郭飛鴻

Fei-Hong Kuok

指導教授：陳建彰 博士

Advisor: Jian-Zhang Chen, Ph.D.

中華民國 106 年 6 月

June, 2017

國立臺灣大學碩士學位論文

口試委員會審定書

使用大氣電漿製程製作石墨烯/奈米碳管奈米
複合材料超級電容

Reduced graphene oxide/carbon nanotube
nanocomposite supercapacitor
fabricated using atmospheric pressure plasma jet


本論文係郭飛鴻君（學號：R04543015）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 106 年 6 月 23 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明

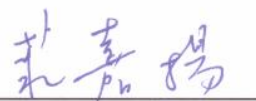
口試委員：

陳建彰 

(指導教授)

陳奕君 

張世航 

莊嘉揚 

所 長

王立昇 

誌謝



時光飛逝，兩年又過去了。碩士論文的完成彷彿是個人生的里程碑，人生中至少二十年的學校學習階段即將結束。在台灣的八年中，一年僑大、七年台大的點點滴滴，成為了記憶的一部分。


謝謝陳建彰老師、陳奕君老師在研究上的指導；謝謝莊嘉揚老師、張世航老師給于論文上的意見；謝謝徐振哲老師、余英松老師、陳玠文同學、甘良元同學、郝昱筌同學在實驗上的幫助；謝謝實驗室的一汎學長、昶漢學長、昀軒學長、書銘學長、乙岱學長、承哲學長、易安學長在實驗上的意見以及幫助，振宇、庭豪、承翰、皓麟、佳勳、文亮、俊凱、振淳、虹樺、佳淳、睿軒、伯修、韋丞、韶謙、鄭宇、淳真在苦悶的實驗時光中帶來各種歡笑；謝謝郁涵、彙中、筠涵同學在應力實驗創意專題上的一同付出；謝謝施文彬導師、楊馥菱老師、黃美嬌老師、賴君亮老師在大學階段時的教導；謝謝家進、嘉豪、寒來、機械系羽的學長姐學弟妹、羽球上的球伴等等……需要感謝的人實在太多了，大家都是我成長過程中的重要一員。

最重要的是感謝我的父母，謝謝你們在我決意要念機械系、進應力所時，即便與你們的目標不一，但仍然在我的背後支持著我；謝謝雅菁在我正為實驗埋頭苦腦、廢寢忘食時的包容和鼓勵。

碩士論文的內容雖然表面上是我獨力完成，但這個我卻是和各位一起經歷過後成長的我，所以，謝謝大家。

再次感謝生命中的各位，謝謝陳建彰老師、陳奕君老師。

中文摘要



本研究利用氮氣大氣噴射電壓處理石墨烯、石墨烯/奈米碳管、奈米碳管電極，並應用於超級電容之製作。利用網印法將石墨烯/奈米碳管製作於電極上後，再利用大氣噴射電漿進行熱處理。由光放射頻譜發現氮氣與碳產生劇烈反應；由電子微探儀和 X 射線光電子能譜儀發現大氣噴射電漿對碳纖維布的氮摻雜作用；由掃描式電子顯微鏡發現對於石墨烯和奈米碳管之最佳製程時間為 15~30 秒。在超級電容應用方面，大氣電漿處理能有效提昇超級電容之電容值，石墨烯超級電容、石墨烯/奈米碳管超級電容、奈米碳管超級電容在掃描速率 2 mV/s 循環伏安法下比電容值為 82.5、67.3、60.6 F/g。改良為凝膠態電解液後，增加材料負載(materials loading) 下的石墨烯超級電容在掃描速率 2 mV/s 循環伏安法下有著 145.3 F/g (10.6 mF/cm²) 的表現。

關鍵字：石墨烯、奈米碳管、常壓噴射電漿、超級電容

ABSTRACT

This study investigates the reduced graphene oxides (rGOs), carbon nanotubes (CNTs), and CNT/rGO composites sintered by nitrogen dc-pulse atmospheric-pressure plasma jet (APPJ). The sintered nanoporous materials are used for the electrodes of supercapacitors. The rGO/CNTs was coated on the electrode by screen printing and sintered by APPJ. Optical emission spectroscopy results indicate that the vigorous interaction between the nitrogen APPJ and the carbon. The nitrogen doping effect on carbon fiber cloth was observed by EPMA and XPS. The optimum process time for rGO and CNTs is 15 to 30 s. APPJ sintering significantly improves the charge storage and capacitance value. Evaluated by cyclic voltammetry under a potential scan rate of 2 mV/s, the best achieved specific capacitances are 82.5, 67.3, and 60.6 F/g for 15-s APPJ-sintered pure rGO, 15-s APPJ-sintered rGO/CNT and 30-s APPJ-sintered pure CNT supercapacitors, respectively. The specific capacitance is 145.3 F/g (areal capacitance = 10.6 mF/cm²) with a H₂SO₄/polyvinyl alcohol (PVA) gel electrolyte pure rGO supercapacitors.

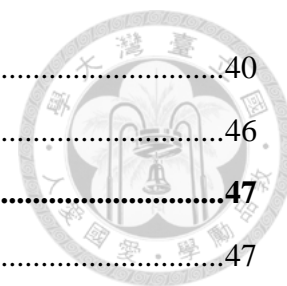
Keywords: Reduced graphene oxides, carbon nanotubes, atmospheric-pressure plasma jet, supercapacitor

目錄



| | |
|---|----------|
| 口試委員會審定書 | i |
| 誌謝 | ii |
| 中文摘要 | iii |
| ABSTRACT | iv |
| 目錄 | v |
| 圖目錄 | viii |
| 表目錄 | xiv |
| 第一章 緒論 | 1 |
| 1.1 前言 | 1 |
| 1.2 研究動機 | 2 |
| 1.3 論文架構 | 3 |
| 第二章 理論與文獻回顧 | 4 |
| 2.1 常壓電漿 (Atmospheric pressure plasma, APP) | 4 |
| 2.1.1 電漿原理 | 4 |
| 2.1.2 常壓電漿之工作原理與種類 | 8 |
| 2.1.3 常壓電漿的優勢與應用 | 9 |
| 2.2 石墨烯 (Graphene) 之基本性質 | 10 |
| 2.2.1 材料簡介 | 10 |
| 2.2.2 材料結構與特性 | 10 |
| 2.2.3 材料製備方式 | 13 |
| 2.3 奈米碳管 (Carbon nanotube, CNT) 之基本性質 | 22 |
| 2.3.1 材料簡介 | 22 |
| 2.3.2 材料結構與特性 | 23 |
| 2.3.3 材料製備方式 | 25 |
| 2.4 超級電容 (Supercapacitor) 之簡介 | 29 |
| 2.4.1 超級電容之結構與特性 | 29 |
| 2.4.2 超級電容之儲能機制 | 33 |
| 2.4.3 超級電容常用電極材料 | 37 |

| | | |
|------------|---|-----------|
| 2.4.4 | 超級電容的電解液選擇..... | 40 |
| 2.4.5 | 商業超級電容..... | 46 |
| 第三章 | 實驗方法與流程..... | 47 |
| 3.1 | 實驗藥品與儀器..... | 47 |
| 3.2 | 實驗規劃..... | 49 |
| 3.3 | 製程儀器與原理..... | 50 |
| 3.3.1 | 迴旋濃縮機 (Rotary evaporator)..... | 50 |
| 3.3.2 | 網版印刷機 (Screen printing machine)..... | 51 |
| 3.3.3 | 常壓噴射電漿 (Atmospheric pressure plasma jet, APPJ)..... | 52 |
| 3.3.4 | 電子束蒸鍍機 (E-beam evaporator)..... | 54 |
| 3.4 | 量測儀器與原理..... | 55 |
| 3.4.1 | 掃描式電子顯微鏡 (Scanning electron microscopy, SEM)..... | 55 |
| 3.4.2 | 光放射光譜儀 (Optical emission spectroscopy)..... | 57 |
| 3.4.3 | 電化學工作站 (Electrochemical Workstations)..... | 58 |
| 3.4.4 | X 射線光電子能譜儀 (X-ray photoelectron spectrometer, XPS)..... | 65 |
| 3.4.5 | 電子微探儀 (Electron Probe Microanalyzer, EPMA)..... | 66 |
| 3.4.6 | 拉曼光譜儀 (Raman Spectrometer)..... | 68 |
| 3.4.7 | 電性量測 (Electrical measurement)..... | 69 |
| 3.5 | 實驗流程..... | 70 |
| 3.5.1 | 基板清洗..... | 70 |
| 3.5.2 | 石墨烯/奈米碳管複合材料漿料製作..... | 70 |
| 3.5.3 | 石墨烯/奈米碳管電極製備流程..... | 71 |
| 3.5.4 | 電性量測試片製作..... | 72 |
| 3.5.5 | 凝膠態超級電容之製作..... | 72 |
| 3.5.6 | 電極之材料分析與電化學分析參數..... | 73 |
| 3.5.7 | 實驗流程示意圖..... | 75 |
| 第四章 | 實驗結果與討論..... | 77 |
| 4.1 | 實驗一 常壓噴射電漿處理時間對 rGO 超級電容特性之影響..... | 77 |
| 4.1.1 | 大氣噴射電漿製程溫度變化圖..... | 77 |



| | | |
|----------------|--------------------------------|------------|
| 4.1.2 | 石墨烯材料經過電漿處理後之表面型態..... | 78 |
| 4.1.3 | 石墨烯材料經過電漿處理後之電性分析..... | 80 |
| 4.1.4 | 石墨烯電極之表面親水性分析..... | 81 |
| 4.1.5 | 石墨烯超級電容之循環伏安法測試..... | 82 |
| 4.1.6 | 石墨烯超級電容之恆電流充放電測試..... | 85 |
| 4.1.7 | 石墨烯超級電容之電化學阻抗分析..... | 88 |
| 4.1.8 | 石墨烯超級電容之穩定性分析..... | 89 |
| 4.2 | 實驗二 不同 rGO/CNT 混合比例之超級電容..... | 91 |
| 4.2.1 | 大氣電漿製程之溫度變化曲線..... | 91 |
| 4.2.2 | 大氣電漿之光放射光譜分析..... | 92 |
| 4.2.3 | 石墨烯/奈米碳管複合材料電極之表面型態..... | 96 |
| 4.2.4 | 石墨烯/奈米碳管複合材料電極之表面親水性分析..... | 100 |
| 4.2.5 | 石墨烯/奈米碳管複合材料電極之表面化學形態分析..... | 101 |
| 4.2.6 | 石墨烯/奈米碳管複合材料電極之成份分析..... | 111 |
| 4.2.7 | 石墨烯/奈米碳管複合材料電極之拉曼光譜分析..... | 113 |
| 4.2.8 | 石墨烯/奈米碳管複合材料超級電容之循環伏安法測試..... | 115 |
| 4.2.9 | 石墨烯/奈米碳管複合材料超級電容之恆電流充放電測試..... | 124 |
| 4.2.10 | 石墨烯/奈米碳管超級電容之電化學阻抗分析..... | 131 |
| 4.2.11 | 石墨烯/奈米碳管複合材料超級電容之穩定性分析..... | 133 |
| 第五章 | 結論與未來展望..... | 138 |
| 附錄 實驗 A | 實驗藥品及碳纖維布之 XPS 分析..... | 139 |
| 附錄 實驗 B | 氧化錫/奈米碳管複合材料超級電容用..... | 143 |
| 參考文獻 | | 149 |

圖目錄



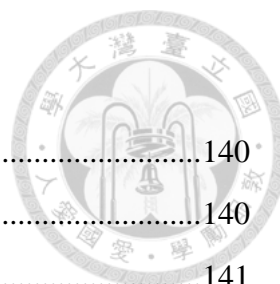
| | |
|------------------------------------|----|
| 圖 2.1-1 帕邢曲線 – 各種氣體之崩潰電壓..... | 5 |
| 圖 2.1-2 電子游離化過程示意圖..... | 6 |
| 圖 2.1-3 電子激發過程示意圖..... | 6 |
| 圖 2.1-4 激發態電子鬆馳過程示意圖..... | 7 |
| 圖 2.1-5 分子碰撞解離示意圖..... | 7 |
| 圖 2.1-6 各種常壓電漿示意圖..... | 8 |
| 圖 2.1-7 電子與氣體溫度與氣體環境壓力之關係圖..... | 9 |
| 圖 2.1-8 不同種類常壓電漿中電子溫度和氣體溫度關係圖..... | 9 |
| 圖 2.1-9 常壓電漿應用範圍..... | 10 |
| 圖 2.2-1 各種石墨烯組合後之結構示意圖..... | 11 |
| 圖 2.2-2 石墨烯的各種宏觀結構..... | 12 |
| 圖 2.2-3 以石墨化學還原石墨烯過程示意圖..... | 13 |
| 圖 2.2-4 以機械剝離法所製造的數層石墨烯薄片..... | 13 |
| 圖 2.2-5 奈米碳管切割法過程示意圖..... | 14 |
| 圖 2.2-6 化學剝離法所製造之石墨烯..... | 15 |
| 圖 2.2-7 超音波剝離法過程示意圖..... | 15 |
| 圖 2.2-8 溶熱合成法製作之石墨烯..... | 16 |
| 圖 2.2-9 碳化矽表面磊晶法..... | 16 |
| 圖 2.2-10 金面表面生長法..... | 17 |
| 圖 2.2-11 化學氣相沉積法..... | 18 |
| 圖 2.2-12 電化學剝離法..... | 19 |
| 圖 2.2-13 二氧化碳還原法..... | 19 |
| 圖 2.2-14 超音速噴塗法裝置示意圖..... | 20 |
| 圖 2.2-15 離子注入法..... | 20 |
| 圖 2.2-16 微波輔助氧化法..... | 21 |
| 圖 2.2-17 利用植物油生長石墨稀之過程..... | 22 |
| 圖 2.3-1 多壁奈米碳管之穿透式電子顯微鏡圖片..... | 22 |
| 圖 2.3-2 奈米碳管結構示意圖..... | 23 |

| | |
|--|----|
| 圖 2.3-3 在 armchair 奈米碳管上施加軸向張力時產生的史東-威爾斯轉換 | 24 |
| 圖 2.3-4 奈米碳管在挫曲時的 TEM 照片和模擬結果 | 25 |
| 圖 2.3-5 奈米碳管進行拉伸實驗時之頸縮現象 | 25 |
| 圖 2.3-6 電弧放電法製作奈米碳管裝置示意圖 | 26 |
| 圖 2.3-7 雷射剝蝕法製作奈米碳管裝置示意圖 | 26 |
| 圖 2.3-8 一氧化碳催化生長法裝置示意圖 | 27 |
| 圖 2.3-9 化學氣相沉積法裝置示意圖 | 27 |
| 圖 2.3-10 電漿輔助化學氣相沉積法裝置示意圖 | 28 |
| 圖 2.3-11 通過 PECVD 生長之多壁奈米碳管照片 | 28 |
| 圖 2.4-1 Ragone 圖 - 能量密度與功率密度關係圖 | 29 |
| 圖 2.4-2 典型超級電容之構造 | 31 |
| 圖 2.4-3 超級電容的分類 | 31 |
| 圖 2.4-4 電雙層模型 | 34 |
| 圖 2.4-5 擬電容儲能過程示意圖 | 36 |
| 圖 2.4-6 超級電容的電解質分類 | 41 |
| 圖 2.4-7 超級電容器相關發表文獻數 | 42 |
| 圖 2.4-8 三種固態電解態傳導離子過程示意圖 | 45 |
| 圖 3.2-1 實驗規劃簡要流程圖 | 49 |
| 圖 3.3-1 迴旋濃縮機示意圖 | 50 |
| 圖 3.3-2 網版印刷過程示意圖 | 51 |
| 圖 3.3-3 大氣電漿裝置示意圖 | 53 |
| 圖 3.3-4 電子束蒸鍍機示意圖 | 54 |
| 圖 3.4-1 掃描式電子顯微鏡結構示意圖 | 56 |
| 圖 3.4-2 電子束與試片電子訊號示意圖 | 56 |
| 圖 3.4-3 光放射光譜儀結構示意圖 | 57 |
| 圖 3.4-4 循環伏安法曲線 | 58 |
| 圖 3.4-5 電化學阻抗圖譜 | 59 |
| 圖 3.4-6 超級電容之 RC 等效電路圖 | 59 |
| 圖 3.4-7 超級電容之 R-C//R 等效電路圖 | 60 |

| | |
|--|----|
| 圖 3.4-8 超級電容利用電壓源進行充電之等效電路圖 | 60 |
| 圖 3.4-9 超級電容利用電流源進行充電之等效電路圖 | 61 |
| 圖 3.4-10 超級電容利用負載電阻進行放電之等效電路圖 | 62 |
| 圖 3.4-11 超級電容利用電壓源進行放電之等效電路圖 | 62 |
| 圖 3.4-12 超級電容利用電流源進行放電之等效電路圖 | 63 |
| 圖 3.4-13 電雙層超級電容恆電流充放電曲線 | 64 |
| 圖 3.4-14 電雙層超級電容恆電流充放電曲線與漏電阻之影響 | 64 |
| 圖 3.4-15 X 射線光電子能譜儀示意圖 | 66 |
| 圖 3.4-16 電子微探儀結構示意圖 | 67 |
| 圖 3.4-17 拉曼光譜儀示意圖 | 68 |
| 圖 3.4-18 T 形結構電極示意圖 | 69 |
| 圖 3.5-1 石墨烯/奈米碳管電極示意圖 | 71 |
| 圖 3.5-2 電性分析試片示意圖 | 72 |
| 圖 3.5-3 凝膠態超級電容製作示意圖 | 72 |
| 圖 4.1-1 大氣噴射電漿溫度變化圖 | 77 |
| 圖 4.1-2 石墨烯材料在玻璃基板上之表面形態 (5000 倍) | 78 |
| 圖 4.1-3 石墨烯材料在玻璃基板上之表面形態 (30000 倍) | 79 |
| 圖 4.1-4 石墨烯材料在玻璃基板上之電導及電導率 | 80 |
| 圖 4.1-5 石墨烯電極之水接觸角分析 | 81 |
| 圖 4.1-6 石墨烯超級電容之循環伏安法裝置示意圖 | 82 |
| 圖 4.1-7 石墨烯超級電容之循環伏安法曲線 | 83 |
| 圖 4.1-8 石墨烯超級電容依循環伏安法計算所得之比電容值 | 84 |
| 圖 4.1-9 石墨烯超級電容之恆電流充放電曲線 | 86 |
| 圖 4.1-10 石墨烯超級電容依恆電流充放電曲線計算所得之比電容值 | 87 |
| 圖 4.1-11 石墨烯超級電容之電化學阻抗分析 -Nyquist 曲線 | 88 |
| 圖 4.1-12 石墨烯超級電容之循環伏安法穩定性曲線 | 89 |
| 圖 4.1-13 石墨烯超級電容之循環伏安法穩定性比電容值 | 90 |
| 圖 4.2-1 大氣電漿製程之溫度變化曲線 | 91 |
| 圖 4.2-2 大氣電漿處理石墨烯電極之電漿顏色變化圖 | 92 |

| | |
|--|-----|
| 圖 4.2-3 大氣電漿處理石墨烯/奈米碳管電極之電漿顏色變化圖..... | 92 |
| 圖 4.2-4 大氣電漿奈米碳管電極之電漿顏色變化圖..... | 92 |
| 圖 4.2-5 可見光光譜示意圖..... | 93 |
| 圖 4.2-6 大氣電漿處理石墨烯電極之光放射頻譜變化圖..... | 94 |
| 圖 4.2-7 大氣電漿處理石墨烯/奈米碳管電極之光放射頻譜變化圖..... | 94 |
| 圖 4.2-8 大氣電漿處理奈米碳管電極之光放射頻譜變化圖..... | 95 |
| 圖 4.2-9 大氣電漿處理石墨烯/奈米碳管複合材料之電子顯微鏡照片 x5000 倍.... | 97 |
| 圖 4.2-10 大氣電漿處理石墨烯/奈米碳管複合材料之電子顯微鏡照片 x30000 倍. | 98 |
| 圖 4.2-11 大氣電漿處理石墨烯/奈米碳管複合材料之電子顯微鏡照片 x100000 倍 | 99 |
| 圖 4.2-12 大氣電漿處理石墨烯電極之水接觸角..... | 100 |
| 圖 4.2-13 大氣電漿處理石墨烯/奈米碳管複合材料之水接觸角..... | 100 |
| 圖 4.2-14 大氣電漿處理奈米碳管之水接觸角..... | 100 |
| 圖 4.2-15 不同電漿處理條件石墨烯電極之 XPS 全能譜圖..... | 101 |
| 圖 4.2-16 不同電漿處理條件石墨烯/奈米碳管複合材料電極之 XPS 全能譜圖 ... | 102 |
| 圖 4.2-17 不同電漿處理條件奈米碳管電極之 XPS 全能譜圖..... | 102 |
| 圖 4.2-18 不同電漿處理條件石墨烯電極之 C1s XPS 能譜圖..... | 104 |
| 圖 4.2-19 不同電漿處理條件石墨烯/奈米碳管複合材料電極之 C1s XPS 能譜圖 | 104 |
| 圖 4.2-20 不同電漿處理條件奈米碳管電極之 C1s XPS 能譜圖..... | 105 |
| 圖 4.2-21 不同電漿處理條件石墨烯電極之 N1s XPS 能譜圖..... | 105 |
| 圖 4.2-22 不同電漿處理條件石墨烯/奈米碳管複合材料電極之 N1s XPS 能譜圖. | 106 |
| 圖 4.2-23 不同電漿處理條件奈米碳管電極之 N1s XPS 能譜圖..... | 106 |
| 圖 4.2-24 不同電漿處理條件石墨烯電極之 O1s XPS 能譜圖..... | 107 |
| 圖 4.2-25 不同電漿處理條件石墨烯/奈米碳管複合材料電極之 O1s XPS 能譜圖. | 107 |
| 圖 4.2-26 不同電漿處理條件奈米碳管電極之 O1s XPS 能譜圖..... | 108 |
| 圖 4.2-27 不同電漿處理條件石墨烯電極之拉曼光譜圖..... | 113 |
| 圖 4.2-28 不同電漿處理條件石墨烯/奈米碳管複合材料電極之拉曼光譜圖..... | 114 |
| 圖 4.2-29 不同電漿處理條件奈米碳管電極之拉曼光譜圖..... | 114 |
| 圖 4.2-30 石墨烯/奈米碳管複合材料液態電解液之循環伏安法裝置示意圖..... | 115 |

| | |
|---|-----|
| 圖 4.2-31 石墨烯/奈米碳管複合材料之凝膠態電解液循環伏安法裝置示意圖..... | 115 |
| 圖 4.2-32 不同 rGO/CNT 混合比例之超級電容依循環伏安法曲線計算之比電容值 | 117 |
| 圖 4.2-33 石墨烯液態超級電容之循環伏安法曲線..... | 121 |
| 圖 4.2-34 石墨烯/奈米碳管複合材料液態超級電容之循環伏安法曲線..... | 121 |
| 圖 4.2-35 奈米碳管液態超級電容之循環伏安法曲線..... | 122 |
| 圖 4.2-36 石墨烯凝膠態超級電容之循環伏安法曲線..... | 122 |
| 圖 4.2-37 石墨烯/奈米碳管複合材料凝膠態超級電容之循環伏安法曲線..... | 123 |
| 圖 4.2-38 奈米碳管凝膠態超級電容之循環伏安法曲線..... | 123 |
| 圖 4.2-39 石墨烯液態超級電容之恆電流充放電曲線..... | 128 |
| 圖 4.2-40 石墨烯/奈米碳管複合材料液態超級電容之恆電流充放電曲線..... | 128 |
| 圖 4.2-41 奈米碳管液態超級電容之恆電流充放電曲線..... | 129 |
| 圖 4.2-42 石墨烯凝膠態超級電容之恆電流充放電曲線..... | 129 |
| 圖 4.2-43 石墨烯/奈米碳管複合材料凝膠態超級電容之恆電流充放電曲線..... | 130 |
| 圖 4.2-44 奈米碳管凝膠態超級電容之恆電流充放電曲線..... | 130 |
| 圖 4.2-45 不同電漿處理時間石墨烯/奈米碳管複合材料液態超級電容之電化學阻 抗分析曲線..... | 131 |
| 圖 4.2-46 不同電漿處理時間石墨烯/奈米碳管複合材料凝膠態超級電容之電化學阻 抗分析曲線..... | 132 |
| 圖 4.2-47 石墨烯液態超級電容之循環伏安法穩定性曲線..... | 136 |
| 圖 4.2-48 石墨烯/奈米碳管複合材料液態超級電容之循環伏安法穩定性曲線..... | 136 |
| 圖 4.2-49 奈米碳管液態超級電容之循環伏安法穩定性曲線..... | 136 |
| 圖 4.2-50 石墨烯凝膠態超級電容之循環伏安法穩定性曲線..... | 137 |
| 圖 4.2-51 石墨烯/奈米碳管複合材料凝膠態超級電容之循環伏安法穩定性曲線..... | 137 |
| 圖 4.2-52 奈米碳管凝膠態超級電容之循環伏安法穩定性曲線..... | 137 |



附錄 A

| | |
|-------------------------------------|-----|
| 圖 A-1 還原氧化石墨烯粉末 XPS 實驗結果..... | 140 |
| 圖 A-2 奈米碳管粉末 XPS 實驗結果..... | 140 |
| 圖 A-3 乙基纖維素 #46070 粉末 XPS 實驗結果..... | 141 |
| 圖 A-4 乙基纖維素 #46080 粉末 XPS 實驗結果..... | 141 |
| 圖 A-5 碳纖維布 XPS 實驗結果..... | 142 |
| 圖 A-6 大氣電漿處理後碳纖維布 XPS 實驗結果..... | 142 |

附錄 B

| | |
|----------------------------------|-----|
| 圖 B-1 二氧化錫/奈米碳管複合材料電子顯微鏡照片 | 144 |
| 圖 B-2 水接觸角實驗結果 | 144 |
| 圖 B-3 二氧化錫/奈米碳管 X 光繞射圖譜 | 144 |
| 圖 B-4 超電容循環伏安法實驗結果 | 145 |
| 圖 B-5 定電流充放電實驗結果 | 146 |
| 圖 B-6 循環伏安法穩定性測試 | 147 |
| 圖 B-7 超電容實用性測試 | 148 |

表目錄



| | |
|---|-----|
| 表 2.1-1 電漿碰撞反應式..... | 5 |
| 表 2.1-2 局部熱平衡電漿和非局部熱平衡電漿之比較..... | 8 |
| 表 2.2-1 各種碳基材作為電極材料的特性..... | 12 |
| 表 2.4-1 三種能量儲存裝置性能比較表..... | 30 |
| 表 2.4-2 離子、水合離子大小與離子電導率..... | 42 |
| 表 2.4-3 各種電解質之超級電容回顧..... | 45 |
| 表 2.4-4 商業超級電容製造商的產品規格..... | 46 |
| 表 3.1-1 實驗藥品..... | 47 |
| 表 3.1-2 實驗儀器設備..... | 48 |
| 表 3.4-1 波譜儀和能譜儀的主要性能比較..... | 67 |
| 表 4.1-1 石墨烯超級電容循環伏安法實驗結果..... | 84 |
| 表 4.1-2 石墨烯超級電容恆電流充放電實驗結果..... | 85 |
| 表 4.1-3 石墨烯超級電容之循環伏安法穩定性實驗結果..... | 90 |
| 表 4.2-1 不同電漿處理條件石墨烯電極之 XPS 鍵結比例..... | 108 |
| 表 4.2-2 不同電漿處理條件石墨烯/奈米碳管電極之 XPS 鍵結比例..... | 109 |
| 表 4.2-3 不同電漿處理條件奈米碳管電極之 XPS 鍵結比例..... | 110 |
| 表 4.2-4 大氣電漿處理石墨烯電極之成份比例..... | 111 |
| 表 4.2-5 大氣電漿處理石墨烯/奈米碳管複合材料電極之成份比例..... | 111 |
| 表 4.2-6 大氣電漿處理奈米碳管複合材料電極之成份比例..... | 112 |
| 表 4.2-7 大氣電漿處理三種電極前後之 iD/iG 比例..... | 114 |
| 表 4.2-8 石墨烯液態超級電容之循環伏安法實驗結果..... | 118 |
| 表 4.2-9 石墨烯/奈米碳管複合材料液態超級電容之循環伏安法實驗結果..... | 118 |
| 表 4.2-10 奈米碳管液態超級電容之循環伏安法實驗結果..... | 119 |
| 表 4.2-11 石墨烯凝膠態超級電容之循環伏安法實驗結果..... | 119 |
| 表 4.2-12 石墨烯/奈米碳管複合材料凝膠態超級電容之循環伏安法實驗結果..... | 120 |
| 表 4.2-13 奈米碳管凝膠態超級電容之循環伏安法實驗結果..... | 120 |
| 表 4.2-14 石墨烯液態超級電容之恆電流充放電測試實驗結果..... | 125 |
| 表 4.2-15 石墨烯/奈米碳管複合材料液態超級電容之恆電流充放電測試實驗結果..... | |



.....125

表 4.2-16 奈米碳管液態超級電容之恆電流充放電測試實驗結果.....126

表 4.2-17 石墨烯凝膠態超級電容之恆電流充放電測試實驗結果.....126

表 4.2-18 石墨烯/奈米碳管複合材料凝膠態超級電容之恆電流充放電測試實驗結果
.....127

表 4.2-19 奈米碳管凝膠態超級電容之恆電流充放電測試實驗結果.....127

表 4.2-20 石墨烯液態超級電容之穩定性實驗結果.....134

表 4.2-21 石墨烯/奈米碳管液態超級電容之穩定性實驗結果.....134

表 4.2-22 奈米碳管液態超級電容之穩定性實驗結果.....134

表 4.2-23 石墨烯凝膠態超級電容之穩定性實驗結果.....135

表 4.2-24 石墨烯/奈米碳管複合材料凝膠態超級電容之穩定性實驗結果.....135

表 4.2-25 奈米碳管凝膠態超級電容之穩定性實驗結果.....135

附錄 B

表 B-1 二氧化錫/奈米碳管超電容在不同電壓掃瞄速率下之面積比電容145

表 B-2 二氧化錫/奈米碳管超電容在循環伏安法不同狀態下的面積比電容值146

表 B-3 二氧化錫/奈米碳管超電容在定電流充放電實驗不同狀態下面積比電容值
.....146

第一章 緒論



1.1 前言

超電容擁有高功率密度和高能量密度的優點[1]，近年來，大量的研究不斷發展出各式各樣的可撓性(flexible)儲能裝置，並應用在其他電子設備，例如可撓性顯示器、手機和電腦[2]，因此研究可撓性超級電容器為一重要的任務。

石墨烯是具有眾多卓越的物理性質的一種材料：質量輕、高導熱性(~ 3000 W/m \cdot K)、高導電性 (~ 0.1 S/m)、高表面積 (2675 m 2 /g)、機械強度強 (~ 1 TPa) 和化學穩定性佳[3-6]，同時亦被廣泛應用在能量儲存裝置[7, 8]。

傳統電漿由於高崩潰電壓的限制，為維持電漿能在低壓環境中穩定，必須投入昂貴的真空腔體和真空幫浦等設備。常壓噴射電漿是在大氣環境下即可產生電漿之裝置，因此它是一種低成本電漿設備，可以應用於各式各樣的環境。

在研究團隊過去的研究中，曾使用大氣電漿製程來製作染料敏化太陽能電池(DSSCs)。奈米多孔隙二氧化鈦光電極[9, 10]、奈米碳管和石墨對電極[11]、鉑對電極[12]均可以利用大氣電漿製程製作。在這些研究中，純石墨和奈米碳管的燒結時間少於 15 秒[11, 13]，而金屬氧化物則少於 2 分鐘[9, 10, 12]。

本研究將大氣電漿應用在石墨烯/奈米碳管超級電容上之製程開發。



1.2 研究動機

現代社會極其依賴著化石燃料等不可再生能源，導致了如污染、氣候暖化、燃料短缺等等日益增加各種問題。解決這些問題的其中一個答案是通過開發其他能源技術及儲存裝置使得能源能有效地被運用。因此近年來對高功率和高能量密度儲存系統的研發大大地增加，令這種裝置能有效應用在再生能源和運輸系統效率是目前最主要的兩個目標。

為了增加太陽能和風能等再生能源系統傳輸能量到電網中的效率，加入能源儲存系統是解決可再生能源來源不穩定性的關鍵。例如當車輛減速停止時，雖然現有技術已可將瞬間高功率的能量儲存到低功耗之電池上，但仍然無法用於重新輸出高功率的用途，此時必需要以其他儲存能源形式之裝置混合使用（例如超級電容器），這種擁有高輸出功率能力及強大的循環壽命的技術，開拓了在運輸系統或小型裝置中混合型能源儲存系統的道路。

在超級電容的選材當中，電雙層材料因其物理機制優勢有著高輸出輸入功率的能力，同時有能保有不錯的儲能能力與極高的壽命。近年來石墨烯的興起，在以碳基材為主的電雙層材料界又翻起了一波熱潮，與奈米碳管配合使用更能發揮能功效。

大氣噴射電漿有著簡易的裝置技術、製程快速之優點，故本研究選用大氣噴射電漿應用在石墨烯/奈米碳管超級電容製程的開發。



1.3 論文架構

本節主要說明本論文的架構：

第一章 緒論

本章先簡單介紹超級電容的應用以及其概況、目前的研究方向，並說明大氣噴射電漿的優點及其發展，研究大氣電漿製程應用在超級電容之動機，最後補充本論文之內容架構。

第二章 理論與文獻回顧

本章先介紹常壓電漿的原理、種類和應用，接著是石墨烯和奈米碳管、超級電容的介紹，並對石墨烯的分類及超級電容的研發作相關文獻回顧。

第三章 實驗方法與流程

本章先介紹實驗中會使用到之儀器及藥品，並對儀器之原理作簡單的說明及介紹，最後說明石墨烯/奈米碳管超級電容之製作流程和實驗程序

第四章 實驗結果與討論

本章首先進行石墨烯電極之製程開發，並對電極之電容特性進行分析；接著進行石墨烯/奈米碳管超級電容之製程開發並對電極之特性進行分析

第五章 結論與未來展望

本章整理實驗之結果並提出相關可以持續進行之研究方向

第二章 理論與文獻回顧



2.1 常壓電漿 (Atmospheric pressure plasma, APP)

2.1.1 電漿原理[14]

電漿是一種有著相同數量未結合的正電荷和負電荷之離子化氣體。這種氣體是由著帶負電離子或電子、正電離子、中性原子或分子、激發態離子等帶電與中性粒子所組成的準中性 (Quasi-neutral) 氣體，這些粒子的集體行為就是電漿。由於電漿的物理性質有異於一般氣體，因此電漿亦被認為是物質除了固態、液態、氣態外的第四態[15]，日常生活中的閃電、霓虹燈、太陽、極光等也是電漿的一種。

電漿的發現是在 1879 年 William Crookes 所發現，並在 1928 年時由 Irvine Langmuir 所命名[16]，1932 年 Irvine Langmuir 獲頒發諾貝爾化學獎以表揚在表面化學研究上的貢獻。

電漿中電子(負電荷)的濃度與離子(正電荷)的濃度相若，使電漿呈現中性。游離率 (Ionization rate) 是比較不同電漿性質差異的其中一個指標，游離率的定義為電子濃度與粒子總濃度的比值：

$$\text{游離率} = \frac{n_e}{n_n + n_e} = \frac{n_i}{n_n + n_i} \quad (2.1-1)$$

其中 n_e 為電子濃度，與 n_i 帶正電荷之粒子濃度相同。游離率主要由電子所帶有的能量所決定，其次為環境壓力、電漿產生裝置設計、電漿氣體種類等。

大多數人為產生電漿之應用裝置游離率較低，如電漿輔助化學氣相沉積 (Plasma-enhanced chemical vapor deposition, PECVD) 游離率小於 0.0001 %、電漿蝕刻反應游離率約 0.01 %、低壓下的高密度電漿 (High density plasma, HDP)，例如 ICP) 游離率約為 1~5 %，太陽中心的游離率接近 100 %，因此太陽也可以稱為一顆電漿球。

施以高電場使氣體分子產生離子化或激發態，以真空設備提供低壓環境時可以產生穩定的電漿。高電場可藉由直流放電 (DC discharge)、交流電 (數 kHz 到數 MHz)、射頻 (13.6 MHz)、微波 (2.45 GHz) 等方式產生，當電極間電壓超過氣體的崩潰電壓 (Breakdown voltage) V_b 時，此時氣體分子被激發成高能離子，崩潰電極經驗方程式如下所示[17]：



$$V_b = \frac{B(p \cdot d)}{\ln[A(p \cdot d)] - \ln[\ln(1 + 1/\gamma_{se})]} \quad (2.1-2)$$

其中 $p \cdot d$ 為壓力與電極間距的乘積、 γ_{se} 為陰極二次電子放射係數， A 和 B 為經驗常數。崩潰電壓由壓力和電極間距影響，圖 2.1-1 為各種氣體的崩潰電壓，也稱為帕邢曲線 (Paschen curves)。當 $p \cdot d$ 增加到 10 cm·Torr 以上後，崩潰電壓會急速上升，因此在常壓下需要很小的電極間距才能得到適當的崩潰電壓。

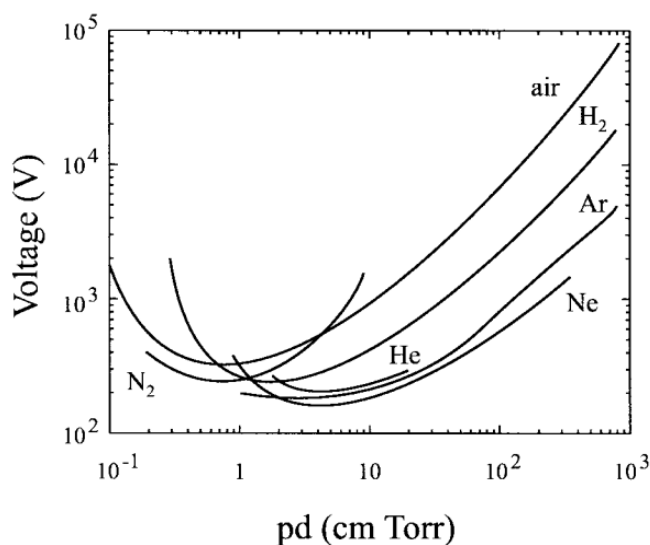


圖 2.1-1 帕邢曲線 - 各種氣體之崩潰電壓[18, 19]

表 2.1-1 電漿碰撞反應式[20]

| | |
|------|---|
| 離子化 | $e^- + A_2 \rightarrow A_2^+ + 2e^-$ (Ionization) $M^* + A_2 \rightarrow A_2^+ + M + e^-$ (Penning Ionization) |
| 激發 | $e^- + A_2 \rightarrow A_2^* + e^-$ (Excitation) |
| 解離 | $A^- + A_2 \rightarrow 2A + e^-$ (Dissociation) $e^- + A_2 \rightarrow A^+ + A + e^-$ (Dissociative ionization) $e^- + AB \rightarrow A + B + e^-$ (Penning Dissociation) |
| 再結合 | $e^- + A_2^+ \rightarrow A_2$ (Recombination) $A^- + B^+ \rightarrow AB$ (Ion Recombination) $A + B + M \rightarrow AB + M$ (Neutral Recombination) |
| 電荷轉移 | $A^+ + B \rightarrow A + B^+$ (Charge Transfer) |

在電漿中粒子間會以碰撞和輻射等方式傳遞能量，而電漿中有游離化 (Ionization)、激發—鬆弛 (Excitation-relaxation)、解離 (Dissociation)、再結合 (Recombination)、電荷轉移 (Charge Transfer) 等碰撞方式，可能發生的反應如表 2.1-1 所示，其中以游離化、激發—鬆弛、解離三種最為重要，表中 A_2^* 為含有激發態電子之分子。

◆ 游離化 (Ionization)

當含有高能量之電子以高速撞擊其他原子或分子時，使外層或內層軌域之電子被撞擊出軌域游離成自由電子，此連鎖反應會使自由電子迅速大量產生。

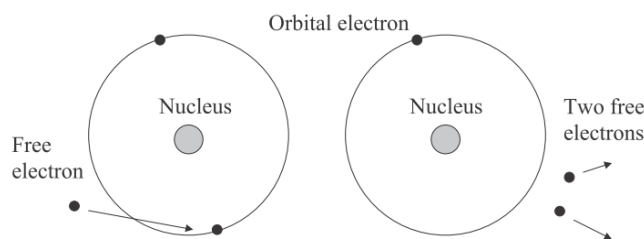


圖 2.1-2 電子游離化過程示意圖[14]

◆ 激發—鬆弛 (Excitation-relaxation)

當高能電子撞擊原子或分子時，外來電子的能量不足以讓外層軌域電子脫離軌域時，吸收能量之電子從基態躍遷至不穩定的激發態，位於高能階的激發態電子會釋放出光子來降低能量回到低能階基態。當放出光子時，依照普朗克-愛因斯坦關係式：

$$A^* \rightarrow A + h\nu \quad (2.1-3)$$

其中 $h\nu$ 為光子能量、 h 為普朗克常數、 ν 為光放射頻率

不同的原子或分子有著不同的軌域結構，電子能隙也不一，因此可以利用電漿顏色的不同來區分出電漿所用的氣體，或是經過比對後了解氣體成份與含量。

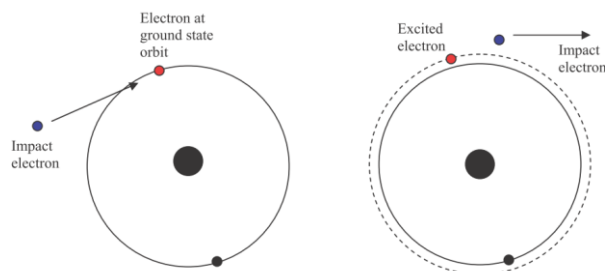


圖 2.1-3 電子激發過程示意圖[14]

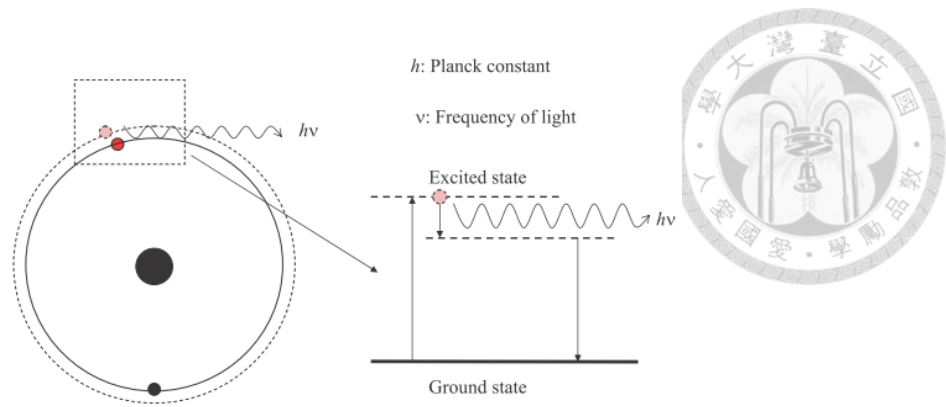


圖 2.1-4 激發態電子鬆馳過程示意圖[14]

◆ 解離 (Dissociation)

當高能電子與分子碰撞時，傳遞的能量足夠讓分子間的鍵結斷開，使分子分離成電子不成對的自由基，不成對的電子傾向與其他分子或原子組成成對電子之穩定分子，因此自由基電漿氣體反應性活躍。

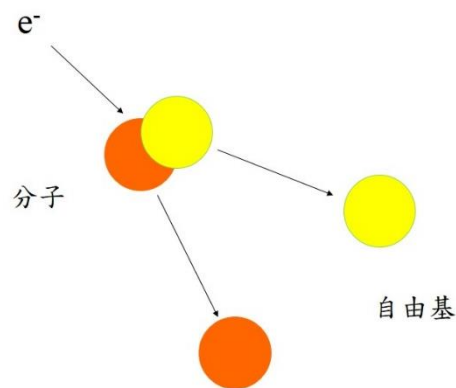


圖 2.1-5 分子碰撞解離示意圖



2.1.2 常壓電漿之工作原理與種類

常壓電漿以氣體壓力來區分成非局部熱平衡電漿 (Local thermodynamic equilibrium, LTE) 與局部熱平衡電漿 (Non-local thermodynamic equilibrium, non-LTE) 電漿。依照放電形式的不同，熱平衡電漿有電弧放電 (Arc discharge)、電弧電漿火炬 (Arc plasma torch) 和熱電弧電漿噴流 (Thermal arc plasma jet) 等，非熱平衡電漿則有電暈放電 (Corona discharge)、介電質放電 (Dielectric barrier discharge)、常壓噴射電漿 (Plasma jet) 等，圖 2.1-6 為各種常壓電漿之示意圖。

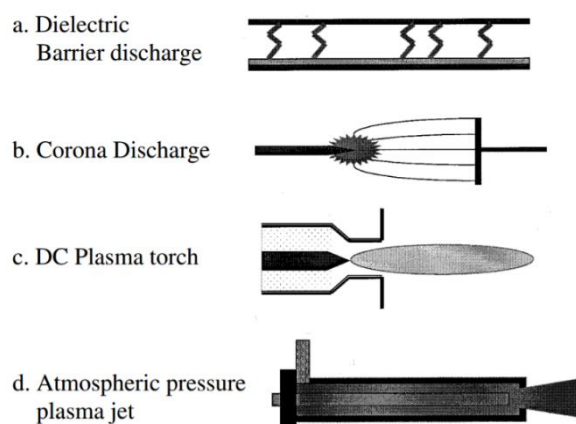


圖 2.1-6 各種常壓電漿示意圖[21]

熱平衡電漿在氣體環境壓力較高時，質量較重的粒子如原子、分子會因與高能電子彈性碰撞而使溫度提高，令重粒子溫度接近於電子溫度，產生局部熱平衡。非熱平衡電漿氣體環境壓力為 $10^{-1} \sim 10$ Pa 時，由於電子的平均自由路徑較長，與氣體分子碰撞機率較低，造成重粒子溫度不易累積到與電子相同的溫度，產生非局部熱平衡。兩種電漿的比較如表 2.1-2 所示，電漿中電子和氣體溫度與氣體環境壓力之間的關係圖如圖 2.1-7 所示，不同種類的常壓電漿中電子溫度和氣體溫度關係圖如圖 2.1-8 所示。

表 2.1-2 局部熱平衡電漿和非局部熱平衡電漿之比較[18, 21, 22]

| | 局部熱平衡電漿 | 非局部熱平衡電漿 |
|-------|--|-------------------------------------|
| 別名 | 熱電漿 | 冷電漿 |
| 電子溫度 | 5,000 ~ 500,000 K (0.5 ~ 50eV) | 1,000 ~ 50,000 K (0.1 ~ 5 eV) |
| 重粒子溫度 | 5,000 ~ 30,000 | 100 ~ 1,000 K |
| 電子密度 | $10^{12} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ | $10^8 \sim 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ |

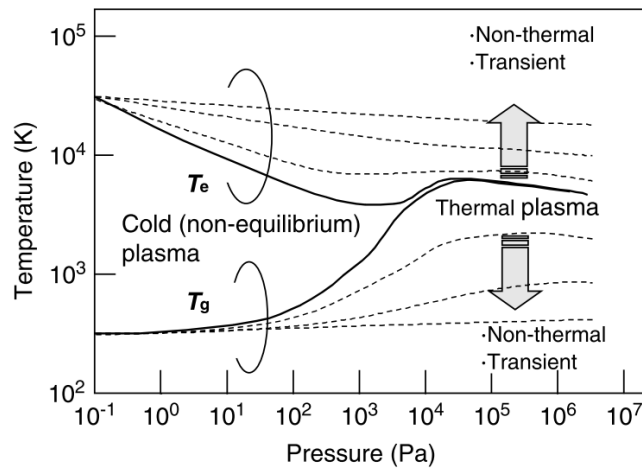


圖 2.1-7 電子與氣體溫度與氣體環境壓力之關係圖[23]

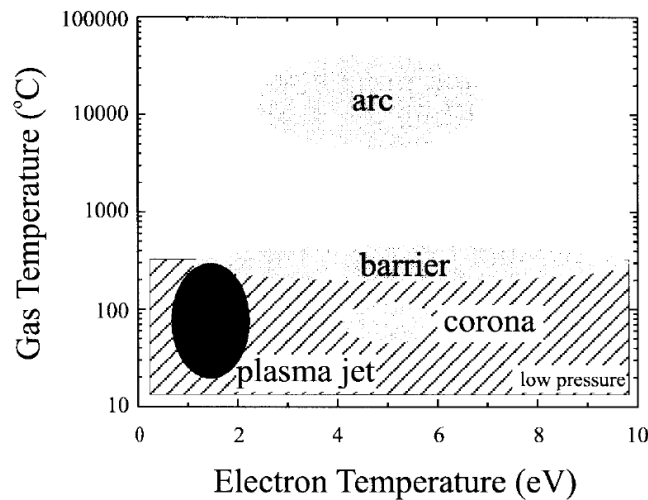


圖 2.1-8 不同種類常壓電漿中電子溫度和氣體溫度關係圖[18]

2.1.3 常壓電漿的優勢與應用

傳統電漿因受制於高崩潰電壓，設備端必須投入昂貴的真空腔體和真空幫浦以維持電漿能在低壓環境中的穩定，電漿製程所花費的金錢、時間、設備維護費居高不下，令電漿製程在工業應用上的發展受阻。

常壓噴射電漿裝置在大氣環境下即可產生電漿，因此它是一種低成本電漿設備。近年來常壓噴射電漿克服了高崩潰電壓、電弧放電問題、以及電漿不穩定性等問題後[18, 24]，使得常壓噴射電漿可實際應用於薄膜沉積[25, 26]、表面處理和改質[27, 28]、消毒滅菌[29, 30]、奈米粒子合成以及結晶[31, 32]、快速退火[33, 34]、快速燒結等[35-42]，圖 2.1-9 為各種常壓電漿在實際上之應用。

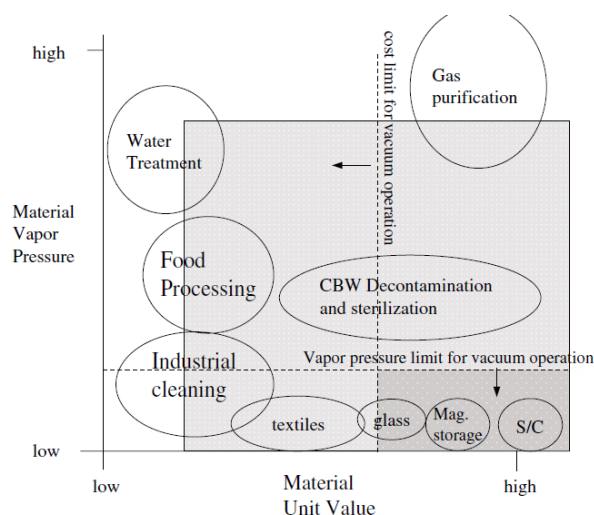


圖 2.1-9 常壓電漿應用範圍[21]

2.2 石墨烯 (Graphene) 之基本性質

2.2.1 材料簡介[43]

石墨烯是一種由碳原子以 sp^2 混成軌域組成二維結構的平面薄膜，是近幾年來材料科學的新星，它具有眾多卓越的物理性質：質量輕、高導熱性 ($\sim 3000W/m \cdot K$)、高導電性 ($\sim 0.1S/m$)、高表面積 ($2675m^2/g$)、機械強度強 ($\sim 1TPa$) 和化學穩定性佳[3, 5, 6]。這些優越的性能使得石墨烯和以石墨烯為基底的材料能夠在需要高性能奈米複合材料[44, 45]、電子[46, 47]、保護環境[48]、以及在發電和儲存能量設備中得到大量的應用[49-52]。

2004 年英國曼徹斯特大學 (The University of Manchester, UoM) 物理學家 Andre Geim 和 Konstantin Novoselov 在實驗中成功分離出石墨烯，兩人也於 2010 年諾貝爾物理學獎[53]。

2.2.2 材料結構與特性

石墨烯的蜂巢狀結構是組成其他碳同素異形體的基本結構，如果石墨烯結構存在缺陷，則可以得到其他維度結構的碳材料，例如石墨 (Graphite)、碳洋蔥 (Carbon onions)、富勒烯 (Fullerene, C_{60})、奈米碳管等[54]，圖 2.2-1 為不同石墨烯組後之結構示意圖。

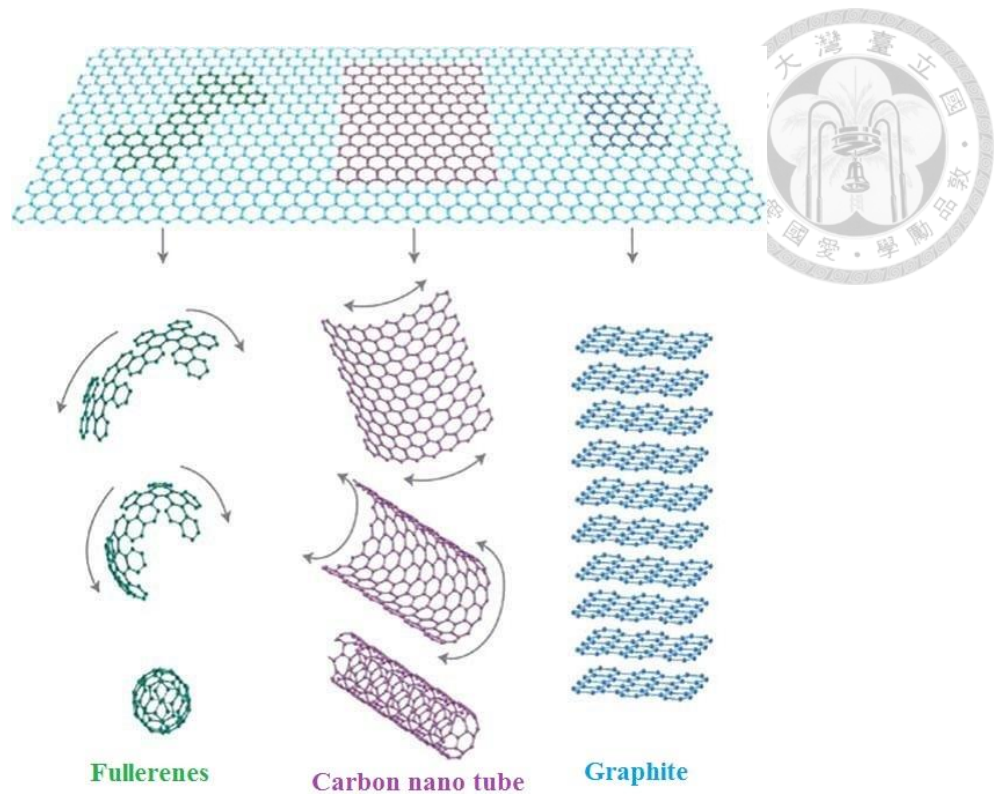


圖 2.2-1 各種石墨烯組合後之結構示意圖[54]

◆ 石墨 (Graphite)

石墨約在 500 年前於天然礦物中被發現，並且廣泛應用於日常生活中，例如鉛筆和乾性潤滑劑。石墨在平面方向的高導熱性和低電阻使石墨成為電極材料的良好選擇。由於石墨是一種非等向性材料，在平面方向以外的導熱性和導電性可相差 1000 倍。此外，石墨的層狀結構可以插入其他元素製造出石墨層間化合物 (Graphite intercalation compounds, (GICs)[55]，例如硼置換 p 型石墨和氮置換 n 型墨[56]。

◆ 碳洋蔥 (Carbon onions)

碳洋蔥是由同心的球狀石墨烯球形殼組成，由於組成方式如洋蔥般為多層球體，因而得名。碳洋蔥是少數具有亞納米孔隙 (sub-nanometre pores) 的碳結構，表面積 (約 350 至 520 m²/g)。

◆ 富勒烯 (Fullerene)

富勒烯是由碳原子組成的分子結構，在結構上與石墨非常相似，但形狀可以是球型、橢圓型或管狀，典型的富勒烯結構是 C₆₀，富勒烯亦被稱為巴克球，用以表達對建築學家 Richard Buckminster Fuller 的敬意。球狀 C₆₀ 表面積達到 1364 m²/g[57]。

表 2.2-1 各種碳基材作為電極材料的特性[58]

| 碳材料 | 活性碳 (AC) | 奈米碳管 (CNT) | 活性碳纖維(ACF) |
|--------------------------|-------------|------------|-------------|
| 比表面積 (m ² /g) | 1000 ~ 3500 | 120 ~ 500 | 1000 ~ 3000 |
| 密度 (g/cm ³) | 0.4 ~ 0.7 | ~ 0.6 | 0.3 ~ 0.8 |

雖然石墨和富勒烯具有良好的電子性能和電荷載體能力，但由於比電容低，這些碳材料幾乎不用於超級電容器電極。而由能提供高表面積的碳墨 (Activated carbons)、奈米碳管 (Carbon nano tube)、活性碳纖維 (Activated carbon fiber) 等材料作為超級電容電極之研究，包括近年來材料製造技術漸趨成熟的石墨烯[8, 59]。

在成功開發分離石墨烯後，研究重點開始著重於研究石墨烯的宏觀複雜性結構，即一維(1-D)的纖維型和線型結構、二維(2-D)的石墨烯薄膜結構、三維(3-D)發泡石墨烯結構 (Graphene foam)[45, 60, 61]，圖 2.2-2 為石墨烯組合成各種維度之結構示意圖。同時石墨烯亦可利用化學方式使石墨烯表面性質改變，例如化學改質石墨烯電極可藉由石墨烯表面官能基的增加，使電極同時適用於水和有機電解質超級電容並維持不錯的效能[62]。

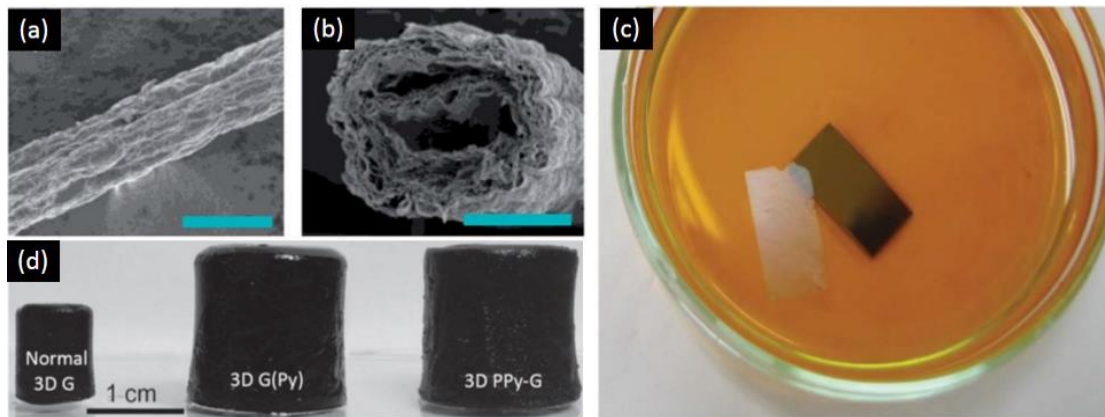


圖 2.2-2 石墨烯的各種宏觀結構 (a)(b)纖維 (c)薄膜 (d)發泡型[45, 60, 61]

此外，氧化石墨烯 (Graphene oxides, GO) 作為製造石墨烯的衍生物，也是石墨烯-石墨類中的另一個重要的成員。它們可以簡單地從石墨中取得，並且有著層狀結構和獨特的表面性質[6]，氧化石墨烯片材表面帶有大量的羥基 (hydroxyl, C-OH)、羧基 (carboxyl, C=O)和環氧基 (epoxy group, C-O))，這些官能基的存在使氧化石墨烯呈現強親水性，允許氧化石墨烯均勻分散在水中，令製造薄膜石墨烯成本

降低[6, 63]。

還原氧化石墨烯 (Reduced graphene oxide, rGO) 則是利用化學還原方式使氧化石墨烯還原而成的石墨烯，但是會殘留下少量氧化石墨烯以及在石墨烯表層殘留氧官能基，對石墨烯的純度以及品質造成影響。圖 2.2-3 為以化學還原方式製造石墨烯示意圖。

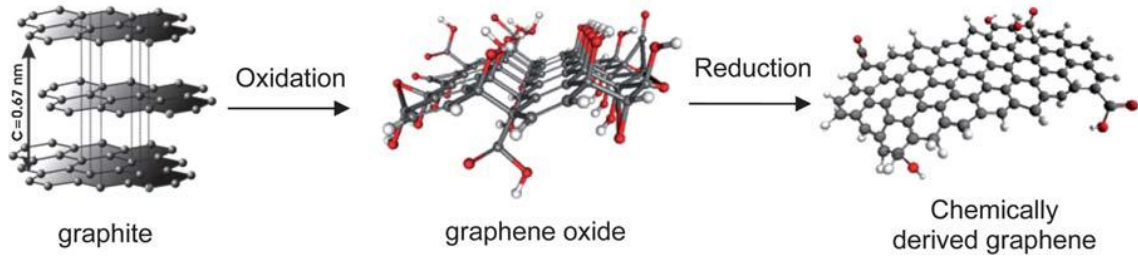


圖 2.2-3 以石墨化學還原石墨烯過程示意圖[54]

2.2.3 材料製備方式[64]

在 2004 年 Andre Geim 和 Konstantin Novoselov 以機械剝離法來製作出單層石墨烯後，在過去十幾年陸續開發出許多方法來合成片狀石墨烯，其中能產生高品質石墨烯的機械剝離法以及能提高產量的化學剝離法最受注目：

◆ 機械剝離法[53]

首先使用膠帶粘住石墨薄片的兩端，再撕開膠帶將石墨薄片一分為二，在多次的反復剝離下，石墨薄片厚度會越來越薄，最後即可得到單層石墨烯。

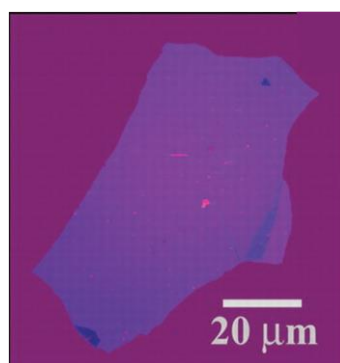


圖 2.2-4 以機械剝離法所製造的數層石墨烯薄片[53, 64]



◆ 奈米碳管切割法[65]

將多壁奈米碳管 (MWCNTs) 懸浮在濃硫酸 (H_2SO_4) 中 1 ~ 12 小時，接著加入與多壁奈米碳管 5 倍 (100wt%) 重量的 $KMnO_4$ 溶液，在室溫下 ($22^\circ C$) 處理 1 小時後，再升溫至 $55 \sim 70^\circ C$ 下處理 1 小時，即可獲得氧化後的石墨烯納米帶 (Graphene nanoribbon)，切割過程如圖 2.2-5 所示。

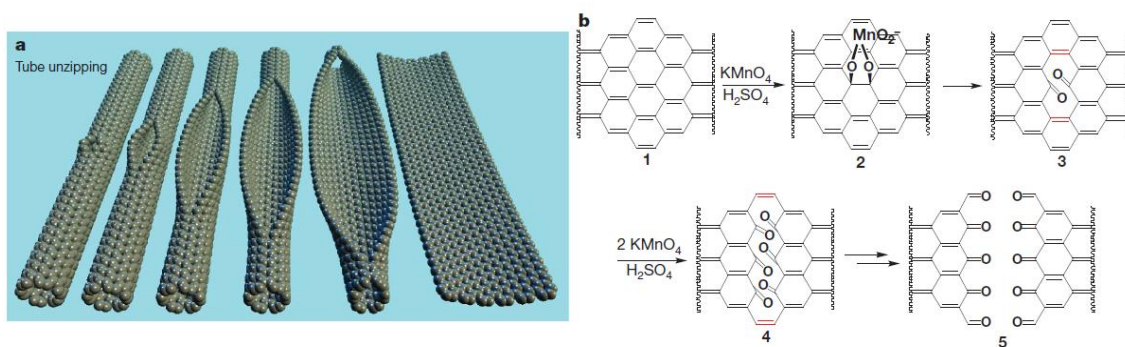


圖 2.2-5 奈米碳管切割法過程示意圖[65]

◆ 石墨化學剝離法 (水肼法) [66, 67]

先以 Hummers 法製作出氧化石墨，將氧化石墨加入無水肼溶液中，待還原結果後即可得到化學還原法製得之石墨烯。實驗過程如下：

將 100 g 石墨薄片和 50 g 硝酸鈉加入 2.3 L 硫酸中並攪拌均勻後，置於冰浴中緩慢加入 300 g 高錳酸鉀，過程中溫度不超過 $20^\circ C$ ，接著去除冰浴後，使混合液溫度在 $35^\circ C$ 維持 30 分鐘，30 分鐘後緩慢加入去離子水直到溶液體積為 4.6 L，混合液將會產生劇烈的沸騰並升高至 $98^\circ C$ ，保持 15 分鐘後，再加入 3% 過氧化氫直到溶液體積為 14 L，使剩餘的高錳酸鉀完全反應，在過濾溶液後，即可得到氧化石墨粉。

將 2 wt% 氧化石墨水溶液在 $60^\circ C$ 中反覆使用超聲波振盪器使氧化石墨粉均勻分散後，利用 $0.22 \mu m$ 氧化鋁膜進行真空過濾並乾燥，然後將乾燥後的氧化石墨薄膜小心地取出 15mg 直接分散在 10 ml 98wt% 無水肼溶液中 (anhydrous hydrazine solution) 並攪拌 1 星期，此過程是為了讓氧化石墨薄膜充份還原成肼石墨烯 (hydrazinium graphene, HG)。將 HG 懸浮液旋塗在矽/氧化矽基板上後在 $150^\circ C$ 退火，除去所有肼後即可得到化學還原石墨烯薄膜。

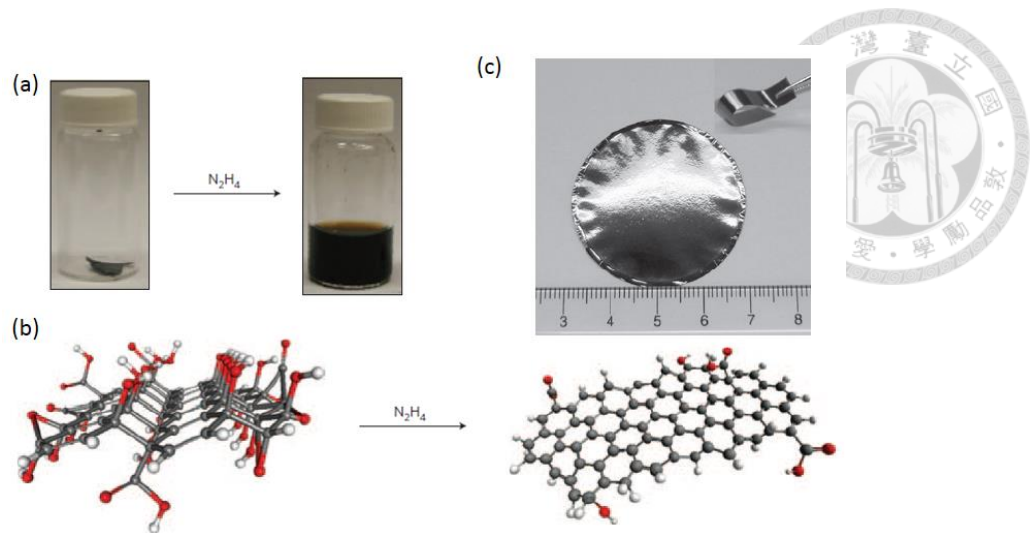


圖 2.2-6 化學剝離法所製造之石墨烯 (a)氧化石墨片 (b)無水肼溶液還原示石墨烯示意圖 (c)化學還原石墨烯沉積在氧化鋁薄膜上[67]

◆ 超音波剝離法

其後，為減少使用肼溶液，另一種化學還原方法被開發[68]：將 0.05wt% 的氧化石墨水溶液使用超音波振盪均勻分散後，使用離心機除去未分散的氧化石墨。得到的均勻分散液 (5 ml)、肼水溶液 (35wt%, 5 μ l)、氨水溶液 (ammonia solution, 28wt%, 35 μ l) 和 5 ml 去離子水混合，攪拌幾分鐘後置於 95 $^{\circ}$ C 水浴中 1 小時。經過洗滌過濾乾燥後，即得到還原氧化石墨烯。在這個方法中，肼水溶液在混合液中濃度範圍可調整為 (0.0175 ~ 1.75wt%)，若濃度大於 1.75wt%，為了取得穩定的石墨烯分散體，還原完成後需要使用 ~0.5wt% 氨水溶液立即除去過量的肼，否則分散液中的石墨烯可能在一天內發生聚集，降低石墨烯的分散性。圖 2.2-7 為超音波剝離法過程示意圖。

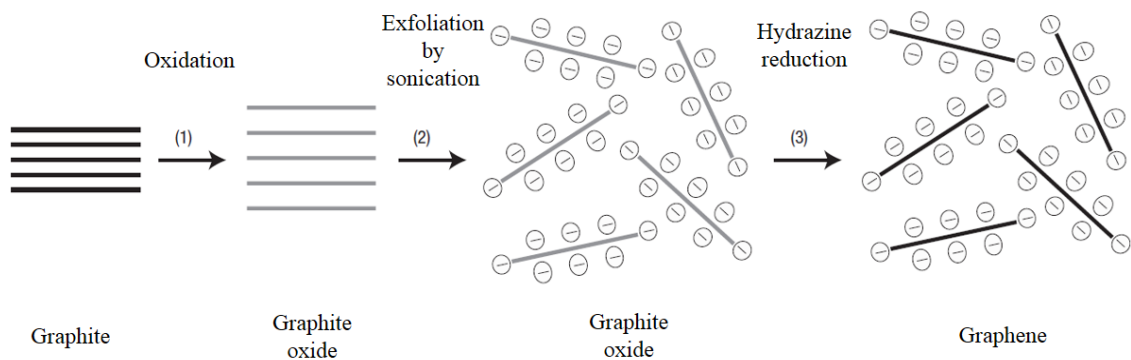


圖 2.2-7 超音波剝離法過程示意圖[68]



◆ 溶熱合成法 (Solvothermal synthesis)[69]

將 2 g 的鈉和 5 ml 的乙醇 (摩爾比為 1:1) 放入密封的鐵氟龍反應器容器中，在 220 °C 下加熱 72 小時，得到熱固溶產物。然後將該物質快速熱解後，用剩餘的產物用去離子水洗滌 (100 ml)、過濾和在 100 °C 真空烘箱中乾燥 24 小時後，即可得到純石墨烯團。



圖 2.2-8 溶熱合成法製作之石墨烯[69]

◆ 碳化矽表面磊晶法[70]

以氮摻雜碳化矽晶圓 (0001) 當作原料，先氫氣蝕刻表面因拋光所造成的損傷後。把碳化矽晶圓置於垂直冷壁反應器中緩慢通氫氣，氣體純度為 5.0，升溫和降溫速率為每秒 2 ~ 3 °C，退火時間為 15 分鐘，退火溫度範圍 1500 ~ 2000 °C，氣體壓力範圍 10 ~ 900 mbar。製程亦可僅使用真空退火，但在氫氣中形成的石墨烯表面形態較為平滑，尺寸亦較大。圖 2.2-9 為碳化矽基板和經過磊晶後石墨烯的 AFM 圖相。

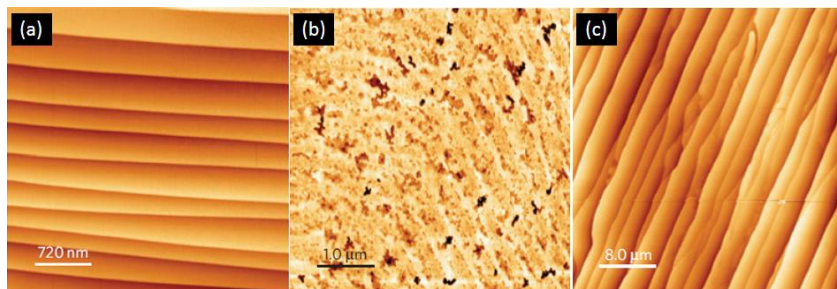


圖 2.2-9 碳化矽表面磊晶法 (a)氫氣蝕刻後之基板表面 (b)在高真空中 1280°C 退火 (c)在氫氣環境下退火 (p = 900 mbar, T = 1650°C) [70]



◆ 金屬表面生長法[71]

利用碳與過鍍金屬固溶時溶解度隨溫度高低不同而改變的特性來實現石墨烯的逐層生長。首先選用鈦 (Ru, 0001) 基板，在高溫下將碳原子溶到鈦基板中，然後從 1150 °C 緩慢冷卻到 825 °C 後溶解度將會降低 6 倍[72]，固溶在鈦中的碳在表面析出，最後生長出大約 200 μm 大小的石墨烯。此法所生長之首層石墨烯由於跟鈦基板強烈結合，因此表面生長形態會與鈦基板相似，第二層則是與石墨相似。圖 2.2-10 為此法所生長之石墨烯掃描式電子顯微鏡照片。

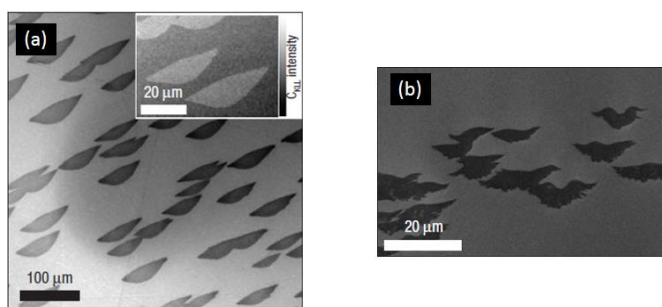


圖 2.2-10 金屬表面生長法 (a)為首層石墨烯之 SEM 照片，小圖為歐傑電子照片；(b)為第二層石墨烯之 SEM 照片[71]

◆ 化學氣相沉積法[45]

與前兩種方法相似，同樣是利用鎳或過鍍金屬碳化物進行 CVD 生長石墨烯層。

先使用電子束蒸鍍將厚度小於 300 nm 的鎳層鍍在氧化矽或矽基板上，然後將基板在充滿氫氣環境下置於石英管中加熱至 1000 °C，接著通以混合氣體 (CH₄:H₂:Ar = 50:65:200 SCCM)，反應時間結束後使用氫氣迅速冷卻至室溫 (~25°C, ~10 °C/sec)，石墨烯即會在鎳層表面析出。

在鎳層表面生長出石墨烯後，利用轉印的方式使石墨烯移到其他基板上：

- (1) 使用 1 M 氯化鐵 (FeCl₃) 水溶液作為蝕刻劑去除鎳層，幾分鐘後，與基板分離的石墨烯膜將會浮在溶液表面，接著將石墨烯薄膜轉印到任何所需的基板上。
- (2) 以緩衝氧化物蝕刻液 (BOE) 去除二氧化矽層，把石墨烯-鎳層轉印到其他基板後，再使用緩衝氧化物蝕刻液進一步把鎳層去除。
- (3) 將聚二甲基矽氧烷 (PDMS) 蓋過鎳層上的石墨烯薄膜後，使用氯化鐵溶液把鎳層去除，黏在 PDMS 上的石墨烯層即可轉印到其他基板上。這種乾式轉印在製備石墨烯電極和元件時就非常有用。



此種合成方法有幾個影響石墨烯品質的關鍵：

- (1) 鎳層的厚度會影響石墨烯成長的厚度，多層石墨烯能提供大面積薄膜足夠的機械強度，而較薄的石墨烯薄膜具有較高的光學穿透率，在矽基板上先鍍上 300 nm 鎳層產生之石墨烯薄膜品質較為穩定。
- (2) 鎳層若用如 HNO_3 等強酸蝕刻，產生的氫氣氣泡將會損害石墨烯薄膜；在中性 pH 範圍內使用氯化鐵溶液緩慢地蝕刻鎳層，並不會形成氣態的產物或沉澱物來傷害石墨烯薄膜

由於石墨烯薄膜的尺寸只受到反應室的尺寸限制，因此製作大面積之石墨烯較多使用此法合成。圖 2.2-11 為化學氣相沉積法生長之石墨烯過程：(a)為將石墨烯沉積過程示意圖 (b)為使用 PDMS 轉印石墨烯過程之示意圖 (c)為使用緩衝氧化物蝕刻液蝕刻過程之示意圖 (d)為沉積至鎳層上之石墨烯 (e)為在蝕刻鎳層過程中漂浮在氯化鐵溶液上之石墨烯薄膜 (f)為轉印在 PDMS 上之石墨烯薄膜。

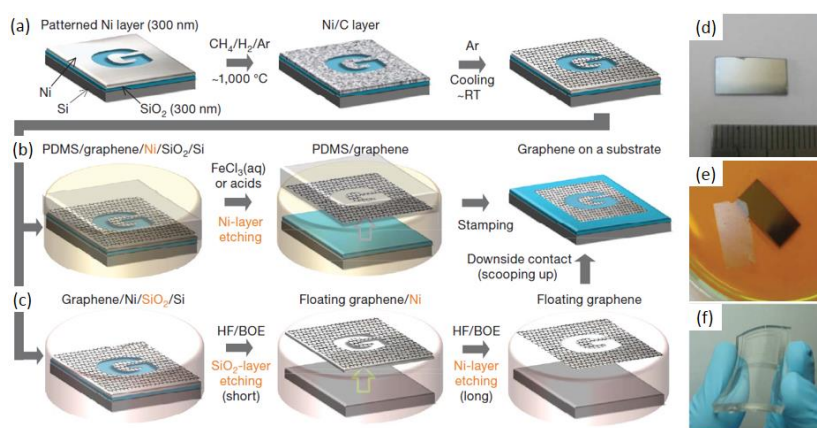


圖 2.2-11 化學氣相沉積法 (a)(b)(c)合成過程示意圖 (d)沉積至鎳層上之石墨烯 (e)漂浮在氯化鐵溶液上之石墨烯薄膜 (f)在 PDMS 上之石墨烯薄膜[45]

◆ 電化學剝離法[73]

利用變化的脈衝電壓，可以從電極剝離出石墨烯。首先使用天然石墨粉末作為碳來源，石墨、聚偏氟乙烯粘合劑 (polyvinylidene fluoride, PVDF)、溶劑 (1-methyl-2-pyrrolidone, NMP) 以重量比 (38%:2%:60%) 混合，混合後的漿料塗佈在鎢箔集電器上 (0.2g , 1cm^2)。接著施以脈衝電壓進行電化學剝離，電解液可用 H_2SO_4 或 KOH 等常用電解液。在電化學剝離後，將石墨烯使用超聲波噴灑沉積系統沉積到基板上。圖 2.2-12 (a)為電化學剝離法裝置示意圖，在剝離過程中可以使用光電二極體檢測溶液的透光度來觀察剝離狀況；(b)為剝離時所施加之脈衝電壓頻譜，嵌

入電壓 (intercalation voltage) 為 2.5V，脈衝電壓 (expansion voltage) 為 5V；(c)光電二極體在剝離過程中的電流強度。

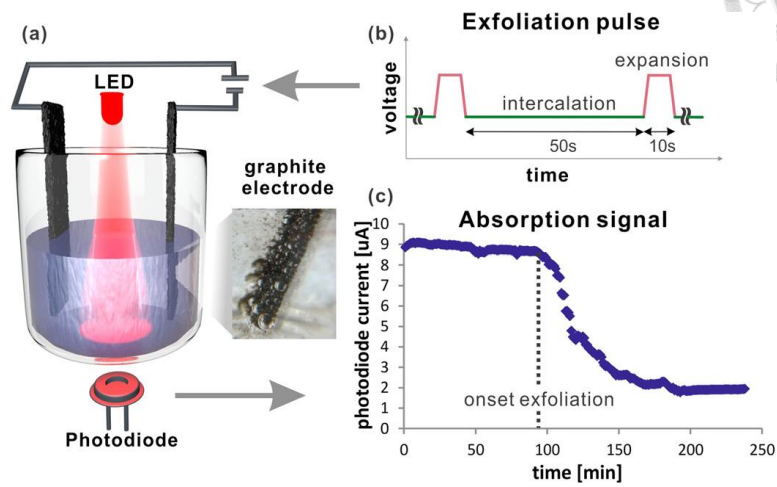


圖 2.2-12 電化學剝離法 (a)剝離裝置示意圖 (b)脈衝頻譜 (c)光電二極體電流強度變化[73]

◆ 二氧化碳還原法[74]

化學還原法或電化學還原法大多需要強氧化劑，因此開發了更環保的製作方法。將 3 g 的鎂放在乾冰碗中，點燃後蓋上另一塊乾冰板，燃燒後的產物加到鹽酸中攪拌過夜以除去多餘的氧化鎂和剩餘的鎂金屬，然後將混合物用去離子水洗滌並過濾直到濾液變成中性，除去鹽酸和氧化鎂、鎂反應後可溶於水的氯化鎂。最後將剩餘碳產物在高真空下 100 °C 下乾燥過夜，即可得到石墨烯。圖 2.2-13 為此法所製得之石墨烯 TEM 照片，可製得尺寸範圍 50 ~ 300 nm 之單層石墨烯。

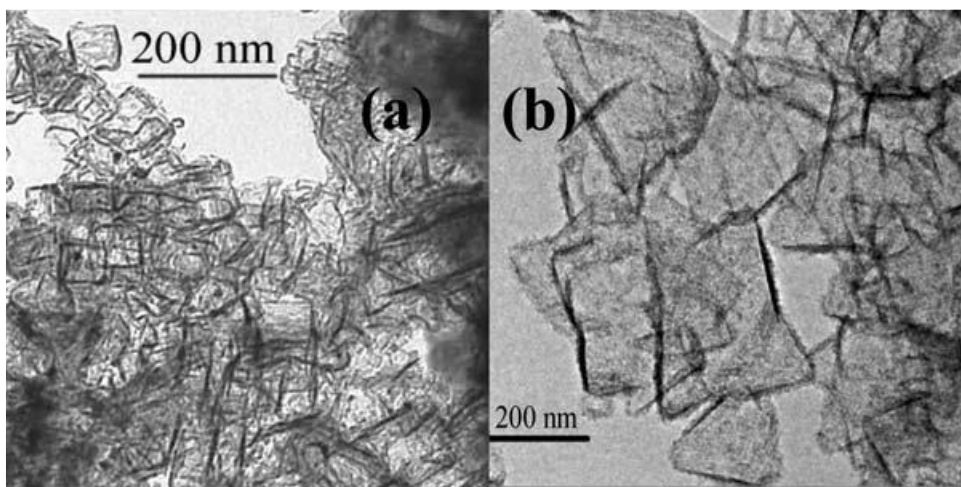


圖 2.2-13 二氧化碳還原法 (a)平均長度 50~100 nm (b)平均長度 300 nm[74]



◆ 超音速噴塗法[75]

首先將還原氧化石墨烯 (rGO) 分散在乙醇當中，並加入分散劑 (甲苯、NMP、MED、DMF、BCA)。在噴灑前再加入乙醇稀釋到所要的濃度，由濃度大小來調整石墨烯塗層密度和厚度。圖 2.2-14 為超音速噴霧系統示意圖，利用拉瓦爾噴嘴 (Laval nozzle) 以超音速噴塗至基板上，石墨烯液滴在注入到高速氣流中時被霧化，高速氣流中的紊流帶來的不穩定性使得滴液被剪切成非常小的液滴並均勻分散，在滴液被高速噴塗到基板後，滴液的動能讓滴液迅速蒸發並使石墨烯間的缺陷進行自我修復，形成石墨烯薄膜。

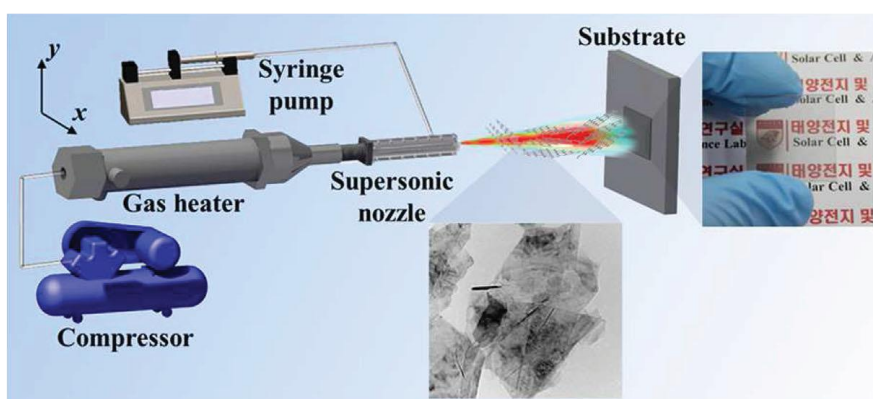


圖 2.2-14 超音速噴塗法裝置示意圖[75]

◆ 離子注入法[76]

先使用電子槍蒸鍍機在 4 英寸的 SiO_2/Si 晶圓 (300 nm/500 μm) 上成長 200 nm 的鎳膜，晶圓在 500 $^\circ\text{C}$ 下預退火 90 秒以增加晶粒大小，接著施以高電場使碳離子轟擊到晶圓表面，能量為 20 KeV、劑量為 1×10^{15} ions/ cm^2 、傾斜角為 7° (Impheat, Nissian)，依據 SRIM 計算 20 KeV 穿透深度約為 24 nm。在碳離子注入後進行高溫活化退火 (600 ~ 900 $^\circ\text{C}$)，即可形成石墨烯結構。圖 2.2-15 為離子注入法流程示意圖。

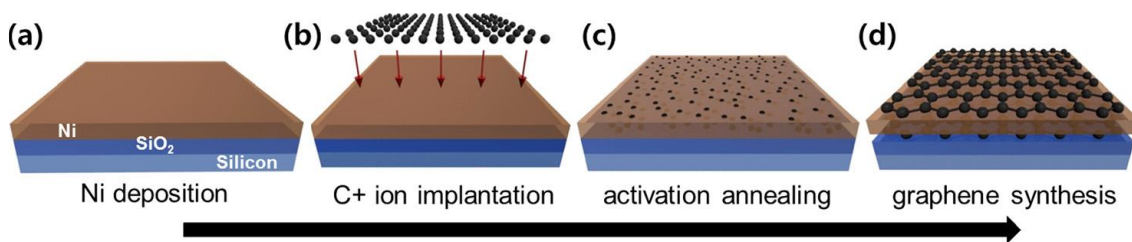
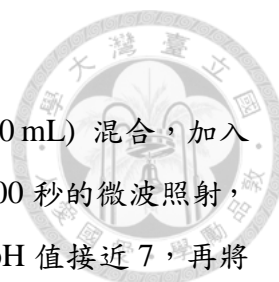


圖 2.2-15 離子注入法[76]



◆ 微波輔助氧化法[77]

將 20 mg 合成石墨粉末與硫酸和硝酸溶液 (1:1, 總體積為 10 mL) 混合, 加入 0.65 g KMnO_4 到燒瓶中, 接著把懸浮液置放微波反應器中進行 300 秒的微波照射, 功率為 300 W, 然後在水浴中使用 4 M KOH 中和懸浮液直到 pH 值接近 7, 再將懸浮液利用 0.2 μm 氧化鋁濾膜過濾, 濾液用 600 mL 去離子水洗滌。洗滌後使用超聲波振盪讓石墨烯分散到懸浮液中, 再以 4000 rpm 離心 20 分鐘以除去任何未剝離的石墨烯。

此法是利用混合濃 H_2SO_4 和 HNO_3 所產生的 NO_2^+ , 硝酸根離子會與石墨烯表面相互作用, 形成多個芳香族自由基-離子對。在微波加溫後, 氧轉移到芳香族自由基中, 在石墨烯表面形成多個 $-\text{OH}$ 和環氧基。由於 $-\text{OH}$ 和環氧基的電荷排斥, 使得隨後發生的氧化反應會遠離已經被氧化的氧原子, 使得石墨烯被快速分離。但若氧化反應沒有及時停止, NO_2^+ 將會使石墨烯形成氧化物, 產生缺陷。圖 2.2-16 為微波輔助氧化法示意圖, 此法合成之石墨烯厚度約為 0.8 nm。

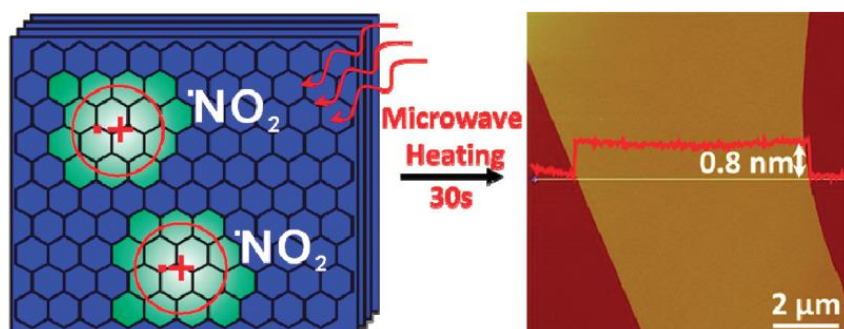


圖 2.2-16 微波輔助氧化法[77]

◆ 植物油加熱法[78]

將兩個氧化鋁板放置在石英管高溫爐 (長 100 cm, 直徑 5 cm) 中, 一個裝有 0.14 mL 的大豆油而另一個放有鎳箔。將石英管開口密封僅留下洩氣孔, 接著以逐漸加熱和快速淬火的溫度曲線進行。首先以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速度升溫至 800 $^{\circ}\text{C}$, 維持 3 分鐘, 再快速取出鎳箔進行快速冷卻 (約 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$), 鎳箔表面即可生長出均勻和連結的石墨烯薄膜。其後可利用聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 轉印石墨烯至所需要之基板上。圖 2.2-17 為使用植物油生長石墨烯之過程示意圖。

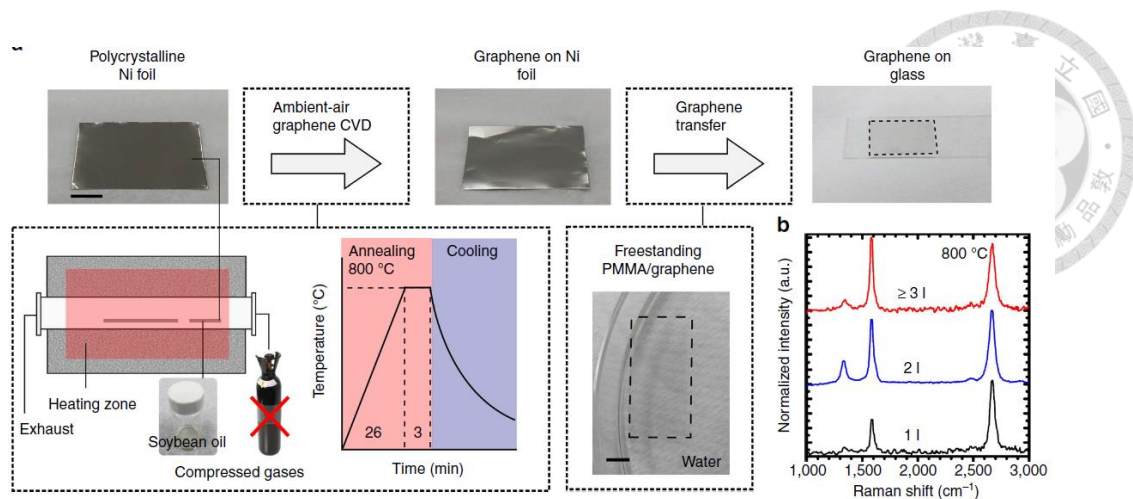


圖 2.2-17 利用植物油生長石墨稀之過程[78]

雖然高質量及高產量的石墨烯製造技術都發展成熟，但最大挑戰仍然在於控制單層石墨烯生長尺寸及結構的穩定性。

2.3 奈米碳管 (Carbon nanotube, CNT) 之基本性質

2.3.1 材料簡介[79]

奈米碳管具有圓柱狀結構的碳同素異形體，亦可視為捲成圓柱狀的石墨烯。奈米碳管亦是大部分由 sp^2 軌域組成，類似石墨。奈米碳管的性質取決於原子的排列方式 (石墨烯以何種形式捲成碳管)、碳管的長度和直徑、以及形態或結構。奈米碳管會以單壁或多壁的結構存在，而多壁奈米碳管 (MWCNTs) 由多層的單壁奈米碳管 (SWCNTs) 所組成。

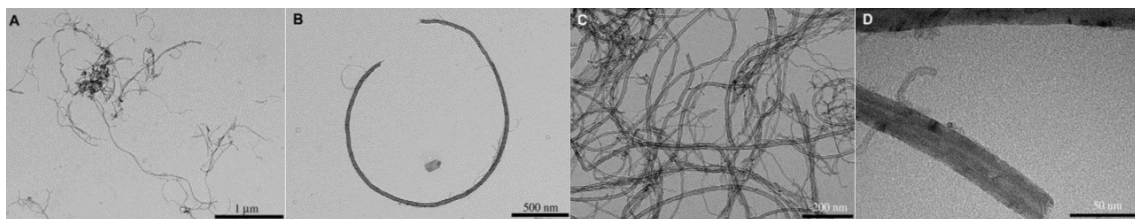


圖 2.3-1 多壁奈米碳管之穿透式電子顯微鏡圖片[80]

奈米碳管的楊氏系數可達到約 1 TPa、抗拉強度 >100 GPa、破裂應變約 15 ~ 30 % [81, 82]。儘管奈米碳管理論強度非常高，但由於層間抗剪能力弱導致多壁奈米碳管的有效強度會降低 [83-85]。在 2000 年，研究指出使用電弧放電製造的多壁奈米碳管外層楊氏系數為 270 GPa、抗拉強度為 28 GPa、僅有 2 ~ 13 % 的破裂應變 [86]，與理論值相差約 3/4。

但若對奈米碳管先施加高能電子輻射，使得層與層之間產生鍵結，提高材料的強度，雙壁奈米碳管和多壁奈米碳管可分別得到 17 GPa 和 60 GPa 的抗拉強度[85, 87]。另一方面，由於奈米碳管的中空結構和高長寬比，使得當奈米碳管受到壓應力時會產生挫曲現象[88]。亦有文獻指出，即使只有凡得瓦力作用，在徑向方向奈米碳管也相當的柔軟[89]

除了特殊的機械性能外，奈米碳管還具有優越的導熱能力和電學特性：在室溫下熱傳導系數為 3500 W/m·K[90]、比銅高 1000 倍的電流承載能力（電流密度 10^9 A/cm²）[91]。利用這些卓越的性質，奈米碳管被應用在許多方面：例如顯示器[92, 93]、探針[94, 95]、複合材料[96]、電化學電容器[97, 98]、致動器[99]等。

2.3.2 材料結構與特性[79]

奈米碳管的原子結構使用手性 (chirality) 和螺旋度 (helicity) 來描述，如圖 2.3-2(a)，若沿著虛線切開石墨烯，再沿著邊界使兩邊碳原子接合，就組成奈米碳管。我們可以使用一個手性向量 (chiral vector) \vec{C}_h 和手性角度 (chiral angle) θ_0 來描述奈米碳管的結構，亦可以式 2.3-1 來描述：

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (2.3-1)$$

其中 n、m 為整數， \vec{a}_1 和 \vec{a}_2 是單位向量。(n,m) 代表著碳管捲曲的方向。

手性角度決定了碳管的扭轉程度，並由於奈米碳管基本結構的限制，手性角度的範圍僅有 0 ~ 30°。分別稱為 ziz-zag (0°) 和 armchair (30°)，ziz-zag 的捲曲方向 (rull-up vector) 為 (n,0)，而 armchair 則是 (n,n)。圖 2.3-2 (b)(c) 為兩種奈米碳管的結構示意圖。

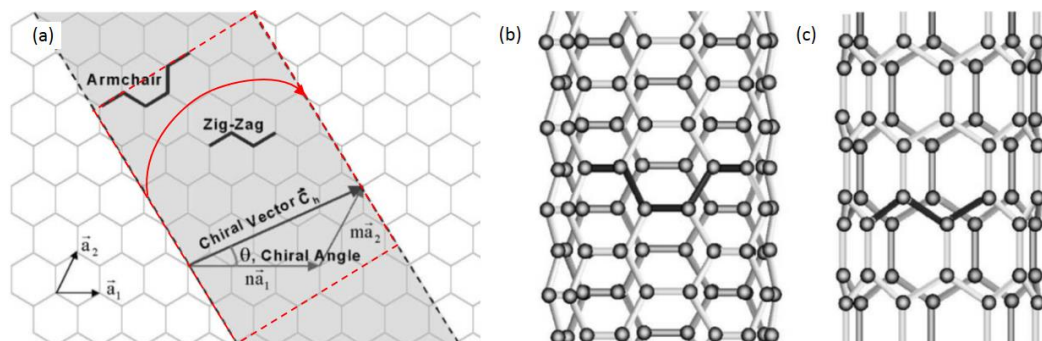


圖 2.3-2 奈米碳管結構示意圖 (a) 結構組合方向示意圖 (b) armchair 原子結構示意圖 (c) ziz-zag 原子結構示意圖 [79]

奈米碳管的手性對材料的性質有著極為重要的影響，特別是電學性質。石墨被認定為半金屬表現，而奈米碳管則被認為手性的不同而有著金屬或半導體的表現。

亦有研究指出手性會影響奈米碳管的機械性質。根據 Yakobson 的研究分析指出，在模擬結果下奈米碳管有著很出色的彈性：在極端的應變下沒有出現脆性或塑性現象[100, 101]。儘管手性對彈性剛度 (elastic stiffness) 影響較小，Yakobson 提出了史東-威爾斯轉換 (Stone-Wales transformation)：一種可逆的雙原子交換現象。如圖 2.3-3 所示，在四個六邊形碳原子結構中，位於中間的兩個碳原子從“水平”轉向成“垂直”，依舊維持著每個碳原子相鄰三個碳原子的結構，但四個六邊形卻變成兩個五邊形和兩個七邊形原子結構，此現象在對奈米碳管進行拉伸時的塑性變形起了關鍵的作用，並由於史東-威爾斯缺陷的關係使得 armchair 奈米碳管容易發生斷裂。

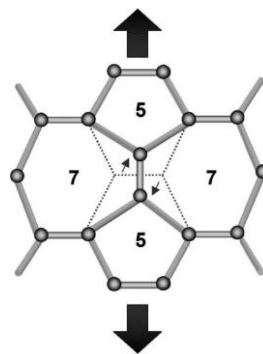


圖 2.3-3 在 armchair 奈米碳管上施加軸向張力時產生的史東-威爾斯轉換

由於史東-威爾斯缺陷帶來除了六邊形以外的碳原子結構，導致奈米碳管並不是想像中的直圓柱體，卻是許多種不同曲折的形狀。

此外，奈米碳管亦可以是單壁或多壁的結構，由多層單壁碳管組成的多壁碳管中，每層單壁碳管可以有著各自的手性，層與層間依靠著凡德瓦力所結合，各層之間的相互作用使得奈米碳管的性質更為複雜。

單壁奈米碳管的機械性質和理論已經得到非常廣泛的研究，在大應變下奈米碳管有著特別的彈性表現：Lijima 等人使用分子動力學模擬觀察奈米碳管被壓縮時的現象[102]，實驗和理論結果表示儘管奈米碳管被壓成複雜的形狀，但若角度不超過 100° ，其挫曲現象是完全可逆的。圖 2.3-4 為對奈米碳管進行壓縮的模擬和實驗結果。

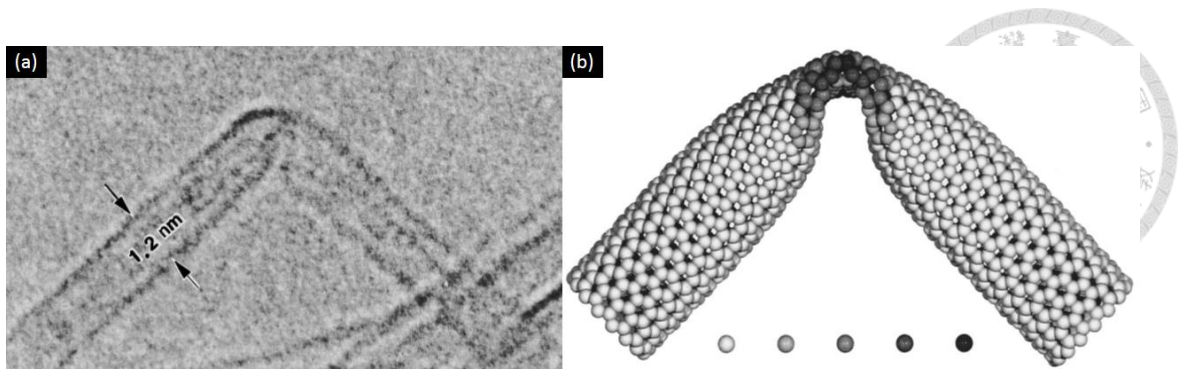


圖 2.3-4 奈米碳管在挫曲時的 TEM 照片和模擬結果[79]

除了特殊的彈性現象外，奈米碳管的非彈性現象也受到關注。Yakobson 利用分子動力學模擬奈米碳管在超過彈性變形時的行為，模擬結果顯示，當奈米碳管受到巨大的形變時會轉為各種可逆性結構形態，造成能量的釋放以及應力/應變曲線中的奇異點[103]。並對不同手性和不同溫度下的單壁和雙壁奈米碳管進行模擬，奈米碳管的斷裂應變非常大，可以達到 30 ~ 40 %，斷裂應變隨溫度而降低，並且在斷裂前會形成一條碳原子鏈[104]。

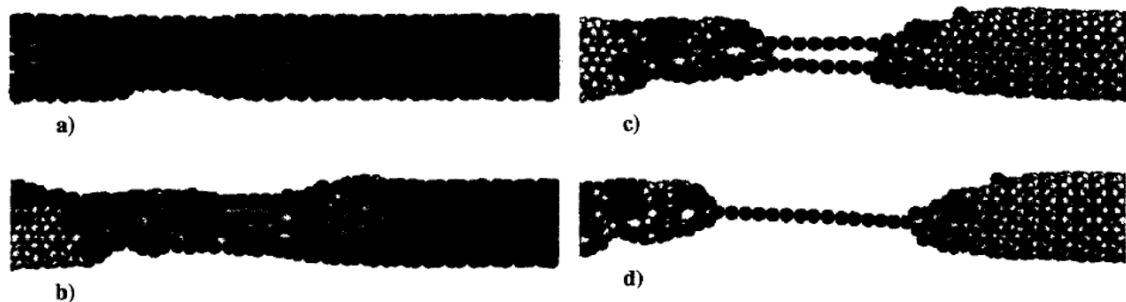


圖 2.3-5 奈米碳管進行拉伸實驗時之頸縮現象[104]

2.3.3 材料製備方式

奈米碳管在 1991 年被發現後，陸續開發許多生產奈米碳管的技術。首先，1991 年研究人員在實驗中觀察到多壁奈米碳管[105]，在幾年後，開發出單壁奈米碳管和多壁奈米碳管的合成技術[106, 107]。主要合成方法包括電弧放電法[105, 108]、雷射剝離法[109]、一氧化碳氣相催化生長法[110]、化學氣相沉積法[111]等。

但由於電弧放電法和雷射剝離法產量低，往往造成奈米碳管應用的研發成本過高。即使催化生長法產量較大，卻同時在奈米碳管產物中也混入了殘留的催化劑、無定形碳還有非管狀的富勒烯雜質，因此需要花費額外的成本來純化碳管。因此，適合大量生產並且雜質更少的化學氣相沉積法成為生產奈米碳管的主要方式。



◆ 電弧放電法 (Arc-discharge)

首次發現奈米碳管是由 Lijima 借由電弧放電法所製作的奈米碳管。裝置如圖 2.3-6 所示，一般上電弧放電法是將作為陽極和陰極的兩根高純度石墨棒放置在氬氣環境當中，施加高電壓直到產生穩定的電弧。在放電過程中不斷調整陽極的位置來固定陽極和陰極之間的距離。兩電極間產生的電弧會逐漸消耗陽極材料，並在陰極上形成奈米碳管、熔融的石墨以及其他含碳顆粒。此法也可生產單壁奈米碳管，只需在電極中摻雜少量的金屬催化劑即可[108]。

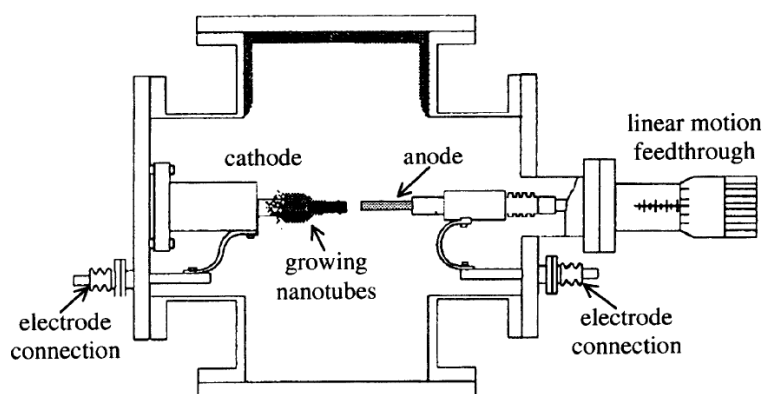


圖 2.3-6 電弧放電法製作奈米碳管裝置示意圖[112]

◆ 雷射剝蝕法 (Laser ablation)

雷射剝蝕法初期是用於合成富勒烯，在技術漸漸成熟後，便可以用作製備單壁奈米碳管。雷射剝蝕法之裝置如圖 2.3-7 所示。利用雷射將置於通氬氣之烘箱中的石墨靶加熱至接近 1200 °C 後，石墨靶上的材料便會蒸發並由氬氣帶到銅靶上，利用水冷把銅靶維持在相對低溫的狀態，此時蒸發的碳材便會沉積在銅靶上。若需要利用此法生產單壁奈米碳管，同樣需要在石墨靶中摻入鈷和鎳的催化劑[109]。

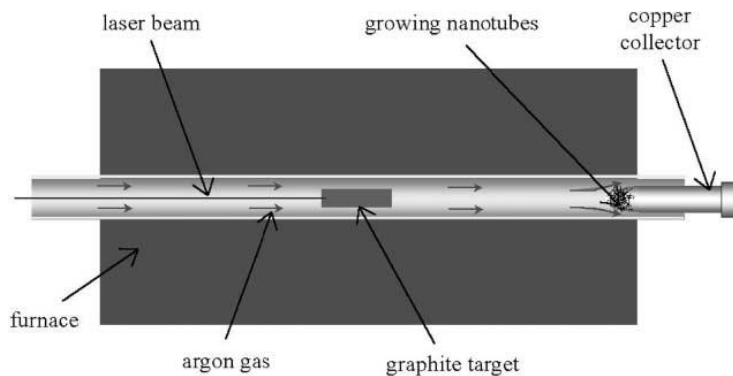


圖 2.3-7 雷射剝蝕法製作奈米碳管裝置示意圖[79]

◆ 一氧化碳氣相催化生長法 (Gas-phase catalytic growth from carbon monoxide)

此法是通過將一氧化碳氣體和少量 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 氣體混合後加熱來製作奈米碳管。裝置如圖 2.3-8 所示。先將少量 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 氣體 (25 mTorr) 和一氧化碳氣體混合 (3 atm, 1~2 slm), 反應氣體先以水冷方式保持低溫直至噴入 1200°C 的加熱爐中, 噴入時流量為 1000 sccm, 同時以 5000 sccm 的流量噴入加熱後的純一氧化碳氣體, 確保混合物的加熱速度足夠快。

當 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 被熱解成 $\text{Fe}(\text{CO})_n$ ($n=0\sim4$) 後, 在氣體中生成許多含鐵粒子, 一氧化碳氣體通過自身氧化還原反應生成碳後, 碳便會附著在含鐵粒子上, 使奈米碳管能夠生長在鐵粒子上。

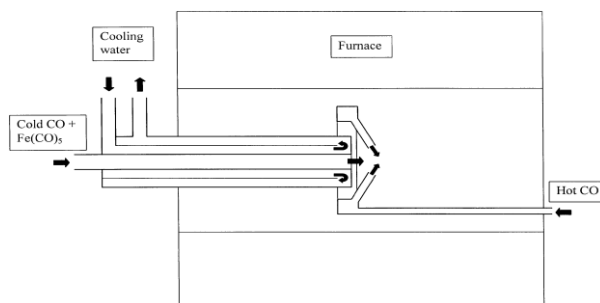


圖 2.3-8 一氧化碳催化生長法裝置示意圖[110]

◆ 化學氣相沉積法 (Chemical vapor deposition, CVD)

化學氣相沉積法主要是利用碳氫化合物氣體作為單壁和多壁奈米碳管所需要之碳來源。在 $600\sim700^\circ\text{C}$ 管式加熱爐中通以碳氫化合物的氣體, 碳氫化合物熱解後在管壁上會形成大量的無定形碳和奈米碳管並需要進行後續的純化步驟。

若在管式加熱爐中加入金屬催化劑或基板, 亦可以降低製程的溫度, 例如加入鎳箔後, 利用熱解乙稀得到奈米碳管的製成溫度從 900°C 降至 545°C [113]。低溫製程亦有利於將奈米碳管生長在更多種類的基板上, 例如將鐵原子摻雜到二氧化矽中, 在 700°C 下即可在二氧化矽表面生長出奈米碳管[114]。

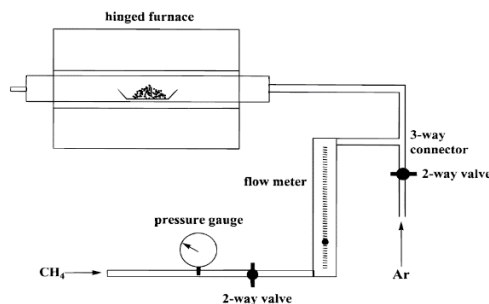


圖 2.3-9 化學氣相沉積法裝置示意圖[115]

在電漿技術成熟後，研究人員使用電漿輔助化學氣相沉積法來製作奈米碳管，電漿可以由 DC 源或微波源來產生[111, 116]，裝置示意圖如圖 2.3-10 所示。電漿輔助化學氣相沉積法所製造的奈米碳管有著良好的品質以及能整齊地排列在基板上，如圖 2.3-11 (a)(b) 所示。電漿輔助化學氣相沉積法有著在大面積基板上生長具有極高均勻性的奈米碳管，同時也可利用控制催化劑的厚度來控制奈米碳管的直徑，如圖 2.3-11 (c)(d) 所示。

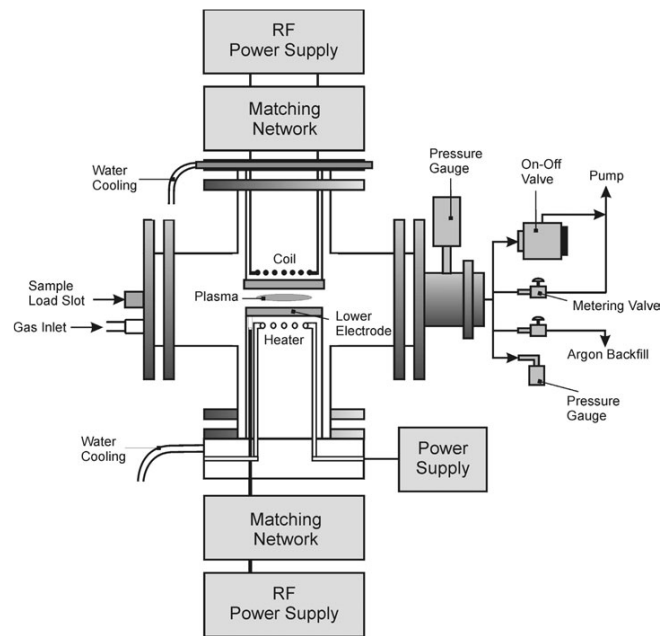


圖 2.3-10 電漿輔助化學氣相沉積法裝置示意圖[117]

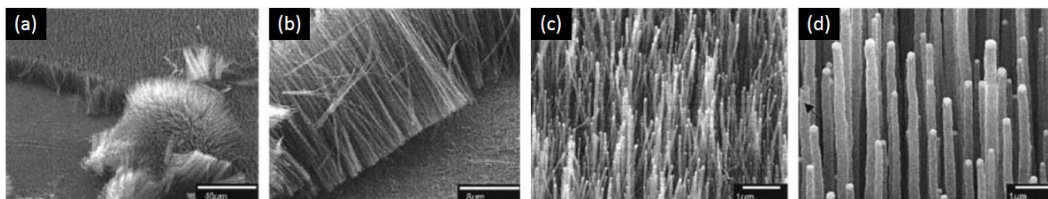


圖 2.3-11 通過 PECVD 生長之多壁奈米碳管照片[118]



2.4 超級電容 (Supercapacitor) 之簡介

2.4.1 超級電容之結構與特性[119]

超級電容是與電池相比有著更高功率密度的電化學電容器，雖然超級電容在相同重量下能提供十到百倍的功率，但相反無法像電池儲存大量的化學能，一般只有 $1/3 \sim 1/30$ 的電容量[120]。而超級電容的輸出功率低於電解電容器，但儲存的能量比電解電容器高幾個數量級[121]。

這種特性使得超級電容適合應用在需要能承受瞬間電流、並不需要儲存大量電量的裝置，填補了電解電容器和電池之間的需求：電池能夠儲存大量的能量 ($>10 \text{ kJ/kg}$)，但無法提供非常高的功率密度 ($<1 \text{ kW/kg}$)；而電解電容器能提供極高的功率密度 ($>10 \text{ kW/kg}$)，但電量只能提供瞬間的放電 ($<1 \text{ kJ/kg}$)。

不同的儲存能量方式可以利用 Ragone 圖來表示，如圖 2.4-1。能量密度 E 和功率密度 P 之間有著 $E = P/t$ 的關係， t 為放電時間；小圖為由於漏電和內部能耗而造成最大儲存能量。再加上 Ragone 圖並沒有提及到其他需要考慮的電容器性能，例如成本、安全性、壽命等等，才能完整了解各種能量儲存技術的限制以及優點。表 2.4-1 為超級電容與電解電容器、電池之比較。

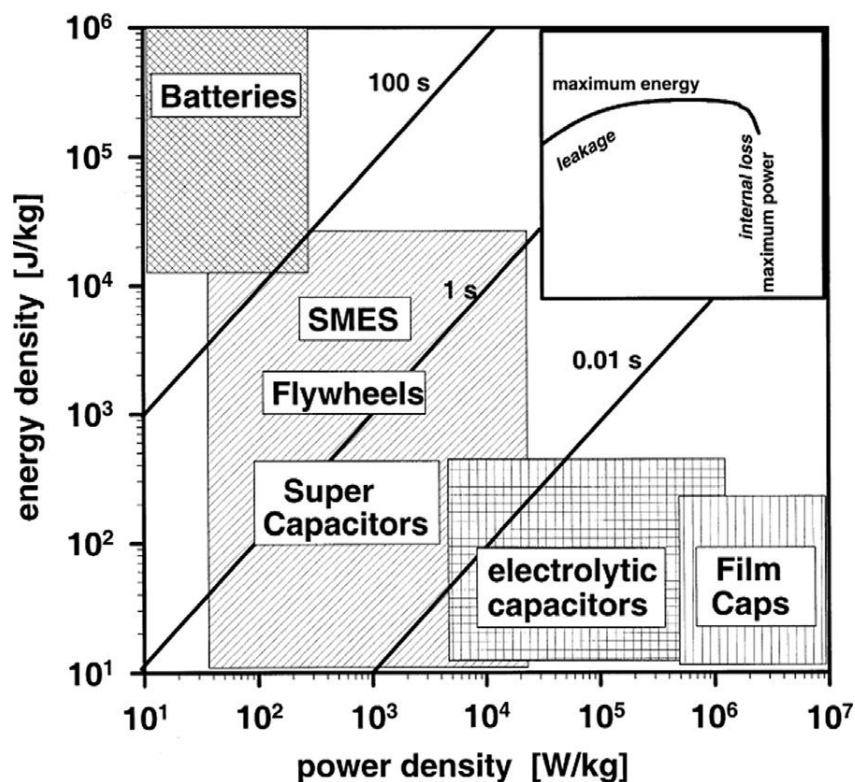


圖 2.4-1 Ragone 圖 - 能量密度與功率密度關係圖[119]

超級電容不單單能在幾秒鐘之內快速放電，也能夠在如此短的時間快速充電。這種特性對於相關能量回收系統是非常重要的，例如傳輸系統的動力剎車等等。另一個超級電容的優點是循環壽命長，這是歸功於超級電容的其中一種電荷儲存機制，由於不涉及不可逆的化學反應，而是利用物理性地以靜電荷來儲存能量。有著高度可逆性的靜電儲存方式不會產生電極的體積變化，避免了在氧化還原反應後發生活性電極材料體積膨脹之現象。同時由於不涉及化學反應，工作溫度可以低至 -40°C [122]。但超級電容的主要缺點是工作電壓較低，避免所選用的電解質發生電解導致超級電容的破壞。

表 2.4-1 三種能量儲存裝置性能比較表[119, 121]

| 特性 | 電池 | 超級電容 | 電解電容器 |
|-----------------|--------------|-------------|----------------------------|
| 能量密度 (Wh/kg) | 10 ~ 100 | 1 ~ 10 | < 0.1 |
| 功率密度 (W/kg) | < 1000 | 500 ~ 10000 | > 10000 |
| 放電時間 | 0.3 ~ 3 hour | sec to min | $10^{-6} \sim 10^{-3}$ sec |
| 充電時間 | 1 ~ 5 hour | sec to min | $10^{-6} \sim 10^{-3}$ sec |
| 庫倫效率 (%) | 70 ~ 85 | 85 ~ 98 | ~ 100 |
| 循環壽命 (time) | ~ 1000 | > 50000 | 無限次 |

典型的超級電容由兩片電極、電解質以及隔離膜所組成，如圖 2.4-2 所示。兩片電極可以選擇相同或不同的材料；離子隔離膜夾在兩片電極之間防止兩片電極短路，因此隔離膜的材料必須有著離子電荷滲透率高、高電阻值、厚度低的特性，以達到超級電容最佳性能；而電解質的電解電壓限制了電容的工作電壓，電解質的導電率亦大大影響了電容的等效串聯電阻 (ESR)。液態電解液一般電解電壓為 1 V 左右，低於有機電解質 3 V 電壓，但是液態電解液的導電率高於有機電解質的導電率，因此可根據不同的應用來決定使用何種適合的電解液。通常聚合物或紙質隔離膜會與有機電解質配合使用，陶瓷或玻璃纖維隔離膜則是與液態電解液配合使用[123]。



圖 2.4-2 典型超級電容之構造[119]

根據超級電容的儲存機制，可以區分為電雙層電容（Electric double-layer capacitor, EDLC）、擬電容（pseudocapacitor）和混合電容。電雙層電容是以高比表面積（ $>1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ）的奈米多孔隙材料來作為電極，擬電容則是以金屬氧化物和導電高分子為材料，更常的是以電雙層混合擬電容來使用。擬電容材料有著比電雙層材料更高的比電容值，這是由於電荷儲存機制是由材料表面的法拉第反應來提供，但是氧化還原反應會導致電極膨脹的現象，因此低循環壽命是擬電容的缺點。超級電容的分類如圖 2.4-3 所示。

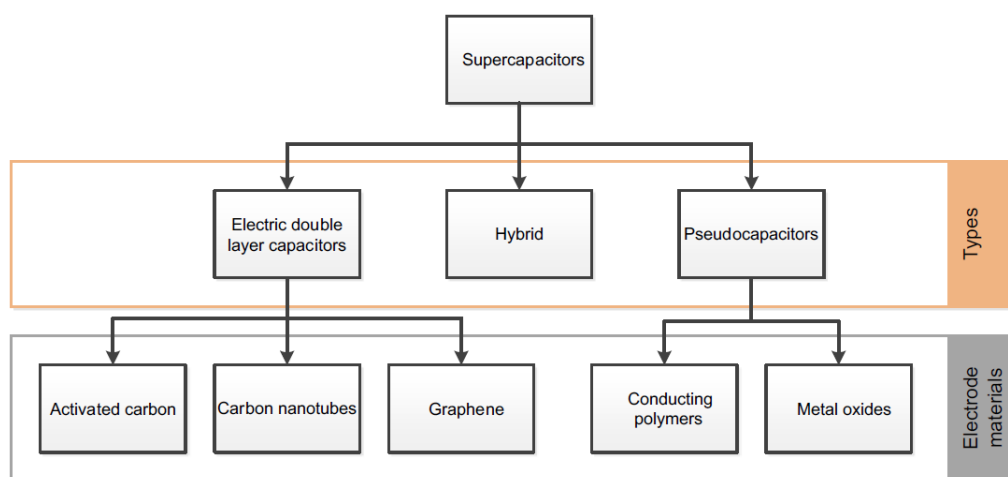


圖 2.4-3 超級電容的分類[119]

若以傳統的電容器來討論，超級電容的電容有著以下關係[122]：

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \quad (2.4-1)$$

其中 C 為電容值、 ϵ_r 為電解質的介電常數、 ϵ_0 為真空中的介電常數、 A 為電極的投影面積、 d 為電雙層的有效厚度。

以碳為基底的電雙層大約可以提供約 5~20 $\mu\text{F}/\text{cm}$ 的比電容值。

超級電容能儲存的能量如下式所示[122]：

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (2.4-2)$$

其中 E 是儲存的能量、 C 是比電容值、 V 是電容的電壓。

由於電容能儲存的能量與電壓的平方成比例關係，因此提高電容的工作電壓是提高能量密度的一種方式。而電容能承受最大功率 P_{max} 與電壓 V 和內部電阻 R 有關，如下式所示[122]：

$$P_{max} = \frac{V^2}{R} \quad (2.4-3)$$

同時，通過電容的電流可以以式 2.4-4 計算[119]：

$$i = C \frac{dV}{dt} \quad (2.4-4)$$

廣泛使用來代表超級電容電容值的單位是 F/g 、 F/cm^2 、 F/cm^3 等，分別代表重量比電容、面積比電容、體積比電容。在討論電容值的同時，還必須需要了解電容的規格，例如以 F/g 來計算超級電容的重量比電容值，由於單電極和完整電容器之間重量比電容理論值有著二分之一倍的差別。因此在討論超級電容時，還必須考慮到量測時的條件。

$$\frac{1}{C_{cell}} = \frac{1}{C_{electrode}} + \frac{1}{C_{electrode}} \quad (2.4-5)$$

其中 C_{cell} 為完整電容器計算所得的比電容值， $C_{electrode}$ 為單電極計算所得的比電容值，重量比電容值與活性材料重量有關，完整電容器電極材料重量會是單電極的兩倍，因此完整電容器之重量比電容理論值是單電極的二分之一。

超級電容器的性能同時由主導儲能機制的電極材料、電解質、隔離膜和集電器來影響。保持集電器和電極材料之間的界面電阻、電極材料能提供足夠的表面積、電解質的導電率、隔離膜的離子穿透率等在良好的範圍，才能提升超級電容器的表現。接著分別對典型超級電容的儲能機制、電極材料、電解質作簡單的討論。



2.4.2 超級電容之儲能機制[119, 124]

◆ 電雙層超級電容 (Electric Double-Layer Capacitor, EDLC)

電雙層是將帶電固體放入液體時會出現的結構，也就是在超級電容中的電極材料和電解質。在帶電固體靠近液體的表面會集中一種電荷，而液體中的正負離子亦會在帶電物質表面附近積聚，使得電極表面有著兩層不同電性的電荷，電雙層名字正是由此而來。

關於討論電雙層固液界面的理論或數學模型。最為人熟知的有亥姆霍茲模型 (Helmholtz model)、古依-查普曼模型 (Gouy-Chapman model) 以及斯特恩模型 (Stern model)。三種模型提出的示意圖如圖 2.4-4，其中 Ψ 是電位、 Ψ_0 是電極電位、IHP (inner Helmholtz plane) 是內 Helmholtz 平面、OHP (outer Helmholtz plane) 是外 Helmholtz 平面，在示意圖和說明中假設帶電物質的電荷為正電荷。

➤ 亥姆霍茲模型 (Helmholtz model)

這個理論是對電雙層固液界面附近空間的電荷分佈進行最簡單的假設。固體中的正電荷平均分佈在靠近液體的表面，而液體中的負電荷離子則是在距離固體表面 d 的地方均勻分佈。這個理論假設液體中緊密、有序排列的離子層會完全中和固體上的電荷，使得離子層以後的電位不再改變。截至今天，Helmholtz 模型仍然被認為是解釋電雙層最簡單的模型[125]。

➤ 古依-查普曼模型 (Gouy-Chapman model)

首先由 Gouy 提出雖然在帶電固體表面附近的液體會出現相同電荷量的負電離子、但負電離子並不是完全附著在固液界面上。溶液中的負電離子會傾向於往離開固液界面的方向進行擴散，同時溶液中離子的動能會影響擴散層的厚度。

後來 Gouy 和 Chapman 提出這種離子擴散層的理論，靠近固液界面的離子濃度遵循波茲曼分佈 (Boltzmann distribution)。此模型對於有大量電荷的電雙層不適用。

➤ 斯特恩模型 (Stern model)

雖然 Gouy-Chapman 模型較 Helmholtz 模型符合實際情況，但是仍然有著不足的地方。它們假設離子為點電荷，因此可以無限靠近固體表面，但實際上離子有著一定的體積。Stern 修改了 Gouy-Chapman 模型，表示離子的尺寸限制了它們對固體表面的最小距離，Stern 假定在 Gouy-Chapman 模型中第一個離子與固體表面之

間的距離為 δ ，在平面 δ 內離子會被電極強烈吸附在表面上，形成稱為 Stern 層的離子緻密層。在平面 δ 外離子則維持原來 Gouy-Chapman 模型的波茲曼分佈。

總結來說，為了彌補 Gouy-Chapman 的缺點，Stern 提出了結合前兩個模型的理論，模型中有著內部的 Stern 層以及外部的擴散層。

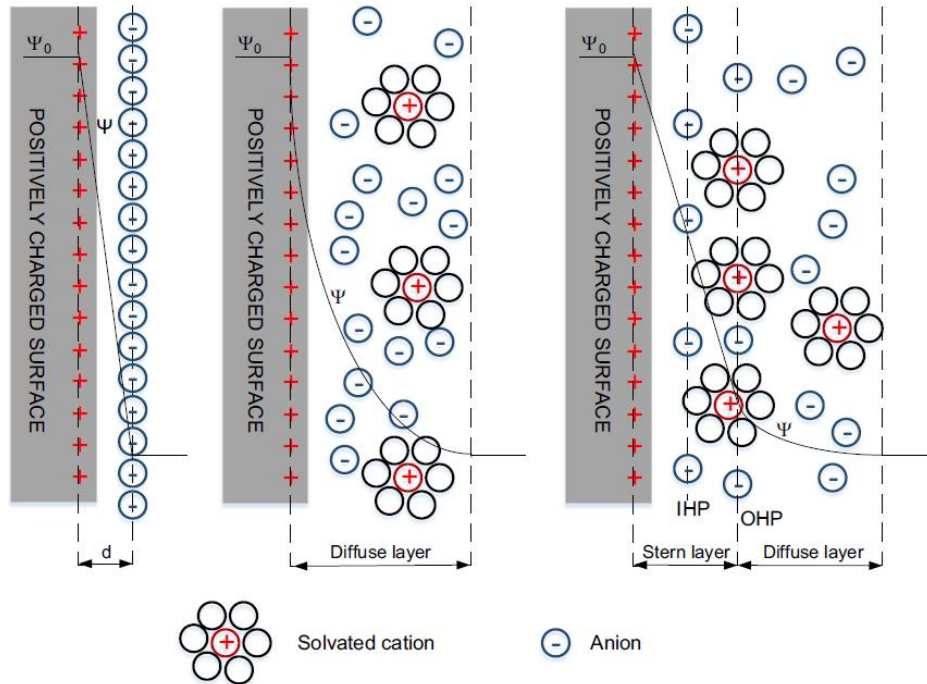


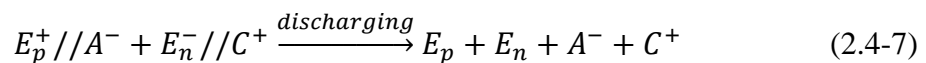
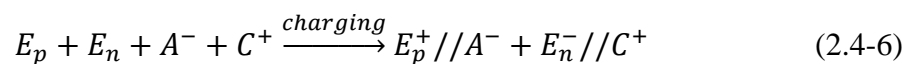
圖 2.4-4 電雙層模型 (a) Helmholtz 模型 (b) Gouy-Chapman 模型 (c) Stern 模型 [119]

➤ 超級電容的電雙層

儘管模型中有解釋電雙層的構造，但它們仍然無法描述超級電容所使用的多孔電極的電荷分佈。

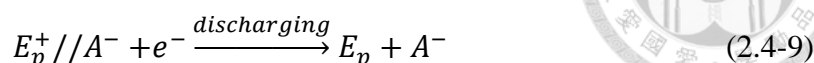
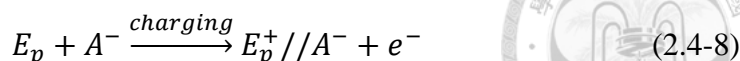
當超級電容進行充電時，電子被迫經由外部電路從陽極流到陰極，因此電解質中的負離子被陽極中的帶正電荷的粒子吸引而吸附在陽極上，形成補償電極不平衡電荷的電雙層。當超級電容進行放電時，電子經由外部電路從陰極流到陽極，吸附在電極表面的離子開始脫離電極並再次擴散到電解質中，直到電荷平衡。

充放電的電化學過程可以表示為下列反應方程式：

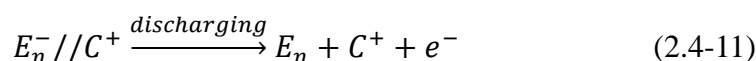
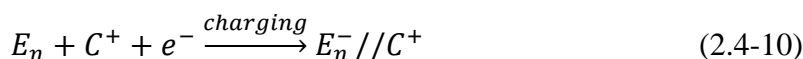




在陽極上充放電的電化學過程可以寫成：



在陰極上充放電的電化學過程可以寫成：



其中為 E_p 陽極， E_n 為陰極， C^+ 為陽離子， A^- 為陰離子， e^- 為電子，//為電極和電解質的界面。

離子在電極材料與電解質中並不是以相同的方式來移動，離子進入孔隙的遷移率大大受到孔徑大小和分佈的影響，如果孔徑太小，離子無法進入材料內部時，便會嚴重地影響超級電容的性能，因此材料的比電容與比表面積之間並不是線性的關係[126, 127]。

普遍上超級電容的可以通過材料含有少量中孔（孔徑約 2 nm）來增加功率密度，以便電解質中的離子能快速到達電荷儲存所需要的深層微孔[128]。

另外，亦有研究根據孔隙的形狀和尺寸來推算出材料的電容值。例如對於有圓柱形孔隙的多孔碳材料，傳統上採用式 2.4-12 計算[129]：

$$\frac{C}{A} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{b \ln\left(\frac{b}{b-d}\right)} \quad (2.4-12)$$

其中 b 為孔隙半徑， d 為離子和材料表面之間的距離。對於微孔來說，假設離子在圓柱孔中心，電容採用式 2.4-13 計算[129]：

$$\frac{C}{A} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{b \ln\left(\frac{b}{a_0}\right)} \quad (2.4-13)$$

其中 a_0 為離子的有效尺寸。如果離子有效尺寸並沒有接近離子原本的大小，這代表著離子沒有完全溶解到電解質中。

然後，多孔隙碳材料的孔隙形狀實際上類似於狹縫而不是圓柱體，因此電容模型改為式 2.4-14 計算[130]：

$$\frac{C_{total}}{2A} = \frac{C_s}{A} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{b-a_0} \quad (2.4-14)$$



◆ 擬電容 (Pseudocapacitance)

一般情況來說，擬電容是指以材料表面快速發生法拉第反應來儲存能量的機制，以金屬氧化物等能發生氧化還原反應之材料作為電極材料。

與電雙層相同的是擬電容亦被認為能區分為內部和外部的擬電容反應：過電位沉積、氧化還原擬電容和嵌入式擬電容。圖 2.4-5 為三種擬電容儲存電荷方式的示意圖。

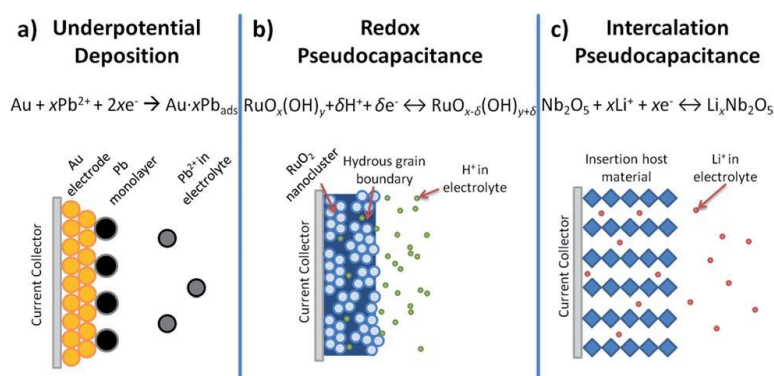


圖 2.4-5 擬電容儲能過程示意圖[124]

過電位沉積 (Underpotential deposition) 是指當金屬離子之氧化還原電位遠低於材料表面金屬之氧化還原電位時會發生的現象，典型的例子是利用過電位沉積在金電極表面沉積一層鉛[131]。

氧化還原擬電容 (Redox pseudocapacitance) 是指當離子被電場吸附到材料表面或接近表面時，離子會與材料表面之間進行法拉第電荷的轉移，發生氧化還原反應、也稱為法拉第反應[132]。

嵌入式擬電容 (Intercalation pseudocapacitance) 是指離子以嵌入的方式插入到氧化還原材料的層間或間隙中同時進行法拉第電荷轉移，特別是這種方式並沒有改變材料的結晶相，僅僅是離子嵌入到材料當中使晶格稍為畸變。

雖然這三種機制有著物理儲能過程和材料類型的不同，但在電化學特徵中是類似的，在電極/電解質界面或材料表面的吸附/脫附過程中，電位和電荷有著以下的關係[133]：

$$E \sim E^0 - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{X}{1-X}\right) \quad (2.4-15)$$

在這邊 E 是電位 (V)， E^0 是標準電位 (V)， R 是理想氣體常數(8.314 J/mol·K)， T 是溫度 (K)， n 是電子數， F 是法拉第常數 (96485 C/mol)， X 是氧化物在平衡

時與材料(氧化物+還原物)的比例。在電位 E 和氧化物比例 X 有著線性關係區域中，電容可以定義為以下關係[124]：

$$C = \left(\frac{nF}{m}\right) \frac{X}{E} \quad (2.4-16)$$

在這邊 m 是活性材料的分子量， C 是電容 (F/g)。由於 E 和 X 的關係並不像電容器般完全地線性，導致電容不會是恆定值而是隨著電位和氧化物質的比例改變而改變，因此被稱為擬電容。

但擬電容的電容值可以達到電雙層電容的 10 ~ 100 倍，然而由於法拉第反應的速率較慢，導致擬電容在瞬間高功率的表現低於電雙層電容的表現，並且擬電容電極在充放電循環中容易發生物理性體積膨脹和收縮，會嚴重影響循環壽命。因此，擬電容材料常常與電雙層電容同時使用，除了可以增加電極的比電容外，還可以保有提供一定的瞬間高功率能力及循環壽命。

近年來有研究利用導電高分子進行可逆性電化學摻雜的特性來產生擬電容，電極材料通常由碳材料、金屬氧化物和導電高分子所組成[120, 134]。

2.4.3 超級電容常用電極材料

本節分為三個部分，分別對碳基材料、金屬氧化物和高分子以及應用在超級電容上的性能作簡單的介紹。

◆ 碳基材料 (Carbon materials)

由於大部分的碳基材料具有較低成本和成熟的工業生產技術，因此被廣泛應用。

➤ 活性碳 (Activated carbon)

活性碳是超級電容中最為廣泛使用的活性材料，可以通過對一些天然可再生資源進行碳化即可取得，因此以活性碳作為電極材料的成本相對來的低[135]。

大多數市售超級電容由活性碳電極和有機電解質組成，由於工作電壓能達到 2.7 V，比電容可以達到 100 ~ 110 F/g[136, 137]。利用可再生資源的原料來降低成本的同時，亦能保持不錯的比電容：利用紅杉這種富含碳的生物材料在水性電解質中能達到 115 F/g 的重量比電容；利用甘蔗渣活化製備的活性碳能達到 340 F/g[138, 139]。



➤ 奈米碳管 (Carbon nanotubes, CNT)

奈米碳管可以通過某些煙的催化分解而製作。根據合成的參數，可以控制奈米碳管的層數和結構。由於奈米碳管的比電容受到材料純度和碳管結構的影響很大[121]。許多的研究集中在奈米碳管和集電器之間的設計，例如通過調整碳管之間的距離來增加在高電流下的電容維持率，這類設計似乎在微電子應用上有著良好的表現。

由於奈米碳管表面的疏水性，純奈米碳管粉末的比電容大約落在 20 ~ 80 F/g[140]。若先通過氧化處理改變奈米碳管的表面來增加氧官能基，可以提高比電容值。先使用硝酸處理過的奈米碳管可以到達 102 F/g[141]。若利用鹼性溶液對奈米碳管進行處理，由於碳管會被侵蝕截斷以及出現表面裂紋導致表面積的增加，亦可以增加比電容值，使用氫氧化鉀活化的多壁奈米碳管在鹼性電解液中可以達到 90 F/g 的比電容。

奈米碳管的表面積在碳基材料中不算高，所以研究人員以奈米碳管和導電高分子組成複合材料：利用在奈米碳管表層沉積聚吡咯 (PPy) 的多壁奈米碳管具有約 170 F/g 的比電容[142, 143]。

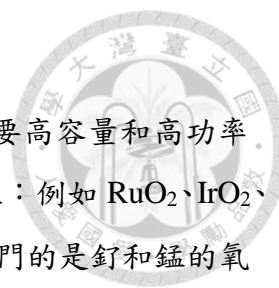
➤ 石墨烯 (Graphene)

石墨烯由於有著優異的充放電速率、循環能力和電容量，一直是高性能儲能系統材料的選擇之一。

以石墨烯為電極材料的超級電容都有著不錯的性能。比電容值在酸性電解液中達到 75 F/g、在鹼性電解液中達到 135 F/g、在有機電解液中達到 99 F/g [62, 144]，而低聚集度的還原氧化石墨烯可以達到 205 F/g 的比電容值[145]。

由於石墨烯片之間的凡德瓦力作用，石墨烯會發生堆疊現象，大大地減少表面積導致能量密度降低。為了避免石墨烯片的堆疊，加入金屬氧化物製成複合材料似乎是一個不錯的解決辦法：金屬氧化物能防止石墨烯的聚集和堆疊，以增加可用的表面積、而石墨烯有助於金屬氧化物以奈米結構形成並使其均勻分散，抑制金屬氧化物的體積變化和團聚、石墨烯中的含氧官能基確保了石墨烯和金屬氧化物之間的結合[146]。

在石墨烯/金屬氧化物複合材料的實驗中，電容值都比單獨使用單一材料時高出許多。除了金屬氧化物以外，加入導電高分子也能提高超級電容的性能[147]。



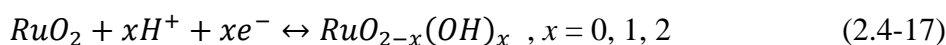
◆ 金屬氧化物 (Metal oxides)

金屬氧化物有著高比電容和高導電率的特點，大多用於需要高容量和高功率的超級電容上[123]。各種金屬氧化物被應用在超級電容的研發上：例如 RuO_2 、 IrO_2 、 MnO_2 、 NiO 、 Co_2O_3 、 SnO_2 、 V_2O_5 、 MoO_x 等等[148-157]，最熱門的是鈱和錳的氧化物[134]。

➤ 氧化鈱 (Ruthenium oxide, RuO_2)

氧化鈱是最深入探索的電極材料之一，這是由於氧化鈱的材料特性與其他材料相比較為優異。氧化鈱在擬電容材料中具有極高的比電容，約為 1000 F/g [120]，有著較廣的電位窗口、高度可逆性的氧化還原反應、良好的熱穩定性、金屬導電性、高功率電容能力、較長的循環壽命等等優點[158-161]。

氧化鈱在酸性和鹼性電解液中會發生不同的反應[162, 163]，在酸性電解液中，氧化鈱會發生快速電子轉移使氧化態從(II)變成(IV)，如式 2.4-17 所示。在鹼性電解液中，氧化鈱在充電期間會被氧化成 RuO_4^{2-} 、 RuO_4^- 和 RuO_4 、在放電期間會被還原成 RuO_2 。



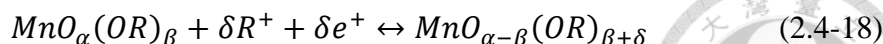
氧化鈱表面發生的擬電容是主要提供儲存電荷的來源，氧化鈱/碳複合材料(氧化鈱含量為 10~20 wt%) 電容值達到 $850 \sim 1200 \text{ F/g}$ ，但隨著含量的增加，氧化鈱顆粒開始聚集使得比電容降低到 288 F/g [164]。

氧化鈱水合物 ($\text{RuO}_2 \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$)的比電容能達到 900 F/g ，這是因為氧化鈱顆粒間和層與層中的含水區域能幫助質子進行快速傳導，當含水量降低到 0.3 時，比電容會降到 29 F/g [165]。

雖然氧化鈱材料性質優異，但由於氧化鈱成本太高，導致在應用上的發展受阻。有幾項研究氧化鈱與其他較低成本材料混合使用：加入鈮 (Vanadium) 能擴大電位窗口並提高氧化鈱的利用率和電化學穩定性[166]。

➤ 二氧化錳 (Manganese oxide, MnO_2)

氧化錳被認為是氧化鈱的替代品，氧化錳有著成本低、毒性低、環境安全性、理論電容值高達 $1100 \sim 1300 \text{ F/g}$ [167, 168]。主要提供擬電容的儲存能量機制也是不同氧化態之間的轉變： Mn(III)/Mn(II) 、 Mn(IV)/Mn(III) 、 Mn(VI)/Mn(IV) 等等[169, 170]，這些轉換以下式表示。



其中 R^{+} 為金屬陽離子（鋰、鈉、鉀等等）， $MnO_{\alpha}(OR)_{\beta}$ 和 $MnO_{\alpha-\beta}(OR)_{\beta+\delta}$ 分別為 $MnO_2 \cdot nH_2O$ 的高氧化態和低氧化態。

由於氧化錳的低導電性，比電容會隨著膜的厚度增加而下降。例如當電極中氧化錳的含量從 $50 \mu\text{g}/\text{cm}^{-2}$ 增加到 $200 \mu\text{g}/\text{cm}^{-2}$ 時，比電容從 400 F/g 降到 177 F/g [171]。

MnO_x 的組成、結構會影響擬電容的效應， $\alpha\text{-}MnO_2$ 在 $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 電解液中比電容為 $265 \sim 320 \text{ F/g}$ ；在 2 M KCl 電解液中比電容為 $195 \sim 275 \text{ F/g}$ ；在 $2 \text{ M (NH}_4)_2\text{SO}_4$ 中比電容可達到 310 F/g [169]。 $\gamma\text{-}MnO_2$ 在特定條件下可達 240 F/g ，但通常只有 $20 \sim 30 \text{ F/g}$ [172, 173]。 $\delta\text{-}MnO_2$ 在 $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 可以達到 236 F/g [174]。

與氧化鈦一樣，鍵結水會增強電解質離子的輸送，水合物具有更好的離子傳導性，因此能表現出更高的擬電容效應[168]。

◆ 高分子 (Polymers)

導電高分子電極具有高導電率、高電活性、可逆氧化還原等能力，但是這類聚合物往往在循環由於膨脹和收縮造成降解[122]。由於芳族聚酰亞胺 (Aromatic polyimides, PIs)有著熱穩定性、良好的機械性能、環境穩定性，因為由導電高分子和 PI 基板製成的複合材料在溫度變化下有較良好的機械性能、化學穩定性。

在電極上形成導電高分子時，電極可以是摻雜 p 型或摻雜 n 型，在對電極進行充放電時，摻雜離子進入或離開電雙層電極，因此有研究聲稱這些材料的儲存電荷機制是擬電容，使比電容能達到 $400 \sim 500 \text{ F/g}$ 。

2.4.4 超級電容的電解液選擇[175]

電解質，大多是指電解鹽與溶劑的混合液，是提供離子導電性的重要組成之一。電解質不僅僅在電雙層和擬電容的氧化還原反應起了非常重要的作用，並且左右了超級電容的性能。

選用電解質必須要知道的性質包括有：(a)離子類型和大小；(b)離子濃度和溶劑；(c)離子與溶劑之間的相互作用；(d)電解質與電極材料的相互作用；(e)電位窗口。

迄今為止已經開發了各種類型的電解質。如圖 2.4-6 所示。

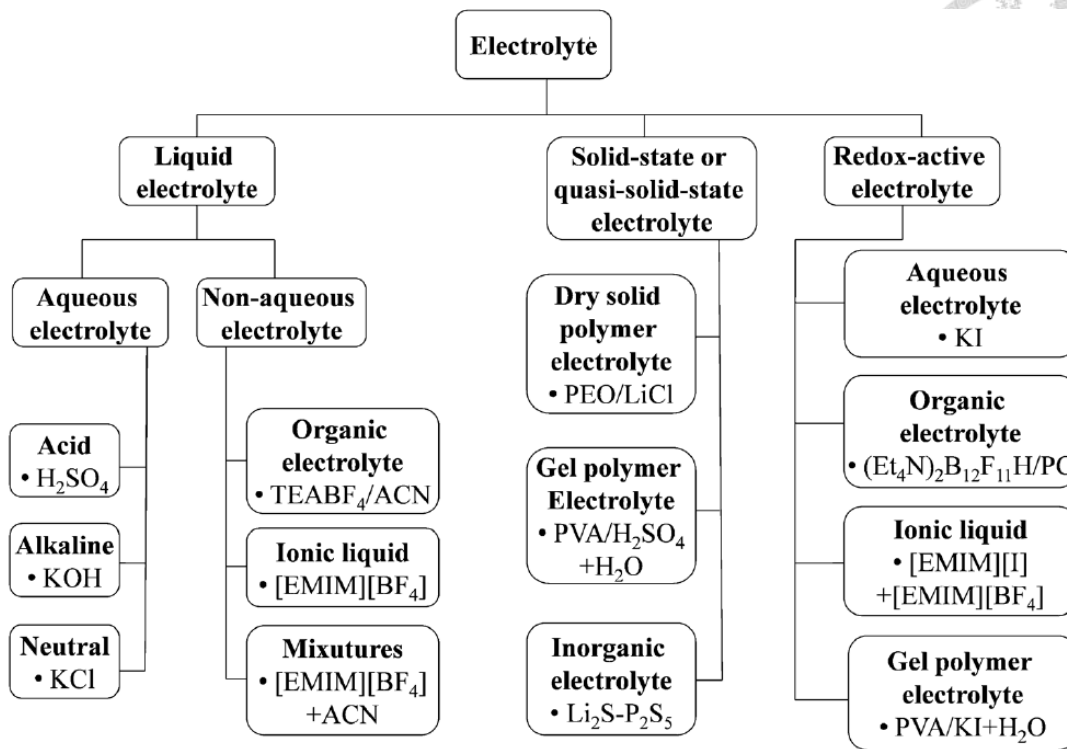


圖 2.4-6 超級電容的電解質分類[175]

一般來說，液態電解質能進一步分成水性電解質、有機電解質和離子液體 (Ionic liquids, ILs)，而固態或凝膠態電解質可以分為有機電解質和無機電解質。至今為止，還沒有較為完善的電解質被開發出來，每種電解液都各有其優缺點：

(1) 採用水性電解質的超級電容有著高導電率和電容值，但工作電壓被水溶液的電解電壓所限制。

(2) 有機電解質和離子液體能承受較高電壓，但需要犧牲一定的離子導電率。

(3) 固態電解質能克服液態電解質的洩漏和低工作電壓問題，但是離子的導電性更低。

◆ 水性電解質

由於電解液的電解電壓和能量密度較低的關係，大多數商用超級電容都以有機固態電解質來替代水性電解質。然後在 1997 年到 2014 年的文獻當中，對水性電解質進行大量的研究和開發，在 2014 年約 84.8% 的文獻使用水性電解質，主要原因是水性電解質較為便宜並且可以在實驗室中簡單處理，因此大大地簡化了製造和組裝超級電容的過程。圖 2.4-7 為 1997~2014 年超級電容相關發表文獻數量，並對不同類型電解質進行統計。

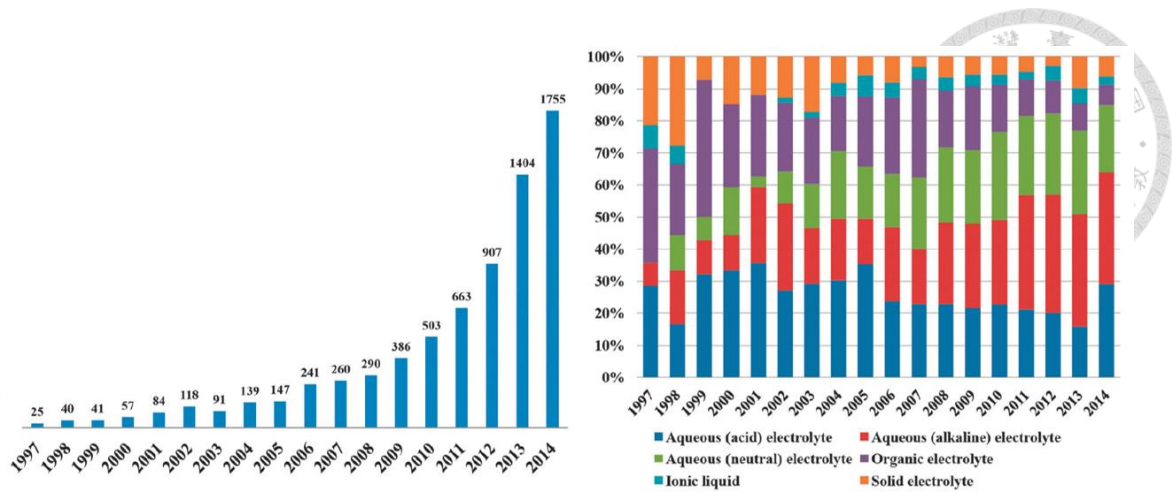


圖 2.4-7 超級電容器相關發表文獻數[175]

水性電解質的選擇會考慮到原始離子的、水合陽離子和陰離子的大小以及離子遷移率，它們不僅僅影響離子導電率，還會影響比電容值。表 2.4-2 為常用離子的尺寸大小以及離子電導率。

表 2.4-2 離子、水合離子大小與離子電導率[175]

| 離子 | 離子大小 (Å) | 水合離子大小 (Å) | 離子電導率 (S/cm ² ·mol) |
|-------------|-------------|---------------|-----------------------------------|
| H^+ | 1.15 | 2.80 | 350.1 |
| Li^+ | 0.60 | 3.82 | 38.69 |
| Na^+ | 0.95 | 3.58 | 50.11 |
| K^+ | 1.33 | 3.31 | 73.5 |
| NH_4^+ | 1.48 | 3.31 | 73.7 |
| Mg^{2+} | 0.72 | 4.28 | 106.12 |
| Ca^{2+} | 1.00 | 4.12 | 119 |
| Ba^{2+} | 1.35 | 4.04 | 127.8 |
| Cl^- | 1.81 | 3.32 | 76.31 |
| NO_3^- | 2.64 | 3.35 | 71.42 |
| SO_4^- | 2.90 | 3.79 | 160.0 |
| OH^- | 1.76 | 3.00 | 198 |
| ClO_4^- | 2.92 | 3.38 | 67.3 |
| PO_4^{3-} | 2.23 | 3.39 | 207 |
| CO_3^{2-} | 2.66 | 3.94 | 138.6 |



水性電解液亦可再分為酸性、鹼性和中性電解液，其中以 H_2SO_4 、 KOH 和 Na_2SO_4 為代表性，如圖 2.4-6。如前面所說，水性電解液的主要缺點是相對較窄的工作範圍，在大約 1.23 V 時會在陰極發生氫析出、在陽極發生氧析出，導致電極上的材料被破壞，降低超級電容的性能。

➤ 酸性電解液

在不同酸性電解液中， H_2SO_4 是水性電解液中最常用的酸性電解液，原因是 H_2SO_4 有著非常高的離子電導率。當然，這種導電性非常依賴於 H_2SO_4 的濃度，但是如果濃度太低或太高，則電解液的離子電導率會降低。大多數研究使用 1.0 M H_2SO_4 作為電解液使用，這是由於 1.0 M H_2SO_4 電解質在 25 °C 下剛好能得到最大離子電導率 (0.8 S/cm)，特別是對於碳基電極材料會有更好的效果。

➤ 鹼性電解液

鹼性電解液也是文獻中使用最廣泛的水性電解質之一。與酸性電解質相比，鹼性電解液能夠搭配金屬集電器來使用。 KOH 是鹼性電解液中最常被使用的，這是由於較易取得同時又有著較高的離子電導率 (在 25°C 下 6 M KOH 最大值為 0.6 S/cm)。其他如 NaOH 和 LiOH 亦在研究當中，這類鹼性電解液同樣可適用於碳基超級電容、擬電容和複合材料超級電容。

➤ 中性電解液

除了酸性和鹼性電解液外，中性電解液亦有被廣泛使用在超級電容中。這是由於中性電解液有著更大的電位窗口、低腐蝕性和較高的安全性。在各種中性電解質中， Na_2SO_4 是最常用的中性電解質，其他典型的鹽類包括 Li (例如 LiCl 、 Li_2SO_4)、Na (例如 NaCl 、 Na_2SO_4 、 NaNO_3) 和 Mg (例如 MgSO_4)。這些中性電解質主要用於擬電容和複合材料超級電容，特別是 MnO_2 電極材料有效，而中性電解質對電雙層電容效果較差，因此文獻討論的部分較少。

◆ 有機電解質

雖然大部分的學術研究都集中在水性電解液，但由於有機電解質一般可達到 2.5~2.8 V 的工作電壓，所以有機電解質較常出現在商業產品中。此外，有機電解質能使用較便宜的金屬材料(如鋁)當作集電器使用。典型商業電雙層電容的有機電解質是將導電鹽類加入到 ACN 或 PC 溶劑當中(例如四乙基四氟硼酸四乙酯 (Tetraethylammonium tetrafluoroborate, TEABF₄))。



不過，有機電解質與使用水性電解液的超級電容相比，有機電解質通常具有成本高、比電容小、低電導率、可燃性、揮發性和毒性等低安全性缺點。此外，有機電解質在生產時必須高度純化，避免殘留雜質和降解導致性能下降和嚴重的自放電問題。

◆ 離子液體 (Ionic liquid)

離子液體一般上定義為僅由熔點低於 100 °C 的離子所組成的鹽類，通常由有機陽離子和無機或有機陰離子所組成，某些陽離子和陰離子的特殊組合能降低熔點[176, 177]。離子液體有著幾個令人著迷的優點，使得近年來被認為能成為超級電容的電解液：高熱穩定性、高化學穩定性、高電化學穩定性、低揮發性和部分類型的不可燃性[177]。此外，由於多種多樣的陽離子和陰離子組合，使得離子液體的物理和化學性質調整性極高。因此，離子液體被稱為“設計師溶劑”。離子液體能夠定制電解質以滿足設計超級電容的要求，例如工作電壓、工作溫度和離子電導率等。

◆ 固態或類固態電解質

固態電解質不僅僅可以用作離子傳導的介質，同時亦可以用作隔離器。選用固態電解質的主要優點是能簡化超級電容的製作過程，並且沒有電解質洩漏的問題。至今為止，主要固態電解質的研究類型是高分子電解質，而無機材料例如陶瓷電解質的固態電解質研究工作非常有限[178]。

固態電解質能進一步分為三種類型：固態高分子電解質(Solid polymer electrolyte, SPEs)、凝膠態電解質 (Gel polymer electrolyte, GPE) 和聚電解質(Polyelectrolyte)。固態高分子電解質由高分子和鹽類組成 (例如 PEO 和 LiCl)，沒有任何的溶劑。固態高分子電解質的離子電導率由鹽類附在高分子中傳導來提供。凝膠態電解質是由高分子和水性電解液或導電鹽類溶液所組成 (例如 PVA 和 H₂SO₄)，離子仍然是通過溶液傳導而不是在高分子當中。聚電解質的離子電導率則是由帶電荷的高分子鏈所貢獻。三種電解質的離子輸送示意圖如圖 2.4-8 所示，(a) 為固態高分子電解質，(b) 為凝膠態電解質，(c) 為聚電解質。

每種類型的固態電解質都有各自的優點和缺點。一般上，凝膠態電解質具有最高的離子電導率，但相對差的機械強度可能會導致內部短路，造成安全問題。

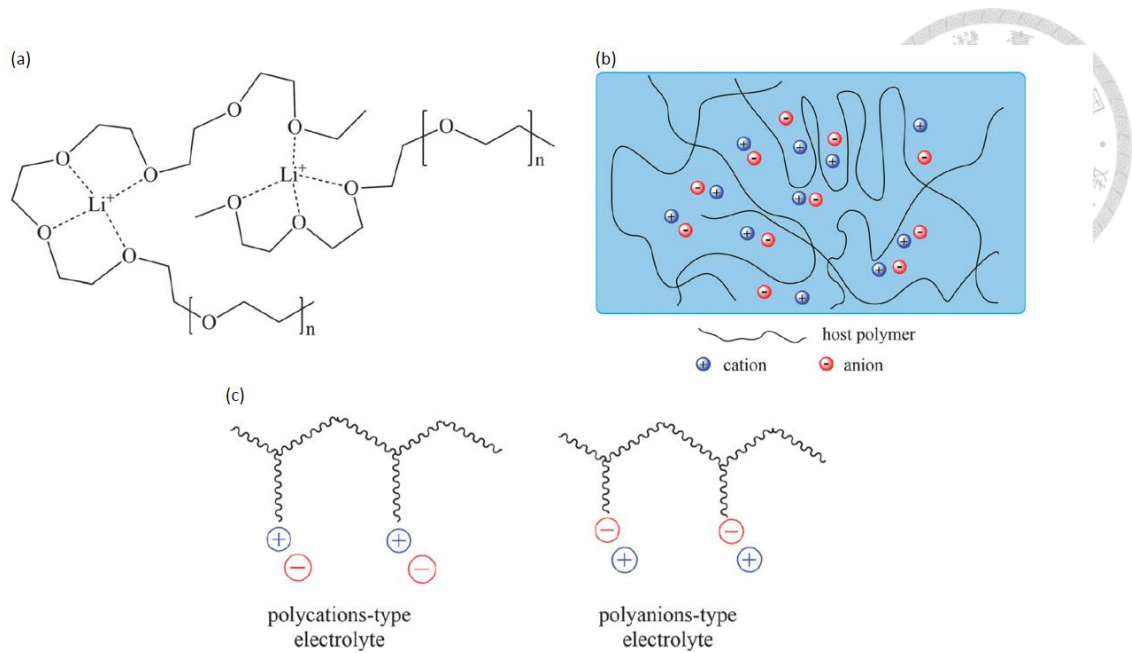


圖 2.4-8 三種固態電解態傳導離子過程示意圖[175]

各式各樣的電解質在不同情況下都有其優缺點，如何選用電解質對於超級電容性能來說是極為重要的。在此只對各種電解質作簡單的介紹，更詳細的電解質和不同電極材料之間的研究可在文獻中了解[175]。表 2.4-3 是各種電解質所製作的超級電容的回顧。

表 2.4-3 各種電解質之超級電容回顧[175]

| 電解質 | 電極材料 | 比電容值 (F/g) | 電容電壓 | 能量密度 (Wh/kg) | 功率密度 (W/kg) |
|--------------------------------------|---|---------------|------|-----------------|----------------|
| H ₂ SO ₄ /2M | MMPGC | 105(4mV/s) | 0.8 | 4 | 20 |
| H ₂ SO ₄ /1M | AC filber | 280(0.5A/s) | 0.9 | - | - |
| H ₂ SO ₄ /0.5M | RuO ₂ -Graphene | 479 (0.25A/g) | 1.2 | 20.28 | 600 |
| KOH/6M | 3D FHPC | 294(2mV/s) | 1 | - | - |
| KOH/2M | Sub-3nm Co ₃ O ₄ nanofilms | 1400(1A/g) | 0.47 | - | - |
| LiOH/1M | MnO ₂ nanoflower | 363 (2mV/s) | 0.6 | - | - |
| Na ₂ SO ₄ /1M | 3D FHPC | - | 1.8 | 15.9 | 317.5 |
| NaNO ₃ /1M | AC | 116 (2mV/s) | 1.6 | - | - |
| 1M TEABF ₄ /PC | Graphene-CNT | 110 (A/g) | 3 | 34.3 | 400 |
| 1M LiClO ₄ /PC | MoO ₃ nanosheets | 540 (0.1mV/s) | 3.4 | ~ 40 | ~ 90 |

2.4.5 商業超級電容

由於超級電容的大量研究，商業開發商和製造商數量正在迅速增長。大部分是使用乙腈或碳酸丙烯酯等電解質的有機超級電容，但現在近 50 % 的製造商亦有提供不易燃和相對無毒的超級電容。表 2.4-4 總結了不同製造商的超級電容規格。

表 2.4-4 商業超級電容製造商的產品規格[119, 179]

| 製造商 | 工作電壓(V) | 電容 (F) | 能量密度 (Wh/kg) | 最大功率密度 (W/kg) |
|------------------|---------|--------|-----------------|------------------|
| Maxwell | 2.7 | 2800 | 4.45 | 8000 |
| Apowercap | 2.7 | 590 | 5 | 23275 |
| Nesscap | 2.7 | 1800 | 3.6 | 8674 |
| Nesscap | 2.7 | 5085 | 4.3 | 8532 |
| Asahi Glass (PC) | 2.7 | 1375 | 4.9 | 3471 |
| Panasonic (PC) | 2.5 | 1200 | 2.3 | 4596 |
| LS Cable | 2.8 | 3200 | 3.7 | 12400 |
| BatScap | 2.7 | 1680 | 4.2 | 18225 |
| Power Sys (PC) | 2.7 | 1350 | 4.9 | 5785 |

第三章 實驗方法與流程

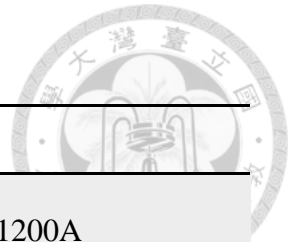


3.1 實驗藥品與儀器

表 3.1-1 實驗藥品

| 藥品名稱 | 化學式 | 廠商 | 備註 |
|--|---|-----------------|---|
| 還原氧化石墨烯 奈米粉末 Reduced Graphene Oxide | C | 高達光 | 厚度: < 5 nm, 片徑: 0.1 ~ 5 μ m, 層數: < 5layers 純度: > 99% (含氧率: 5~10%) |
| 奈米碳管 Carbon nanotube (CNT) | C | 高達光 | 直徑: 5~20nm, 長度: >1 μ m 純度: >98 % |
| 乙基纖維素 #46070 Ethyl cellulose | [C ₆ H ₇ O ₂ (OC ₂ H ₅) ₃] _n | SIGMA | 黏度: 5~15 mPa·s 10wt% 溶於乙醇中 |
| 乙基纖維素 #46080 Ethyl cellulose | [C ₆ H ₇ O ₂ (OC ₂ H ₅) ₃] _n | SIGMA | 黏度: 30~70 mPa·s 10wt% 溶於乙醇中 |
| 萜品醇 #86480 Terpineol | C ₁₀ H ₁₈ O | ALDRICH 友和貿易 | |
| 酒精 Ethanol | C ₂ H ₅ OH | 景明化工 | 純度: 95% |
| 氯化鉀 Potassium chloride | KCl | ALDRICH 友和貿易 | |
| 聚乙烯醇 Poly(vinyl alcohol) | [CH ₂ CH(OH)] _n | ALDRICH 友和貿易 | MW: 85,000 ~ 124,000 |
| 碳纖維布 Carbon cloth | C | 碳能科技 | |

表 3.1-2 實驗儀器設備



| 儀器設備 | 型號 |
|--|------------------------------------|
| 迴旋濃縮機 Rotary-evaporator | EYELA N-1200A |
| 網版印刷機 Screen print machine | Guger Industries Co., Ltd, WE-400F |
| 電化學阻抗分析儀 Electrochemical impedance spectroscopy | ZAHNER, ZENNIUM |
| 光放射光譜儀 Optical emission spectroscopy | Ocean optics, USB-4000 |
| 掃瞄式電子顯微鏡 Scanning electron microscope | Nova Nano SEM 230, FEI |
| X 射線光電子能譜儀 X-ray Photoelectron Spectrometer | VGS, Thermo K-Alpha |
| 電子微探儀 Electron Probe X-ray Microanalyzer | JEOL JXA-8200 |
| 參數分析儀 Parameter analyzer | Keithley 2636 |
| 數據擷取器 Data acquisition | National Instruments, USB-6221 |
| 常壓噴射電漿 Atmospheric pressure plasma jet | |



3.2 實驗規劃

本研究使用常壓噴射電漿製程製作奈米石墨烯/奈米碳管超級電容。首先將石墨烯/奈米碳管以及其他藥品以一定比例混合，經過攪拌、濃縮的製作適合網印製程的漿料後，利用網印法將漿料網印到基板上，在漿料網印到基板上後，使用氮氣常壓噴射電漿處理電極上的材料。

在實驗一中，玻璃基板用於對石墨烯材料進行顯微分析及電性分析、碳纖維布基板用於製作石墨烯電極進行電化學分析。

在實驗二中，僅使用碳纖維布作為石墨烯/奈米碳管複合材料電極之顯微分析、電化學分析。

在大氣電漿處理電極的製程過程中，使用 K-type 熱電偶數據擷取器 (K-type Thermocouple Data acquisition, DAQ) 記錄製程中的溫度；大氣電漿的放射光譜由光放射光譜儀 (Optical emission spectroscopy, OES) 所量測。對處理後之電極利用掃描式電子顯微鏡 (Scanning electron microscopy, SEM)、X 射線光電子能譜儀 (X-ray photoelectron spectrometer, XPS)、電子微探儀 (Electron probe X-ray microanalyzer, EMPA)、拉曼光譜儀 (Raman Spectrometer) 進行表面型態分析，以了解大氣電漿製程對電極材料的影響。最後將電極和電解液組合，並利用電化學工作站量測其電化學性質。

在實驗一中，超級電容使用三極法作電化學量測，電解液為 2 M KCl 溶液、實驗二中使用二極法作電化學量測，電解液為 2 M KCl 溶液、1M H₂SO₄+PVA 凝膠態電解液，量測方式為循環伏安法 (Cyclic voltammetry)、快速定電流充放電曲線 (Galvanostatic charge/discharge curve) 和電化學阻抗分析 (Electrochemistry Impedance Spectroscopy, EIS)。

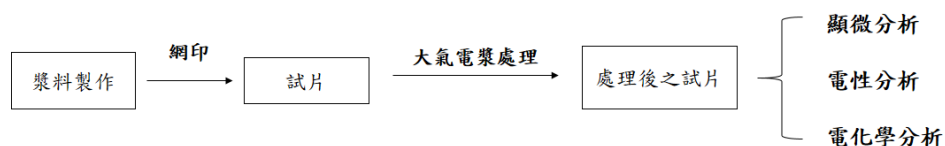


圖 3.2-1 實驗規劃簡要流程圖



3.3 製程儀器與原理

3.3.1 迴旋濃縮機 (Rotary evaporator)

迴旋濃縮機是化學實驗中利用蒸發來去除溶劑的裝置。

將溶液放入燒瓶或其他容器中，在連接迴旋濃縮機後燒瓶置入加熱器當中進行水浴加熱，同時利用真空幫浦來降低燒瓶內部的壓力。低壓使溶液中的液體沸點降低，低沸點的溶劑便會被加熱到汽化並經由真空幫浦抽走，在燒瓶中會留下沸點較高的材料，以達到濃縮的目的。抽走之汽化溶劑會通過會通過冷凝器收集至另一個容器，防止凝結後的溶劑回流到溶液當中。

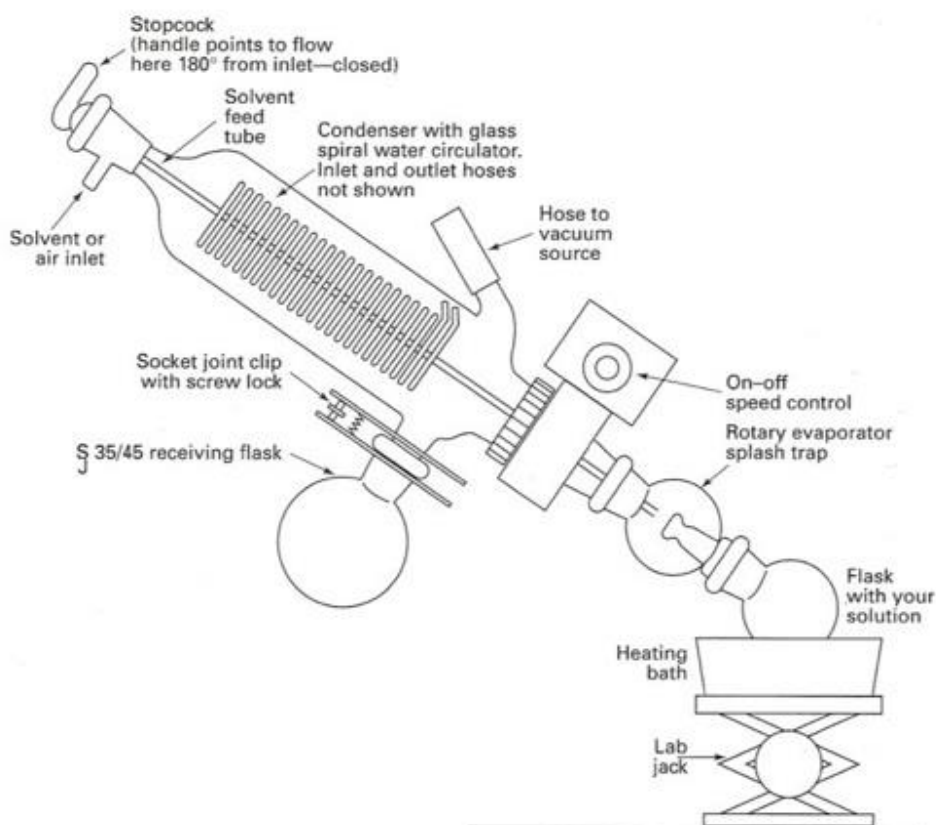


圖 3.3-1 迴旋濃縮機示意圖[180]



3.3.2 網版印刷機 (Screen printing machine)

網印法是通過利用有預定圖案的網版將油墨轉印到基材上的一種技術。網布是由合成高分子所編織成的網格與已利用曝光定義好圖形的感光乳膠所組成，乳膠的厚度與網印後的漿料厚度有關。網布以一定預張力固定在框架上，框架一般由木材或鋁所製成。

網印過程如圖 3.3-2 所示，首先網版會固定在網印機的固定架上，接著將漿料塗抹至圖案與刮刀之間的網布上，利用刮刀將漿料透過網版的孔洞轉印到基板上，網版在網印前後都必須和基板保持一間隙，僅有在刮刀刮過網版時才會接觸到基板，以確保每次網印上的材料重量一致。

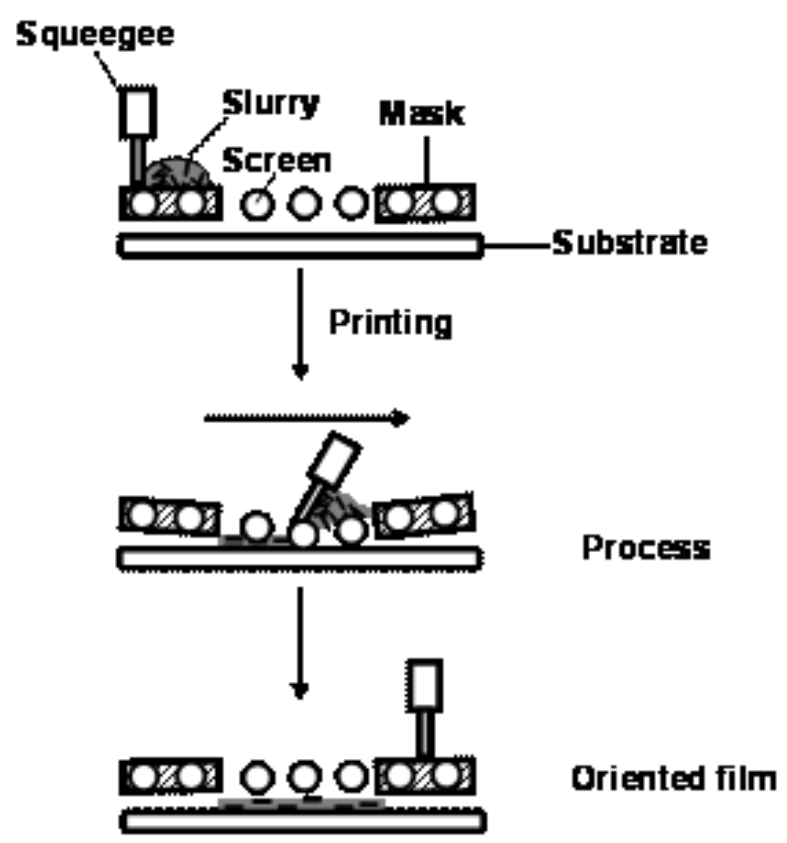


圖 3.3-2 網版印刷過程示意圖[181]

3.3.3 常壓噴射電漿 (Atmospheric pressure plasma jet, APPJ)

本研究所使用的常壓噴射電漿為直流脈衝非熱平衡電漿 (DC plused)，此系統之優點在於能維持長時間的穩定電漿噴流。借由使用脈衝控制器調整電場使電漿系統穩定，維持電漿的高反應性並同時保護不會造成長時間的電弧放電損壞裝置。

圖 3.3-3 為常壓噴射電漿裝置示意圖，電源系統由直流電源供應器 (Taiwan Power Tech DC 0505A)、脈衝控制器 (SPIK 2000A) 與變壓器所組成，直流電源供應器最大輸出電壓為 500 V，脈衝控制器則用於控制脈衝波之電壓、工作週期 (duty cycle) 以及脈衝訊號模式，變壓器的升壓比為 1:60，頻率範圍為 25 kHz±10%。噴嘴主體的主體中心由作為加壓電極之圓柱形的金屬內電極與作為接地電極之金屬殼外電極所組成，內電極尺寸為直徑 15 mm、長度 20 mm，外電極尺寸為外徑 42 mm、內徑 37 mm、長度 40 mm，內外電極距離約為 10 mm。噴嘴的內徑從 37 mm (電漿產生區) 縮為 4 mm (電漿出口)，使產生後之電漿能高速噴出系統，出口處設置一個陶瓷套環用以吸收電弧防電弧流出管口。整個電漿系統的操作壓力維持在一大氣壓。

在製程中使用的氣體為氮氣 (純度為 99.999%)，電漿操作參數為施加電壓 275V、脈衝電壓工作週期為 17.5 %、脈衝頻率為 25 kHz，氮氣氣體流量 30 slm (standard liter per minute)。電漿的反應區域為一石英玻璃製之圓形管，石英管直徑為 2.5 cm、電漿噴頭-石英管口距離 2 cm、管口-載台之間隙為 1 mm。

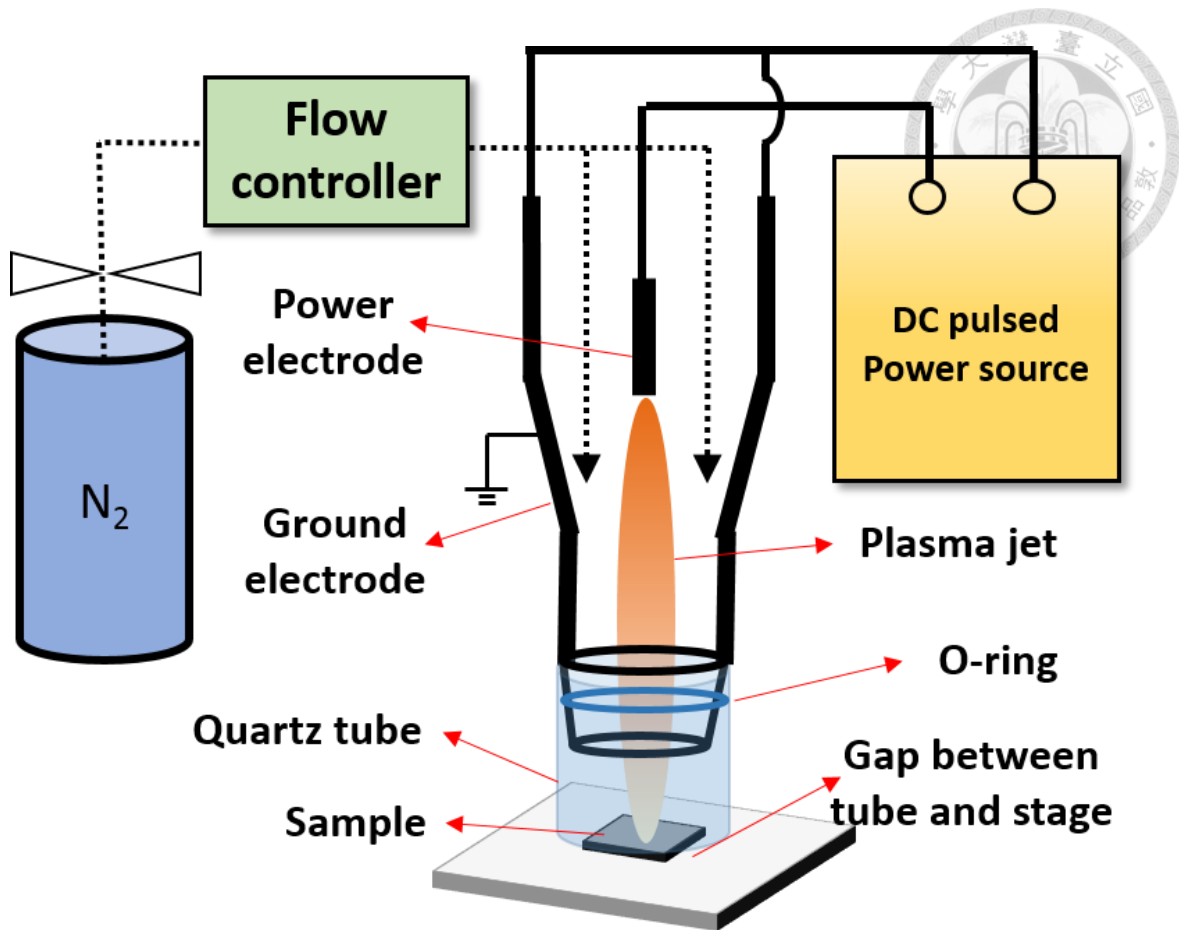


圖 3.3-3 大氣電漿裝置示意圖



3.3.4 電子束蒸鍍機 (E-beam evaporator)

物理氣相沉積法 (Physical Vapor Deposition, PVD) 是以改變物理形態的方式，來進行薄膜沉積的一種技術。在半導體製程中蒸鍍是沉積薄膜的主要方式之一。圖 3.3-4 是電子束蒸鍍機的示意圖。由一個蒸鍍室以及真空系統所組成，蒸鍍室中有可供放置蒸鍍材料的坩鍋 (材料也稱為蒸鍍源 Source)，再利用加熱燈絲所游離的電子，經過電場加速及磁場控制成電子束後打到蒸鍍源上來執行加熱，當蒸鍍源溫度增加至接近熔點時，蒸鍍源會蒸發出蒸鍍源原子，在放置於蒸鍍源上方的基板上，便可進行薄膜的沉積。

以電子束直接加熱蒸鍍源的方式比熱電阻式加熱污染較少，因此成膜的品質較高，同時電子束能蒸鍍一些熱電阻加熱法無法蒸鍍的材料。但電子束由於能量較集中，對於昇華材料或易蒸發之材料，蒸發速率及蒸發分佈不穩定，會對膜厚均勻性造成影響。

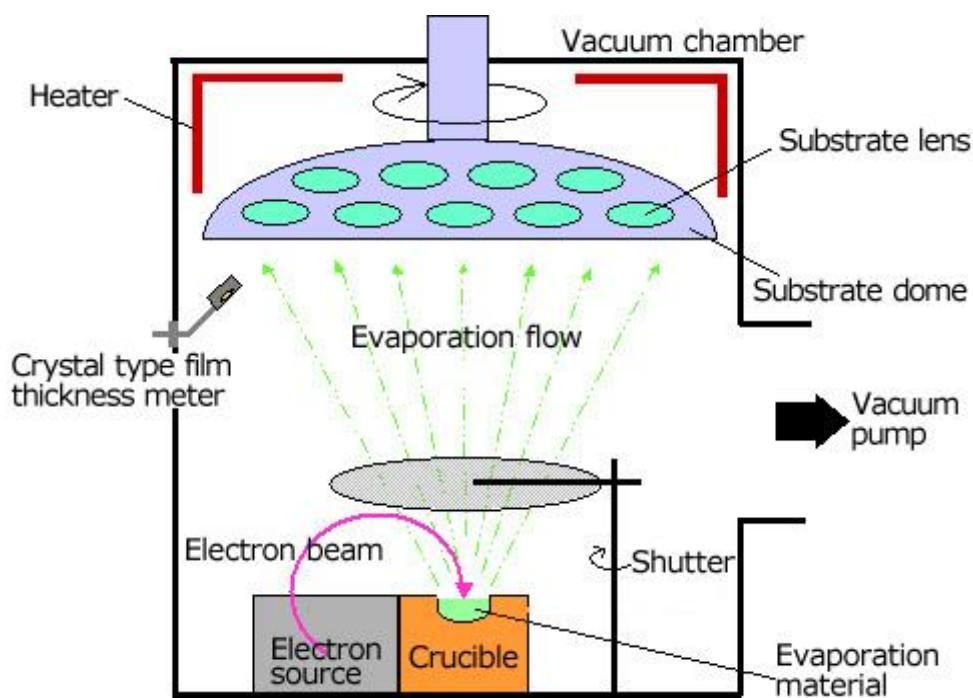


圖 3.3-4 電子束蒸鍍機示意圖[182]

3.4 量測儀器與原理

3.4.1 掃描式電子顯微鏡 (Scanning electron microscopy, SEM)

1935 年 SEM 的工作原理和理論由德國 Knoll 提出，直到 1965 年英國 Cambridge 公司推出第一台商業化的 SEM。隨著改良使得 SEM 的解析度提高、操作電腦自動化、裝置成本的降低、試片的製作、放大倍率提高、景深長。因此 SEM 成為功能強大、普及率高的材料分析設備。

圖 3.4-1 為掃描式電子顯微鏡結構示意圖，裝置由電子鏡柱、樣品室、真空幫浦系統、電子控制成像系統所組成。首先利用電子槍產生電子束，經過柵極聚集成較大的點光源，並在陽極加速電壓下經過電磁透鏡聚焦成幾個 nm 大小的電子束，末端透鏡上的掃描線圈會使電子束偏折，在試片上作出二度空間的掃描，當電子束打至試片上時，試片的表面形貌便會經過成像系統一一表現出來。

當電子束照射到試片上時，會產生二次電子、背向散射電子、歐傑電子、特徵 X 射線等等不同種類的電子訊號。歐傑電子只會在距離試片表面約 10 \AA 內產生、二次電子會在 $50 \sim 500 \text{ \AA}$ 附近產生，電子能量低於 50 eV 、背向散射電子約在距離試片表面約 5000 \AA 內產生、特徵 X 射線深度可達 10 \mu m 。一般 SEM 主要所偵測之電子為二次電子及背向散射電子，亦有其他規格之 SEM 能夠偵測歐傑電子，特徵 X 射線則是可以利用波長分散分析儀來分析。二次電子的數量會受到試片表面形貌影響，因此可以成像出試片表面的圖像、背向散射電子能量較高，主要受到材料的原子重量所影響，原子序越大的原子之背向散射電子訊號越強，並且較不受材料表面形態影響，因此背向散射原子可用以觀察材料分佈均勻性等用途。

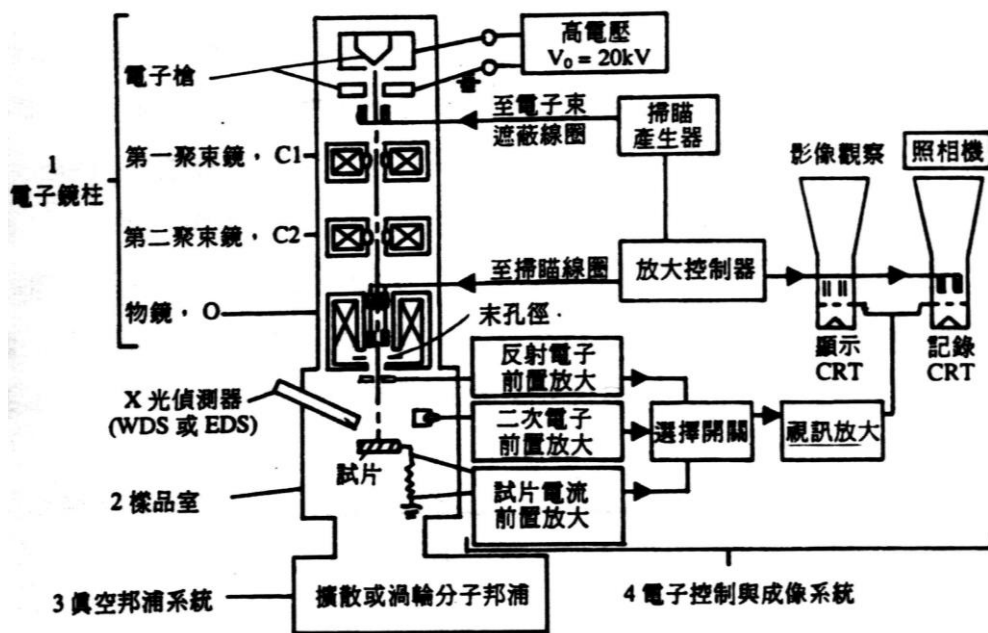


圖 3.4-1 掃描式電子顯微鏡結構示意圖[183]

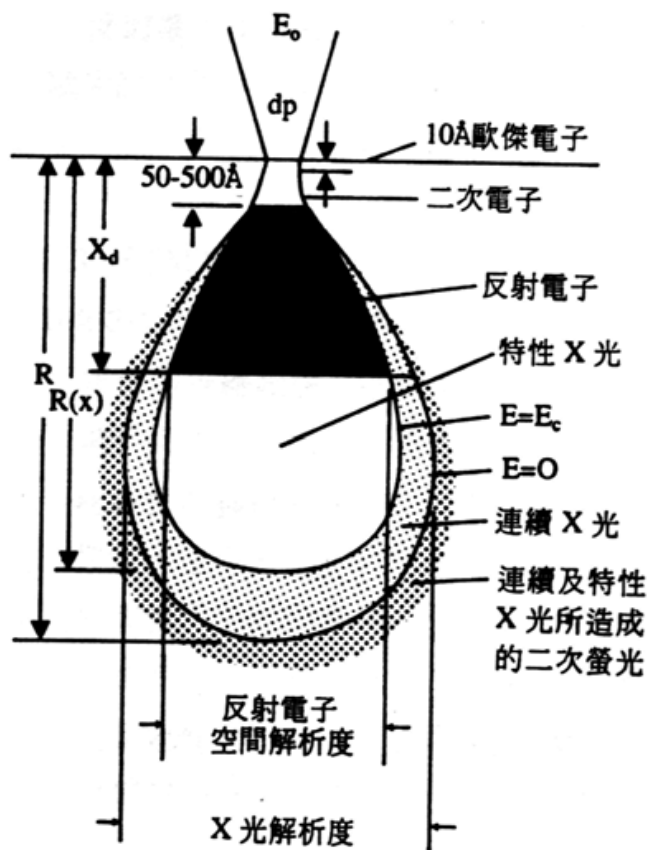


圖 3.4-2 電子束與試片電子訊號示意圖[183]



3.4.2 光放射光譜儀 (Optical emission spectroscopy)

光譜儀是物理化學分析儀器的一種，依照波長區分為不同種類的光譜儀，本實驗所使用的是紫外-可見光光譜儀。光譜分析具有非破壞性、化學成份鑑別力、靈敏度高和分析速度快等特點。

光譜儀的主要功能是將成份複雜的光分解為光譜線的科學分析儀器。當複雜光透過分光元件分光後，會依照光的波長順序排列成一系列光譜線。

圖 3.4-3 為光放射光譜鏡結構示意圖。待測光源經過狹縫(2)後，經由聚焦鏡使光源變成平行光後，投射到光柵或分光元件進行分光，再透過聚焦鏡重新聚焦到 CCD 探測器中，使光訊號轉換為數位訊號。

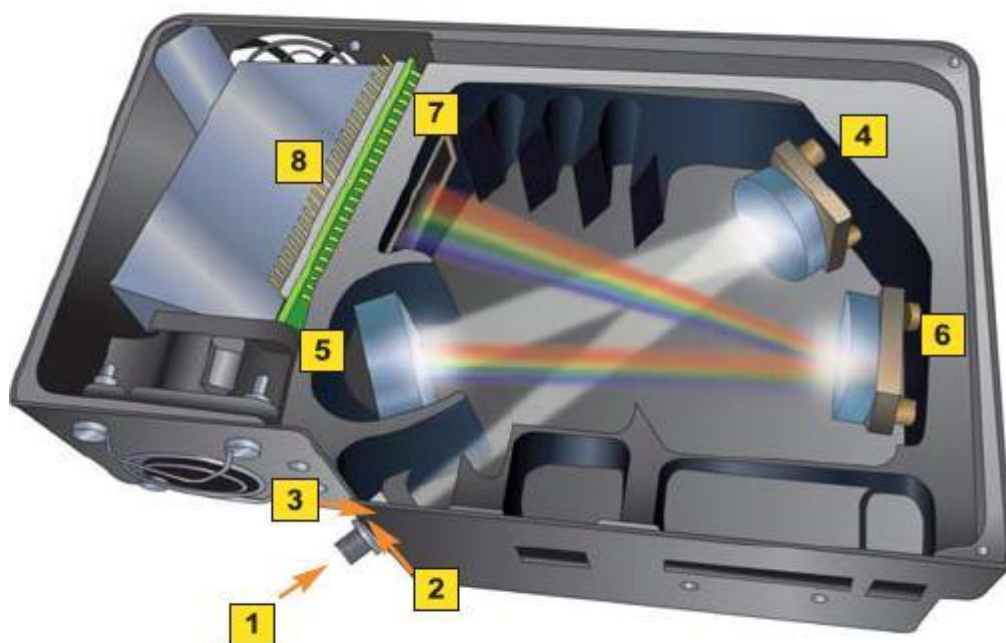


圖 3.4-3 光放射光譜儀結構示意圖[184]



3.4.3 電化學工作站 (Electrochemical Workstations)

電化學工作站是用於量測電池、離子感測器、電致變色元件、電化學活性材料的儀器，能作為恆電位儀、恆電流儀、和頻率分析儀所使用。

電化學工作站能夠量測輸入電壓、輸出恆電壓、輸出恆電流、頻率分析等等，因此能夠應用於燃料電池、超級電容、腐蝕分析、光電池研究等等。

本研究中使用 ZAHNER-ZENNIUM 電化學工作站對超級電容進行循環伏安法、恆電流充放電曲線、電化學阻抗分析的量測，以下分別對三種量測方式作簡單介紹：

循環伏安法 (cyclic voltammetry, CV) 是以改變電位觀察電流的方式來量測氧化還原峰的方法。將超級電容從起始電位以固定電位增加速率施加到一終點電位，再以相同電位減少速率回到起始電位，以電位-電流繪圖可得到一循環圖，此為分析氧化還原反應物所用之 CV 圖。當從低電位往高電位增加時，若經過分析物的氧化電位，電流會急速往正值方向增加，在氧化反應結束後，電流會回到較低位置，此時在 CV 圖上觀察到的峰稱為氧化峰；當從高電位往低電位減少時，經過分析物的還原電位，電流會急速往負值方向增加，在還原反應結束後，電流亦會回到較低位置，此時在 CV 圖上觀察到的峰稱為還原峰。

由於峰電流與發生氧化還原反應物種的濃度成正比，峰電位與反應物種有關，因此循環伏安法常用於定量分析測定藥品含量、氧化還原電位分析、超級電容特性等等。

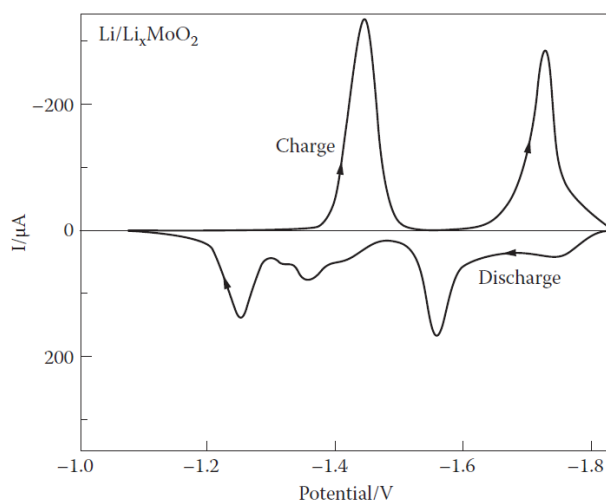


圖 3.4-4 循環伏安法曲線[185]

電化學阻抗分析 (Electrochemistry Impedance Spectroscopy, EIS) 是一種利用小幅度交流電壓或電流對電極擾動來進行電化學阻抗測試的方法。以不同頻率的交流擾動施加在電極上，量測訊號在經過電極後之壓降和相位差，推算出虛部、實部阻抗，並與模擬等效電路配合分析，以了解電極中材料的電化學性質，對於研究材料結構特性和離子運輸的機制都具有巨大的意義。

在進行電化學阻抗分析時，以不同頻率下得到的虛部阻抗和實部阻抗作圖，可以得到虛部、實部阻抗隨頻率變的曲線，此種圖譜稱為電化學阻抗圖譜，如圖 3.4-5 所示。

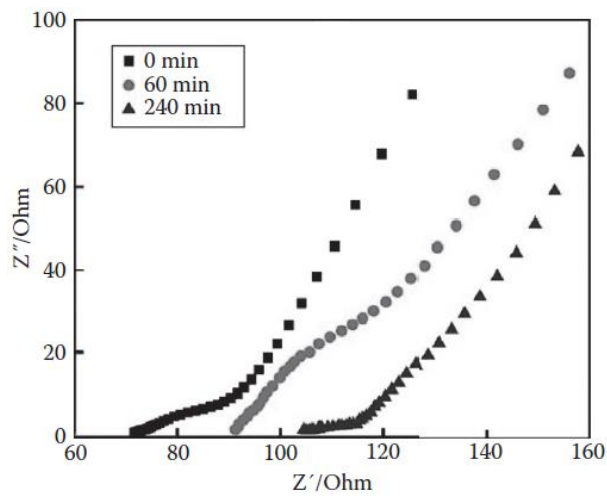


圖 3.4-5 電化學阻抗圖譜

由於恆電流充放電曲線與超級電容之性能息息相關，曲線資訊複雜，因此充放電曲線亦可與電化學阻抗中的模擬電路同時討論。

首先，電化學量測時可以把待測物假定為以電阻 R 、電感 L 、電容 C 、電位源 V 、電流源 A 所組成的電路，電雙層超級電容能假定為一電阻 R_{esr} 和電容 C_{dl}^T 所組成的最簡單電路：

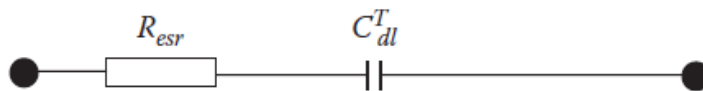


圖 3.4-6 超級電容之 RC 等效電路圖[185]

電路的阻抗可以以下式計算：

$$Z_{cell} = R_{esr} - j \frac{1}{2\pi f C_{dl}^T} \quad (3.4-1)$$

其中 Z_{cell} 為超級電容的阻抗、 R_{esr} 為等效串聯電阻，等效串聯電阻包括集電器和電極材料之間的接觸電阻、電極材料的多孔性和顆粒性質所導致的電阻、電解質的電阻、在高頻交流下溶劑中離子發生介電損耗所引起的電阻、外部電路電線的電阻等、 C_{dl}^T 為電容的電容量、 f 是交流訊號的頻率。

在實際製作超級電容的過程中，可能會由於製程中的瑕疵或不當設計會造成兩電極間有自放電現象，以漏電阻 R_p 表示，圖 3.4-6 可改為：

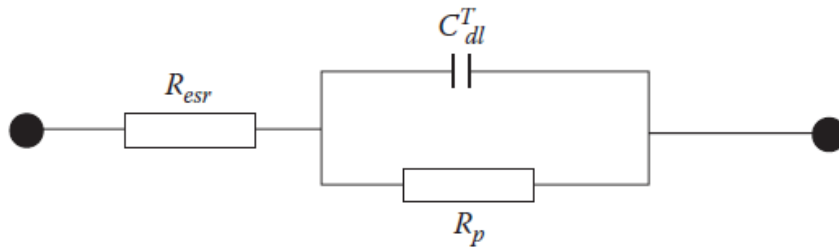


圖 3.4-7 超級電容之 R-C//R 等效電路圖[185]

當利用電壓源對超級電容進行充放電時，其等效電路如圖 3.4-8 所示， E 為電壓源電位， t 為經過時間，超級電容在充電過程的充電電流 i_{cell} 可以表示為：

$$i_{cell} = \frac{E}{R_{esr} + R_p} + \frac{R_p E}{R_{esr}(R_{esr} + R_p)} e^{\left(-\frac{R_{esr} + R_p}{R_{esr} R_p C_{dl}^T} t\right)} \quad (3.4-2)$$

在充滿電後，電容(C_{dl}^T)電壓降 V_{sc} 為：

$$V_{sc} = \frac{R_p E}{R_{esr} + R_p} \left[1 - e^{\left(-\frac{R_{esr} + R_p}{R_{esr} R_p C_{dl}^T} t\right)} \right] \quad (3.4-3)$$

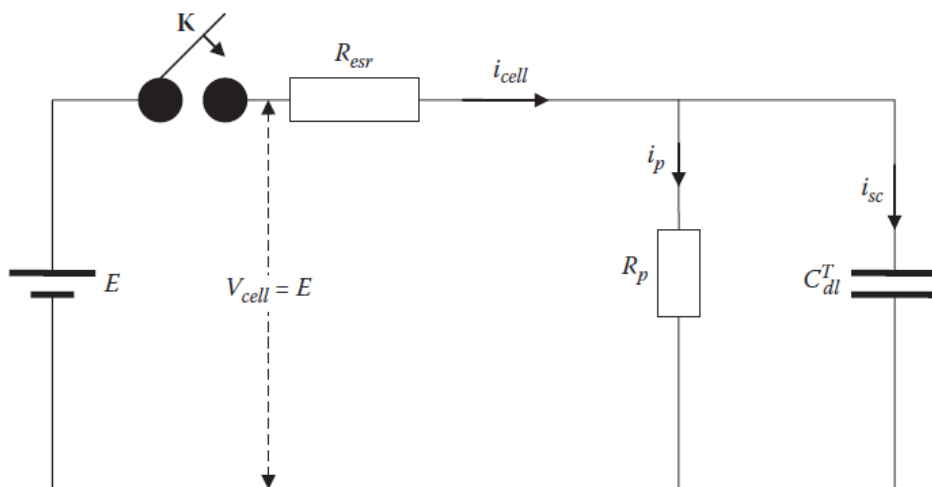


圖 3.4-8 超級電容利用電壓源進行充電之等效電路圖[185]



在恆電流充電過程中，其等效電路如圖 3.4-9 所示，超級電容的電壓 V_{cell} 可以表示為：

$$V_{cell} = i_{cell}R_{esr} + i_{cell}R_p \left[1 - e^{\left(-\frac{t}{R_p C_{dl}^T} \right)} \right] \quad (3.4-4)$$

當時間 t 為 0 時， $V_{cell} = i_{cell}R_{esr}$ ；當 $t \rightarrow \infty$ 時， $V_{cell} = i_{cell}R_{esr} + i_{cell}R_p$ 。

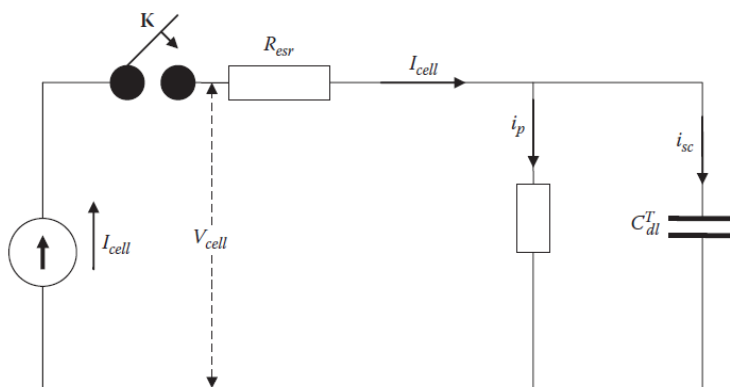


圖 3.4-9 超級電容利用電流源進行充電之等效電路圖[185]

放電過程可以分為對負載電阻、電壓源、電流源進行放電：

(1) 對負載電阻 R_L 放電過程中，其等效電路如圖 3.4-10 所示， V_{sc}^0 為電容的起始電壓，在時間 t 為 0 時，電容放電過程中電壓 V_{sc} 和電流 i_{sc} 以下式表示：

$$V_{sc} = V_{sc}^0 e^{\left(-\frac{R_{esr}+R_p+R_L}{R_p(R_{esr}+R_L)C_{dl}^T} t \right)} \quad (3.4-5)$$

$$i_{sc} = \frac{V_{sc}^0(R_{esr}+R_p+R_L)}{R_p(R_{esr}+R_L)} e^{\left(-\frac{R_{esr}+R_p+R_L}{R_p(R_{esr}+R_L)C_{dl}^T} t \right)} \quad (3.4-6)$$

超級電容對負載電阻的放電電流 i_{cell} 和電壓 V_{cell} 以下式表示：

$$i_{cell} = \frac{V_{sc}}{R_{esr}+R_L} = \frac{V_{sc}^0}{R_{esr}+R_L} e^{\left(-\frac{R_{esr}+R_p+R_L}{R_p(R_{esr}+R_L)C_{dl}^T} t \right)} \quad (3.4-7)$$

$$V_{cell} = V_{sc} - i_{cell}R_{esr} = V_{sc}^0 \left(1 - \frac{R_{esr}}{R_{esr}+R_L} \right) e^{\left(-\frac{R_{esr}+R_p+R_L}{R_p(R_{esr}+R_L)C_{dl}^T} t \right)} \quad (3.4-8)$$

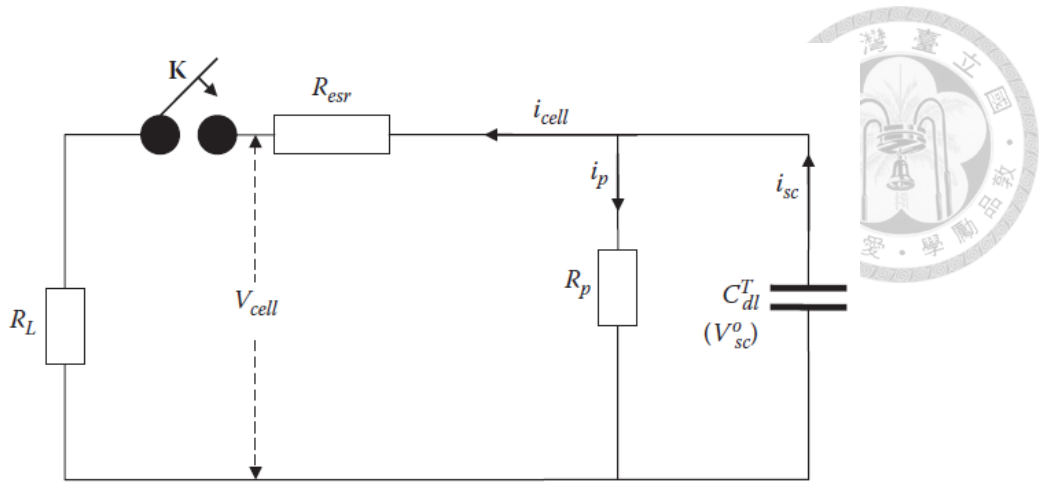


圖 3.4-10 超級電容利用負載電阻進行放電之等效電路圖[185]

(2) 對電壓源放電過程中，其特效電路如圖 3.4-11 所示，在時間 t 為 0 時，電容放電過程中電壓 V_{sc} 和電流 i_{sc} 以下式表示：

$$V_{sc} = V_{sc}^0 - \frac{V_{sc}^0(R_{esr} + R_p) - ER_p}{R_{esr} + R_p} \left[1 - e^{\left(-\frac{R_{esr} + R_p}{R_{esr}R_pC_{dl}^T} t \right)} \right] \quad (3.4-9)$$

$$i_{sc} = \frac{V_{sc}^0(R_{esr} + R_p) - ER_p}{R_{esr} + R_p} e^{\left(-\frac{R_{esr} + R_p}{R_{esr}R_pC_{dl}^T} t \right)} \quad (3.4-10)$$

超級電容對電壓源的放電電流 i_{cell} 和電壓 V_{cell} 以下式表示：

$$i_{cell} = -\frac{E}{R_{esr} + R_p} + \left(\frac{V_{sc}^0}{R_{esr}} - \frac{R_p E}{R_{esr}(R_{esr} + R_p)} \right) e^{\left(-\frac{R_{esr} + R_p}{R_{esr}R_pC_{dl}^T} t \right)} \quad (3.4-11)$$

$$V_{cell} = E \quad (3.4-12)$$

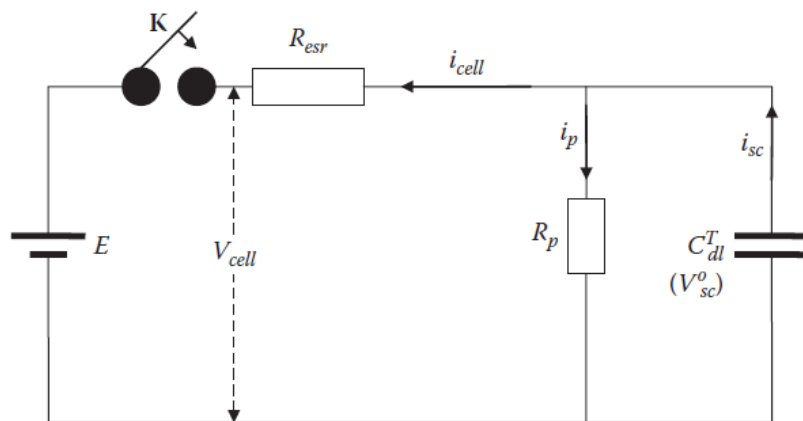


圖 3.4-11 超級電容利用電壓源進行放電之等效電路圖[185]

(3) 對電流源放電過程中，其等效電路如所示，在時間 t 為 0 時，電容放電過程中電壓 V_{sc} 和電流 i_{sc} 以下式表示：

$$V_{sc} = V_{sc}^0 - (V_{sc}^0 + i_{cell}R_p) \left[1 - e^{\left(\frac{-R_{esr} + R_p}{R_{esr}R_p C_{dl}^T} t \right)} \right] \quad (3.4-13)$$

$$i_{sc} = \frac{V_{sc}^0 + i_{cell}R_p}{R_p} e^{\left(\frac{-t}{R_p C_{dl}^T} \right)} \quad (3.4-14)$$

超級電容對電流源的放電電流 i_{cell} 和電壓 V_{cell} 以下式表示：

$$V_{cell} = -i_{cell}R_{esr} + V_{sc}^0 - (V_{sc}^0 + i_{cell}R_p) \left[1 - e^{\left(\frac{-t}{R_p C_{dl}^T} \right)} \right] \quad (3.4-15)$$

$$i_{sc} = -i_{cell} \quad (3.4-16)$$

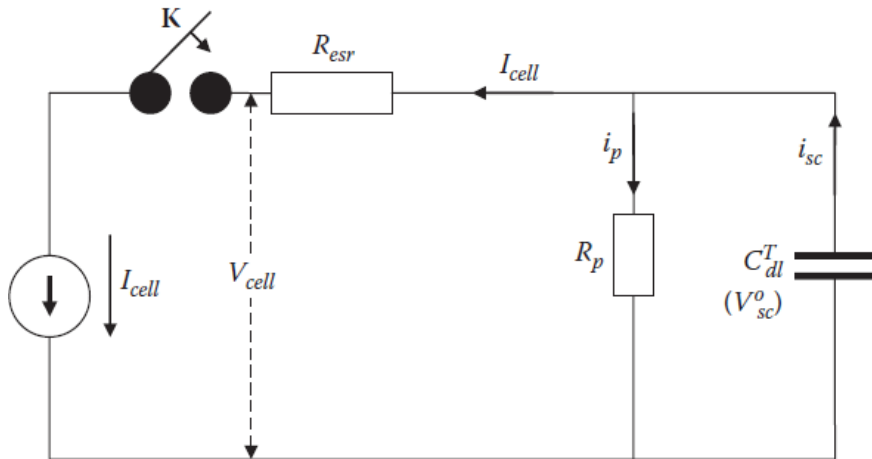


圖 3.4-12 超級電容利用電流源進行放電之等效電路圖[185]

在超級電容的量測中，會以恆電流對超級電容進行充放電，以模擬超級電容在實際電路應用中的情況。從起始電位給于固定電流值充電直至到達終點電位，再以相同電流值進行放電回到起始電位，為一次充放電。電雙層電容的恆電流充放電曲線如所示，以等速率進行充電與放電，因此充放電曲線會呈現等腰三角形。

當超級電容以恆電流 i_{cell} 充電時，超級電容的電壓 V_{cell} 為式：

$$V_{cell} = i_{cell}R_{esr} + i_{cell}R_p \left[1 - e^{\left(\frac{-t}{R_p C_{dl}^T} \right)} \right] \quad (3.4-17)$$

等效串聯電阻、漏電阻、電容值為電雙層電容很重要的三個電化學性質。



若超級電容有一定的等效串聯電阻，充放電曲線在電流方向改變的時候，會在曲線中出現一個電壓降，此電壓降正是由於等效串聯電阻的存在，導致不論超級電容在充電或放電過程中都必須損失部分壓降在等效串聯電阻上。此電壓降可以表示為：

$$\Delta V_{cell} = 2 i_{cell} R_{esr} \quad (3.4-18)$$

若超級電容在製造過程中的瑕疵導致電容的自放電現象明顯，可以表示成超級電容的漏電阻很大，因此漏電流會使超級電容的可用能量減少。如所示，漏電阻會造成在相同充電時間內充電電壓的減少，並且電容放電時間減少。因漏電流造成的充電壓差值可表示為：

$$\Delta V_{cell} = i_{cell} \left\{ R_{p,2} \left[1 - e \left(-\frac{t}{R_{p,2} C_{dl}^T} \right) \right] - R_{p,1} \left[1 - e \left(-\frac{t}{R_{p,1} C_{dl}^T} \right) \right] \right\} \quad (3.4-19)$$

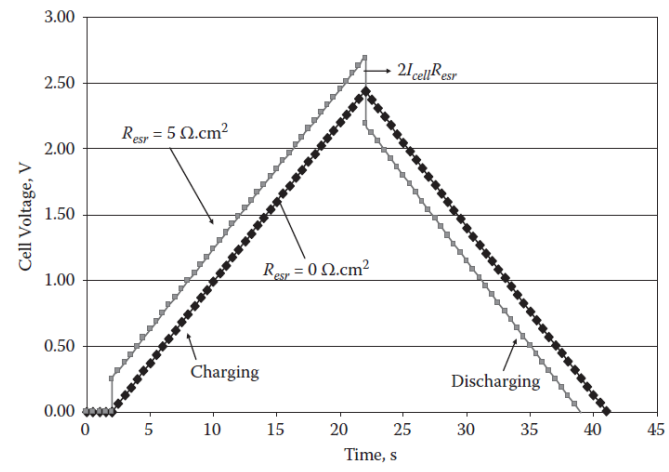


圖 3.4-13 電雙層超級電容恆電流充放電曲線[185]

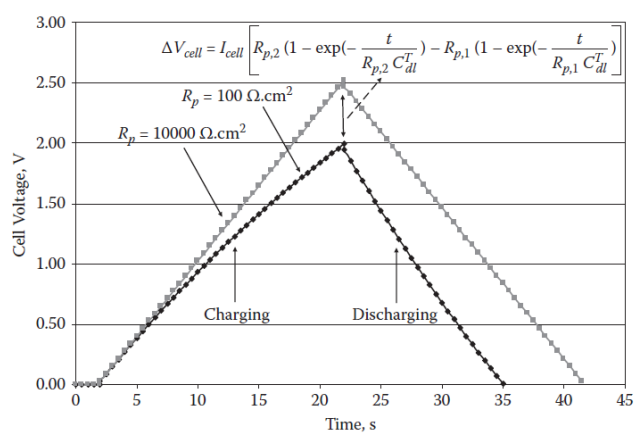


圖 3.4-14 電雙層超級電容恆電流充放電曲線與漏電阻之影響[185]

3.4.4 X射線光電子能譜儀 (X-ray photoelectron spectrometer, XPS)

X射線光電子能譜學是一種用於測定材料中元素構成、元素結合態、價態等的能譜技術，常用來分析材料在特定狀態或加工處理後的表面性質，能夠檢測出原子序數大於等於3的元素，檢出限大約為千分之幾。

1969年惠普公司與瑞典Uppsala大學K.Siegbahn合作，在美國生產第一部商業用單色XPS。K.Siegbahn將此類光譜儀的原理取名為化學分析電子能譜學(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA)。

XPS是以X射線作為激發源，照射材料使原子或分子中的內層電子或鍵結電子激發至高能態，靠近材料表面的激發電子能逸出材料表面，通常只有 $1\sim 10\text{Å}$ ，此種受光子所激發出來的電子也稱為光電子，再經由偵測器偵測光電子能量，以光電子的電子結合能和相對強度作圖即可得到該材料的光電子能譜圖。

由於特定波長X射線的能量是已知的，因此對於每一個光電子所具有的電子結合能可以由下式求出：

$$E_{binding} = hv - (E_{kinetic} + \varphi) \quad (3.4-20)$$

其中 $E_{binding}$ 是電子結合能， h 是普朗克常數， v 是頻率， $E_{kinetic}$ 是測量到的電子動能， φ 是能譜儀自身的功函數。

由於樣品表面的光電子逸出會引起表面聚集靜電荷，使樣品表面會出現表面電位，此電位會束縛光電子，使譜線發生位移和譜峰發生變寬和畸變。因此對於荷電效應的補償有時候顯得非常重要，正確的方法是給于樣品補償低能電子，使荷電差異或不均勻荷電效應減至最小。然而在實際的XPS分析中，一般會採用內標法進行校準：利用最常見的碳C1s污染來進行校準，或採用金或鉑等穩定的化學元素。

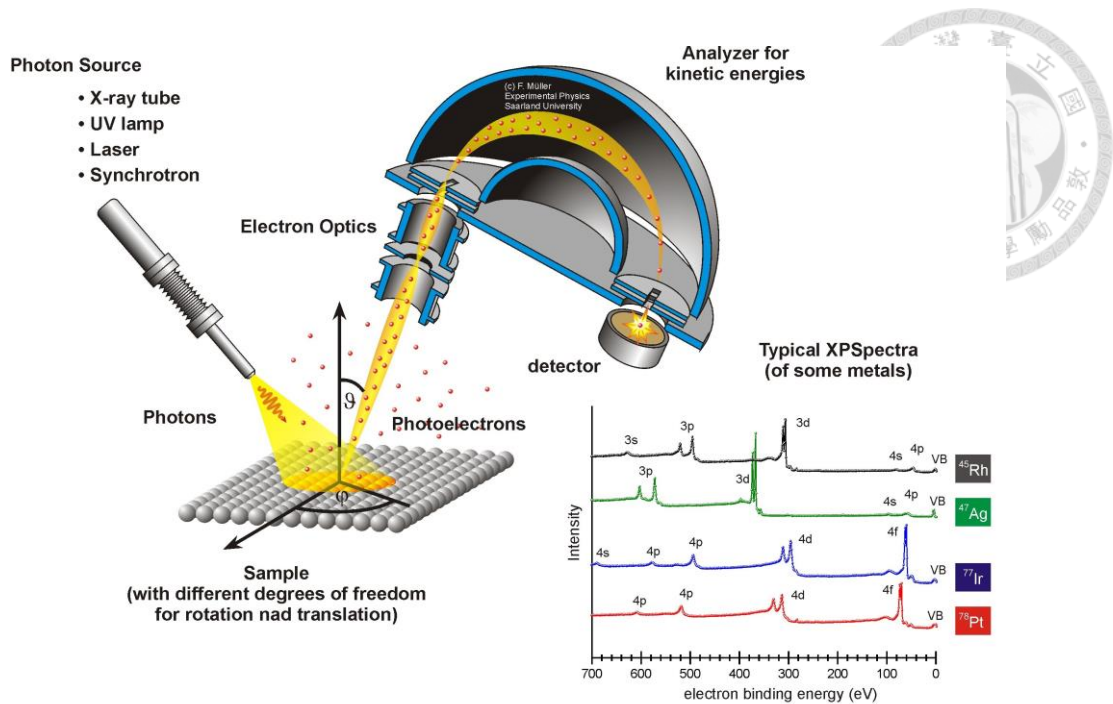


圖 3.4-15 X 射線光電子能譜儀示意圖[186]

3.4.5 電子微探儀 (Electron Probe Microanalyzer, EPMA)

電子微探分析是一種以顯微分析和成分分析結合的微區分析，用於研究材料結構和元素分佈的方法之一，特別適用於分析微小區域的化學成分。

與掃描式電子顯微鏡相同，是利用電子束照射試片，使材料中的元素產生不同波長或能量的特徵 X 射線，跟據特徵 X 射線的波長或能量來進行元素的定性分析以及進行半定量分析，是電子微探儀的主要功能。由於電子微探儀構造與電子顯微鏡相似，因此 X 射線微探儀常常作為附加在電子顯微鏡的偵測器所使用。

圖 3.4-16 為電子微探儀的結構示意圖。除了電子顯微鏡外，通常都會同時和波譜儀或能譜儀組成微區分析設備，波譜儀 (Wavelength Dispersive Spectrometer, WDS) 是利用特徵 X 射線的波長不同來展譜的波長色散譜儀，主要由分光晶體、X 射線偵測器和數據處理系統組成，工作原理是當特徵 X 射線經過一定晶面間距 d 的晶體後，不同波長的特徵 X 射線會有不同的衍射角 θ ，通過偵測繞射後 2θ 方向訊號，來區分出不同波長的訊號、能譜儀 (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) 是利用鋰漂移矽半導體探測器，在接收到特徵 X 射線後，以電荷的脈衝強度為依據將每個脈衝分類，以不同能量為橫坐標、電荷脈衝數為縱坐標，便可得到樣品的能譜圖。表 3.4-1 為波譜儀和能譜儀的主要性能比較。

表 3.4-1 波譜儀和能譜儀的主要性能比較[187]

| | WDS | EDS |
|----------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 元素分析範圍 | ${}^4\text{Be} \sim {}^{92}\text{U}$ | ${}^4\text{Be} \sim {}^{92}\text{U}$ |
| 定量分析速度 | 慢 | 快 |
| 解析度 | 高 (~5 eV) | 低 (130 eV) |
| 檢測極限 | 2 ~ 10 % | 1 ~ 10 % |
| 定量分析準確度 | 高 | 低 |
| X 射線收集效率 | 低 | 高 |

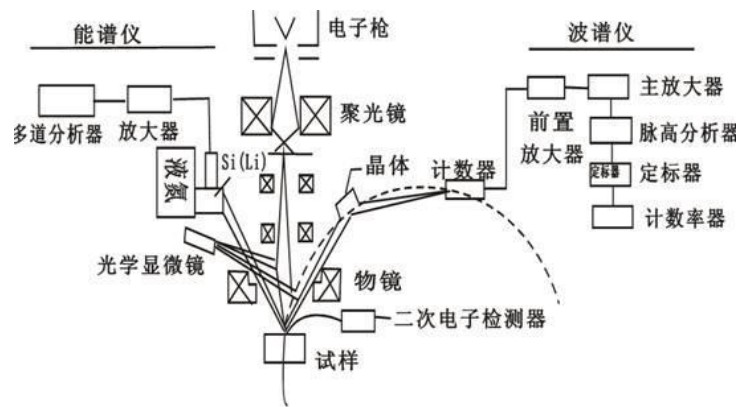


圖 3.4-16 電子微探儀結構示意圖[187]



3.4.6 拉曼光譜儀 (Raman Spectrometer)

拉曼光譜 (Raman spectra) 是一種利用分子振動及旋轉模式來對晶格及分子進行定性或定量分析的儀器。利用激發光照射物質，與物質之間的非彈性散射產生散射光後，散射光中光子能量會較激發光高或低，此種能量變化後之散射光稱為拉曼散射 (Raman scattering)。與紅外線吸收光譜基本原理相似。

由於 Raman 散射之強度微弱，因此在初期激發光是利用汞燈的單色光作為激發光源時，進行 Raman 實驗所耗費之時間甚多。在雷射光發展成熟後，具有良好單色性、方向性和高強度的特點使得雷射光成為 Raman 實驗之理想激發光源。

圖 3.4-17 為拉曼光譜儀之裝置示意圖，拉曼光譜儀一般由激發光源、光路系統及樣品裝置、分光系統、偵測器四部分組成。

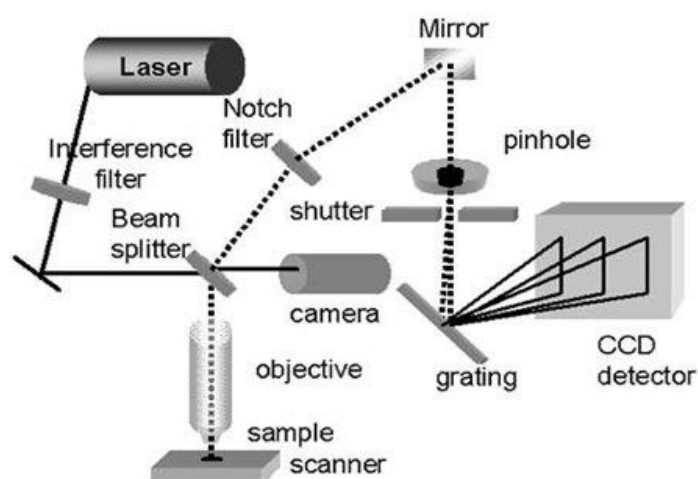


圖 3.4-17 拉曼光譜儀示意圖[188]



3.4.7 電性量測 (Electrical measurement)

如圖 3.4-18 所示，電極為 T 型結構，在康寧玻璃上方覆蓋一層遮罩定義圖形，再利用電子束蒸鍍機蒸鍍出電極後，使用參數分析儀測量出材料之電阻率，代入計算導電率之公式後，便可以計算出材料之導電率及電阻率：

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = R \frac{L}{wt} \leftrightarrow R = \rho \frac{L}{A} = \rho \frac{L}{wt} \quad (3.4-21)$$

其中， σ 為電導率 (conductivity)、 ρ 為電阻率 (resistivity)、 L 為兩電極間距、 w 為電極寬度、 t 為薄膜厚度、 R 為量測到的電阻、 A 為材料的截面積。

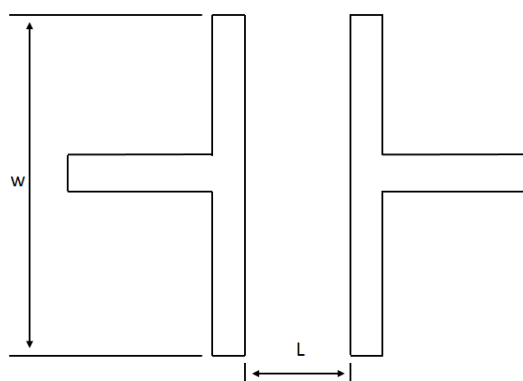


圖 3.4-18 T 形結構電極示意圖



3.5 實驗流程

3.5.1 基板清洗

本研究所使用之基板為厚度為 0.33 mm 之碳纖維布 (WOS1002, 碳能科技) 與厚度 0.7 mm 之康寧玻璃 (Corning Eagle XG)。由於碳纖維布直接用於製作電極，本節將介紹玻璃基板的清洗過程。

◆ 康寧玻璃

- (1) 以去離子水 (D.I. water) 沖洗基板 5 min 以去除表面大顆粒灰塵
- (2) 以 98 % 硫酸 (H_2SO_4) 與雙氧水 (H_2O_2) 以 3:1 體積比混合成 Piranha 溶液，將玻璃基板置於溶液中 15 min，以清除基板表面有機污染物
- (3) 取出玻璃基板後，以去離子水沖洗直至出現水膜，表示玻璃在清除表面污染物後呈現親水性，再以去離子水沖洗 5 min
- (4) 以氮氣槍將玻璃基板多餘水分吹乾
- (5) 將玻璃基板放置於 100 °C 加熱板上加熱 5 min，以去除殘留水氣

3.5.2 石墨烯/奈米碳管複合材料漿料製作

本研究使用之石墨烯/奈米碳管複合材料漿料，是由還原氧化奈米石墨烯粉末、奈米碳管粉末、乙醇、10 wt% 乙基纖維素 #46070 乙醇溶液、10 wt% 乙基纖維素 #46080 乙醇溶液與無水萘品醇混合而成。實驗一中漿料之碳成份來源為還原氧化奈米石墨烯粉末；實驗二中漿料之碳成份來源為還原氧化石墨烯和奈米碳管以 1:0、1:1、0:1 等三種比例；在漿料成份中，乙醇和無水萘品醇是作為溶劑使用、兩種乙基纖維素是用於提供漿料黏滯力，使材料易於分散均勻及適合網印製程使用。在實驗流程和其後的結果與討論中，提及之石墨烯均是指還原氧化奈米石墨烯。

- (1) 將 20 ml 玻璃樣本瓶先使用酒精清洗，以 100 °C 烘箱乾燥 10 min
- (2) 實驗一：在樣本瓶中加入 0.1 g 石墨烯
實驗二：(a) 在樣本瓶中加入 0.1 g 石墨烯
(b) 在樣本瓶中加入 0.05 g 石墨烯及 0.05 g 奈米碳管
(c) 在樣本瓶中加入 0.1 g 奈米碳管



- (3) 在樣本瓶中依序加入 1.5 g 乙醇、1.75 g 的 10 wt% 乙基纖維素 #46070 乙醇溶液、2.25 g 的 10 wt% 乙基纖維素 #46080 乙醇溶液、3.245 g 無水結晶醇
- (4) 加入磁石以磁石攪拌器以 200 rpm 攪拌 24 hour
- (5) 將攪拌均勻的漿料以 4 ml 分裝到另一樣本瓶中，以迴旋濃縮機濃縮 5 min (加熱器溫度為 55 °C、冷卻水溫度 7 °C)
- (6) 濃縮後的漿料即作為本研究所使用之石墨烯/奈米碳管複合材料漿料

3.5.3 石墨烯/奈米碳管電極製備流程

本研究所使用之石墨烯/奈米碳管複合材料電極試片如圖 3.5-1 所示

- (1) 實驗一：利用網印法將石墨烯漿料網印至碳纖維布上，如圖 3.5-1(a)所示，網版與基板距離 1 mm，網印面積為 2 mm x 1.5 mm
實驗二：利用網印法將 (a) 石墨烯漿料 (b) 石墨烯/奈米碳管漿料 (c) 石墨烯/奈米碳管漿料分別網印至碳纖維布上，如圖 3.5-1(a)所示，網印參數同實驗一
- (2) 將網印好的試片置於 100 °C 烘箱中乾燥 5 min 以去除多餘溶劑
- (3) 試片乾燥後，以大氣噴射電漿對電極進行處理：
(a) 實驗一：大氣噴射電漿處理時間分別為 5s、15s、30s、60s、120s、180s
(b) 實驗二：大氣噴射電漿處理時間分別為 5s、15s、30s
- (4) 依照實驗需求對電極作後續處理：
(a) 實驗一：電極直接使用於電化學量測
(b) 實驗二：在液態電解液超級電容中，電漿處理後之電極以圖 3.5-1(a)之大小直接使用於電化學量測；在凝膠態電解液超級電容中，將電漿處理後之電極修剪為圖 3.5-1(b)之尺寸，與凝膠態電解液組合成超級電容後再使用於電化學量測。其餘分析均使用圖 3.5-1(a)之電極尺寸。

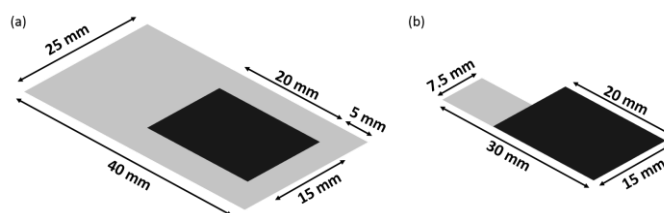


圖 3.5-1 石墨烯/奈米碳管電極示意圖



3.5.4 電性量測試片製作

本研究中電性分析使用兩點探針量測，如圖 3.5-2 所示。在康寧玻璃上覆蓋一片已定義兩個 T 形圖案之鋼片，兩個圖案間距為 0.25 mm、寬度為 7 mm，以電子束蒸鍍機沉積一層厚度 100 nm 之鉻 (Cr)，移除鋼片後即可得到 T 形電極，接著在 T 形電極上網印一層石墨烯/奈米碳管複合材料漿料後，置於 100 °C 烘箱中乾燥 5 min，最後以大氣噴射電漿處理 5 秒，用於本研究之電性量測。

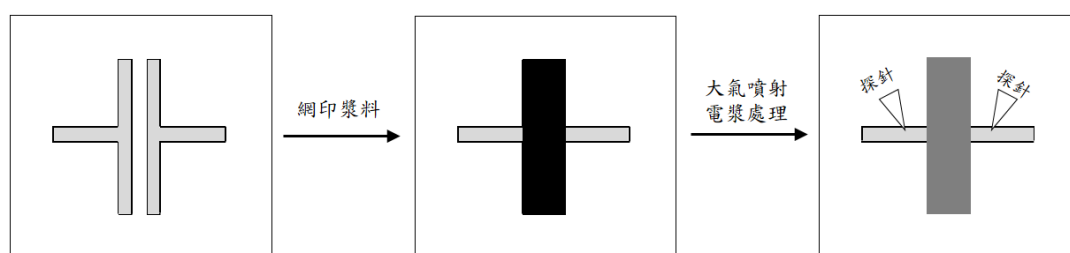


圖 3.5-2 電性分析試片示意圖

3.5.5 凝膠態超級電容之製作

在實驗二中，凝膠態超級電容之電解質係以 1 M 硫酸與聚乙烯醇 (PVA) 所製，製作方法為於 20 ml 樣本瓶中依序加入 1.5 g 聚乙烯醇、15 ml 1 M 硫酸、攪拌用磁石後，置於 80 °C 水浴中 4 小時，在加熱過程中必須不斷攪拌以確保電解液之均勻性，加熱結束後得到清澈之電解液，即可作為凝膠態電解質所使用。將圖 3.5-1(b) 修剪後之電極塗上三層凝膠態電解液，每一層塗抹間隔時間為 24 小時，以確保上一層電解液完全滲透並已自然揮發多餘水份。待三次塗抹電解液後，將兩片電極面對面直接粘貼後即組成超級電容，並以重物壓住超級電容一天確保兩片電極上之電解液已粘合和多餘氣泡被擠出電解液外，結束後即可進行電化學量測，此過程如圖 3.5-3 所示。

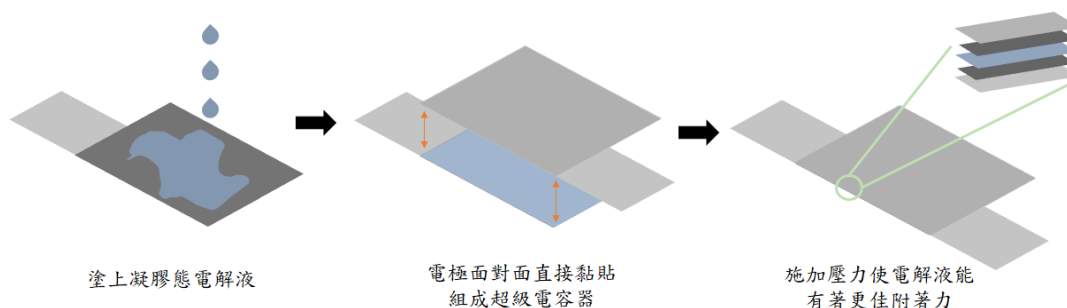


圖 3.5-3 凝膠態超級電容製作示意圖



3.5.6 電極之材料分析與電化學分析參數

將製備好之石墨烯/奈米碳管電極進行以下材料分析及電化學量測，本節將介紹各項分析所使用之參數：

◆ 實驗一：

➤ 顯微分析：

SEM：倍率 x5000、x30000、x100000

➤ 表面分析：

XPS：

(i) Survey，Pass Energy 200 eV，Energy Step Size 1 eV

(ii) C1s，O1s，N1s，Pass Energy 50 eV，Energy Step Size 0.05 eV

➤ 電化學分析：

(i) 工作電極，石墨烯電極

(ii) 對電極，鉑對電極

(iii) 參考電極，AgCl/Ag/sat. KCl ($E = +0.197\text{ V}$)

(iv) 電解液，2 M KCl 溶液

(v) 量測方式：三極法

(vi) 循環伏安法：Scan rate：2 mV/s、20 mV/s、200 mV/s，200 point@cycle，

Potential window：0 ~ 0.8 V

(vii) 恆電流充放電曲線：Current：600 μ A、800 μ A、1000 μ A，Potential

window：0 ~ 0.8 V，Cycle：5

(viii) 電化學阻抗分析：DC voltage：0.1 V，AC voltage：5 mV，Frequency

range：1 Hz ~ 100 kHz，Display：-Nyquist plots

(ix) 循環伏安法穩定性分析：Scan rate：200 mV/s，Potential window：0

~ 0.8V，Cycle：2000



◆ 實驗二：

➤ 顯微分析：

SEM：倍率 x5000、x30000、x100000

➤ 表面分析：

XPS：

(i) Survey，Pass Energy 200 eV，Energy Step Size 1 eV

(ii) C1s，O1s，N1s，Pass Energy 50 eV，Energy Step Size 0.05 eV

Raman：1000 ~ 3000 cm^{-1}

➤ 電化學分析：

(i) 工作電極、對電極：

(a) 石墨烯電極

(b) 石墨烯/奈米碳管複合材料電極

(c) 奈米碳管電極

(ii) 電解液：1 M KCl(l)、1 M H_2SO_4 + PVA

(iii) 量測方式：二極法

(iv) 循環伏安法：Scan rate：2 mV/s、20 mV/s、200 mV/s，200 point@cycle，

Potential window：0 ~ 0.8 V

(v) 恆電流充放電曲線：Current：200 μA 、500 μA 、1000 μA ，Potential

window：0 ~ 0.8 V，Cycle：5

(vi) 電化學阻抗分析：DC voltage：0 V，AC voltage：5 mV，Frequency

range：1 Hz ~ 100 kHz，Display：-Nyquist plots

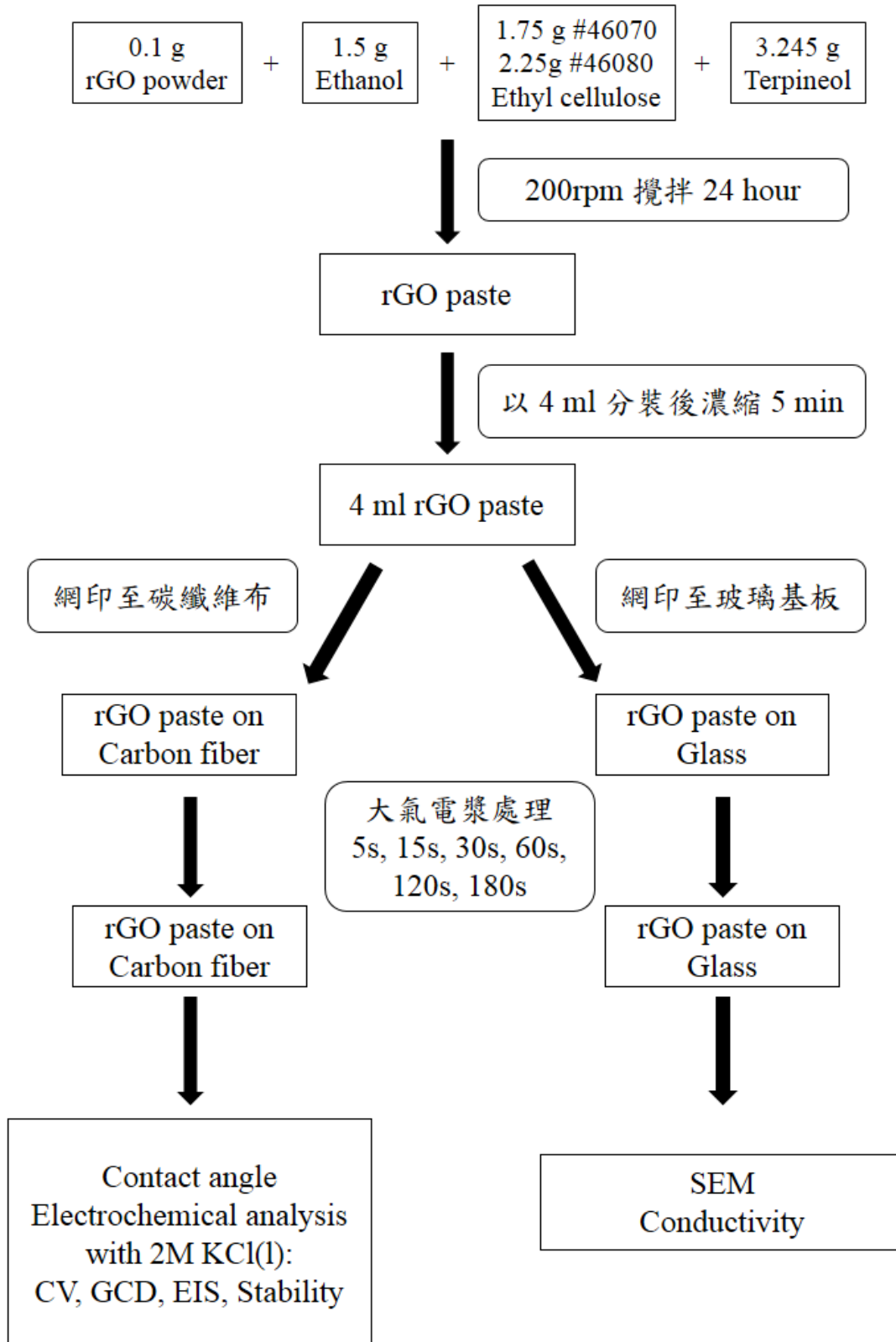
(vii) 循環伏安法穩定性分析：Scan rate：200 mV/s，Potential window：0

~ 0.8V，Cycle：1000

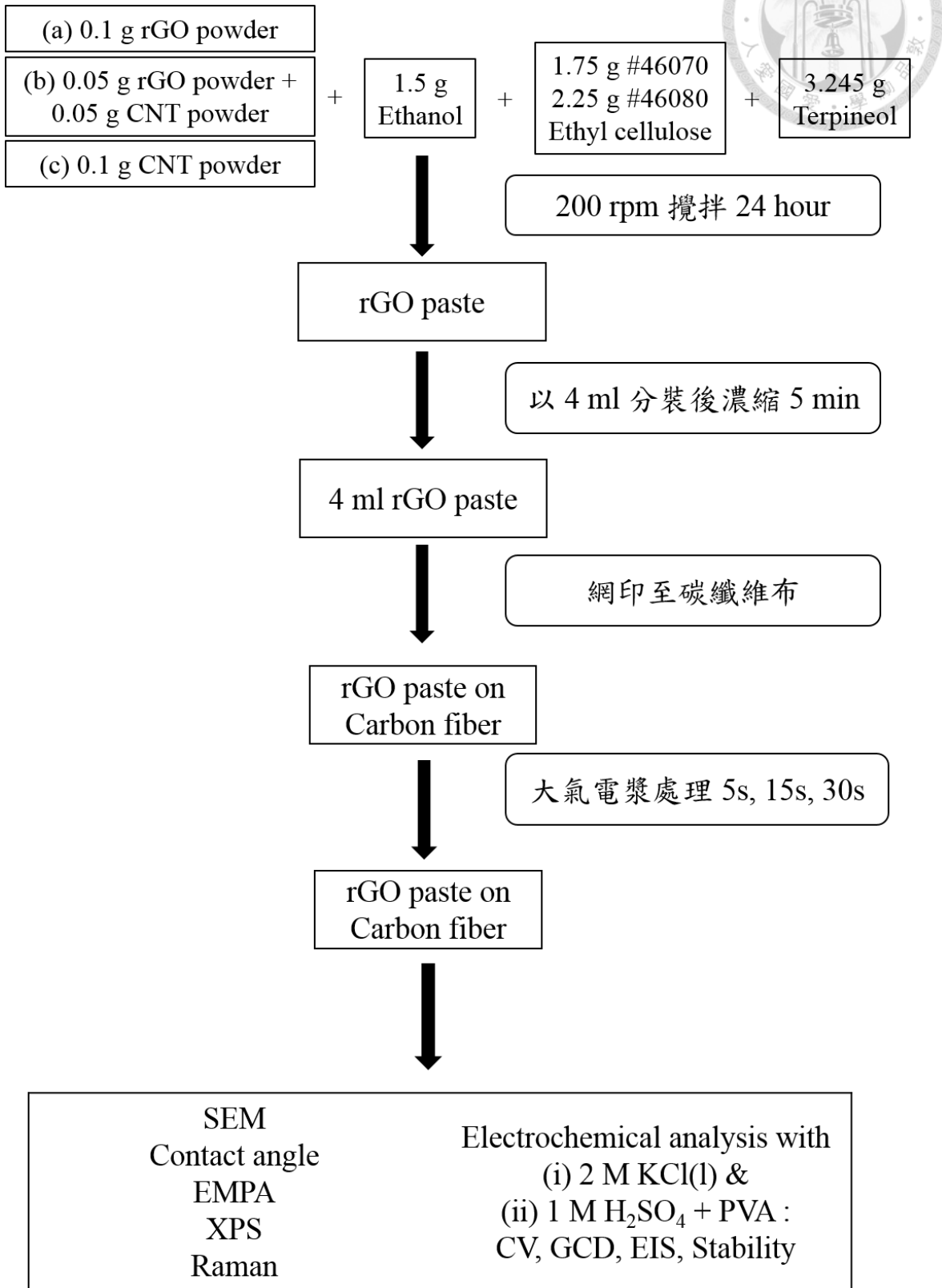
3.5.7 實驗流程示意圖



◆ 實驗一



◆ 實驗二



第四章 實驗結果與討論



4.1 實驗一 常壓噴射電漿處理時間對 rGO 超級電容特性之影響

4.1.1 大氣噴射電漿製程溫度變化圖

為了解大氣噴射電漿製程的處理溫度，使用 K 型熱電偶和數據擷取器記錄實驗溫度。將 K 型熱電偶黏貼固定於電漿載台上，熱電偶與載台之距離盡量與碳纖維布厚度相近，以減少因與電漿出口距離不同所造成之誤差，數據擷取器以 0.1 秒為單位輸出溫度數據，並即時顯示於畫面。

圖 4.1-1 為本實驗所使用之大氣噴射電漿溫度實驗圖，從圖中可見在電漿點燃後溫度迅速上升，在 1 秒內從 28 度上升至 600 度，接著升溫速率減少，溫度隨時間慢增加，在點燃後 3.5 秒上升至 700 度，在點燃 40 秒後上升至 750 度，在點燃 85 秒後接近 790 度。在電漿關閉後，溫度迅速地減少。

依大氣噴射電漿的升溫及降溫趨勢圖來觀察，大氣電漿能夠在短時間內使試片處於高溫退火中，並在短時間內快速淬火，表示大氣電漿擁有快速退火的能力。

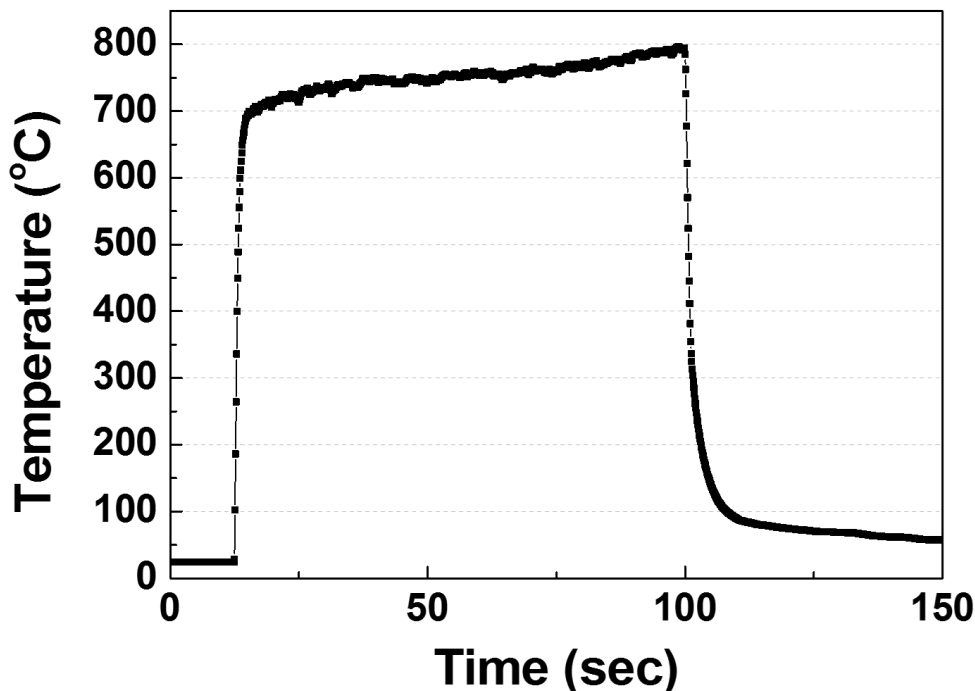


圖 4.1-1 大氣噴射電漿溫度變化圖

4.1.2 石墨烯材料經過電漿處理後之表面型態

將經過電漿處理的石墨烯利用掃瞄式電子顯微鏡觀察其在玻璃基板上之表面形態。圖 4.1-2、圖 4.1-3 為大氣噴射電漿不同處理條件下石墨烯材料在玻璃基板上之顯微照片，倍率分別為 5000 倍和 30000 倍，從圖中可以觀察到，未經電漿處理的石墨烯被有機物包圍，無法明顯看到石墨烯的片狀結構；在經過電漿處理 5 秒後，部分有機物被移除並曝露出少部分的石墨烯；在經過電漿處理 15 秒後，大部分的有機物已經被移除，大部分的石墨烯都曝露在外；在經過電漿處理 30 秒後，大部分石墨烯被電漿移除，只剩下少許因高溫而聚集之殘餘顆粒。

實驗結果顯示，大氣電漿處理石墨烯之製程條件約為 15 秒最佳，經過電漿處理後石墨烯之間出現分層現象，有助於總表比面積的增加、在石墨烯表面亦出現奈米孔隙，能增加電漿對材料內部的反應機率和內部有機物的移除效率。在時間增加後，由於覆蓋在石墨烯表面的有機物早已被移除，高溫和電漿反應開始對石墨烯進行破壞，奈米孔隙亦加速內部石墨烯的反應，導致石墨烯迅速的從基板移除。

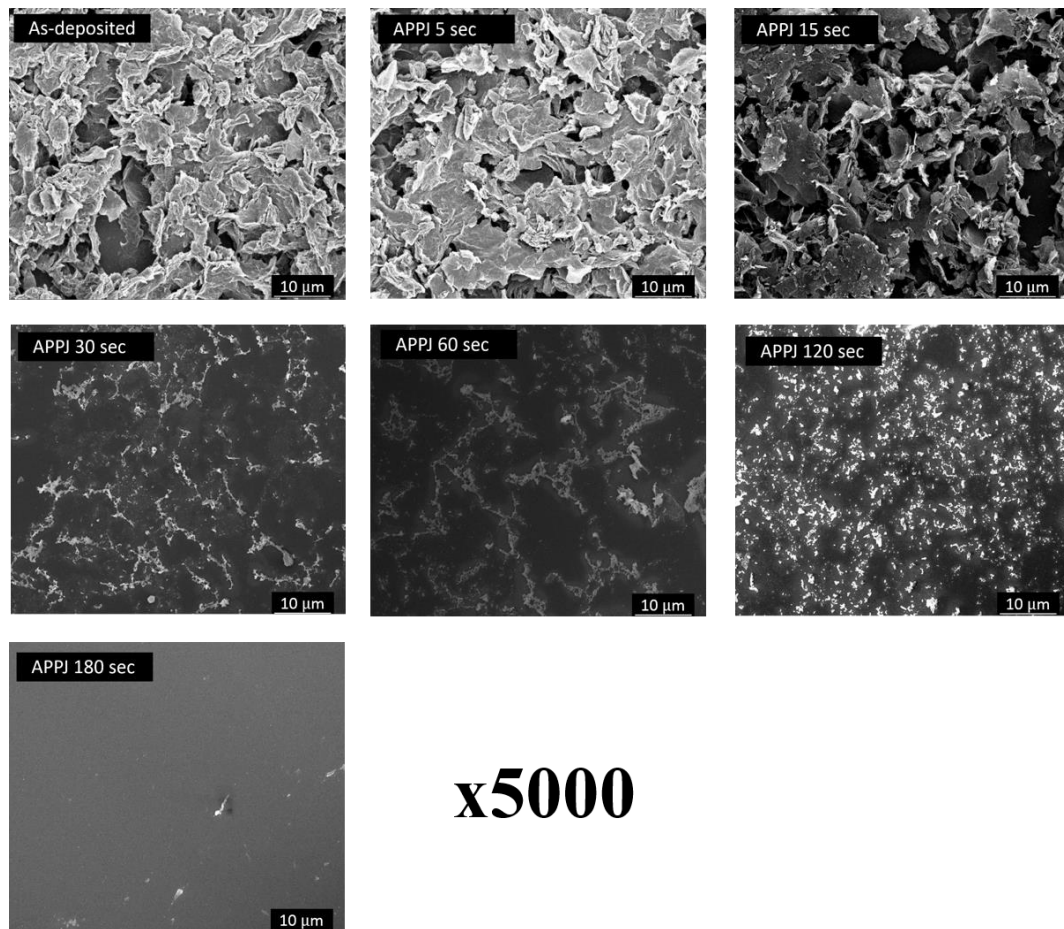


圖 4.1-2 石墨烯材料在玻璃基板上之表面形態 (5000 倍)

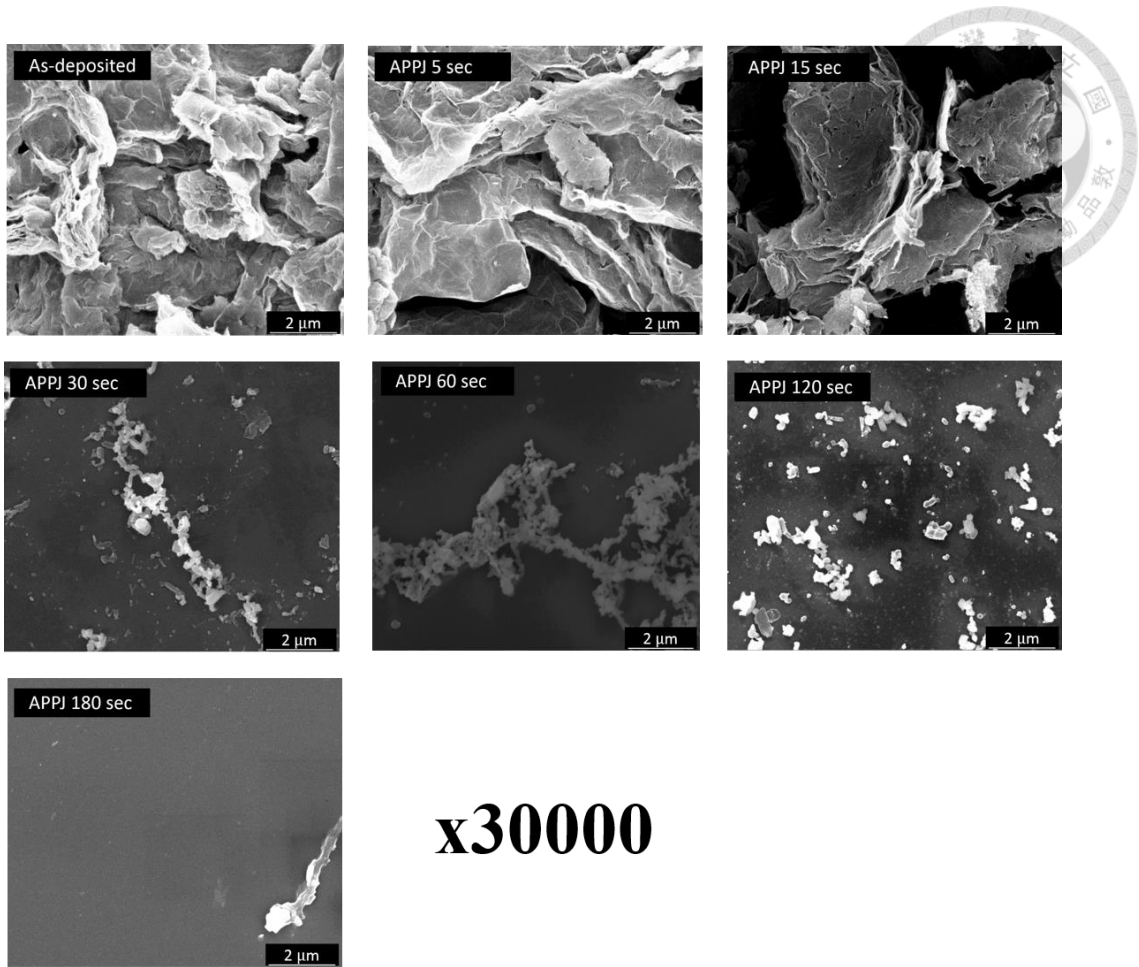


圖 4.1-3 石墨烯材料在玻璃基板上之表面形態 (30000 倍)

4.1.3 石墨烯材料經過電漿處理後之電性分析

本研究選用在玻璃基板上網印石墨烯後經過電漿處理之試片進行電性分析，利用電子束蒸鍍機蒸鍍之鉻電極作為材料的集電器，利用 Keithley 4200 參數分析儀進行兩點探針量測，測量材料電流-電壓曲線，以推算出材料的電阻值及電導，探針距離為 5 mm、估算電導率所用之材料厚度約 7 μm 。

圖 4.1-4 為石墨烯材料在玻璃基板上之電導和電導率。經過電漿處理 5 秒後石墨烯材料的導電性增加；當電漿處理 30 秒後，電導和電導率下降至幾乎為零。

實驗結果顯示，石墨烯材料最適處理時間為 5 秒 ~ 15 秒左右。與電子顯微鏡所觀察到的現象符合。石墨烯材料在電漿處理前導電性較差；電漿處理 5 ~ 15 秒後由於較不導電的乙基纖維素和萘品醇等有機物被移除，石墨烯開始曝露在外，導致石墨烯材料的導電性增加；電漿處理 30 秒後石墨烯被大量移除，電極之間的導電薄膜被電漿破壞，因此呈現斷路狀態。

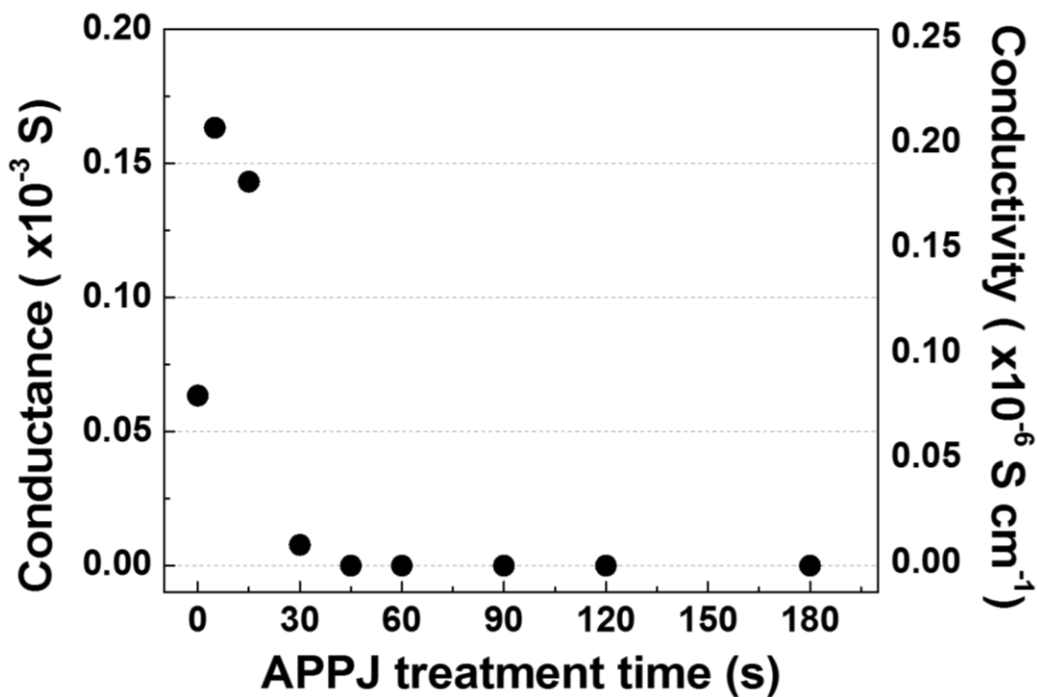


圖 4.1-4 石墨烯材料在玻璃基板上之電導及電導率

4.1.4 石墨烯電極之表面親水性分析

本研究之石墨烯電極表面親水性分析，是利用水接觸角分析儀上的注水器與電腦即時計算得到之水接觸角 θ 判斷。將電極置於水接觸角分析儀之載台上，以注水器排出固定水量之水滴至電極表面後，利用 CCD 攝錄機觀察水滴形狀，並利用電腦即時計算分析水滴與電極固液界面之角度 θ 。本實驗水接觸角所排出之固定水量為 2 μl ，每一試片共測定 5 點，取 5 點平均之平均水接觸角為該試片之水接觸角角度。

圖 4.1-5 為石墨烯電極之水接觸角分析。實驗結果顯示，未經電漿處理石墨烯電極之平均水接觸角為 142.9° ，表示石墨烯電極親水性差；在經過電漿處理後石墨烯電極之平均水接觸角幾乎為 0° ，在水滴觸碰到電極表面的瞬間，電極瞬間將水滴吸到碳纖維布及石墨烯材料當中，表示大氣噴射電漿對電極表面有改良作用，使電極從親水性差改良為極親水之表面，此實驗結果表示電漿處理後之電極有利於電解液的滲透。

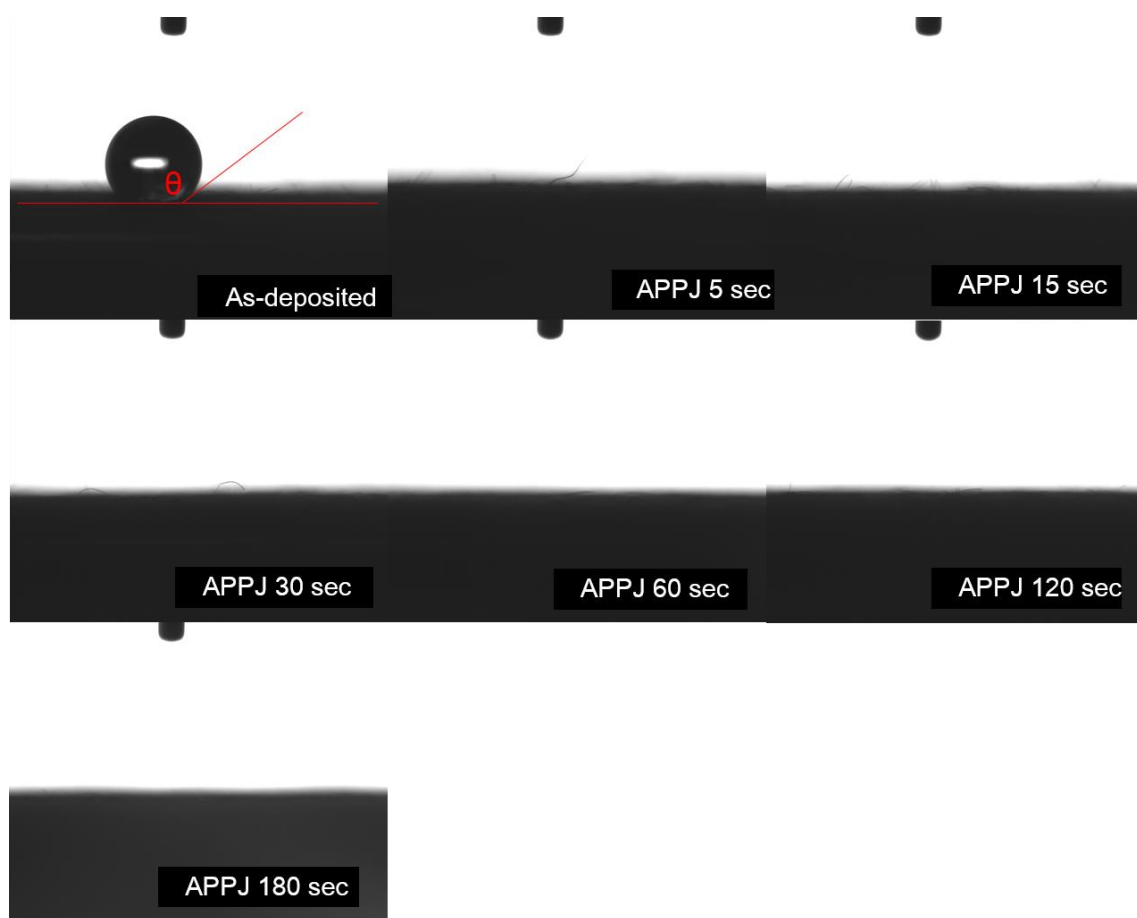
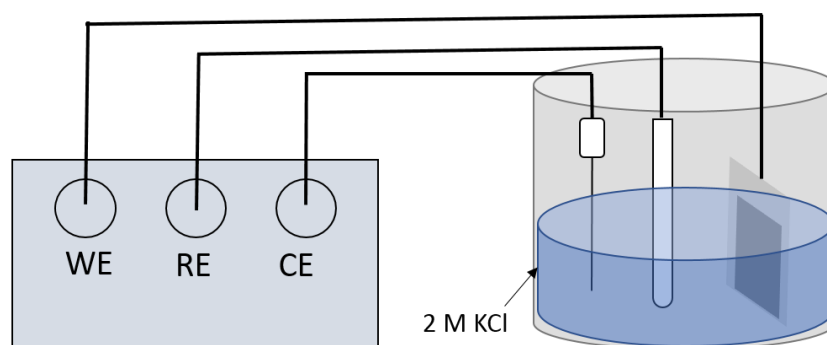


圖 4.1-5 石墨烯電極之水接觸角分析



4.1.5 石墨烯超級電容之循環伏安法測試

本研究中石墨烯超級電容之循環伏安法測試，是利用電化學工作站進行三極法量測，超級電容測量裝置如圖 4.1-6 所示：工作電極為石墨烯電極、對電極為鉑、參考電極為 Ag/AgCl/sat. KCl (0.197V)，電解液為 2 M KCl 溶液，伏安法之掃描速率為 2 mV/s、20 mV/s、200 mV/s，電位窗口為 0 ~ 0.8 V。參考電極與工作電極之間有著穩定之電位，因此能作為標準電位所使用，循環伏安法通過對工作電極與輔助電極之間施加電流和調控電壓，即可得到計算比電容所需之電流-電壓曲線。



工作電極：石墨烯電極 對電極：鉑 參考電極：Ag/AgCl/sat. KCl

圖 4.1-6 石墨烯超級電容之循環伏安法裝置示意圖

圖 4.1-7 為不同電漿處理條件之石墨烯超級電容循環伏安法曲線圖。利用循環伏安法曲線，依式 4.1-1 計算比電容值[189]：

$$C_{sp} = \frac{\int_{V_a}^{V_c} I(V) dV}{vm(V_c - V_a)} \quad (4.1-1)$$

其中 C_{sp} 為重量比電容 (F/g)、 $\int_{V_a}^{V_c} I(V) dV$ 為電流-電壓積分面積、 v 為掃描速率 (V/s)、 m 為電極上活性材料的重量(g)、 $V_c - V_a$ 為超級電容之電位窗口 (V)。表 4.1-1 為循環伏安法實驗結果，計算所得之重量比電容如圖 4.1-8 所示。

實驗結果顯示：在電漿處理時間 15 秒時，在掃描速率 2 mV/s 下可以得到最高之重量比電容為 274.6 F/g，為最佳之電漿處理時間，此實驗結果與其他分析所得到之最適電漿處理條件相同。在電漿處理時間僅有 5 秒時，由於曝露在外石墨烯較少，材料的總表面積較低，電雙層效應不足以提供大量的比電容值；隨著電漿處理時間增加到 15 秒左右，有機物被移除使得比電容的增加；當電漿處理時間超過 30 秒時，石墨烯因電漿處理時間過長被破壞，但比電容值亦維持一定數值，表示比電容有一部分來自於碳纖維布的貢獻。另外，石墨烯超級電容之循環伏安法曲

線中並沒有出現任何氧化還原峰，伏安法曲線呈現近矩形，符合電雙層超級電容之循環伏安法曲線圖形[190]。隨著掃描速率的降低，比電容有顯著增加的現象，這是由於幾乎所有電極材料表面在低掃描速率下均可用於離子傳導及儲存電荷，因此在低掃描速率下可以得到更高的比電容值[191]。

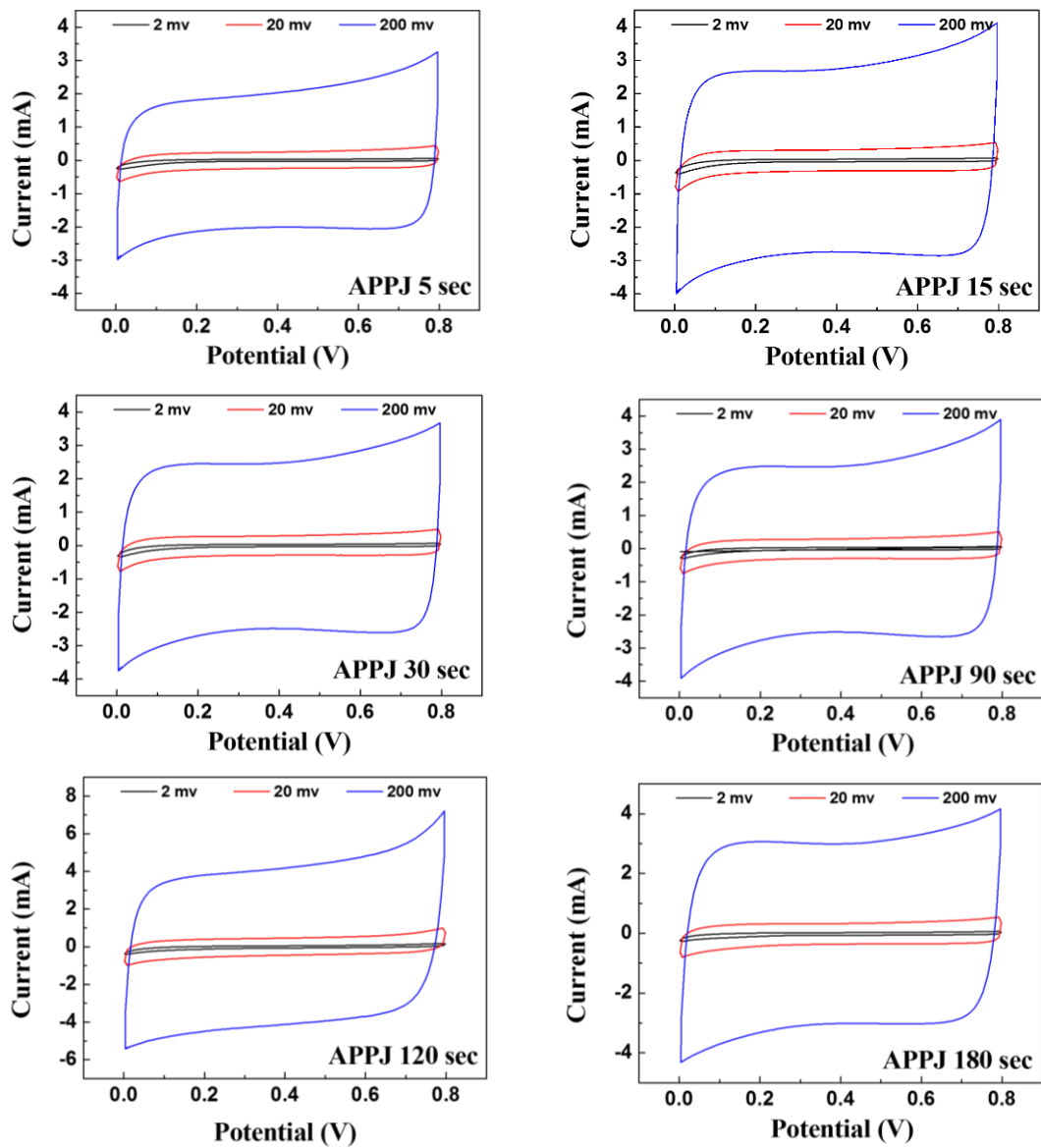


圖 4.1-7 石墨烯超級電容之循環伏安法曲線

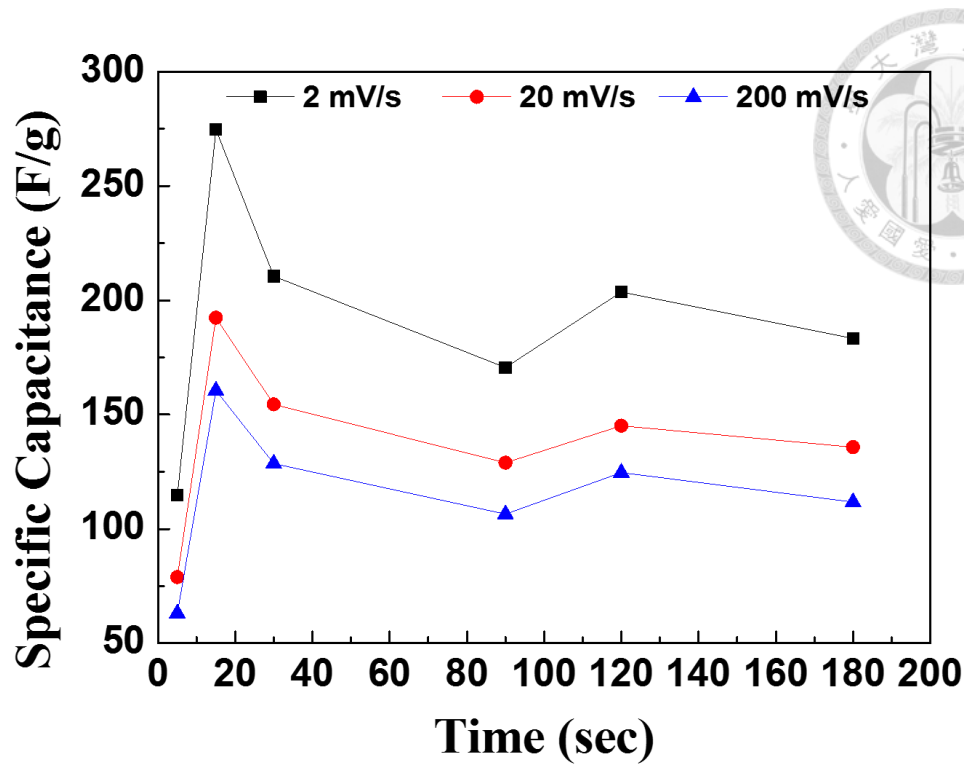


圖 4.1-8 石墨烯超級電容依循環伏安法計算所得之比電容值

表 4.1-1 石墨烯超級電容循環伏安法實驗結果

| 電漿處理 時間 (sec) | 掃描速率 (mV/s) | | | 活性材料重量 (mg) |
|---------------------|-------------|-------|-------|----------------|
| | 2 | 20 | 200 | |
| | 重量比電容 (F/g) | | | |
| 5 | 114.6 | 78.9 | 63.0 | 0.32 |
| 15 | 274.6 | 192.3 | 16.5 | 0.17 |
| 30 | 210.5 | 154.4 | 128.6 | 0.20 |
| 90 | 170.5 | 128.9 | 106.4 | 0.24 |
| 120 | 203.6 | 145.1 | 124.6 | 0.32 |
| 180 | 183.3 | 135.7 | 111.7 | 0.27 |



4.1.6 石墨烯超級電容之恆電流充放電測試

本研究中石墨烯超級電容之恆電流充放電測試，是利用電化學工作站進行三極法量測，裝置與循環伏安法類似。恆電流充放電測試中之量測參數：恆電流值分別為 600 μA 、800 μA 、1000 μA ，充放電次數為 5 次，電位窗口為 0 ~ 0.8 V。

圖 4.1-9 為不同電漿處理條件石墨烯超級電容之恆電流充放電曲線圖。利用恆電流充放電曲線，依式 4.1-2 計算比電容值：

$$C_s = \frac{I_d \cdot T_d}{m \cdot \Delta V} \quad (4.1-2)$$

其中 C_s 為重量比電容值 (F/g)、 I_d 為放電電流 (A)、 T_d 為放電時間 (s)、 m 為活性電極材料之質量 (g)、 ΔV 為電位窗口 (V)。表 4.1-2 為恆電流充放電曲線之實驗結果，計算所得之重量比電容值如圖 4.1-10 所示。

實驗結果顯示：與循環伏安法結果相同，電漿處理時間為 15 秒之石墨烯超級電容比電容值最高，在 800 μA 時計算所得之重量比電容為 148.2 F/g。恆電流充放電曲線大致呈現等腰三角形，表示充放電時間近似，符合標準超級電容快速充放電之行為。

表 4.1-2 石墨烯超級電容恆電流充放電實驗結果

| 電漿處理 時間 (sec) | 恆電流值 (μA) | | | 活性材料重量 (mg) |
|---------------------|------------------------|-------|-------|----------------|
| | 600 | 800 | 1000 | |
| | 重量比電容 (F/g) | | | |
| 5 | 44.8 | 45.0 | 45.0 | 0.32 |
| 15 | 114.7 | 118.6 | 106.9 | 0.17 |
| 30 | 86.4 | 86.6 | 82.6 | 0.20 |
| 90 | 74.9 | 71.6 | 72.4 | 0.24 |
| 120 | 74.4 | 68.4 | 66.4 | 0.32 |
| 180 | 68.4 | 67.6 | 66.6 | 0.27 |

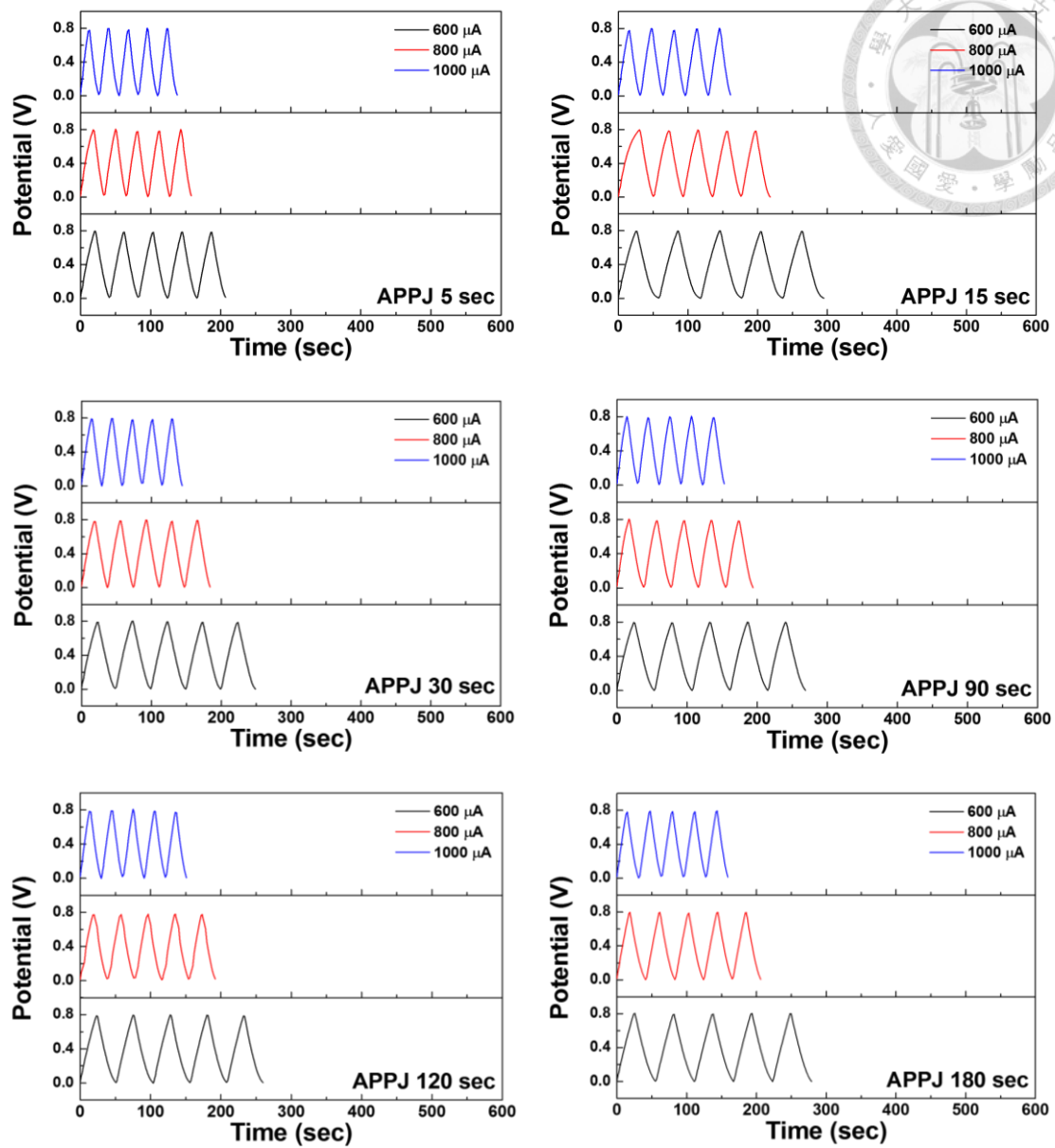


圖 4.1-9 石墨烯超級電容之恆電流充放電曲線

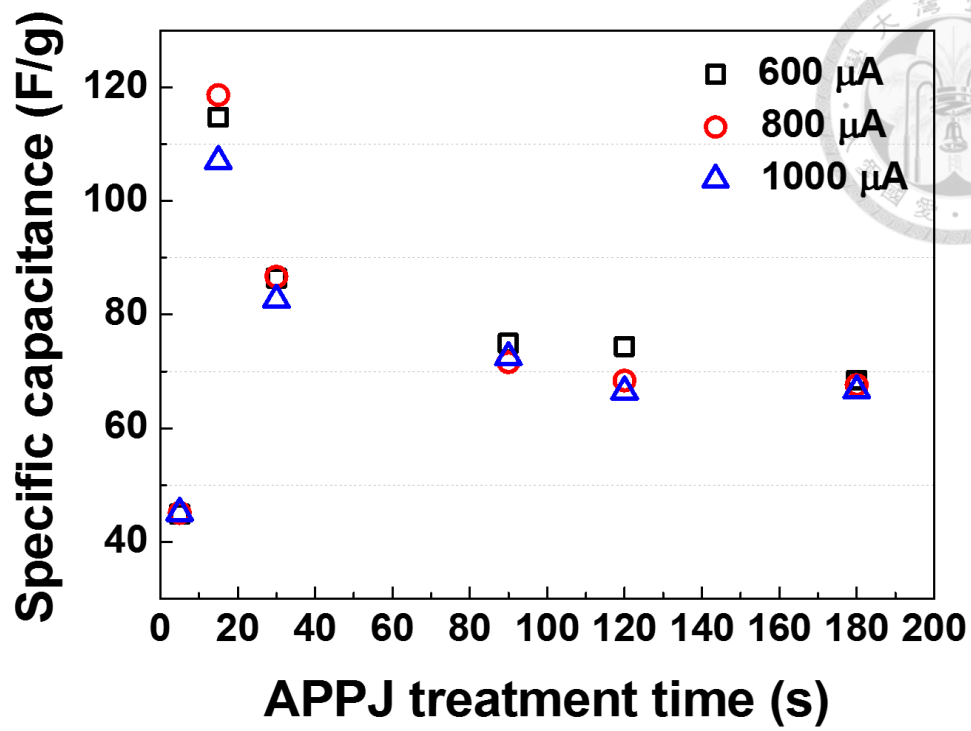


圖 4.1-10 石墨烯超級電容依恆電流充放電曲線計算所得之比電容值



4.1.7 石墨烯超級電容之電化學阻抗分析

本實驗之石墨烯超級電容之電化學阻抗分析，是利用電化學工作站進行量測。裝置設置與循環伏安法相同。電化學阻抗分析量測參數為：DC 0 V、振幅 5 mV、頻率範圍為 0.1 Hz ~ 1 MHz。

圖 4.1-11 為不同電漿處理條件之石墨烯超級電容電化學阻抗分析曲線，通常以-Nyquist 圖呈現，橫軸為實部阻抗，縱軸為虛部阻抗。曲線與實部阻抗之交點通常解釋為等效串聯阻抗、靠近虛部阻抗零點之區域稱為高頻區、遠離虛部阻抗零點之區域稱為低頻區、在高頻區若有一小圓弧出現，表示模擬電路中包含一電容元件、在曲線中若有傾斜 45° 之區域，通常被認為是離子之擴散阻抗。

實驗結果顯示：經過電漿處理後之試片，實部阻抗都會比未處理來得高、未經電漿處理之試片於高頻區未有觀察到電容元件造成之圓弧曲線，表示未經處理之試片電容效率可能低下。

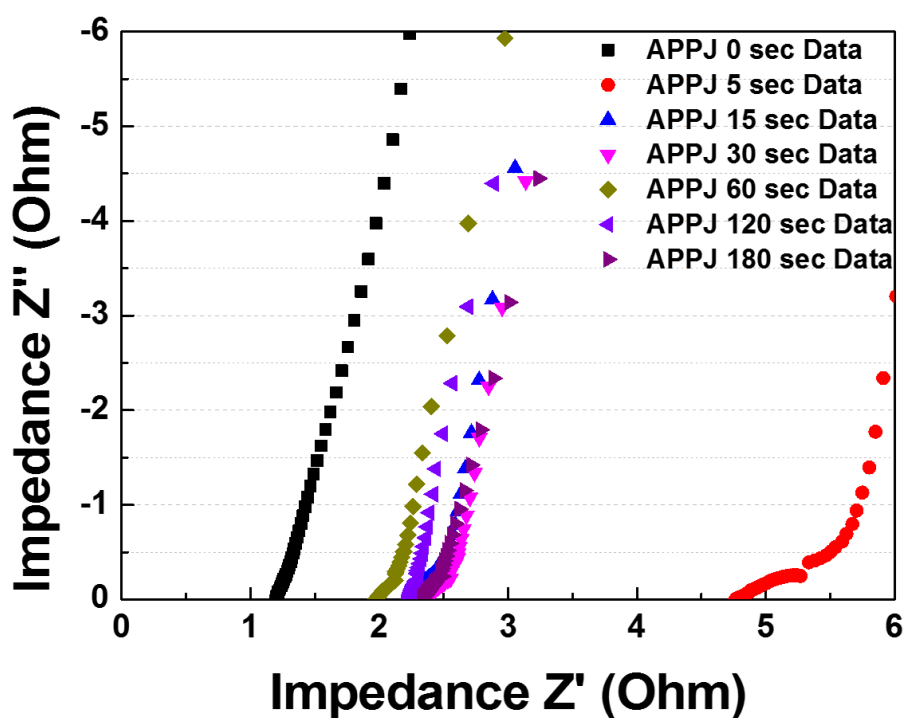


圖 4.1-11 石墨烯超級電容之電化學阻抗分析 -Nyquist 曲線



4.1.8 石墨烯超級電容之穩定性分析

本研究中石墨烯超級電容之穩定性曲線測試，是利用循環伏安法多次循環量測，裝置設計為三極法。循環伏安法多次循環穩定性曲線之量測參數：伏安法之掃描速率為 200 mV/s，電位窗口為 0~0.8 V，循環次數為 2000 次。

圖 4.1-12 為石墨烯超級電容在 2000 次循環中不同圈數之循環伏安法曲線，利用循環伏安法曲線，依式 4.1-1 計算重量比電容值如圖 4.1-13 所示。

實驗結果顯示：經過 2000 次循環伏安法充放電後，石墨烯超級電容之重量比電容由 203 F/g 下降至 168 F/g，電容維持率約 82.9 %。

在圖 4.1-12 中可以看到，首圈在充電過程中，電流隨電壓線性的增加，在放電過程中大約維持在定值，可能之原因為超級電容在此實驗未進行充放電前，電解液未有充份滲透電極，導致充電時阻抗過大；在多次循環後，曲線漸趨矩形，同時在電位反轉時電流的反轉速率減慢，表示在多次循環後，電極表面開始發生電荷累積，導致伏安法曲線出現遲滯現象。圖 4.1-13 中可以觀察到，隨著循環次數的增加，比電容開始下降，電容維持率減少約 18 %，符合超級電容在多次使用後壽命減少的常理。表 4.1-3 為石墨烯超級電容之循環伏安法穩定性實驗結果。

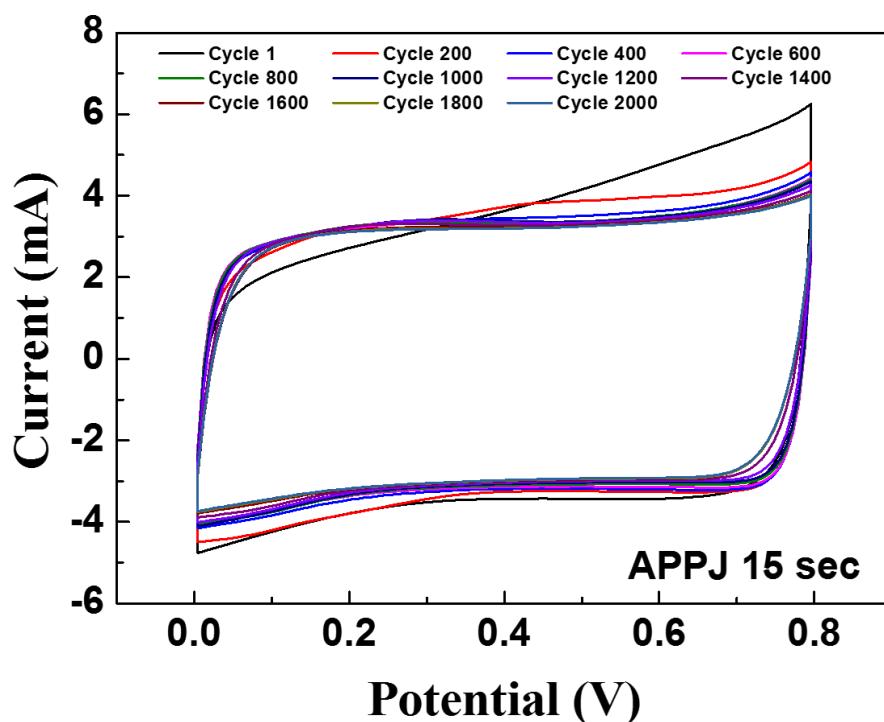


圖 4.1-12 石墨烯超級電容之循環伏安法穩定性曲線

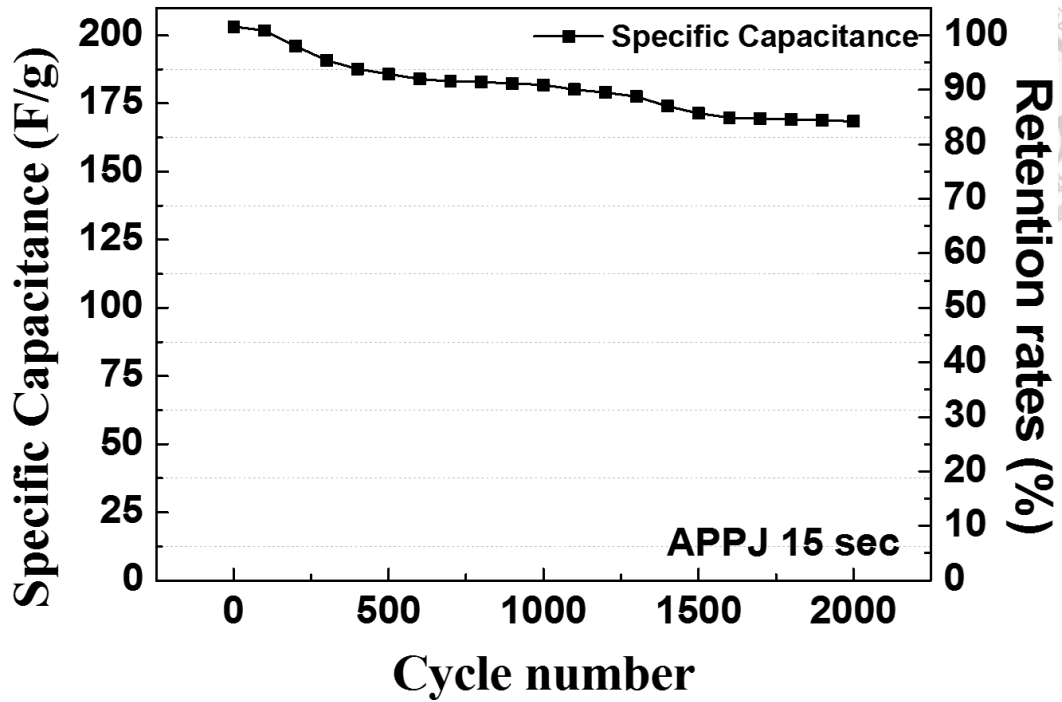


圖 4.1-13 石墨烯超級電容之循環伏安法穩定性比電容值

表 4.1-3 石墨烯超級電容之循環伏安法穩定性實驗結果

| 循環次數 | 重量比電容 (F/g) | 電容維持率(%) |
|------|-------------|----------|
| 200 | 196.0 | 96.4 |
| 400 | 187.7 | 92.3 |
| 600 | 184.0 | 90.5 |
| 800 | 182.8 | 90.0 |
| 1000 | 181.8 | 89.4 |
| 1200 | 179.0 | 88.1 |
| 1400 | 173.9 | 85.6 |
| 1600 | 169.8 | 83.5 |
| 1800 | 169.1 | 83.2 |
| 2000 | 168.4 | 82.9 |

4.2 實驗二 不同 rGO/CNT 混合比例之超級電容

4.2.1 大氣電漿製程之溫度變化曲線

為了解大氣噴射電漿製程的處理溫度，與實驗一相同，使用 K 型熱電偶和數據擷取器記錄實驗溫度。圖 4.2-1 為本實驗所使用之大氣噴射電漿溫度實驗圖，製程溫度分別為 5 秒、15 秒、30 秒。從圖中可見，在電漿點燃後溫度迅速上升，在 1 秒內從室溫上升至 700 度，在點燃後 30 秒上升至 750 度左右。在電漿關閉後，溫度快速地減少。

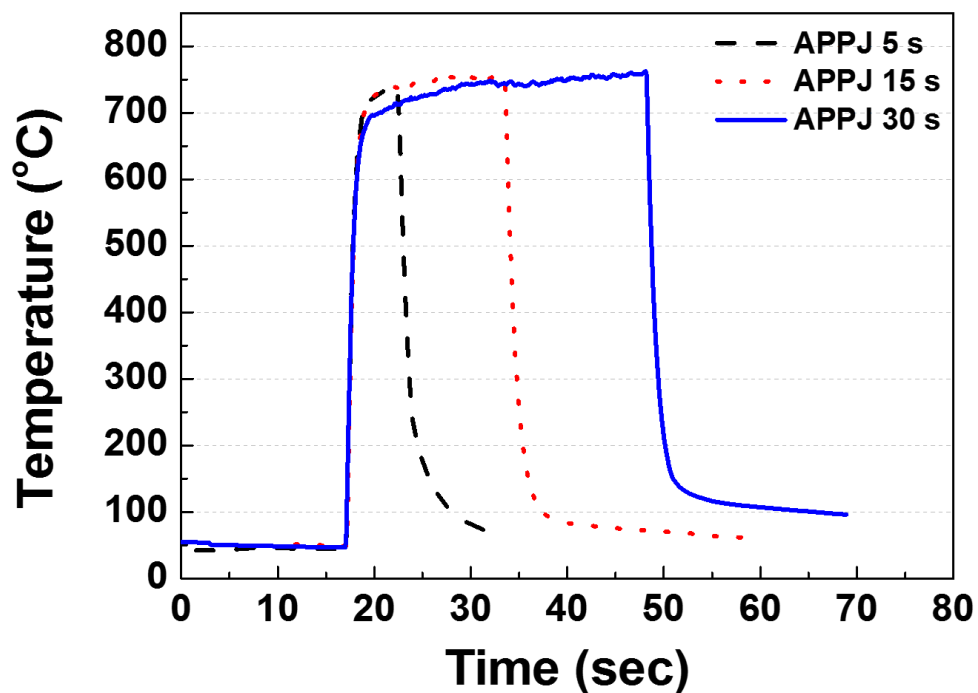


圖 4.2-1 大氣電漿製程之溫度變化曲線



4.2.2 大氣電漿之光放射光譜分析

為了解大氣電漿對石墨烯及奈米碳管複合材料電極的影響，對電極在電漿處理過程中所發出之光譜分析是必須進行的。圖 4.2-2、圖 4.2-3、圖 4.2-4 分別為石墨烯電極、石墨烯/奈米碳管電極、奈米碳管電極在電漿處理過程中電漿顏色隨時間的變化圖，電漿顏色在剛點燃時為藍紫色、隨著處理時間增加逐漸變為粉紅色。石墨烯電極相對於石墨烯/奈米碳管電極和奈米碳管電極來說電漿顏色有較早轉變為粉紅色的現象。

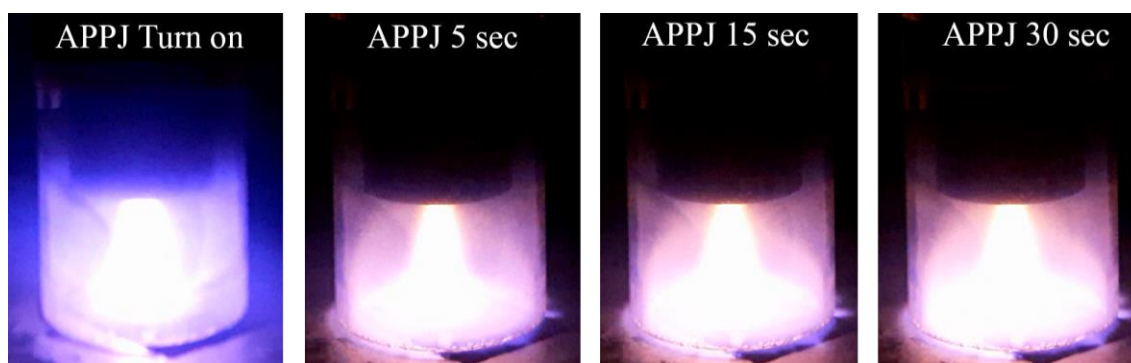


圖 4.2-2 大氣電漿處理石墨烯電極之電漿顏色變化圖

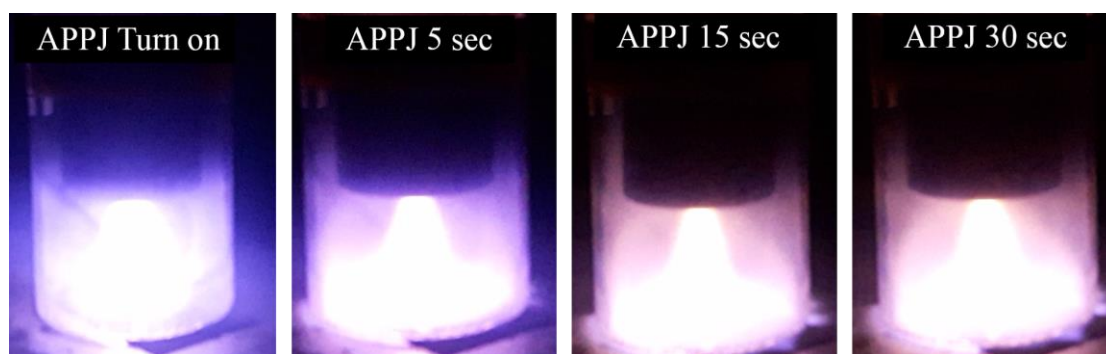


圖 4.2-3 大氣電漿處理石墨烯/奈米碳管電極之電漿顏色變化圖

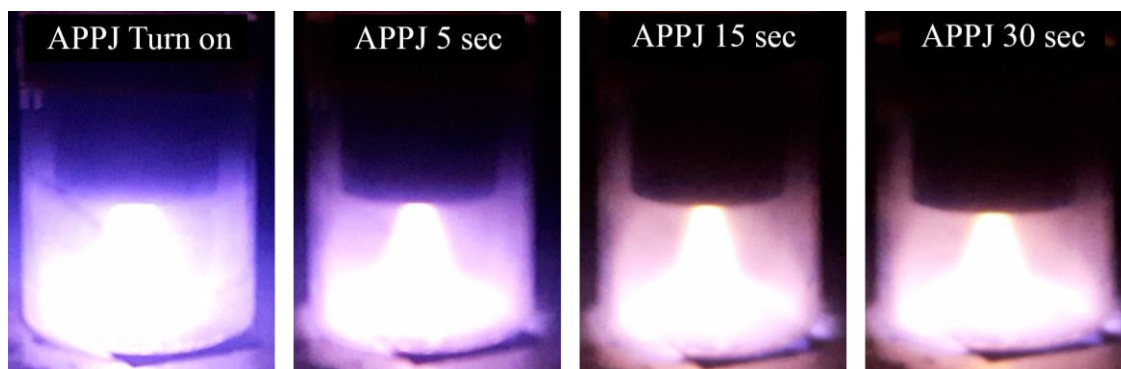


圖 4.2-4 大氣電漿奈米碳管電極之電漿顏色變化圖

本研究之光放射光譜是利用光放射光譜儀在大氣電漿處理過程中接收電漿放出之光得到，裝置收光點為電漿出口下方，因此預期接收到之電漿光強度較基板表面來得弱，裝置設定積分時間為 50 毫秒，即每 50 毫秒輸出一光譜數據。

由電漿顏色變化圖推斷，光放射圖譜在電漿處理製程初期的主要強度會在約 380 nm ~ 450 nm 的紫光波段，而製程時間增加後的主要強度會在約 590 nm ~ 750 nm 的橘光和紅光波段。圖 4.2-5 為可見光光譜示意圖。

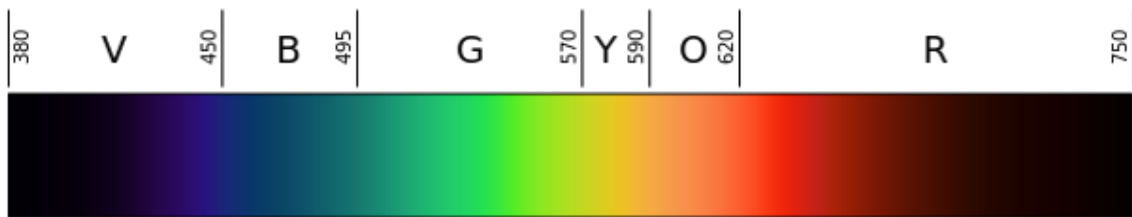


圖 4.2-5 可見光光譜示意圖[192]

圖 4.2-6、圖 4.2-7、圖 4.2-8 分別為大氣電漿處理石墨烯電極、石墨烯/奈米碳管電極、奈米碳管電極之光放射頻譜變化圖，石墨烯電極、石墨烯/奈米碳管電極、奈米碳管電極之結果相似：在 CN violet 譜系 ($B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$, 約 370 nm ~ 480 nm) 在電漿處理初期有著強烈的光強度以及快速的強度減少；在整個電漿處理過程中均出現強度較弱的 $N_2 1^{st} positive$ 譜系 ($B^3 \Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_g^+$, 約 530 nm ~ 800 nm)。這是由於氮氣電漿中的高反應性活性離子與碳強烈地反應，在電漿處理初期電極表面之碳含量極高，因此電漿顏色主要呈現藍紫色以及在 CN violet 譜系放出強烈之光子能量；在電漿處理時間增加後，電漿反應區內碳含量減少，電漿顏色由氮氣電漿所放出之粉紅色所主導；但由於碳纖維布仍提供一定之碳與電漿反應，因此在電極表面仍可觀察到藍紫色之電漿反應。

同時亦可以在圖 4.2-2 觀察到石墨烯電極與其他電極相比電漿顏色較早轉為粉紅色、在圖 4.2-6 中 CN violet 譜系之強度衰減也較低，可能是由於石墨烯與氮氣電漿活性反應性比奈米碳管稍高，導致石墨烯電極之碳含量消耗較快。

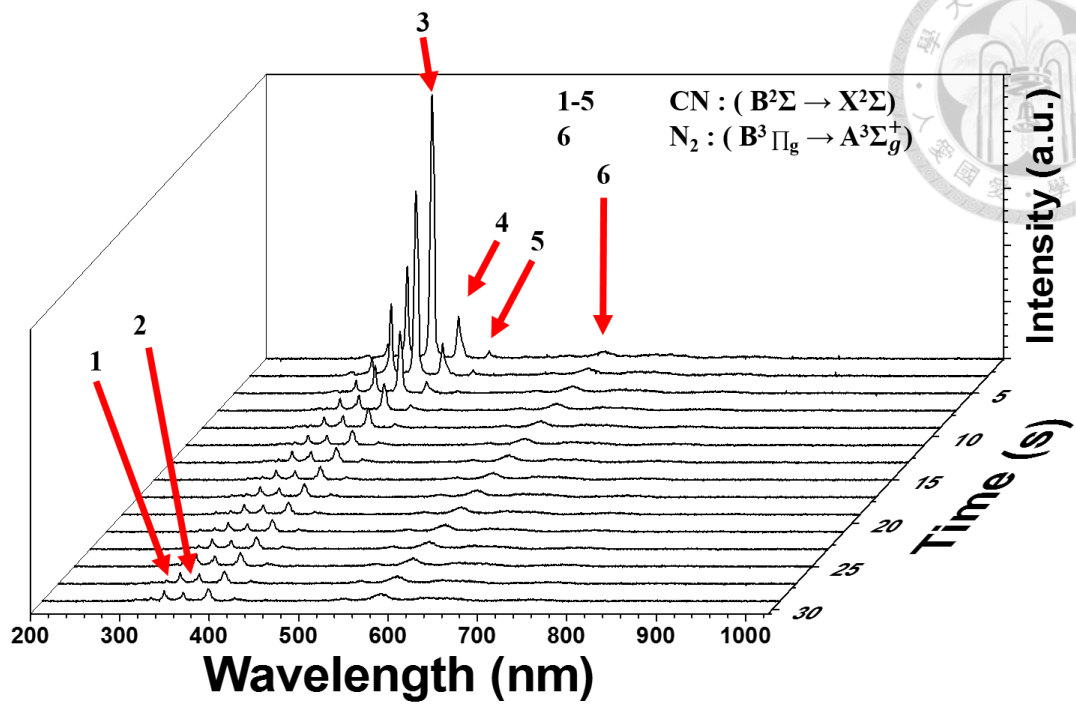


圖 4.2-6 大氣電漿處理石墨烯電極之光放射頻譜變化圖

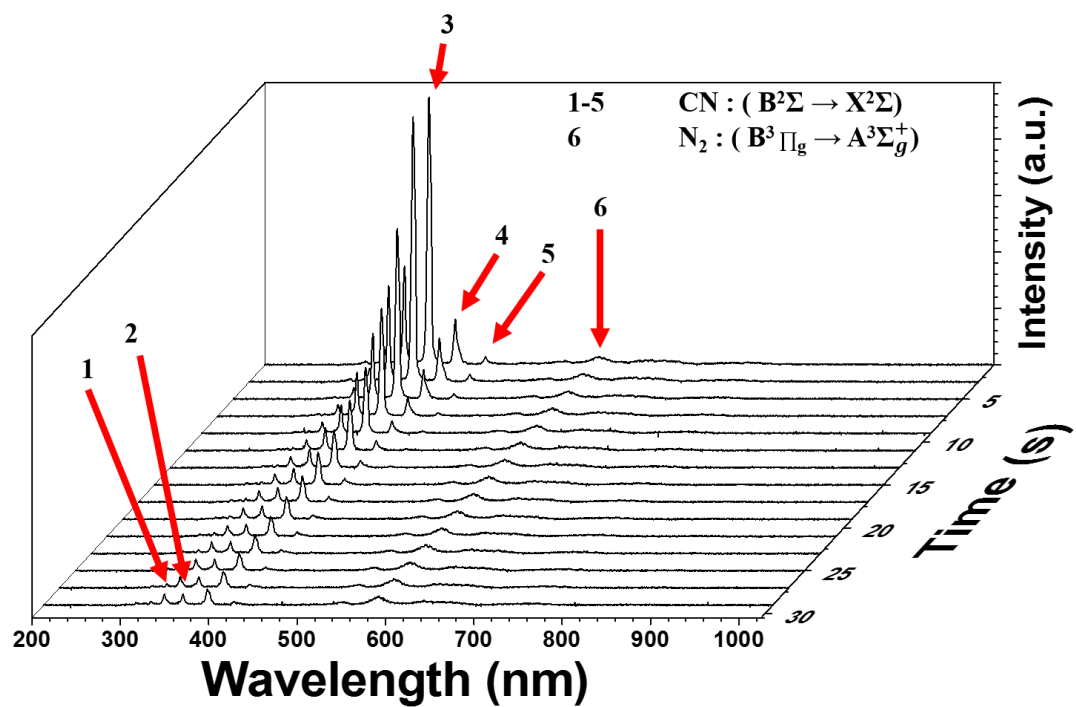


圖 4.2-7 大氣電漿處理石墨烯/奈米碳管電極之光放射頻譜變化圖

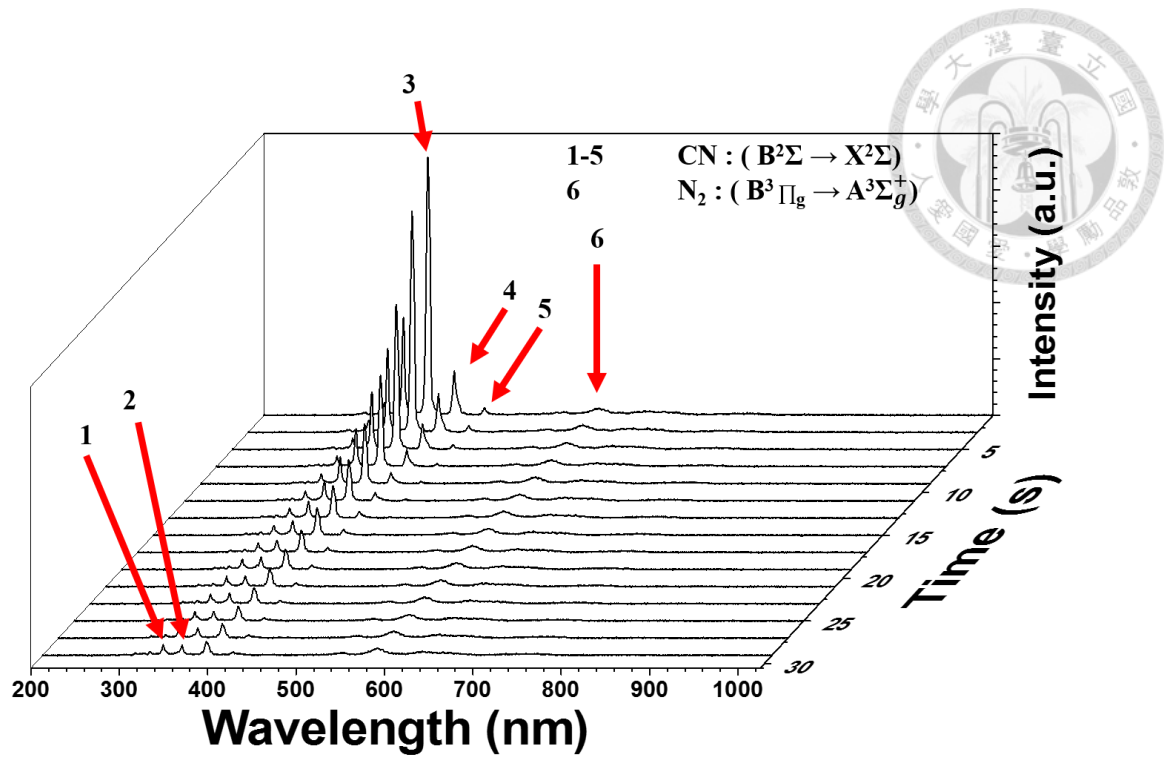


圖 4.2-8 大氣電漿處理奈米碳管電極之光放射頻譜變化圖



4.2.3 石墨烯/奈米碳管複合材料電極之表面型態

本研究之石墨烯/奈米碳管複合材料電極之表面型態是利用掃描式電子顯微鏡所拍攝。基板為碳纖維布，倍率為 5000 倍、30000 倍、100000 倍。

圖 4.2-9、圖 4.2-10、圖 4.2-11 為不同電漿處理時間之石墨烯/奈米碳管複合材料電極之表面型態。

在倍率 5000 倍下，未經電漿處理之電極都能觀察到材料的聚成一團；隨著電漿時間的增加，在石墨烯電極上之石墨烯經過電漿處理後石墨烯開始曝露在外，並且在 30 秒被可以看到石墨烯出現皺褶，推斷是因為電漿處理過久導致石墨烯開始被電漿破壞；在石墨烯/奈米碳管電極上之石墨烯及奈米碳管經過電漿處理後亦有出現破材曝露的現象；在奈米碳管電極上之奈米碳管在經過電漿處理後沒有明顯現象。

在倍率 30000 倍下，可以觀察到未經電漿處理之石墨烯電極上的石墨烯明顯地被有機物所包覆，而含奈米碳管之電極沒有明顯的不同；隨著電漿時間的增加，在石墨烯電極上之石墨烯能觀察到石墨烯開始分層、在電漿處理 15 秒時亦可看到較大的奈米孔隙，有利於電漿能對內層之石墨烯反應、在電漿處理 30 秒時可以看到石墨烯邊沿出現明顯之皺褶；在石墨烯/奈米碳管複合材料電極上可以觀察到石墨烯與奈米碳管呈現分區聚集，表示在漿料混合過程中石墨烯與奈米碳管沒有混合均勻，奈米碳管沒有插入到石墨烯之間，可能會導致比電容值的降低、在電漿處理 30 秒時同樣能觀察到石墨烯邊沿出現皺褶以及奈米碳管末端因電漿處理過久導致捲曲成球狀；在奈米碳管複合材料電極上同樣能觀察到大量奈米碳管因電漿處理導致捲曲成球狀。

在倍率 100000 倍下，在未經電漿處理之電極上可以觀察到有機物在奈米碳管之間，但與石墨烯相較極為不明顯；隨著電漿時間的增加，在石墨烯電極上之石墨烯能觀察到更細小之奈米孔隙，表示大氣電漿能對石墨烯產生極小之奈米孔隙，使電漿對石墨烯的影響更為複雜；在石墨烯/奈米碳管複合材料電極上能同時觀察到石墨烯上之細小奈米孔隙和奈米碳管末端的捲曲；在奈米碳管電極上觀察到電漿處理除了會使奈米碳管捲曲外，亦可能使不同奈米碳管之間因捲曲而連接在一起。

石墨烯

石墨烯/奈米碳管

奈米碳管

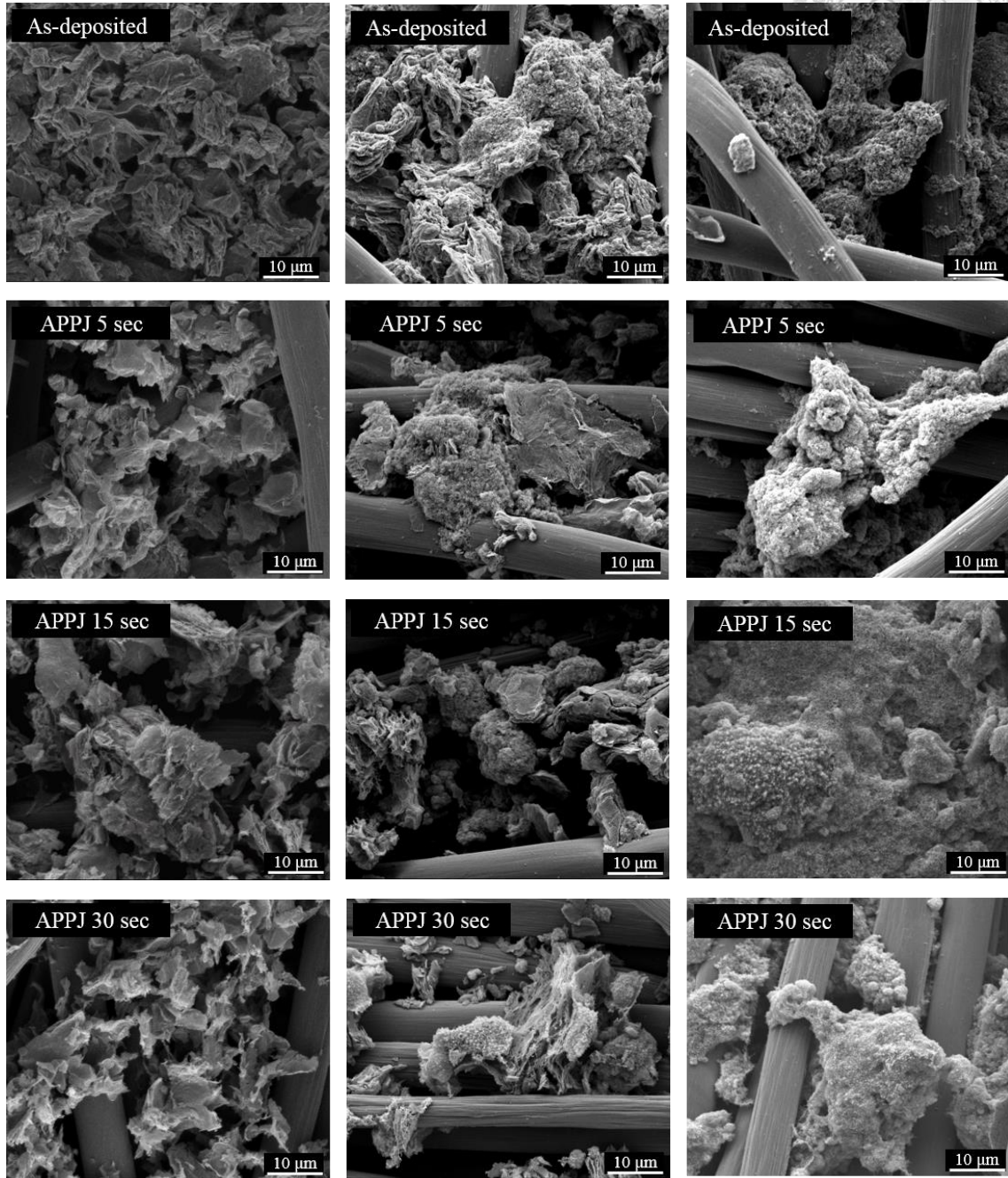


圖 4.2-9 大氣電漿處理石墨烯/奈米碳管複合材料之電子顯微鏡照片 x5000 倍

石墨烯

石墨烯/奈米碳管

奈米碳管

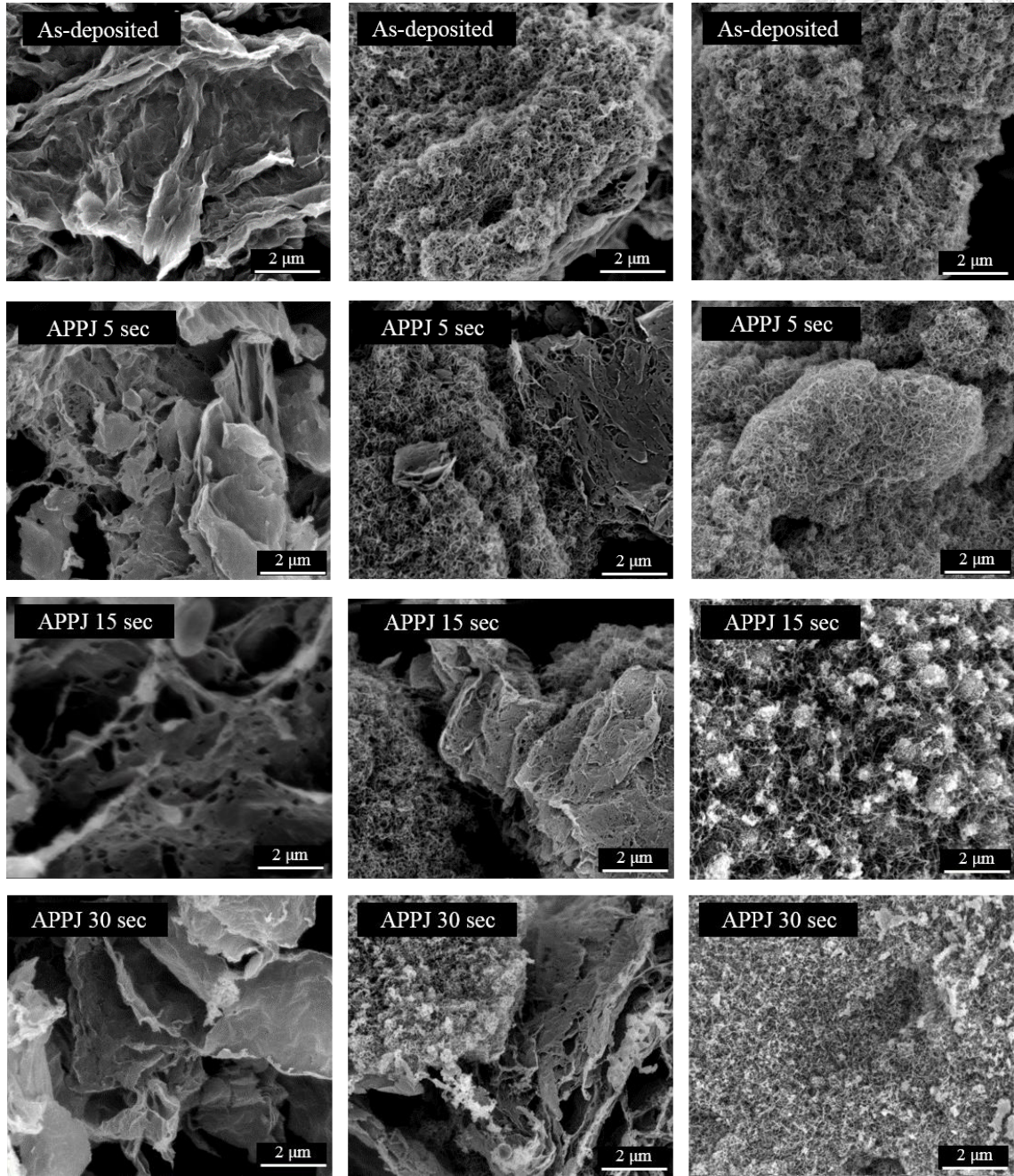


圖 4.2-10 大氣電漿處理石墨烯/奈米碳管複合材料之電子顯微鏡照片 x30000 倍

石墨烯

石墨烯/奈米碳管

奈米碳管

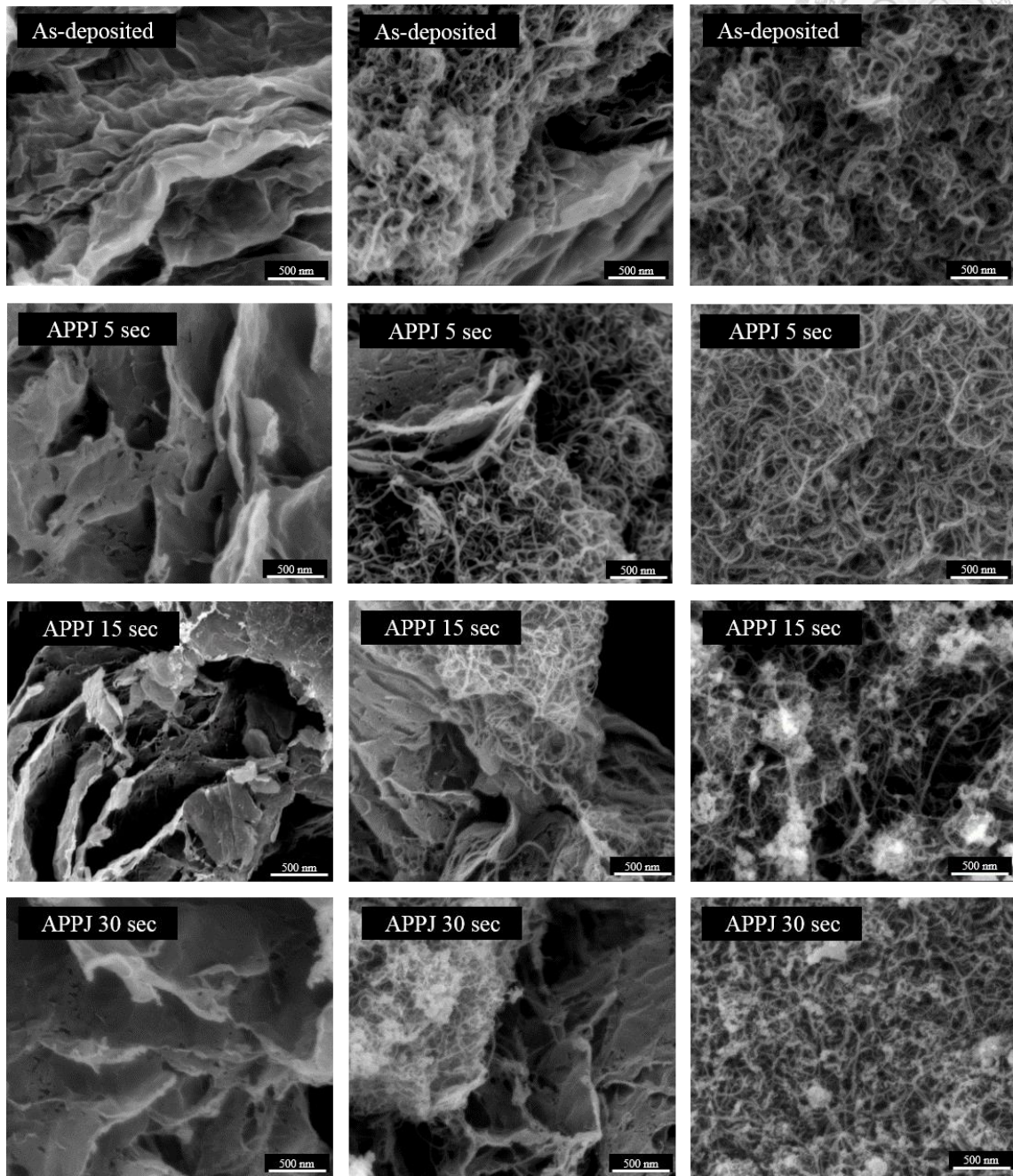


圖 4.2-11 大氣電漿處理石墨烯/奈米碳管複合材料之電子顯微鏡照片 x100000 倍

4.2.4 石墨烯/奈米碳管複合材料電極之表面親水性分析

本研究之石墨烯/奈米碳管複合材料電極表面親水性分析，與實驗一相同，利用水接觸角分析儀與電腦即時計算得到之水接觸角 θ 判斷。本實驗水接觸角所排出之固定水量為 $2\ \mu\text{l}$ ，每一試片共測定5點，取5點平均之平均水接觸角為該試片之水接觸角 θ 角度。

圖 4.2-12、圖 4.2-13、圖 4.2-14 分別為不同大電電漿處理時間之石墨烯電極、石墨烯/奈米碳管電極、奈米碳管電極之水接觸角分析。

實驗結果顯示：未經電漿處理之石墨烯電極、石墨烯/奈米碳管複合材料電極、奈米碳管水接觸角分別為 139.8° 、 136.9° 、 132.1° ，表示三種電極在未處理時親水性較差；經過電漿處理後，三種電極表面都會使水滴直接滲入電極，表示電極親水性極高。此實驗結果與實驗一之結果相同。

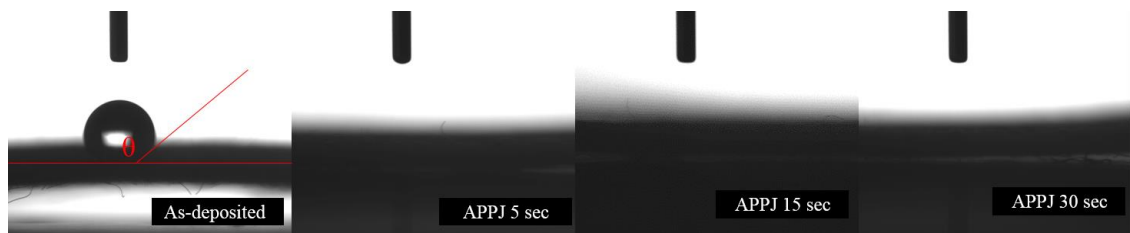


圖 4.2-12 大氣電漿處理石墨烯電極之水接觸角

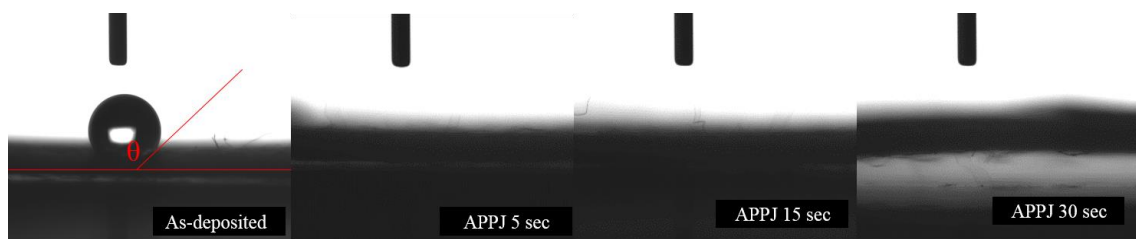


圖 4.2-13 大氣電漿處理石墨烯/奈米碳管複合材料之水接觸角

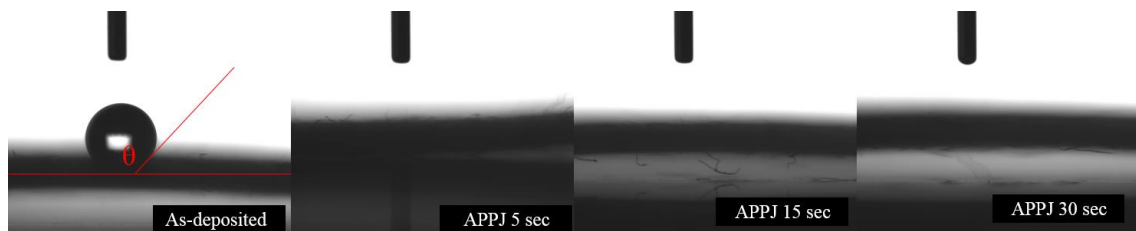


圖 4.2-14 大氣電漿處理奈米碳管之水接觸角

4.2.5 石墨烯/奈米碳管複合材料電極之表面化學形態分析

本實驗之石墨烯/奈米碳管複合材料電極之表面化學形態分析，是利用 X 射線光電子能譜儀對電極表面進行分析，X 射線光源為 Al K- α ，量測條件為全譜、C1s、N1s、O1s，分別對石墨烯電極、石墨烯/奈米碳管複合材料電極、奈米碳管電極進行分析。

圖 4.2-15、圖 4.2-16、圖 4.2-17 分別為不同電漿處理條件之石墨烯電極、石墨烯/奈米碳管複合材料電極、奈米碳管電極之全能譜圖。在圖中可以看到，未經電漿處理之試片均有強烈之 C1s 峰(284.5 eV)和 O1s 峰(532.3 eV)，C1s 峰之來源為碳材、碳纖維布與有機物、O1s 峰之主要來源為乙基纖維素、萘品醇等有機物，以及少部分殘留在石墨烯上之含氧官能基。在經過電漿處理後，O1s 峰強度大大地減弱，並同時出現 N1s 峰和少量 Na1s 之污染，O1s 峰強度減少是由於電漿大量地移除覆蓋碳材的有機物，使石墨烯和奈米碳管等碳材露出，N1s 峰的出現推斷是氮氣電漿與碳材的反應造成氮滲雜。

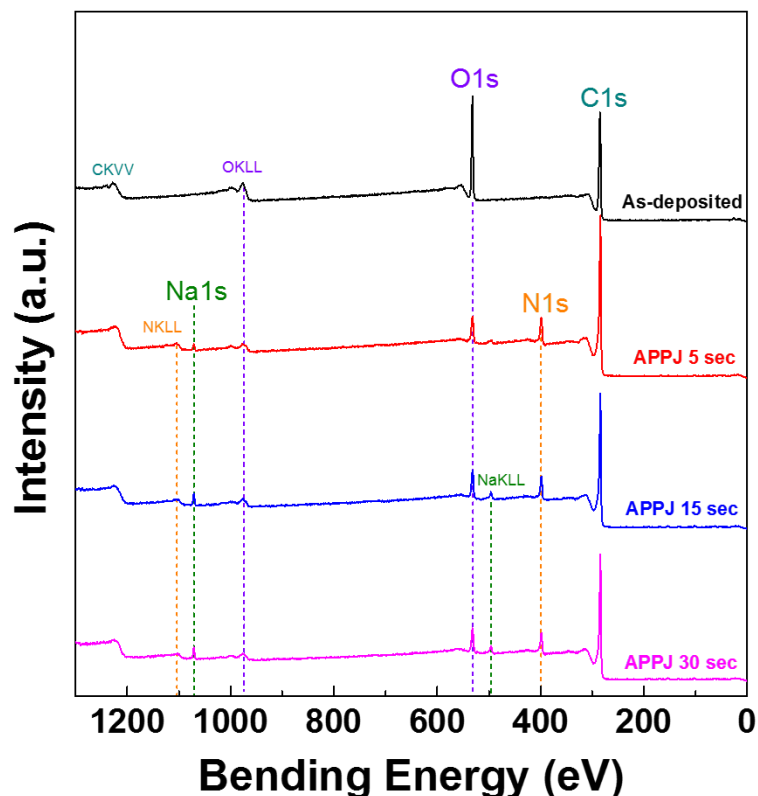


圖 4.2-15 不同電漿處理條件石墨烯電極之 XPS 全能譜圖

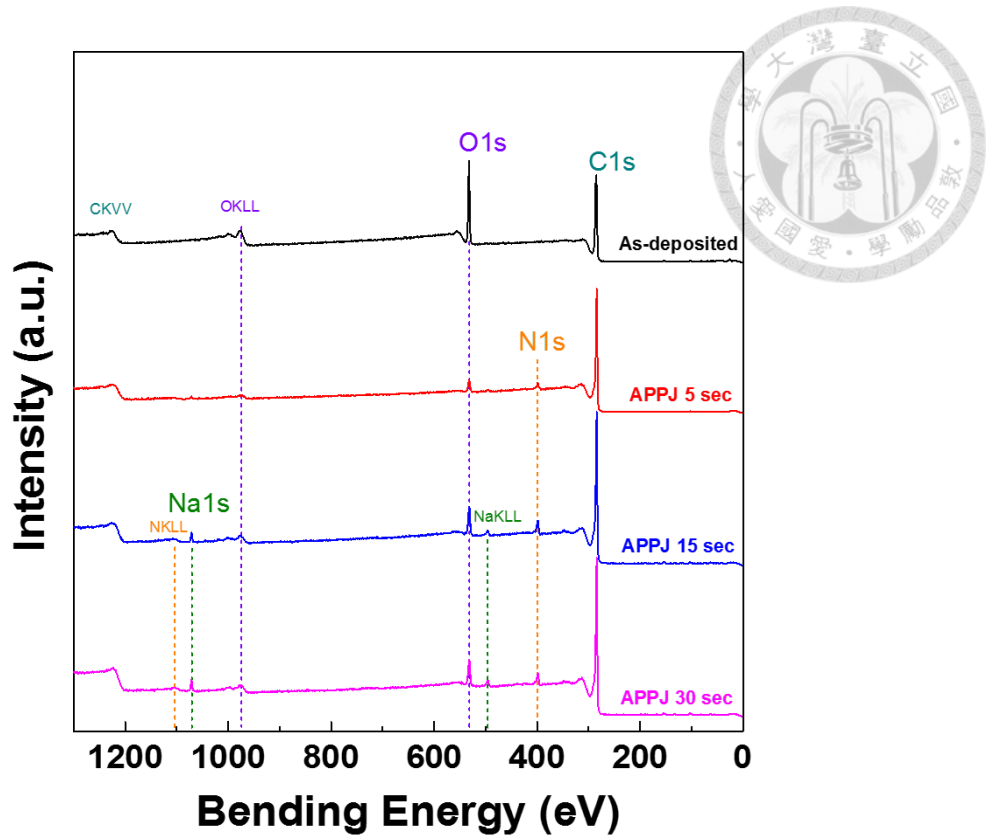


圖 4.2-16 不同電漿處理條件石墨烯/奈米碳管複合材料電極之 XPS 全能譜圖

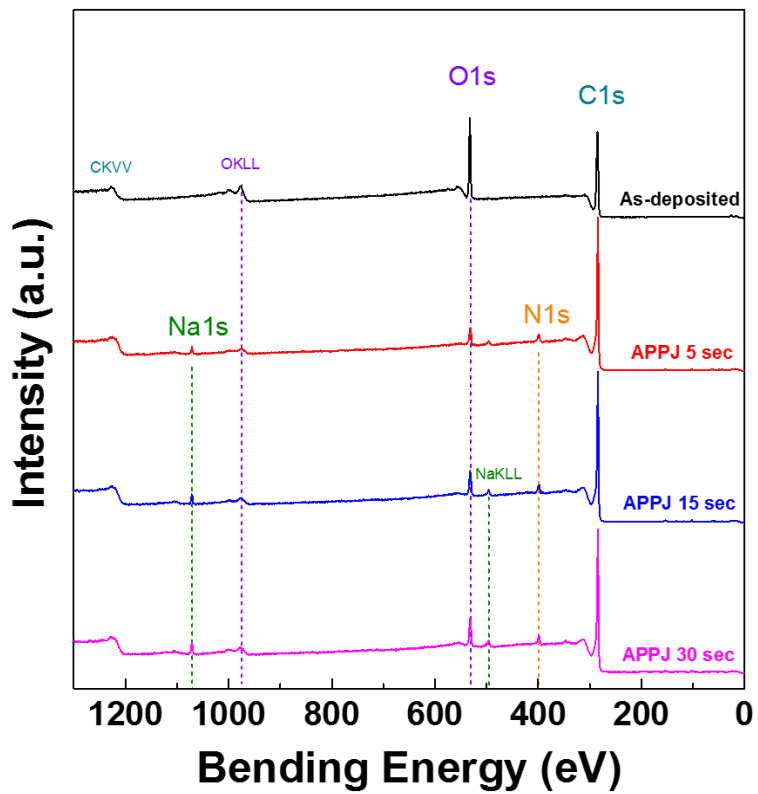


圖 4.2-17 不同電漿處理條件奈米碳管電極之 XPS 全能譜圖

接下來對 C1s、N1s、O1s 區域圖譜進行分析。

圖 4.2-18、圖 4.2-19、圖 4.2-20 分別為不同電漿處理條件石墨烯電極、石墨烯/奈米碳管複合材料電極、奈米碳管電極之 C1s 光電子能譜。在此處可以將 C1s 分成 C-C (284.8 eV)、C=C (284.4 eV)、C-O (286.1 eV)、C=O (287.3 eV)、O-C=O (288.7 eV) 五個峰[193]。由附錄 A 之實驗結果與電極表面之實驗結果對比可觀察到，C-C 的來源為碳材以及碳纖維布、C=C 的來源主要來自於加入的奈米碳材粉末、C-O 的主要來源為乙基纖維素，以及少量來自碳纖維布、C=O 來源為奈米碳材粉末、O-C=O 來源為奈米碳材粉末、乙基纖維素、碳纖維布。在實驗結果中，未經電漿處理之試片 C-O 峰有一定之強度，在電漿處理後 C-O 峰的減少，這是由於含有大量 C-O 峰之乙基纖維素被大氣電漿所移除、同時 C=C 峰含量增加，表示更多碳材經由電漿處理後曝露到表面，此實驗結果與掃描式電子顯微鏡相符。

圖 4.2-21、圖 4.2-22、圖 4.2-23 分別為不同電漿處理條件石墨烯電極、石墨烯/奈米碳管複合材料電極、奈米碳管電極之 N1s 光電子能譜。在此處可以將 N1s 分成 Pyridinic-N (398.3 eV)、Pyrrolic-N (399.9 eV)、Graphitic-N (400.9eV)[194]。未經處理之試片在電漿處理前沒有氮的訊號，但經過電漿處理後出現極為明顯的訊號，依照分峰的結果來看，氮訊號的出現是因為高反應性氮離子與碳材發生反應並留在碳中，由 Pyridinic-N 與 Pyrrolic-N 兩個訊號為主來看，氮主要滲入為有序碳。同時，由於 N1s 中出現 C-N 反應之訊號，相對的在 C1s 中也能看見，但由於 C-N 與 C-O 鍵結位置過近[194]，當兩者同時占有一定比例時無法清楚區分，因此在電漿處理後，有部分 C-O 鍵之含量應該 C-N 所提供，並且有研究指出滲雜氮有利超級電容之擬電容性增加[194]。

圖 4.2-24、圖 4.2-25、圖 4.2-26 為不同電漿處理條件石墨烯電極、石墨烯/奈米碳管複合材料電極、奈米碳管電極之 O1s 光電子能譜。在此可以分為 3 個峰 (O=C 531.1 eV)、C-OH (532.3 eV)、-COOH (533.3eV)[194]。與先前之討論相同，由於未經電漿處理，試片表面佈滿了有機物，因此 C-OH 峰強度較高，在經過電漿處理後，有機物被大量移除，因此 C-OH 急速地減少。

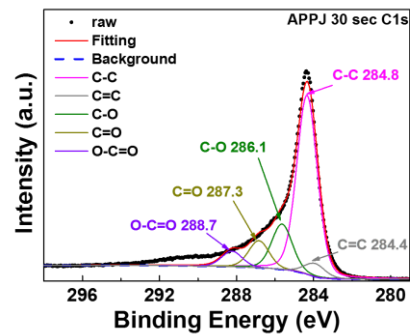
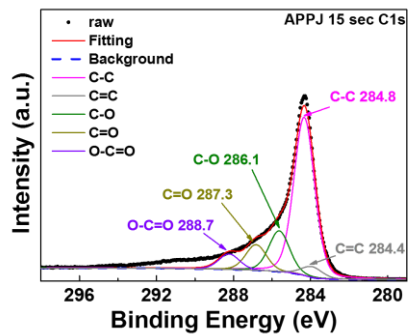
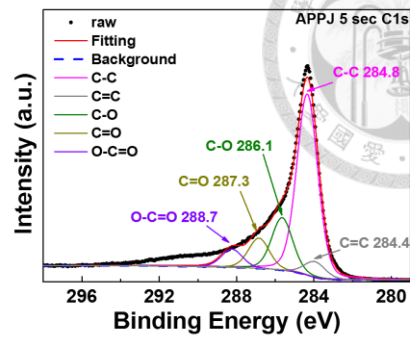
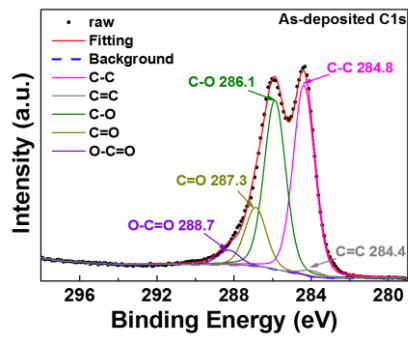


圖 4.2-18 不同電漿處理條件石墨烯電極之 C1s XPS 能譜圖

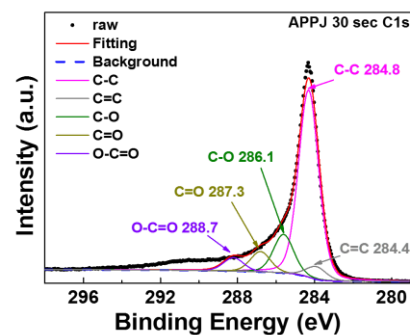
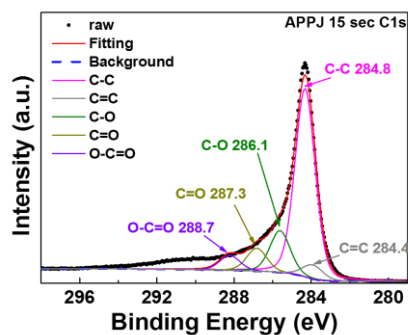
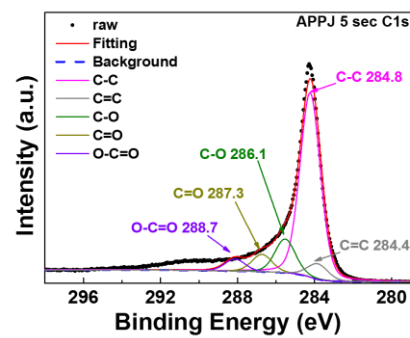
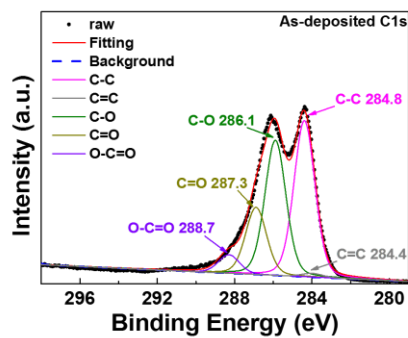


圖 4.2-19 不同電漿處理條件石墨烯/奈米碳管複合材料電極之 C1s XPS 能譜圖

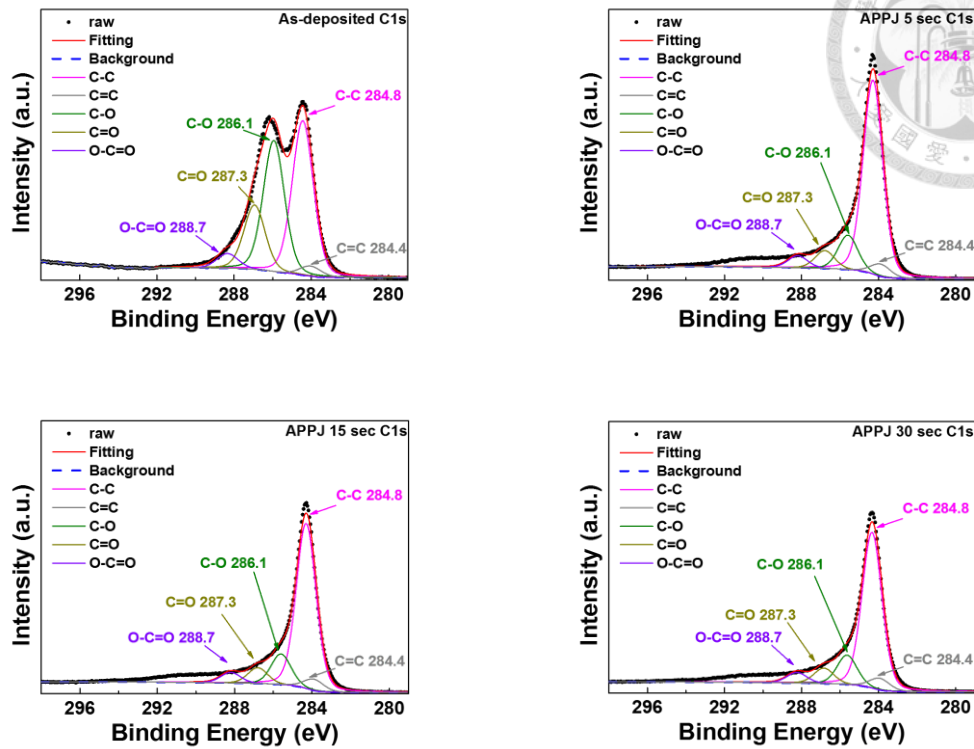


圖 4.2-20 不同電漿處理條件奈米碳管電極之 C1s XPS 能譜圖

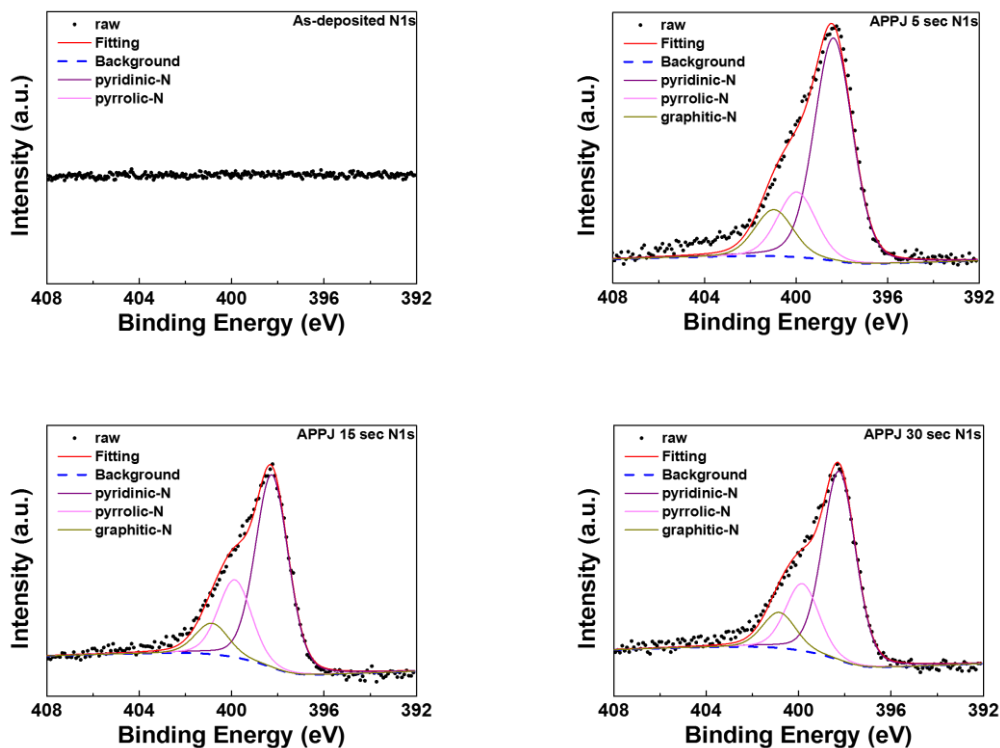


圖 4.2-21 不同電漿處理條件石墨烯電極之 N1s XPS 能譜圖

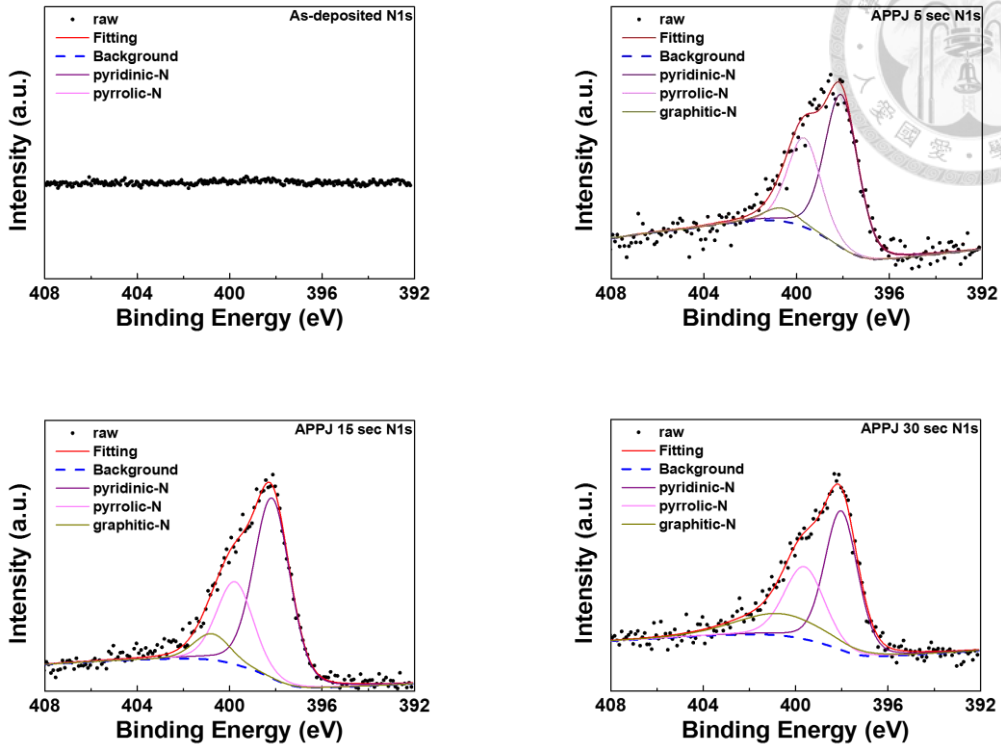


圖 4.2-22 不同電漿處理條件石墨烯/奈米碳管複合材料電極之 N1s XPS 能譜圖

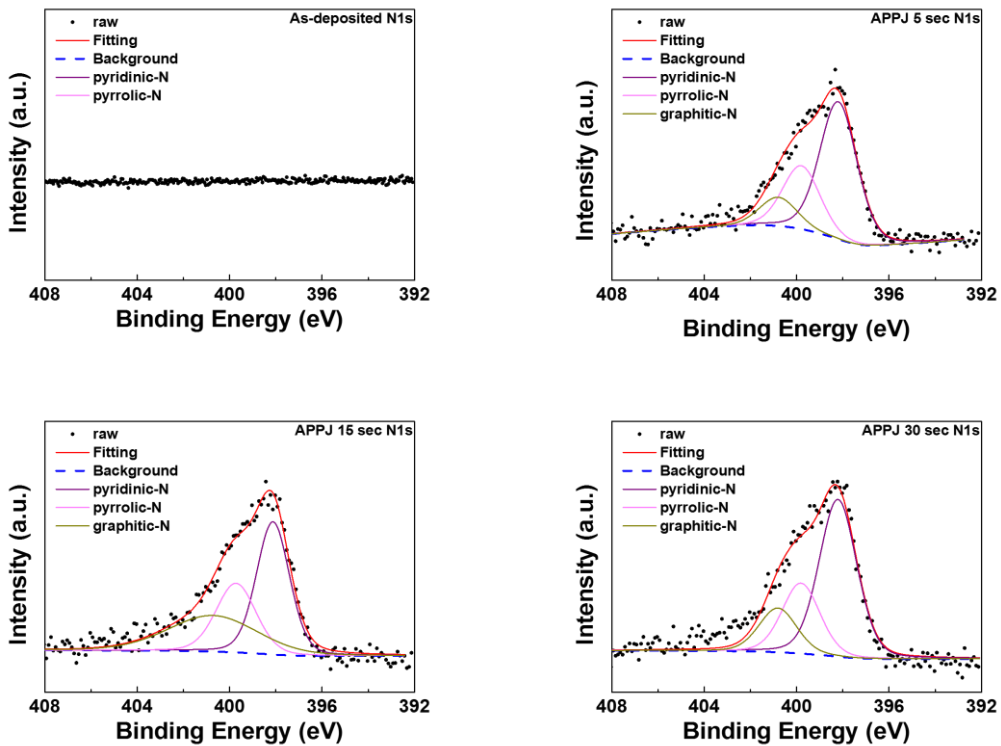


圖 4.2-23 不同電漿處理條件奈米碳管電極之 N1s XPS 能譜圖

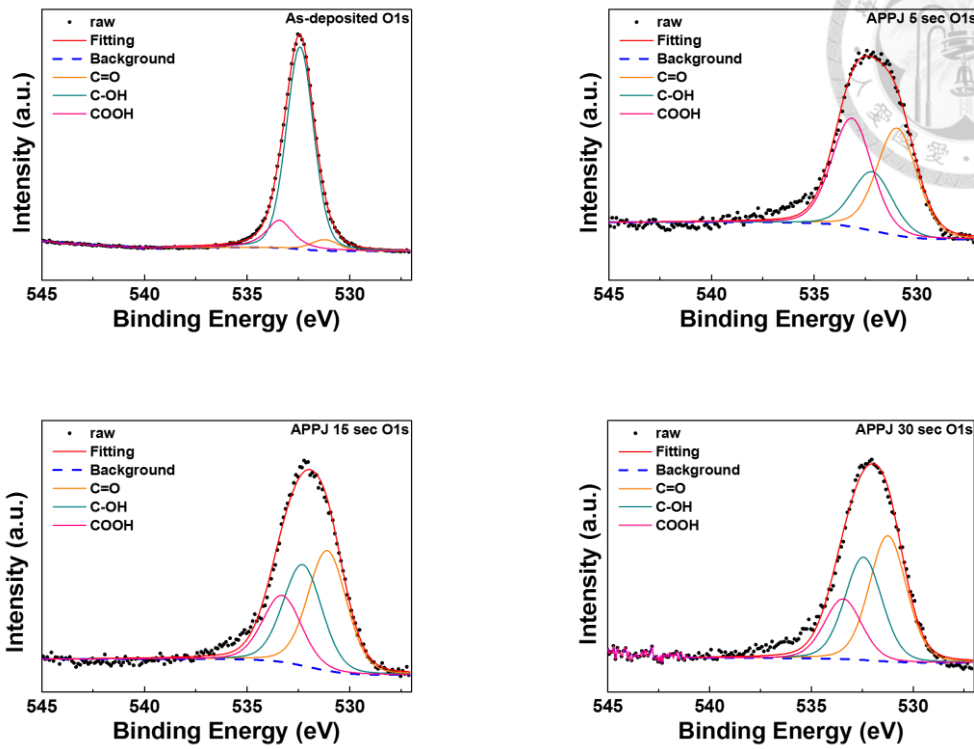


圖 4.2-24 不同電漿處理條件石墨烯電極之 O1s XPS 能譜圖

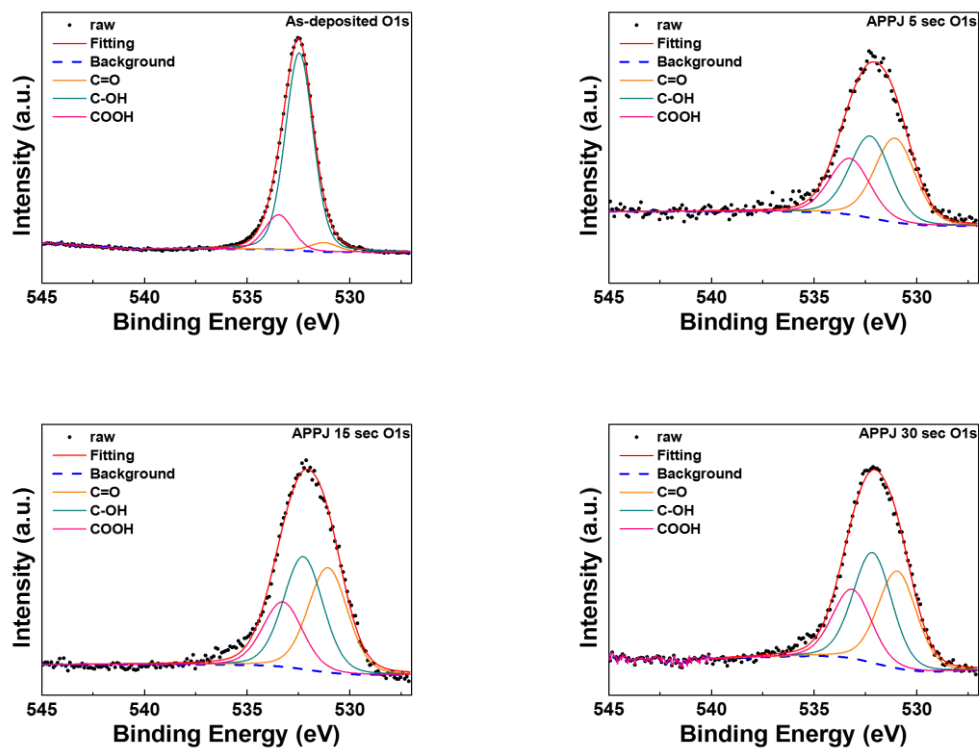


圖 4.2-25 不同電漿處理條件石墨烯/奈米碳管複合材料電極之 O1s XPS 能譜圖

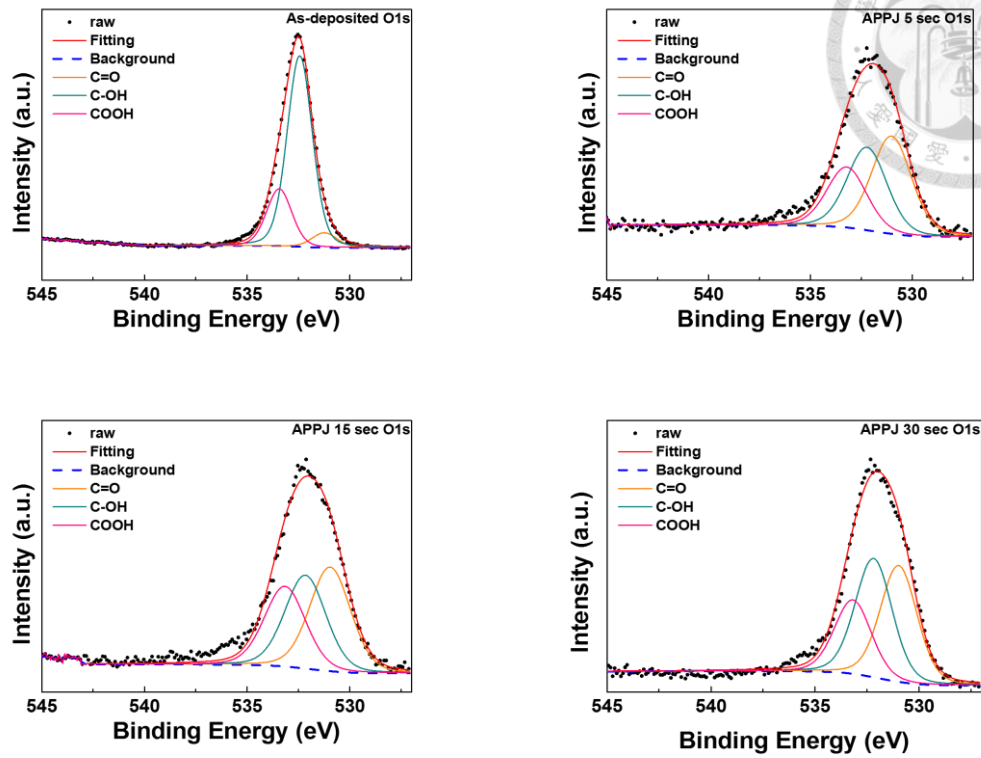


圖 4.2-26 不同電漿處理條件奈米碳管電極之 O1s XPS 能譜圖

表 4.2-1 不同電漿處理條件石墨烯電極之 XPS 鍵結比例

| C1s | | | | | |
|--------------|-------|-------|-------|------|-------|
| As-deposited | 16.47 | 40.30 | 10.61 | 2.02 | 30.61 |
| APPJ 5 sec | 17.90 | 15.88 | 7.94 | 5.95 | 52.32 |
| APPJ 15 sec | 17.13 | 14.55 | 8.12 | 5.99 | 54.21 |
| APPJ 30 sec | 18.41 | 14.49 | 7.59 | 5.27 | 54.24 |
| N1s | | | | | |
| As-deposited | - | - | - | - | - |
| APPJ 5 sec | 66.62 | 19.47 | 13.90 | | |
| APPJ 15 sec | 63.96 | 25.75 | 10.29 | | |
| APPJ 30 sec | 64.80 | 23.02 | 12.18 | | |



| O1s | | | |
|--------------|-------|-------|-------|
| As-deposited | 4.46 | 81.53 | 14.00 |
| APPJ 5 sec | 39.08 | 21.42 | 39.49 |
| APPJ 15 sec | 41.73 | 35.15 | 23.12 |
| APPJ 30 sec | 43.55 | 35.61 | 20.84 |

表 4.2-2 不同電漿處理條件石墨烯/奈米碳管電極之 XPS 鍵結比例

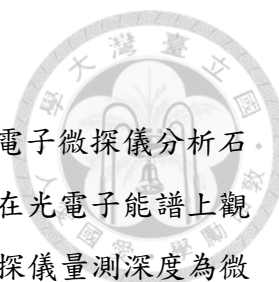
| C1s | | | | | |
|--------------|-------|-------|-------|------|-------|
| As-deposited | 14.47 | 38.70 | 14.31 | 3.30 | 29.23 |
| APPJ 5 sec | 10.92 | 11.04 | 4.94 | 4.84 | 68.26 |
| APPJ 15 sec | 13.15 | 13.18 | 6.14 | 5.34 | 62.18 |
| APPJ 30 sec | 12.55 | 12.36 | 5.51 | 5.16 | 64.42 |

| N1s | | | |
|--------------|-------|-------|-------|
| As-deposited | - | - | - |
| APPJ 5 sec | 59.87 | 34.98 | 5.14 |
| APPJ 15 sec | 62.37 | 28.60 | 9.02 |
| APPJ 30 sec | 62.35 | 25.10 | 12.55 |

| O1s | | | |
|--------------|-------|-------|-------|
| As-deposited | 3.79 | 81.87 | 14.34 |
| APPJ 5 sec | 37.90 | 36.86 | 25.24 |
| APPJ 15 sec | 37.14 | 39.90 | 22.96 |
| APPJ 30 sec | 35.16 | 39.83 | 25.01 |

表 4.2-3 不同電漿處理條件奈米碳管電極之 XPS 鍵結比例

| C1s | | | | | |
|--------------|-------|-------|-------|------|-------|
| As-deposited | 26.87 | 38.05 | 10.50 | 2.91 | 21.67 |
| APPJ 5 sec | 8.64 | 10.96 | 4.84 | 4.63 | 70.93 |
| APPJ 15 sec | 13.29 | 11.03 | 5.06 | 4.66 | 65.96 |
| APPJ 30 sec | 16.17 | 11.43 | 5.45 | 4.86 | 62.10 |
| N1s | | | | | |
| As-deposited | - | - | - | - | - |
| APPJ 5 sec | 59.90 | | 27.61 | | 12.49 |
| APPJ 15 sec | 42.33 | | 26.49 | | 31.18 |
| APPJ 30 sec | 57.83 | | 25.91 | | 16.26 |
| O1s | | | | | |
| As-deposited | 5.63 | | 72.66 | | 21.71 |
| APPJ 5 sec | 40.56 | | 34.38 | | 25.07 |
| APPJ 15 sec | 37.49 | | 33.62 | | 28.88 |
| APPJ 30 sec | 37.63 | | 38.47 | | 23.90 |



4.2.6 石墨烯/奈米碳管複合材料電極之成份分析

本研究之石墨烯/奈米碳管複合材料電極之成份分析是利用電子微探儀分析石墨烯/奈米碳管複合材料中之碳、氮、氧成份之元素比例，由於在光電子能譜上觀察到鈉訊號，因此電子微探儀亦對鈉成份進行分析。由於電子微探儀量測深度為微分等級，因此元素比例較符合電極上材料之實際元素比例。

表 4.2-4、表 4.2-5、表 4.2-6 分別為不同大氣電漿處理時間之石墨烯電極、石墨烯/奈米碳管複合材料電極、奈米碳管電極之成份比例。

實驗結果顯示：在未經電漿處理前，三種電極之主要成份為 99 % 之碳，其餘為少量氧與鈉污染物；經過電漿處理後，三種電極中碳成份比例稍為減少，同時氮含量亦增加，表示氮滲雜並不僅僅在電極表面發生，而同時亦有在電極材料內部發生。整體來說，石墨烯電極之氧含量比其他兩種稍高，可能原因為石墨烯本身因化學還原法所殘留之氧官能基，但由於電子微探儀之誤差範圍為 1 % 至 5 %，因此氧含量的差異亦有可能是誤差放大所致。鈉訊號在電漿處理前後均有出現並沒有呈現趨勢，可能原因為原耗材或製程中受污染所致。

表 4.2-4 大氣電漿處理石墨烯電極之成份比例

| | C | N | O | Na |
|-----------------|-------|------|------|------|
| 石墨烯 未處理 | 99.17 | - | 0.39 | 0.26 |
| 石墨烯 APPJ 5 sec | 94.49 | 3.12 | 1.10 | 1.27 |
| 石墨烯 APPJ 15 sec | 90.46 | 6.19 | 0.60 | 2.73 |
| 石墨烯 APPJ 30 sec | 89.30 | 9.63 | 0.35 | 0.70 |

表 4.2-5 大氣電漿處理石墨烯/奈米碳管複合材料電極之成份比例

| | C | N | O | Na |
|----------------------|-------|------|------|------|
| 石墨烯/奈米碳管 未處理 | 99.11 | - | 0.55 | 0.33 |
| 石墨烯/奈米碳管 APPJ 5 sec | 95.06 | 4.39 | 0.17 | 0.36 |
| 石墨烯/奈米碳管 APPJ 15 sec | 96.28 | 3.30 | 0.15 | 0.24 |
| 石墨烯/奈米碳管 APPJ 30 sec | 95.75 | 3.85 | 0.14 | 0.24 |

表 4.2-6 大氣電漿處理奈米碳管複合材料電極之成份比例

| | C | N | O | Na |
|------------------|-------|------|------|------|
| 奈米碳管 未處理 | 99.57 | - | 0.09 | 0.33 |
| 奈米碳管 APPJ 5 sec | 97.52 | 2.31 | 0.04 | 0.12 |
| 奈米碳管 APPJ 15 sec | 95.97 | 3.53 | 0.06 | 0.42 |
| 奈米碳管 APPJ 30 sec | 97.01 | 2.61 | 0.07 | 0.29 |

4.2.7 石墨烯/奈米碳管複合材料電極之拉曼光譜分析

本研究中之利用拉曼光譜分析大氣電漿對石墨烯/奈米碳管複合材料電極之影響，由於石墨烯與奈米碳管均含有 C-C 與 C=C 兩種碳結構。利用拉曼光譜分析光譜中之 D-band 及 G-band，可以觀察出電漿處理前後之碳結構改變。

圖 4.2-27、圖 4.2-28、圖 4.2-29 為不同電漿處理條件之石墨烯電極、石墨烯/奈米碳管複合材料電極、奈米碳管電極之拉曼光譜圖。在實驗結果中可以明顯觀察到三個峰，分別是 D-band ($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$)、G-band ($\sim 1580\text{ cm}^{-1}$)、G'-band ($\sim 2700\text{ cm}^{-1}$)。G-band 主要為 sp^2 之碳結構所貢獻，D-band 為 sp^3 或其他無序之碳結構所貢獻，G'-band 和二階的雙光子程序所貢獻，和長程序化有關，可提供石墨烯堆疊層數或奈米碳管層數的資訊。同時可通過計算 i_D/i_G 了解碳材之結構特性[195-199]。

在實驗結果中可以看到經過大氣電漿處理後，D-band 與 G-band 之比例有少許改變，表 4.2-7 為三種電極在大氣電漿處理後之 i_D/i_G 比例，電極在經過大氣電漿處理後 i_D/i_G 比增加，表示大氣電漿處理會破壞石墨烯及奈米碳管，造成表面碳結構的缺陷以及引入表面官能基。亦有觀察到石墨烯堆疊的層數較少，並且兩種材料在電漿處理前後 G'-band 未有明顯趨勢。

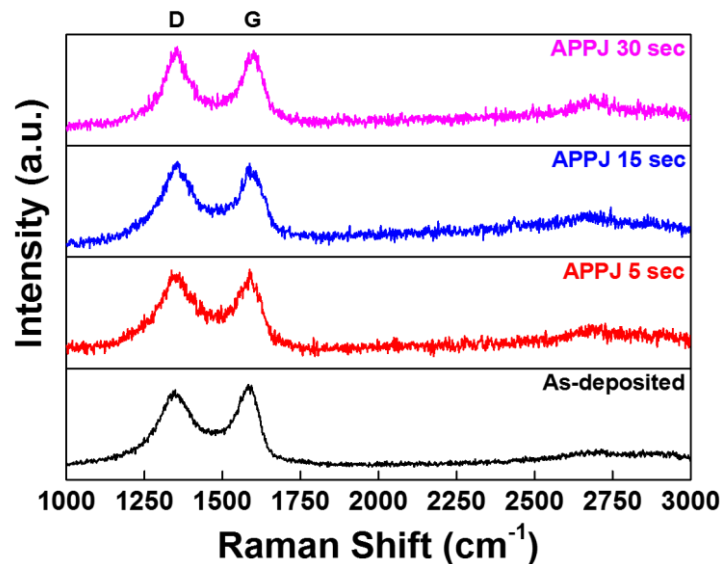


圖 4.2-27 不同電漿處理條件石墨烯電極之拉曼光譜圖

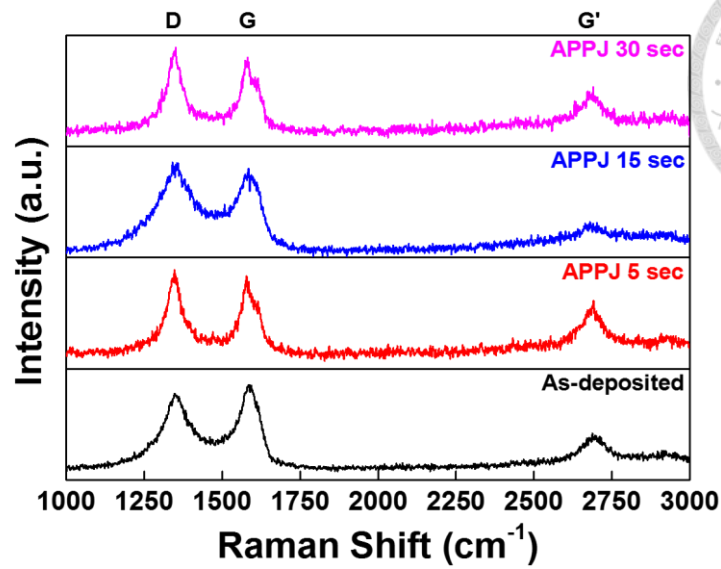
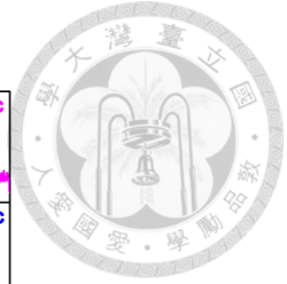


圖 4.2-28 不同電漿處理條件石墨烯/奈米碳管複合材料電極之拉曼光譜圖

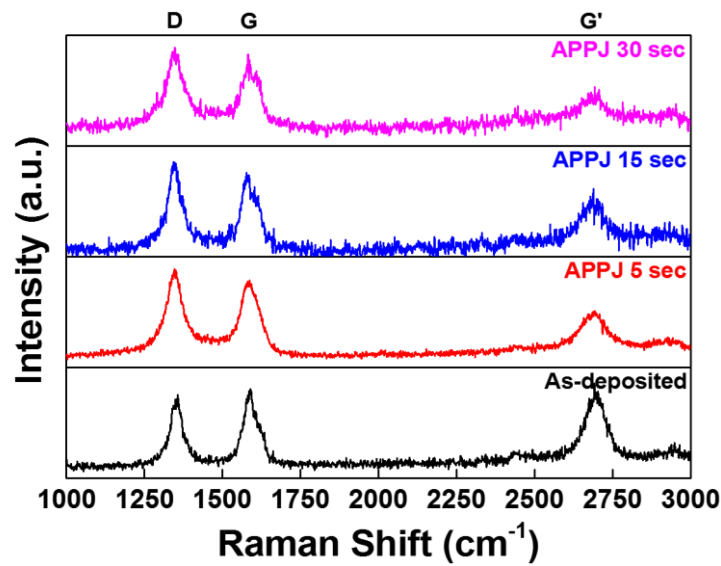


圖 4.2-29 不同電漿處理條件奈米碳管電極之拉曼光譜圖

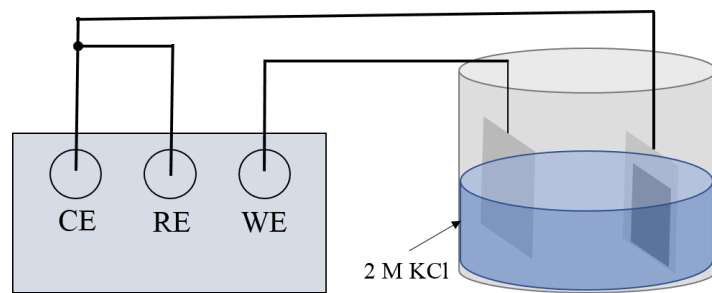
表 4.2-7 大氣電漿處理三種電極前後之 i_D/i_G 比例

| | 石墨烯 | 石墨烯/奈米碳管 | 奈米碳管 |
|--------------|------|----------|------|
| As-deposited | 0.87 | 0.92 | 0.95 |
| APPJ 5 sec | 1.07 | 1.07 | 1.12 |
| APPJ 15 sec | 1.03 | 1.07 | 1.15 |
| APPJ 30 sec | 1.06 | 1.07 | 1.15 |

4.2.8 石墨烯/奈米碳管複合材料超級電容之循環伏安法測試

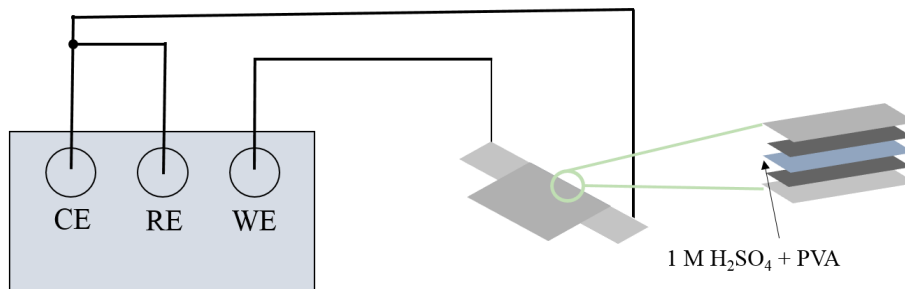
本研究中石墨烯/奈米碳管複合材料超級電容之循環伏安法測試，是利用電化學工作站進行二極法量測，超級電容測量裝置如圖 4.2-30、圖 4.2-31 所示：工作電極與對電極採用相同材料，分別為 (i) 石墨烯電極 (ii) 石墨烯/奈米碳管複合材料電極 (iii) 奈米碳管電極三種，電解液為 2 M KCl 溶液、1 M H₂SO₄+PVA 凝膠態電解液，伏安法之掃描速率為 2 mV/s、20 mV/s、200 mV/s，電位窗口為 0 ~ 0.8 V。循環伏安法通過對工作電極與對電極之間施加電流和調控電壓來得到電流-電壓曲線，即可計算整個超級電容之比電容值。液態電解液超級電容之比電容值常用單位為 F/g (依式 4.1-1 計算)，凝膠態電解液之比電容值常用單位為 mF/cm² (依下式計算)，其中 A 為電極面積：

$$C_{sp} = \frac{\int_{V_a}^{V_c} I(V) dV}{Am(V_c - V_a)} \quad (4.2-1)$$



工作電極、對電極：(i) 石墨烯電極
(ii) 石墨烯/奈米碳管複合材料電極
(iii) 奈米碳管電極

圖 4.2-30 石墨烯/奈米碳管複合材料液態電解液之循環伏安法裝置示意圖



工作電極、對電極：(i) 石墨烯電極
(ii) 石墨烯/奈米碳管複合材料電極
(iii) 奈米碳管電極

圖 4.2-31 石墨烯/奈米碳管複合材料凝膠態電解質之循環伏安法裝置示意圖

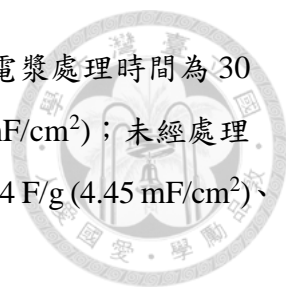
圖 4.2-33、圖 4.2-34、圖 4.2-35 分別為不同電漿處理時間之石墨烯液態電解液超級電容、石墨烯/奈米碳管液態電解液超級電容、奈米碳管液態電解液超級電容循環伏安法曲線。在未經電漿處理之超級電容電流較低，從圖中可以看出電流最大值比有經過電漿處理之試片小約一百倍；同時在量測過程中，電極表面佈滿小氣泡，表示電極表面親水性差，大量氣泡在電極放入電解液時隨著碳纖維布與材料孔隙一起被浸泡入電解液中；在實驗中，經過電漿處理之試片放入電解液時表面未有出現氣泡，表示電極之親水性使電解液迅速滲透至電極中；同時伏安法曲線大致呈現矩形，表示電極與電解液之界面電阻足夠小，不足以使曲線偏離矩形。表 4.2-8、表 4.2-9、表 4.2-10 分別為依循環伏安法曲線計算三種超級電容在不同電漿處理時間下之比電容值。

實驗結果顯示：石墨烯液態超級電容之最佳電漿處理時間為 15 秒，在掃描速率 2 mV/s 下計算所得之比電容為 82.5 F/g (6.03 mF/cm²)、石墨烯/奈米碳管液態超級電容之最佳電漿處理時間為 15 秒，在掃描速率 2 mV/s 下計算所得之比電容為 67.3 F/g (5.83 mF/cm²)、奈米碳管液態超級電容之最佳電漿處理時間為 30 秒，在掃描速率 2 mV/s 下計算所得之比電容為 66.5 F/g (5.81 mF/cm²)；未經處理之比電容在掃描速率 2 mV/s 時分別為 1.26 F/g (0.11 mF/cm²)、0.84 F/g (0.07 mF/cm²)、0.55 F/g (0.55 mF/cm²)。

為了解石墨烯/奈米碳管複合材料電極在凝膠態電解質超級電容上之成效，本實驗亦對 1 M H₂SO₄ + PVA 凝膠態電解質超級電容進行測試。

圖 4.2-36、圖 4.2-37、圖 4.2-38 分別為不同電漿處理時間之石墨烯凝膠態電解質超級電容、石墨烯/奈米碳管凝膠態電解質超級電容、奈米碳管凝膠態電解液超級電容循環伏安法曲線。在圖中可以看到未經電漿處理之試片電流約為經電漿處理試片的一半，這是由於在組合超級電容的過程中有施加壓力，部分氣泡可以通過壓力擠離電極表面，使得電解液能夠漸漸滲透到電極中，即使在塗抹電解液時電極表面同樣充滿大量氣泡。表 4.2-11、表 4.2-12、表 4.2-13 分別為依循環伏安法曲線計算三種凝膠態超級電容在不同電漿處理時間之比電容值。

實驗結果顯示：石墨烯凝膠態超級電容之最佳電漿處理時間為 15 秒，在掃描速率 2 mV/s 下計算所得之比電容為 145.3 F/g (10.6 mF/cm²)、石墨烯/奈米碳管凝膠態超級電容之最佳電漿處理時間為 15 秒，在掃描速率 2 mV/s 下計算所得之比



電容為 93.1 F/g (9.10 mF/cm²)、奈米碳管凝膠態超級電容之最佳電漿處理時間為 30 秒，在掃描速率 2 mV/s 下計算所得之比電容為 62.5 F/g (5.73 mF/cm²)；未經處理之比電容在掃描速率 2mV/s 時分別為 84.5 F/g (6.76 mF/cm²)、49.4 F/g (4.45 mF/cm²)、24.2 F/g (2.18 mF/cm²)。

與液態超級電容相比，含有石墨烯之電極在凝膠態超級電容上之表現較為突出，比電容值較液態超級電容多一半左右；而奈米碳管超級電容在兩種電解質下表現相似。

與液態超級電容相同的是，兩種方法之最佳電漿處理時間都相同，表示大氣電漿製程均能適用於兩種電解質所製作之超級電容。循環伏安法實驗結果與電子顯微鏡所觀察之現象相符，石墨烯在電漿處理時間為 30 秒時，石墨烯會出現皺褶導致比電容值的減少。與實驗一相同，由於在低掃描速率下離子較易滲透到奈米孔隙當中，因此在低掃描速率下呈現較高之比電容值。

圖 4.2-32 為三種不同混合比例之超級電容依循環伏安法曲線所計算之重量比電容及面積比電容比較圖。

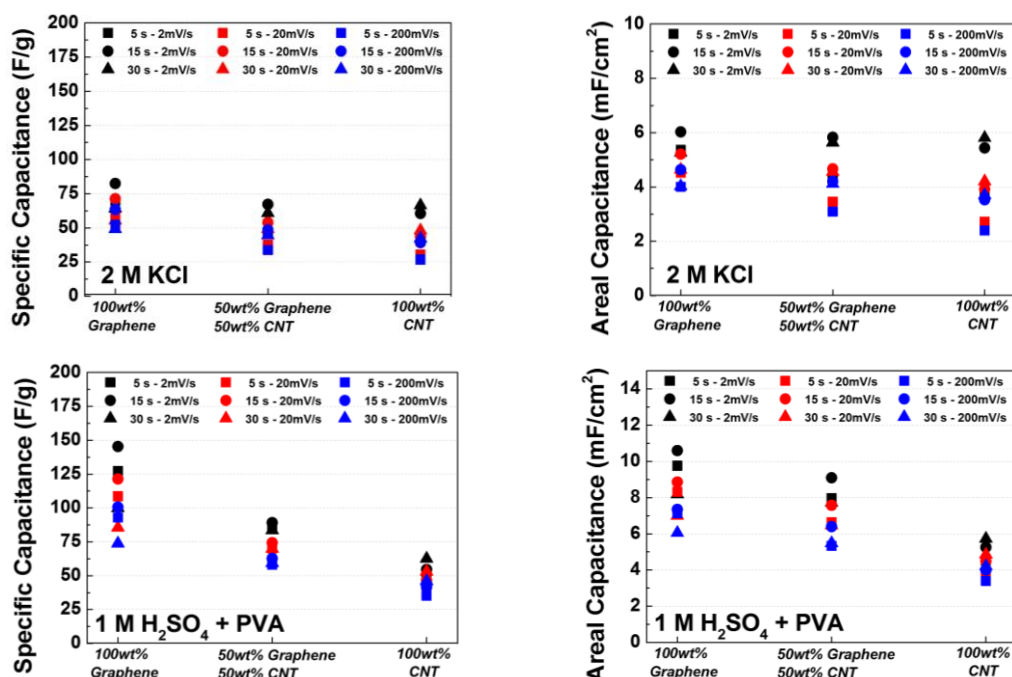


圖 4.2-32 不同 rGO/CNT 混合比例之超級電容依循環伏安法曲線計算之比電容值

表 4.2-8 石墨烯液態超級電容之循環伏安法實驗結果

| 電漿處理時間 | As-deposited | APPJ 5 sec | APPJ 15 sec | APPJ 30 sec |
|----------------|---|------------|-------------|-------------|
| 掃描速率 (mV/s) | Specific Capacitance (F/g) | | | |
| 2 | 1.26 | 69.9 | 82.5 | 64.3 |
| 20 | 0.73 | 58.9 | 71.3 | 55.5 |
| 200 | 0.47 | 52.3 | 63.5 | 49.2 |
| 掃描速率 (mV/s) | Areal Capacitance (mF/cm ²) | | | |
| 2 | 0.11 | 5.37 | 6.03 | 5.27 |
| 20 | 0.08 | 4.52 | 5.21 | 4.64 |
| 200 | 0.05 | 4.01 | 4.64 | 4.03 |
| 活性材料重量 (mg) | 0.26 | 0.23 | 0.22 | 0.24 |

表 4.2-9 石墨烯/奈米碳管複合材料液態超級電容之循環伏安法實驗結果

| 電漿處理時間 | As-deposited | APPJ 5 sec | APPJ 15 sec | APPJ 30 sec |
|----------------|---|------------|-------------|-------------|
| 掃描速率 (mV/s) | Specific Capacitance (F/g) | | | |
| 2 | 0.84 | 47.2 | 67.3 | 60.9 |
| 20 | 0.58 | 37.6 | 53.9 | 49.2 |
| 200 | 0.43 | 33.7 | 48.6 | 44.5 |
| 掃描速率 (mV/s) | Areal Capacitance (mF/cm ²) | | | |
| 2 | 0.07 | 4.34 | 5.83 | 5.64 |
| 20 | 0.05 | 3.46 | 4.67 | 4.56 |
| 200 | 0.04 | 3.09 | 4.21 | 4.12 |
| 活性材料重量 (mg) | 0.25 | 0.27 | 0.26 | 0.27 |

表 4.2-10 奈米碳管液態超級電容之循環伏安法實驗結果

| 電漿處理時間 | As-deposited | APPJ 5 sec | APPJ 15 sec | APPJ 30 sec |
|----------------|---|------------|-------------|-------------|
| 掃描速率 (mV/s) | Specific Capacitance (F/g) | | | |
| 2 | 0.55 | 42.5 | 60.6 | 66.5 |
| 20 | 0.40 | 30.4 | 43.5 | 48.2 |
| 200 | 0.32 | 26.8 | 39.2 | 42.4 |
| 掃描速率 (mV/s) | Areal Capacitance (mF/cm ²) | | | |
| 2 | 0.04 | 3.80 | 5.44 | 5.81 |
| 20 | 0.04 | 2.72 | 3.92 | 4.21 |
| 200 | 0.03 | 2.40 | 3.53 | 3.70 |
| 活性材料重量 (mg) | 0.22 | 0.27 | 0.27 | 0.27 |

表 4.2-11 石墨烯凝膠態超級電容之循環伏安法實驗結果

| 電漿處理時間 | As-deposited | APPJ 5 sec | APPJ 15 sec | APPJ 30 sec |
|----------------|---|------------|--------------|-------------|
| 掃描速率 (mV/s) | Specific Capacitance (F/g) | | | |
| 2 | 84.5 | 127.2 | 145.3 | 99.8 |
| 20 | 50.1 | 108.5 | 121.3 | 85.5 |
| 200 | 27.5 | 92.9 | 100.6 | 73.8 |
| 掃描速率 (mV/s) | Areal Capacitance (mF/cm ²) | | | |
| 2 | 6.76 | 9.76 | 10.6 | 8.18 |
| 20 | 4.51 | 8.32 | 8.86 | 7.00 |
| 200 | 2.48 | 7.13 | 7.35 | 6.05 |
| 活性材料重量 (mg) | 0.24 | 0.23 | 0.22 | 0.25 |

表 4.2-12 石墨烯/奈米碳管複合材料凝膠態超級電容之循環伏安法實驗結果

| 電漿處理時間 | As-deposited | APPJ 5 sec | APPJ 15 sec | APPJ 30 sec |
|----------------|---|------------|-------------|-------------|
| 掃描速率 (mV/s) | Specific Capacitance (F/g) | | | |
| 2 | 49.4 | 86.8 | 93.1 | 83.5 |
| 20 | 35.9 | 70.0 | 77.6 | 69.7 |
| 200 | 21.6 | 58.0 | 65.4 | 59.3 |
| 掃描速率 (mV/s) | Areal Capacitance (mF/cm ²) | | | |
| 2 | 4.45 | 7.97 | 9.10 | 7.73 |
| 20 | 3.23 | 6.64 | 7.58 | 6.46 |
| 200 | 1.94 | 5.33 | 6.40 | 5.49 |
| 活性材料重量 (mg) | 0.27 | 0.27 | 0.29 | 0.27 |

表 4.2-13 奈米碳管凝膠態超級電容之循環伏安法實驗結果

| 電漿處理時間 | As-deposited | APPJ 5 sec | APPJ 15 sec | APPJ 30 sec |
|----------------|---|------------|-------------|-------------|
| 掃描速率 (mV/s) | Specific Capacitance (F/g) | | | |
| 2 | 24.23 | 46.8 | 54.5 | 62.5 |
| 20 | 17.60 | 39.8 | 46.5 | 53.1 |
| 200 | 10.39 | 35.2 | 41.4 | 46.0 |
| 掃描速率 (mV/s) | Areal Capacitance (mF/cm ²) | | | |
| 2 | 2.18 | 4.51 | 5.26 | 5.73 |
| 20 | 1.58 | 3.84 | 4.49 | 4.86 |
| 200 | 0.93 | 3.40 | 4.00 | 4.21 |
| 活性材料重量 (mg) | 0.27 | 0.29 | 0.29 | 0.27 |

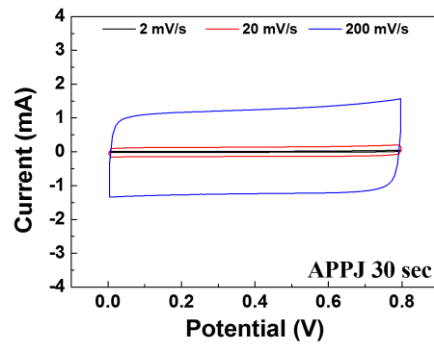
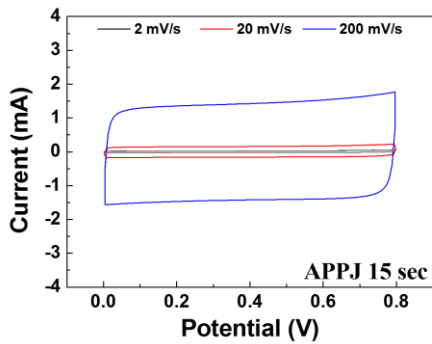
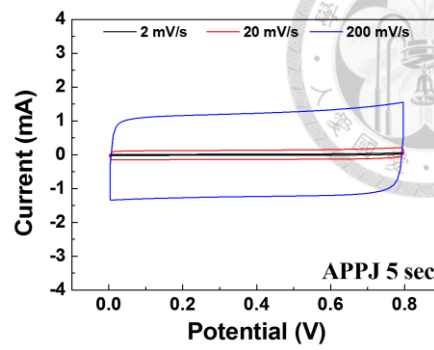
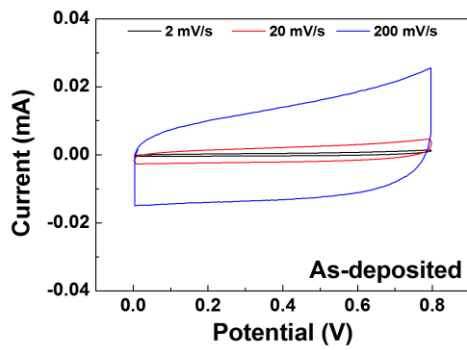


圖 4.2-33 石墨烯液態超級電容之循環伏安法曲線

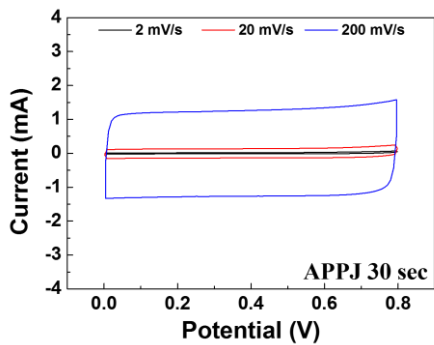
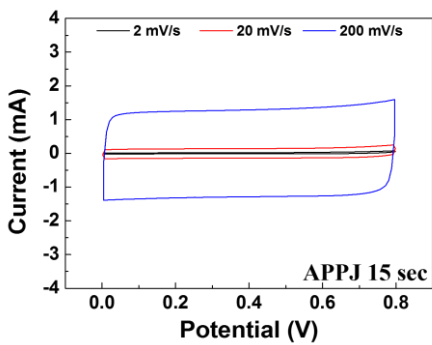
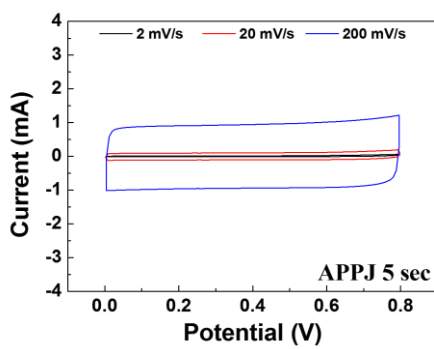
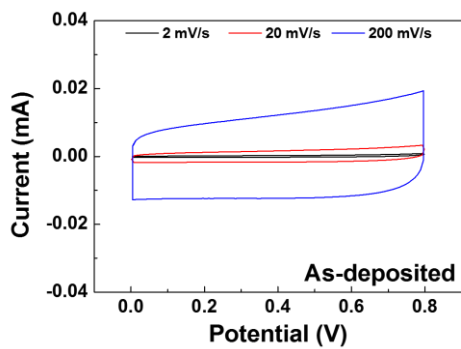


圖 4.2-34 石墨烯/奈米碳管複合材料液態超級電容之循環伏安法曲線

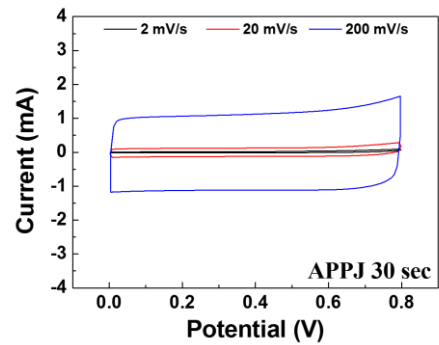
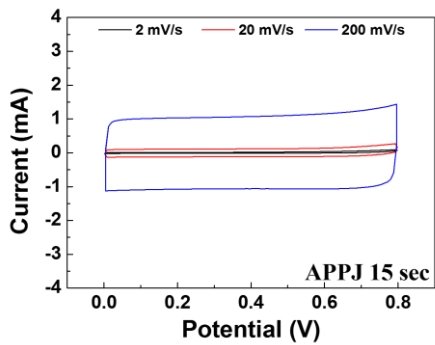
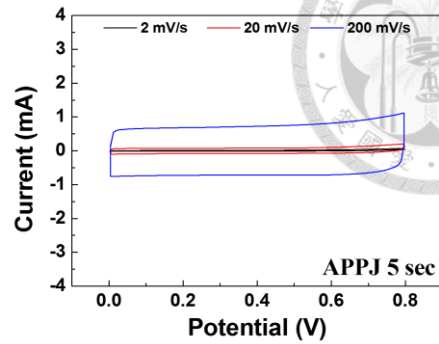
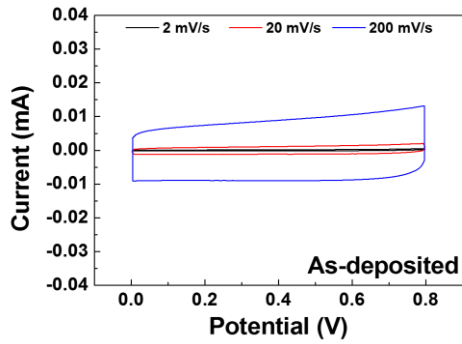


圖 4.2-35 奈米碳管液態超級電容之循環伏安法曲線

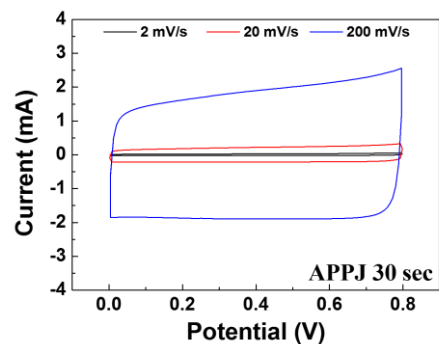
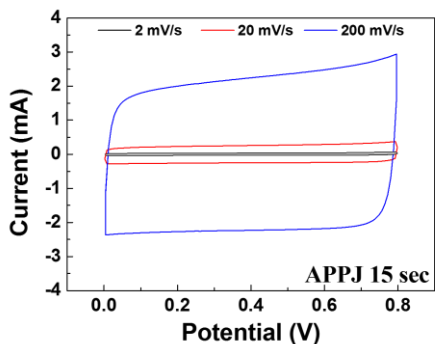
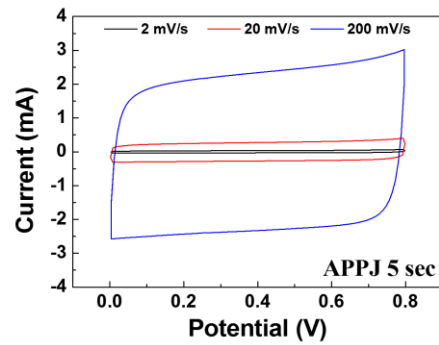
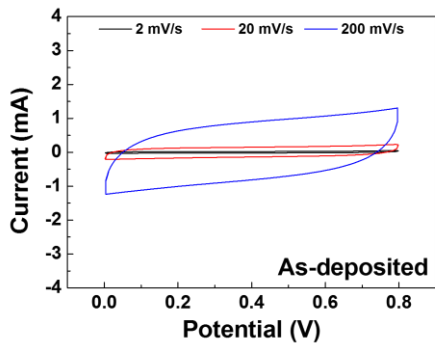


圖 4.2-36 石墨烯凝膠態超級電容之循環伏安法曲線

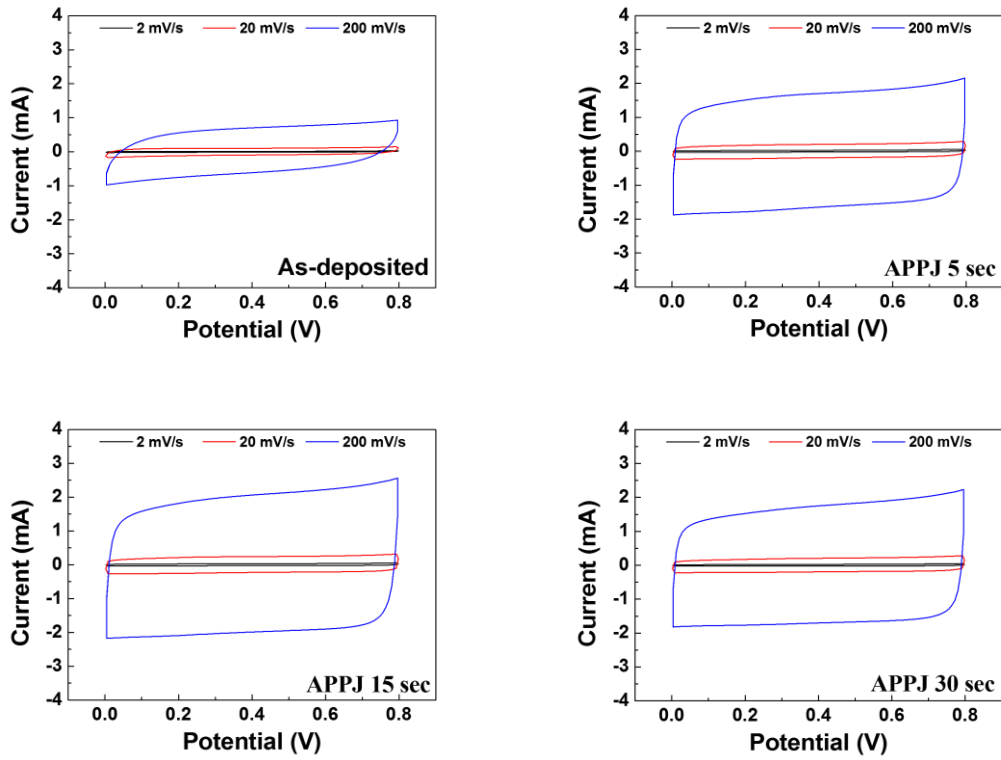
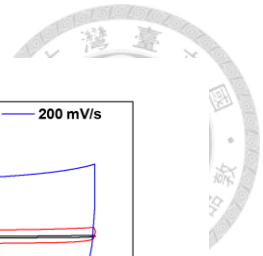


圖 4.2-37 石墨烯/奈米碳管複合材料凝膠態超級電容之循環伏安法曲線

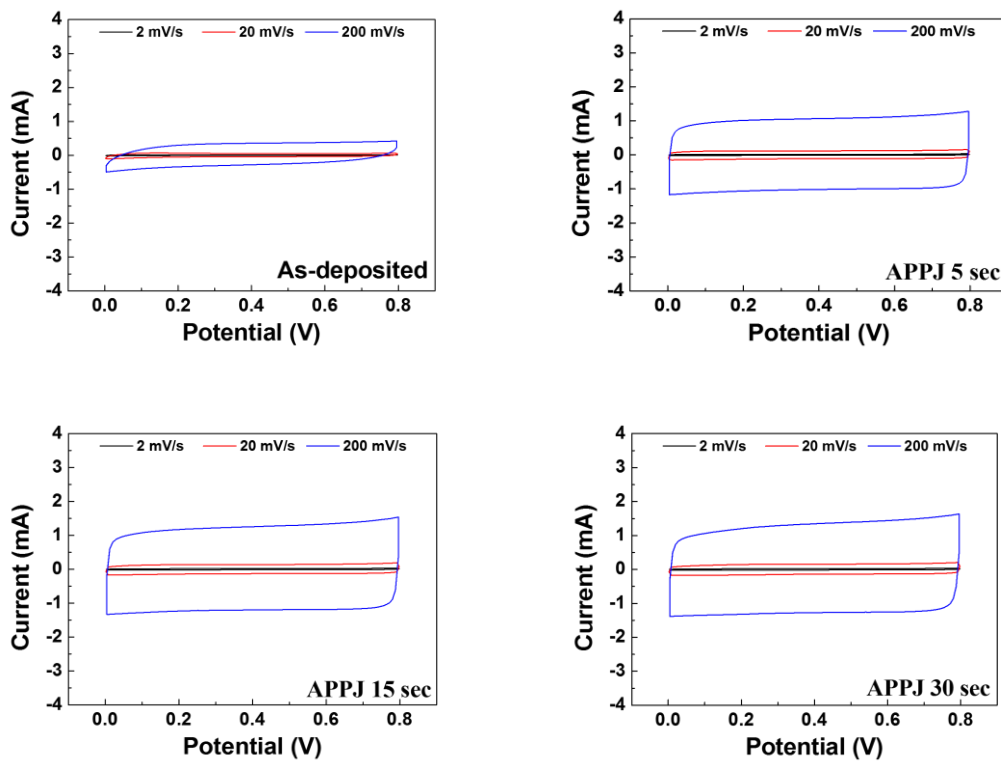


圖 4.2-38 奈米碳管凝膠態超級電容之循環伏安法曲線

4.2.9 石墨烯/奈米碳管複合材料超級電容之恆電流充放電測試

本研究中石墨烯/奈米碳管複合材料超級電容之恆電流充放電測試，是利用電化學工作站進行量測，裝置與循環伏安法類似。恆電流充放電測試中之量測參數：恆電流值別為 200 μA 、500 μA 、1000 μA ，充放電次數為 5 次，電位窗口為 0~0.8 V。

利用恆電流充放電曲線，除依式 4.1-2 計算重量比電容外，亦可以下式計算面積比電容，其中 A 為活性電極之面積：

$$C_s = \frac{I_d \cdot T_d}{A \cdot \Delta V} \quad (4.2-2)$$

圖 4.2-39、圖 4.2-40、圖 4.2-41 分別為不同電漿處理條件之石墨烯液態超級電容、石墨烯/奈米碳管複合材料液態超級電容、奈米碳管液態超級電容之恆電流充放電曲線。表 4.2-14、表 4.2-15、表 4.2-16 為三種超級電容利用恆電流充放電曲線計算之重量比電容及面積比電容。

實驗結果顯示：三種液態超級電容之恆電流充放電曲線都呈現等腰三角形，表示充放電時間相若，符合電雙層超級電容器之快速充放電行為。

圖 4.2-42、圖 4.2-43、圖 4.2-44 為三種電極之凝膠態超級電容之恆電流充放電曲線。表 4.2-17、表 4.2-18、表 4.2-19 為三種電極之凝膠態超級電容之恆電流充放電曲線之實驗結果。

實驗結果顯示：三種凝膠態超級電容之恆電流充放電曲線都呈現等腰三角形，表示充放電時間相若，符合電雙層超級電容器之快速充放電行為。

表 4.2-14 石墨烯液態超級電容之恆電流充放電測試實驗結果

| 電漿處理時間 | APPJ 5 sec | APPJ 15 sec | APPJ 30 sec |
|-----------------------|---|-------------|-------------|
| 恆電流值(μA) | Specific Capacitance (F/g) | | |
| 200 | 29.6 | 35.4 | 27.7 |
| 500 | 28.3 | 35.1 | 26.9 |
| 1000 | 29.0 | 34.6 | 27.3 |
| 恆電流值(μA) | Areal Capacitance (mF/cm^2) | | |
| 200 | 2.27 | 2.58 | 2.27 |
| 500 | 2.17 | 2.56 | 2.21 |
| 1000 | 2.22 | 2.52 | 2.23 |
| 活性材料重量 (mg) | 0.23 | 0.22 | 0.24 |

表 4.2-15 石墨烯/奈米碳管複合材料液態超級電容之恆電流充放電測試實驗結果

| 電漿處理時間 | APPJ 5 sec | APPJ 15 sec | APPJ 30 sec |
|-----------------------|---|-------------|-------------|
| 恆電流值(μA) | Specific Capacitance (F/g) | | |
| 200 | 18.4 | 26.7 | 24.4 |
| 500 | 18.4 | 25.8 | 24.4 |
| 1000 | 29.4 | 34.6 | 27.3 |
| 恆電流值(μA) | Areal Capacitance (mF/cm^2) | | |
| 200 | 1.69 | 2.31 | 2.26 |
| 500 | 1.69 | 2.23 | 2.25 |
| 1000 | 1.66 | 2.28 | 2.31 |
| 活性材料重量 (mg) | 0.27 | 0.26 | 0.27 |

表 4.2-16 奈米碳管液態超級電容之恆電流充放電測試實驗結果

| 電漿處理時間 | APPJ 5 sec | APPJ 15 sec | APPJ 30 sec |
|-----------------------|---|-------------|-------------|
| 恆電流值(μA) | Specific Capacitance (F/g) | | |
| 200 | 14.2 | 20.8 | 23.2 |
| 500 | 13.8 | 20.9 | 22.9 |
| 1000 | 15.1 | 21.3 | 23.8 |
| 恆電流值(μA) | Areal Capacitance (mF/cm^2) | | |
| 200 | 1.27 | 1.88 | 2.03 |
| 500 | 1.24 | 1.88 | 2.00 |
| 1000 | 1.35 | 1.92 | 2.08 |
| 活性材料重量 (mg) | 0.27 | 0.27 | 0.27 |

表 4.2-17 石墨烯凝膠態超級電容之恆電流充放電測試實驗結果

| 電漿處理時間 | APPJ 5 sec | APPJ 15 sec | APPJ 30 sec |
|-----------------------|---|-------------|-------------|
| 恆電流值(μA) | Specific Capacitance (F/g) | | |
| 200 | 55.6 | 63.2 | 43.2 |
| 500 | 53.4 | 60.2 | 41.8 |
| 1000 | 52.0 | 58.2 | 41.5 |
| 恆電流值(μA) | Areal Capacitance (mF/cm^2) | | |
| 200 | 4.29 | 4.62 | 3.53 |
| 500 | 4.10 | 4.40 | 3.42 |
| 1000 | 3.99 | 4.25 | 3.39 |
| 活性材料重量 (mg) | 0.23 | 0.22 | 0.25 |

表 4.2-18 石墨烯/奈米碳管複合材料凝膠態超級電容之恆電流充放電測試實驗結果

| 電漿處理時間 | APPJ 5 sec | APPJ 15 sec | APPJ 30 sec |
|-----------------------|---|-------------|-------------|
| 恆電流值(μA) | Specific Capacitance (F/g) | | |
| 200 | 35.6 | 39.7 | 35.1 |
| 500 | 33.5 | 38.2 | 32.8 |
| 1000 | 33.7 | 37.2 | 32.2 |
| 恆電流值(μA) | Areal Capacitance (mF/cm^2) | | |
| 200 | 3.28 | 3.88 | 3.25 |
| 500 | 3.08 | 3.74 | 3.04 |
| 1000 | 3.10 | 3.64 | 2.98 |
| 活性材料重量 (mg) | 0.27 | 0.29 | 0.27 |

表 4.2-19 奈米碳管凝膠態超級電容之恆電流充放電測試實驗結果

| 電漿處理時間 | APPJ 5 sec | APPJ 15 sec | APPJ 30 sec |
|-----------------------|---|-------------|-------------|
| 恆電流值(μA) | Specific Capacitance (F/g) | | |
| 200 | 19.6 | 23.0 | 26.4 |
| 500 | 19.3 | 22.3 | 25.0 |
| 1000 | 18.5 | 22.1 | 24.0 |
| 恆電流值(μA) | Areal Capacitance (mF/cm^2) | | |
| 200 | 1.89 | 2.22 | 2.42 |
| 500 | 1.86 | 2.15 | 2.29 |
| 1000 | 1.78 | 2.13 | 2.20 |
| 活性材料重量 (mg) | 0.29 | 0.29 | 0.27 |

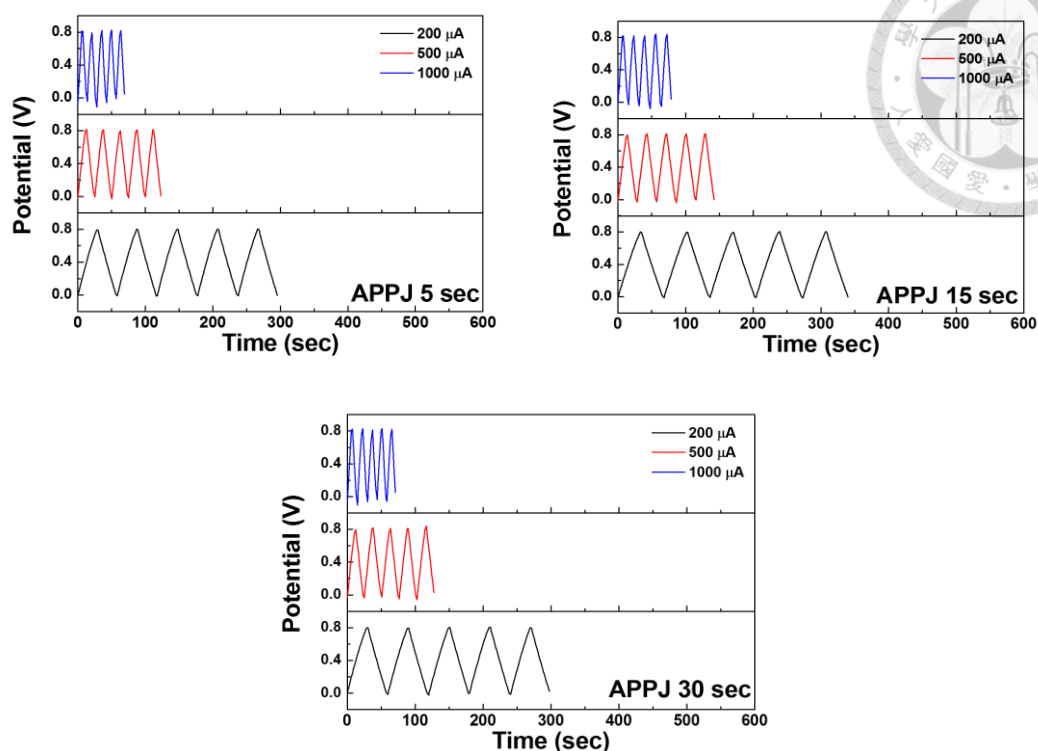


圖 4.2-39 石墨烯液態超級電容之恆電流充放電曲線

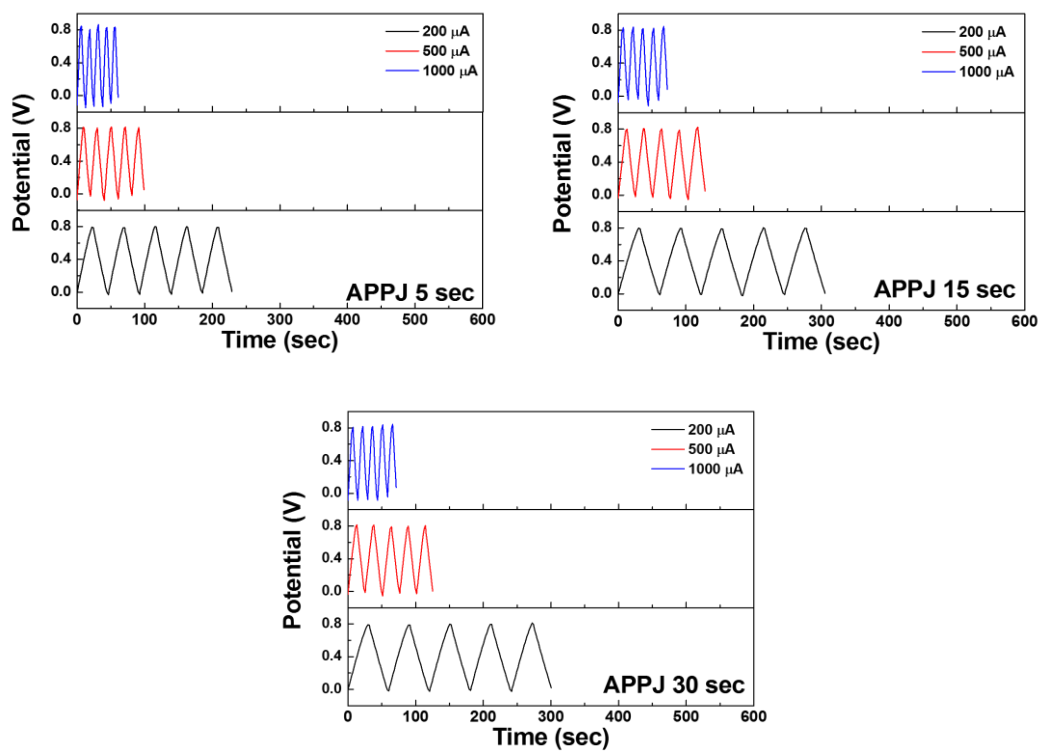


圖 4.2-40 石墨烯/奈米碳管複合材料液態超級電容之恆電流充放電曲線

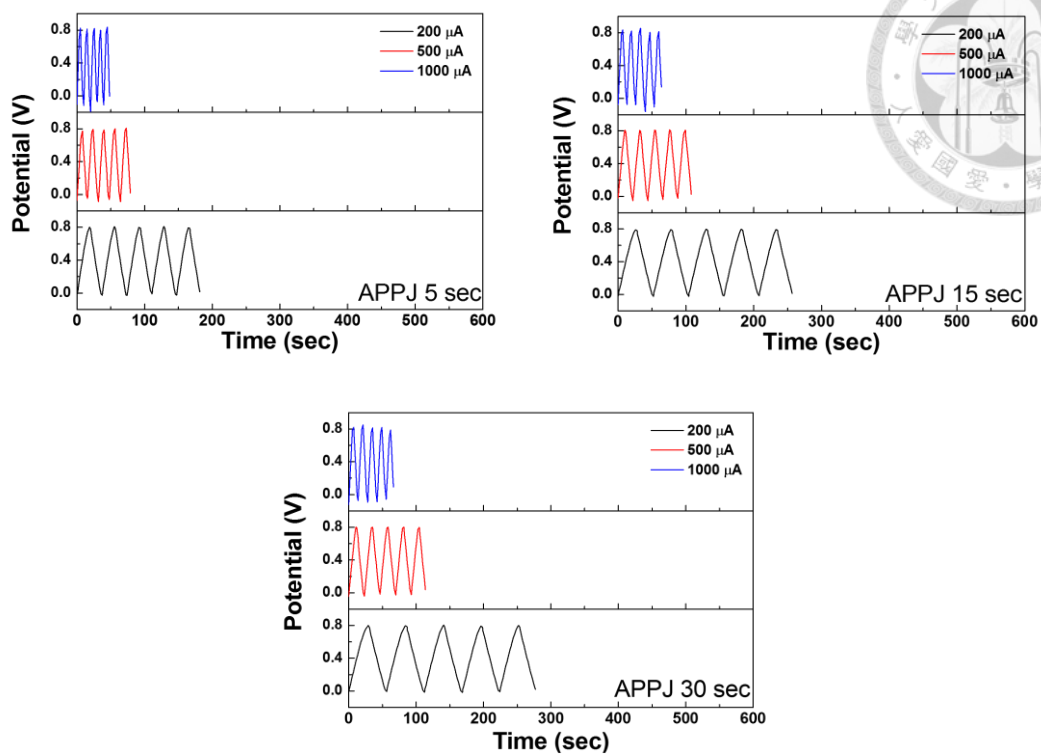


圖 4.2-41 奈米碳管液態超級電容之恆電流充放電曲線

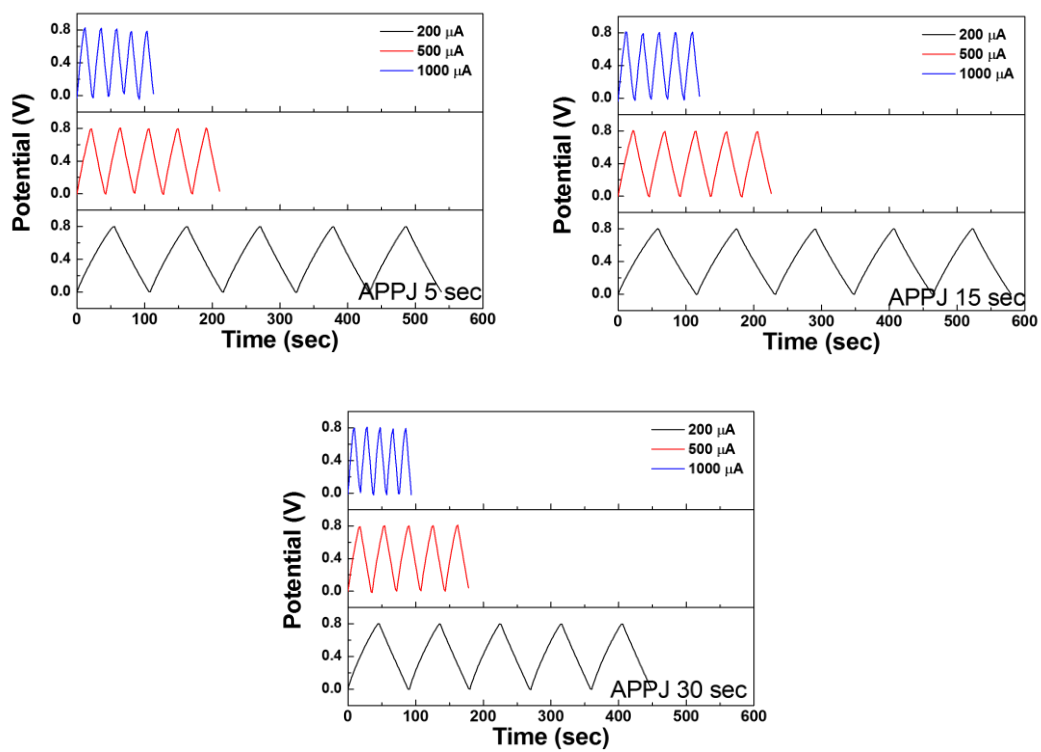


圖 4.2-42 石墨烯凝膠態超級電容之恆電流充放電曲線

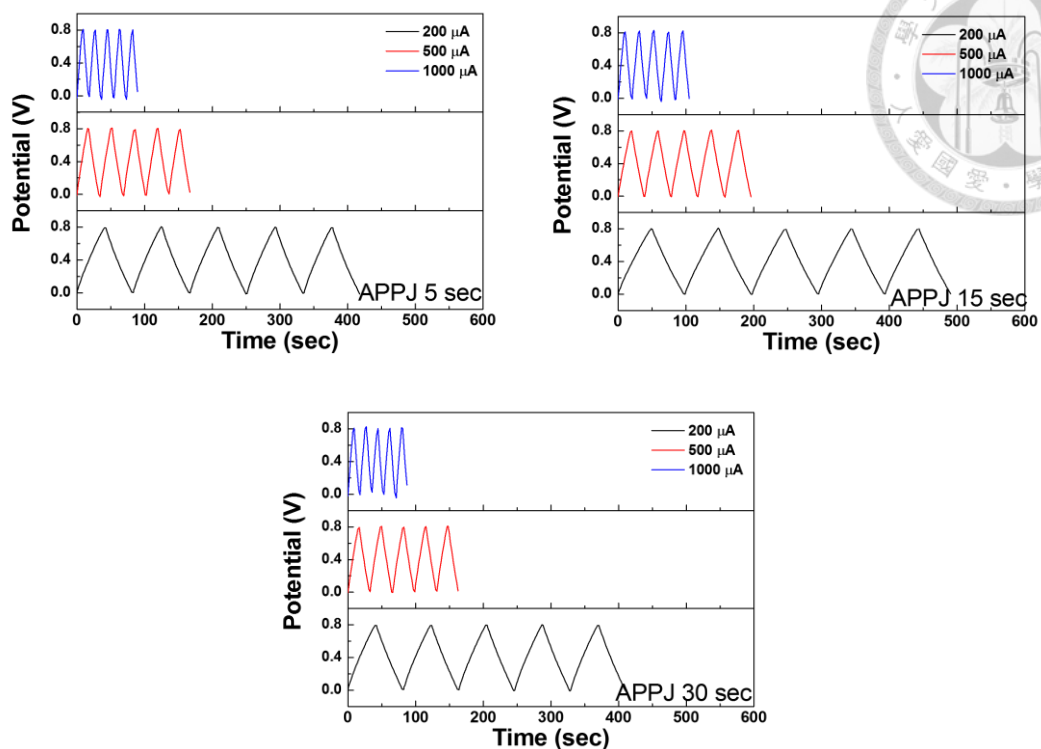


圖 4.2-43 石墨烯/奈米碳管複合材料凝膠態超級電容之恆電流充放電曲線

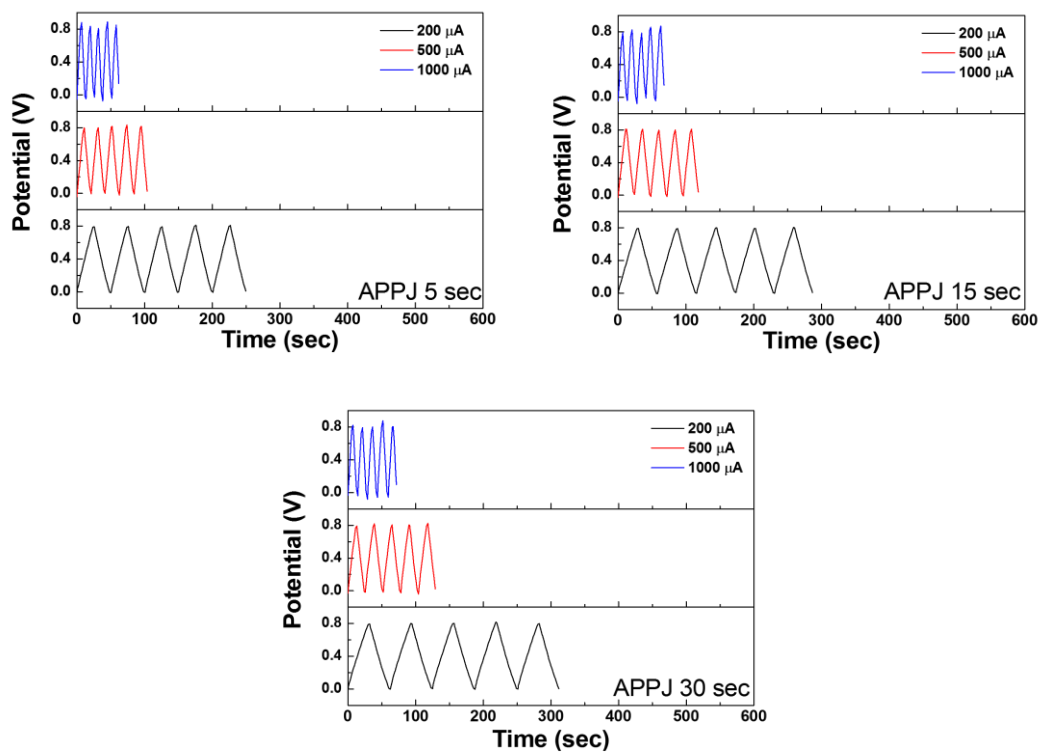


圖 4.2-44 奈米碳管凝膠態超級電容之恆電流充放電曲線



4.2.10 石墨烯/奈米碳管超級電容之電化學阻抗分析

本實驗之石墨烯/奈米碳管複合材料超級電容之電化學阻抗分析，是利用電化學工作站進行量測。裝置設置與循環伏安法相同。電化學阻抗分析量測參數為：DC 0 V、振幅 5 mV、頻率範圍為 0.1 Hz ~ 1 MHz。

圖 4.2-45 為不同電漿處理條件之石墨烯/奈米碳管複合材料液態超級電容電化學阻抗分析曲線、圖 4.2-46 為不同電漿處理條件之石墨烯/奈米碳管複合材凝膠態超級電容電化學阻抗分析曲線。

實驗結果顯示：經過電漿處理後之電極，其等效串聯電路會隨電漿處理時間增加而增加，石墨烯較為明顯，而奈米碳管增加幅度較少甚至沒有增加。在高頻區凝膠態超級電容試片電容元件造成之小圓弧較小，但隨後之擴散阻抗曲線較液態超級電容長，猜測原因是可能是凝膠態電解質中有著聚合物導致離子路徑較液態電解質來得長，同時由於石墨烯電漿處理時間增加時更明顯，可能與石墨烯邊沿因電漿過度處理出現之皺褶有關係，離子在皺褶邊沿之傳導較其他地方不順。

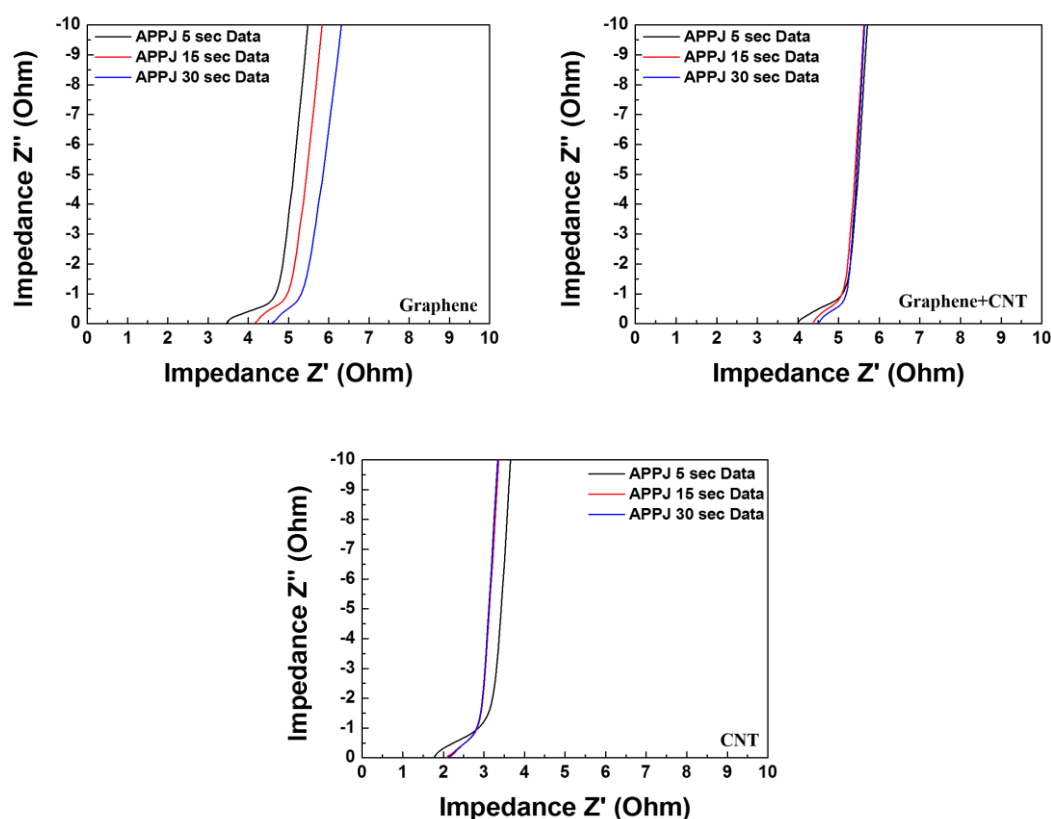


圖 4.2-45 不同電漿處理時間石墨烯/奈米碳管複合材料液態超級電容之電化學阻抗分析曲線

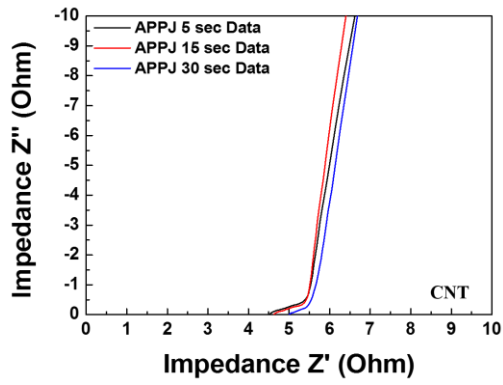
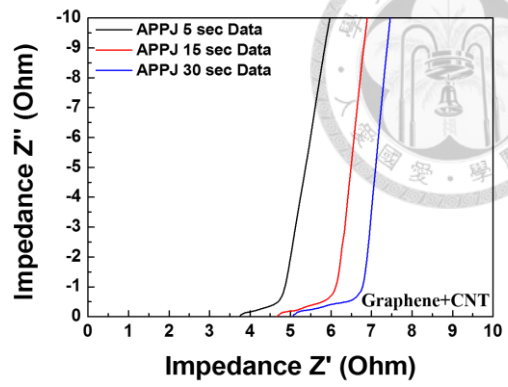
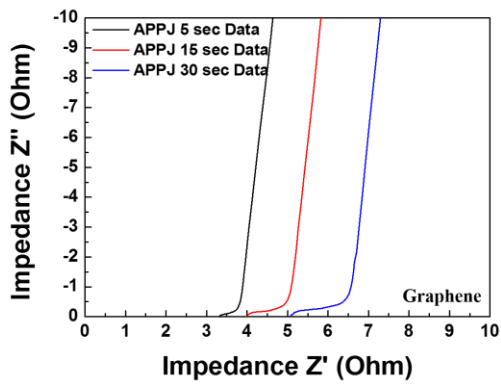


圖 4.2-46 不同電漿處理時間石墨烯/奈米碳管複合材料凝膠態超級電容之電化學阻抗分析曲線

4.2.11 石墨烯/奈米碳管複合材料超級電容之穩定性分析

本實驗中石墨烯/奈米碳管複合材料超級電容之穩定性曲線測試利用循環伏安法多次循環量測。循環伏安法多次循環穩定性曲線之量測參數：伏安法之掃描速率為 200 mV/s，電位窗口為 0~0.8 V，循環次數為 1000 次。穩定性測試選用試片之電漿處理時間條件：石墨烯電極為 15 秒、石墨烯/奈米碳管複合材料電極為 15 秒、奈米碳管電極為 30 秒。原因是在循環伏安法測試中這些條件效能最為突出。

圖 4.2-47、圖 4.2-48、圖 4.2-49 為石墨烯液態超級電容、石墨烯/奈米碳管複合材料液態超級電容、奈米碳管液態超級電容之循環伏安法穩定性測試曲線及計算得到之比電容值。

實驗結果顯示：經過 1000 次循環伏安法充放電後，石墨烯液態超級電容之電容維持率約 95.9%、石墨烯/奈米碳管複合材料液態超級電容之電容維持率約 82.7%、奈米碳管液態超級電容之電容維持率約 95.3%、石墨烯凝膠態超級電容之電容維持率約 96.6%、石墨烯/奈米碳管複合材料凝膠態超級電容之電容維持率約 97.4%、奈米碳管凝膠態超級電容之電容維持率約 94.7%；在多次循環充放電後，伏安法曲線大致與首圈相似。

大部分試片之電容維持率約在 95% 以上，符合電雙層超級電容不易因多次充放電導致比電容值下降之特性。可見大氣電漿製程製作之超級電容擁有良好的穩定性。

表 4.2-20 石墨烯液態超級電容之穩定性實驗結果

| Cycle | 100 | 200 | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 | 1000 |
|-----------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 電容維持率 (%) | 99.3 | 98.7 | 98.1 | 97.7 | 97.4 | 97.1 | 96.8 | 96.5 | 96.2 | 95.9 |
| 重量比電容 (F/g) | 73.1 | 72.6 | 72.2 | 71.9 | 71.7 | 71.5 | 71.2 | 71.0 | 70.8 | 70.6 |
| 面積比電容 (mF/cm ²) | 6.58 | 6.54 | 6.50 | 6.47 | 6.45 | 6.43 | 6.41 | 6.39 | 6.37 | 6.35 |

表 4.2-21 石墨烯/奈米碳管液態超級電容之穩定性實驗結果

| Cycle | 100 | 200 | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 | 1000 |
|-----------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 電容維持率 (%) | 97.7 | 93.8 | 92.1 | 88.5 | 88.4 | 87.2 | 85.9 | 83.9 | 84.3 | 82.7 |
| 重量比電容 (F/g) | 38.5 | 36.9 | 36.3 | 34.9 | 34.8 | 34.3 | 33.8 | 33.0 | 33.2 | 33.6 |
| 面積比電容 (mF/cm ²) | 3.46 | 3.33 | 3.27 | 3.15 | 3.15 | 3.10 | 3.04 | 2.98 | 3.00 | 2.94 |

表 4.2-22 奈米碳管液態超級電容之穩定性實驗結果

| Cycle | 100 | 200 | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 | 1000 |
|-----------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 電容維持率 (%) | 98.9 | 98.2 | 97.6 | 97.2 | 96.8 | 96.5 | 96.2 | 95.9 | 95.6 | 95.3 |
| 重量比電容 (F/g) | 42.7 | 42.4 | 42.2 | 42.0 | 41.8 | 41.7 | 41.5 | 41.4 | 41.3 | 41.2 |
| 面積比電容 (mF/cm ²) | 3.73 | 3.70 | 3.68 | 3.67 | 3.65 | 3.64 | 3.63 | 3.62 | 3.61 | 3.60 |

表 4.2-23 石墨烯凝膠態超級電容之穩定性實驗結果

| Cycle | 100 | 200 | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 | 1000 |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 電容維持率 (%) | 98.1 | 97.6 | 97.4 | 97.2 | 97.1 | 96.9 | 96.9 | 96.8 | 96.7 | 96.6 |
| 重量比電容 (F/g) | 118.7 | 118.2 | 117.9 | 117.7 | 117.6 | 117.4 | 117.3 | 117.2 | 117.2 | 117.0 |
| 面積比電容 (mF/cm ²) | 10.68 | 10.64 | 10.62 | 10.60 | 10.58 | 10.57 | 10.56 | 10.55 | 10.54 | 10.53 |

表 4.2-24 石墨烯/奈米碳管複合材料凝膠態超級電容之穩定性實驗結果

| Cycle | 100 | 200 | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 | 1000 |
|-----------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 電容維持率 (%) | 98.2 | 97.8 | 97.6 | 97.7 | 97.6 | 97.6 | 97.5 | 97.5 | 97.5 | 97.4 |
| 重量比電容 (F/g) | 75.2 | 74.9 | 74.8 | 74.8 | 74.8 | 74.7 | 74.7 | 74.7 | 74.7 | 74.6 |
| 面積比電容 (mF/cm ²) | 6.77 | 6.74 | 6.73 | 6.73 | 6.73 | 6.73 | 6.72 | 6.72 | 6.72 | 6.72 |

表 4.2-25 奈米碳管凝膠態超級電容之穩定性實驗結果

| Cycle | 100 | 200 | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 | 1000 |
|-----------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 電容維持率 (%) | 98.0 | 97.4 | 97.0 | 96.6 | 96.0 | 95.5 | 95.2 | 95.0 | 94.8 | 94.7 |
| 重量比電容 (F/g) | 51.1 | 50.9 | 50.6 | 50.4 | 50.1 | 49.9 | 49.7 | 49.6 | 49.5 | 49.4 |
| 面積比電容 (mF/cm ²) | 4.60 | 4.58 | 4.56 | 4.54 | 4.51 | 4.49 | 4.47 | 4.46 | 4.45 | 4.45 |

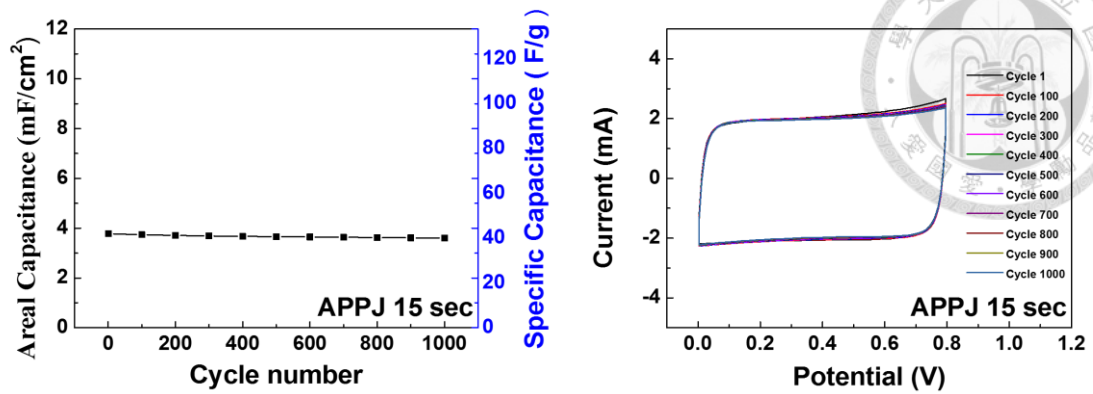


圖 4.2-47 石墨烯液態超級電容之循環伏安法穩定性曲線

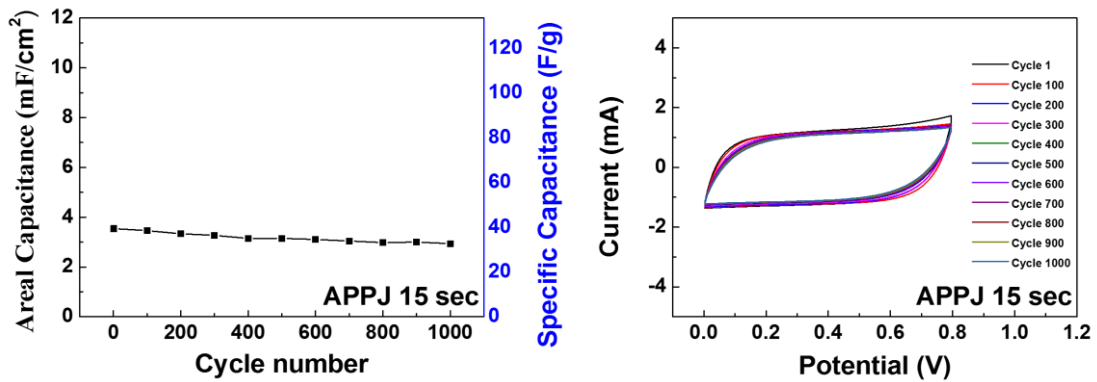


圖 4.2-48 石墨烯/奈米碳管複合材料液態超級電容之循環伏安法穩定性曲線

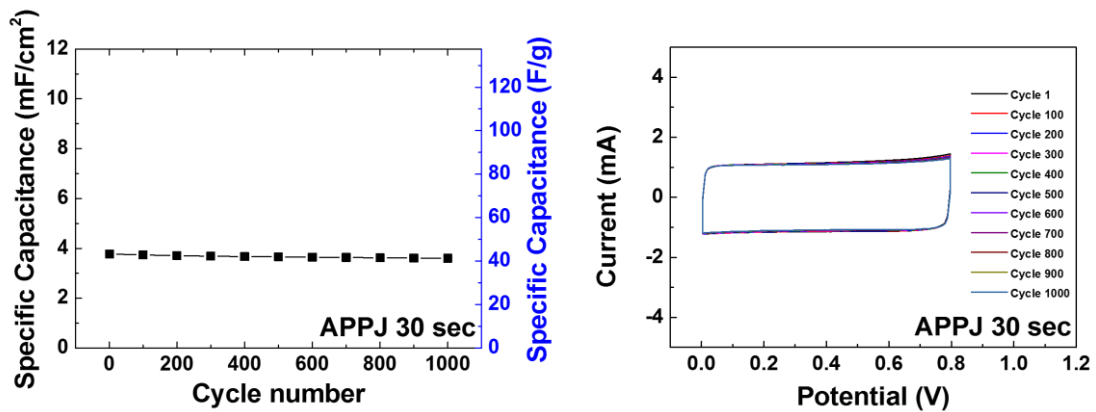


圖 4.2-49 奈米碳管液態超級電容之循環伏安法穩定性曲線

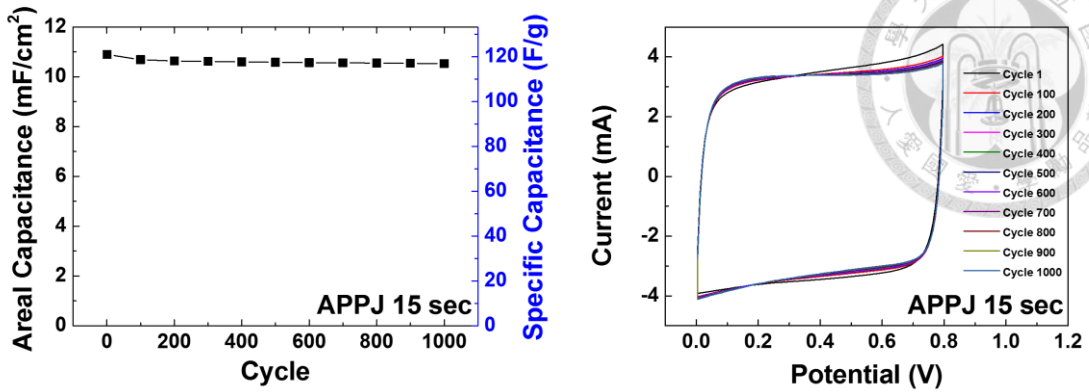


圖 4.2-50 石墨烯凝膠態超級電容之循環伏安法穩定性曲線

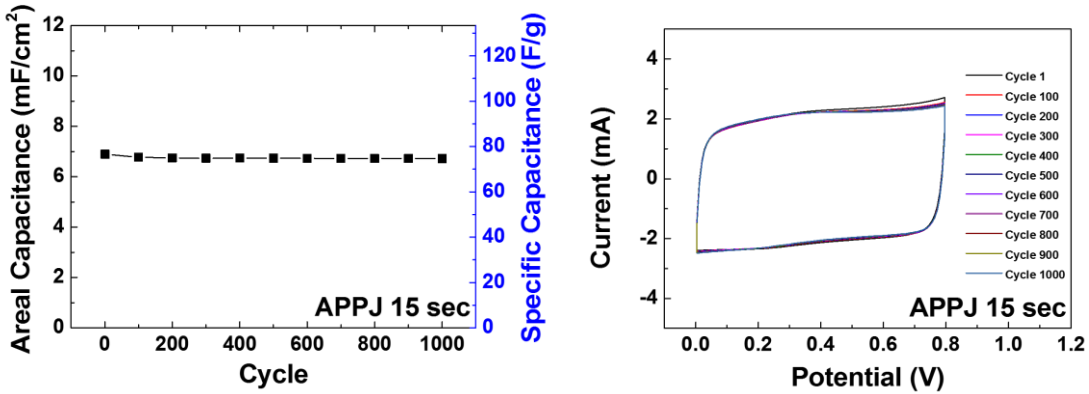


圖 4.2-51 石墨烯/奈米碳管複合材料凝膠態超級電容之循環伏安法穩定性曲線

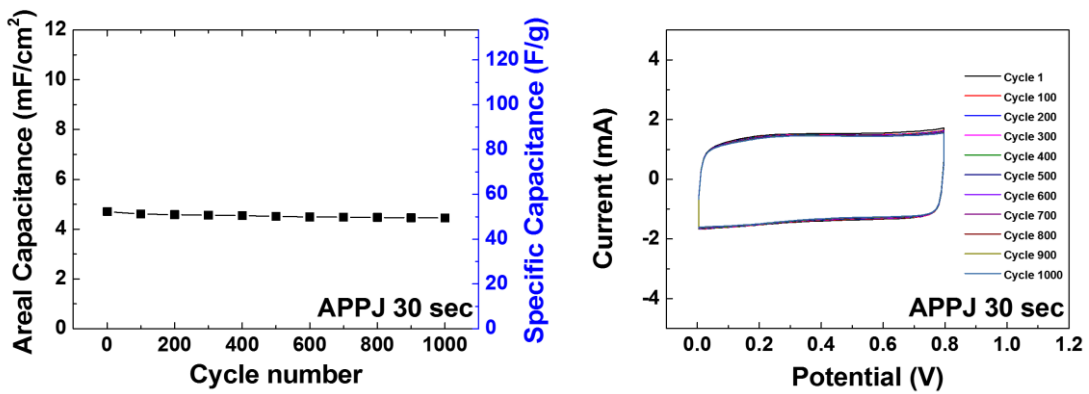


圖 4.2-52 奈米碳管凝膠態超級電容之循環伏安法穩定性曲線

第五章 結論與未來展望



在本研究中，大氣電漿製程成功地應用在石墨烯/奈米碳管複合材料超級電容上，最佳製程時間約為 15 秒到 30 秒之間。在實驗一中，初步研發了製作石墨烯電極之超級電容並探討其性能。進一步地在實驗二中，由光放射圖譜及電漿顏色直接觀察，發現氮氣大氣電漿與碳材之間會產生劇烈反應，有助於快速處理材質；由掃描式電子顯微鏡可見，石墨烯在經過大氣電漿處理後會出現奈米孔隙、奈米碳管在大氣電漿處理後會捲曲甚至打結聚集，有助於活性材料之導電性和增加與內部材料反應的機率；由水接觸角可知，碳纖維布及碳材經過大氣電漿處理後親水性極佳，有助於電解液滲透至碳纖維布內；由電子微探儀及光電子能譜儀分析，在大氣電漿處理過程中，有部分活性氮離子滲雜到電極內，可能有助於超級電容之性能；由電化學分析得知，石墨烯超級電容之性能較奈米碳管來的好，但奈米碳管之成本較石墨烯低，依照需求可以選用適當之材料。石墨烯/奈米碳管超級電容都有著快速充放電之能力，以及多次充放電後活性材料的穩定性，同時亦能提供一定之比電容值。

石墨烯擁有巨大的研究潛力，獨特的物理性質使得石墨烯與其他材料結合時往往都有意想不到之功效，在近年的研究中[200]，石墨烯與奈米碳管結合之超級電容能發揮比各自更優秀之能力，如何改進製作電極之製程以及提昇軟性超級電容之性能，在結合可攜式電子元件的道路上，可開拓更廣大之應用。

附錄 實驗 A 實驗藥品及碳纖維布之 XPS 分析

本章為超級電容電極所使用實驗藥品及碳纖維布之 XPS 分析實驗結果。由於各材料均含有大量之碳成份，因此必須對各實驗藥品以及碳纖維布分別單獨進行 XPS 表面分析。分別對還原氧化石墨烯奈米粉末、奈米碳管奈米粉末、乙基纖維素 #46070 粉末、乙基纖維素 #46080 粉末、碳纖維布進行分析，無水萘品醇由於材料為液態因此未有量測。

圖 A-1、圖 A-2、圖 A-3、圖 A-4 分別為還原氧化石墨烯奈米粉末、奈米碳管奈米粉末、乙基纖維素 #46070 粉末、乙基纖維素 #46080 粉末之 XPS 分析全譜圖、C1s、N1s、O1s 峰圖，圖 A-5 為未經大氣電漿處理之碳纖維布 XPS 分析結果、圖 A-6 為經大氣電漿處理 15 秒後之碳纖維布 XPS 分析結果[193, 194]。

實驗結果大略可看出：

在石墨烯 XPS 全譜圖中，可觀察到強烈的 C1s 峰與次強烈的 O1s 峰，表示石墨烯表面富含碳原子並有部分氧官能基，由於石墨烯係利用化學還原法所製造，因此會在石墨烯表面殘留氧官能基。同時亦有觀察到極少量之 Na 訊號，可能為儲存環境污染所致。在奈米碳管 XPS 全譜圖中，可觀察到強的 C1s 峰與弱的 O1s 峰，表示奈米碳管與石墨烯相比含氧量較低。同時可以觀察到，石墨烯與奈米碳管之氧官能基以 C=OOH、C=C 為主。

在乙基纖維素 XPS 全譜圖中，觀察到 O1s 峰比 C1s 峰稍強，在 C1s 和 O1s 觀察到強烈之 C-O 峰，O1s 則以 C-OH 為主。

在碳纖維布 XPS 實驗結果中，經過大氣電漿處理之碳纖維布在全譜上可明顯看出 N1s 峰的增加，表示電漿處理後之碳纖維布有少部分之氮摻雜。

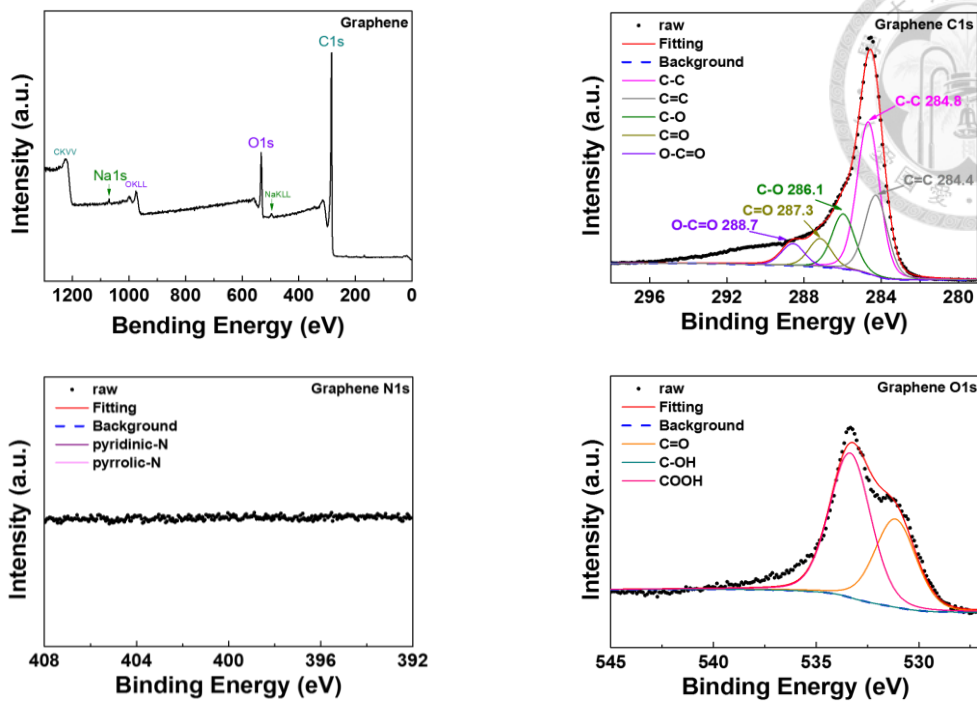


圖 A-1 還原氧化石墨烯粉末 XPS 實驗結果

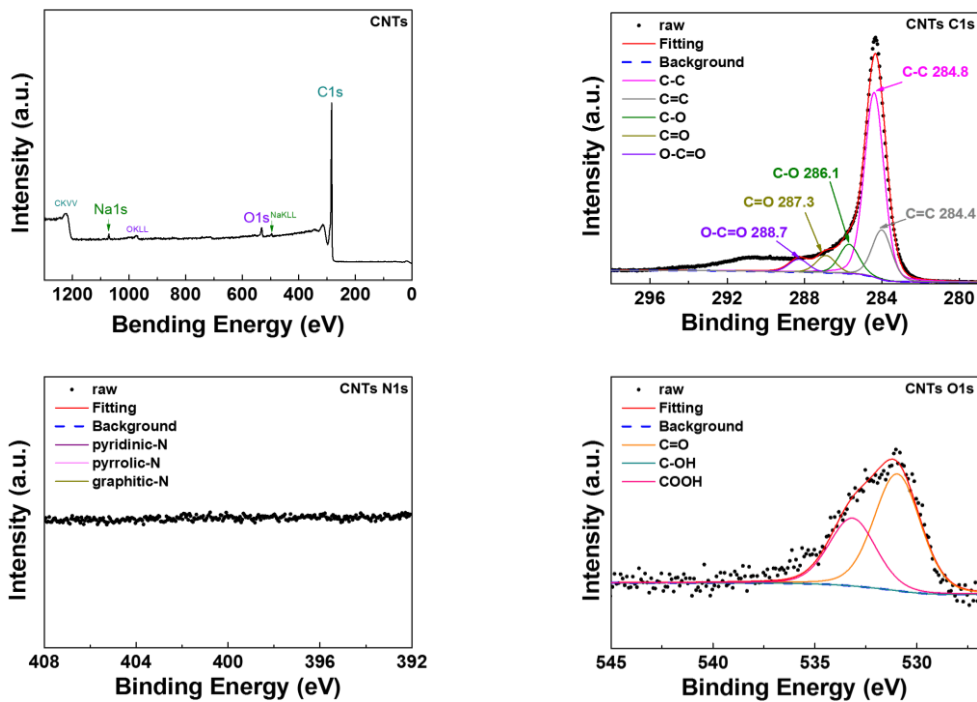


圖 A-2 奈米碳管粉末 XPS 實驗結果

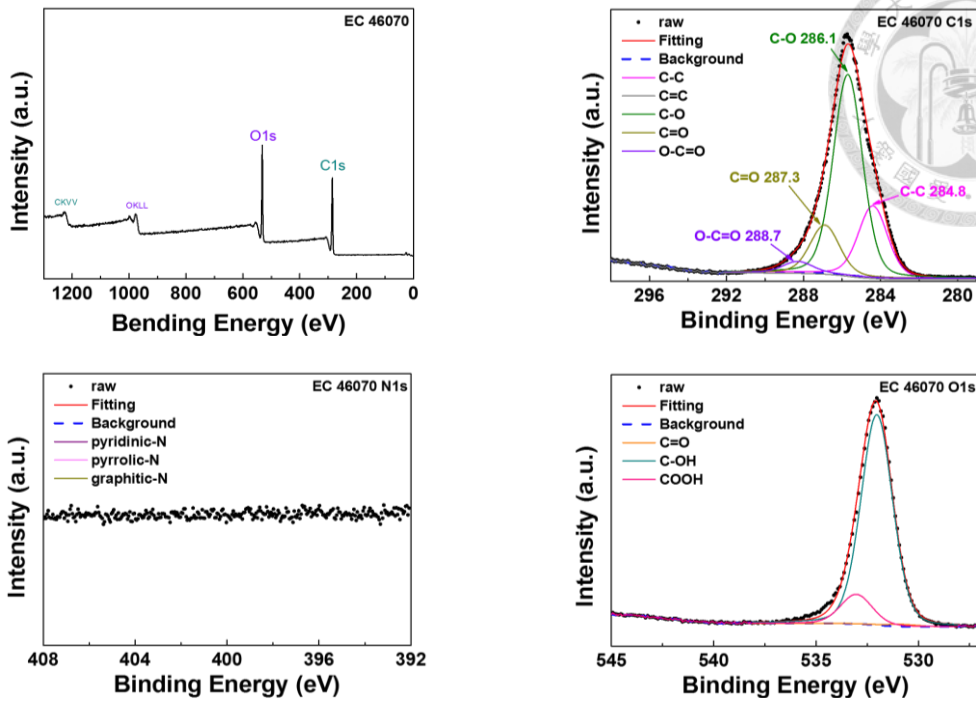


圖 A-3 乙基纖維素 #46070 粉末 XPS 實驗結果

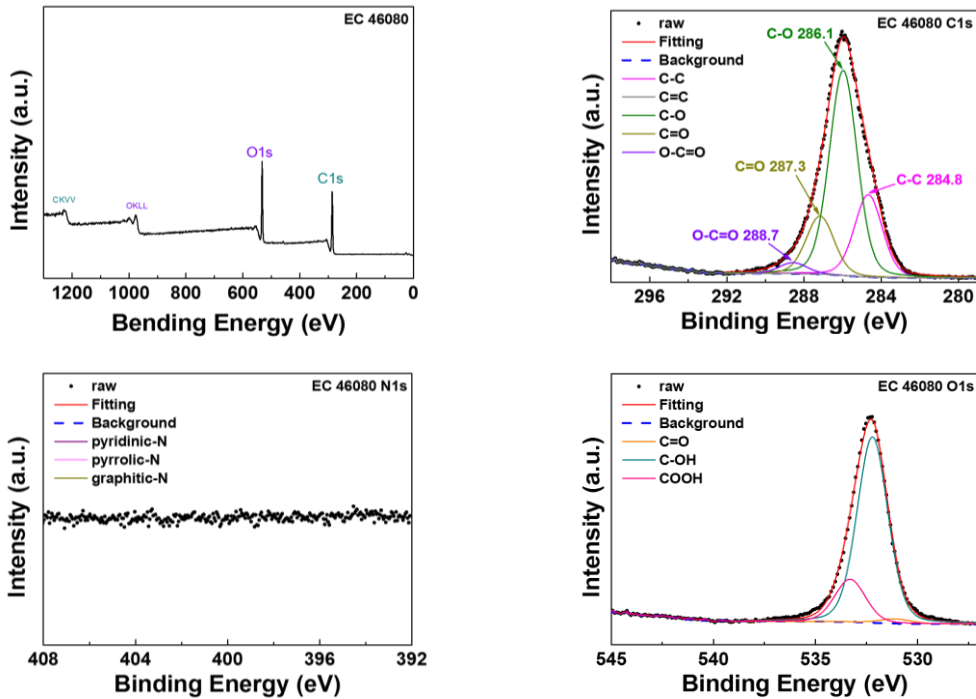


圖 A-4 乙基纖維素 #46080 粉末 XPS 實驗結果

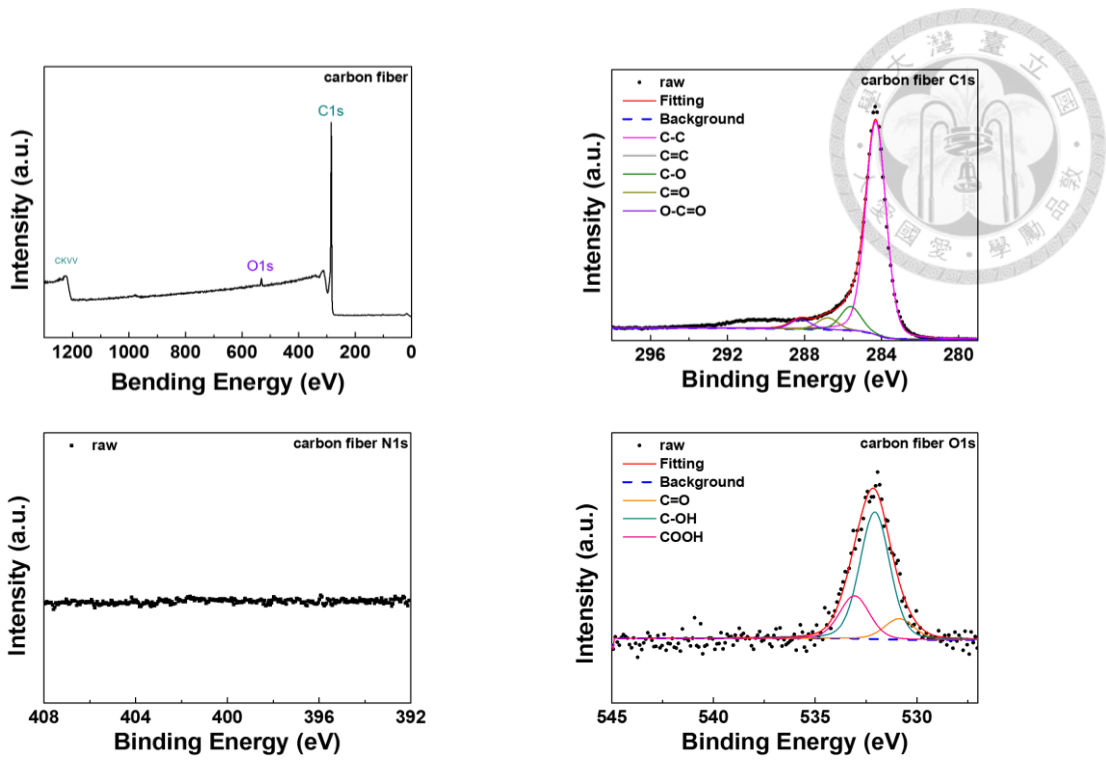


圖 A-5 碳纖維布 XPS 實驗結果

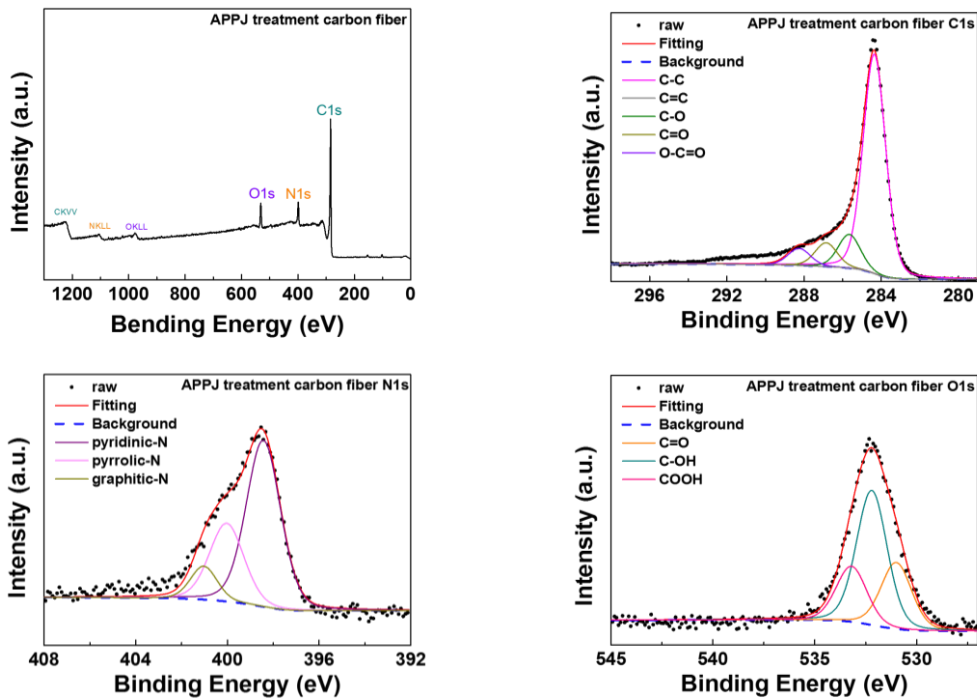


圖 A-6 大氣電漿處理後碳纖維布 XPS 實驗結果

附錄 實驗 B 氧化錫/奈米碳管複合材料超級電容用

1.1 前言：

近年來，大量的研究不斷發展出各式各樣的可撓性(flexible)儲能裝置，並應用在其他電子設備，例如可撓性顯示器、手機和電腦。超電容擁有高功率密度和高能量密度的優點，因此研究可撓性超級電容器為一重要的任務。

本實驗使用傳統爐管燒結二氧化錫/奈米碳管 (SnO_2/CNT) 複合材料並用於可撓性超級電容器之製作。

1.2 實驗方法：

奈米多孔隙二氧化錫-50wt% 奈米碳管漿料由 0.04g 奈米二氧化錫粉末 (purity 99.97%, ~35-55nm diameter)、0.04g 奈米碳管粉末 (purity 98%, ~5-20nm diameter, ~1 μm length)、2.596g 無水萘品醇 (anhydrous, #86480, Fluka)、1.4g 10wt% 乙基纖維素酒精溶液 (5-15mPa·s, #46070, Fluka)、1.8g 10wt% 乙基纖維素酒精溶液 (30-50mPa·s, #46080, Fluka)和 0.4698g 乙醇混合而成。混合後使用磁石攪拌器攪拌一天，最後利用迴旋濃縮機在 55°C 下濃縮 10 分鐘。

本研究使用網印法將漿料網印至碳纖維布上，網印面積為 1.5 cm x 2 cm，網印後之碳布在 100°C 烘箱乾燥 5 分鐘，再使用爐管進行快進快出退火處理後，即可作為超級電容器之電極，爐管退火溫度為 400°C，退火時間為 10 分鐘。

電解液之調配為 15 ml 1 M 硫酸(H_2SO_4) + 1.5g 聚乙烯醇(PVA)，退火完成之電極塗上電解液，兩片相同材料電極直接粘貼在一起組合成超級電容器，靜待一天電解液完全乾燥後，使用電化學量測平台 (Zahner Zennium) 在未彎曲、彎曲情形下進行定電流充放電、循環伏安法。

同時針對燒結後之二氧化錫/50wt% 奈米碳管薄膜進行掃描式電子顯微鏡、水接觸角、XRD 材料分析。

1.3 實驗結果與討論：

1.3.1 SEM 表面分析

圖 B-1 為經鍛燒後的二氧化錫/奈米碳管複合材料 SEM 圖片，經過鍛燒後大部分萘品醇和乙基纖維素已被移除，使得奈米孔隙產生，使得材料的總表面積增加，增加電雙層的效應。

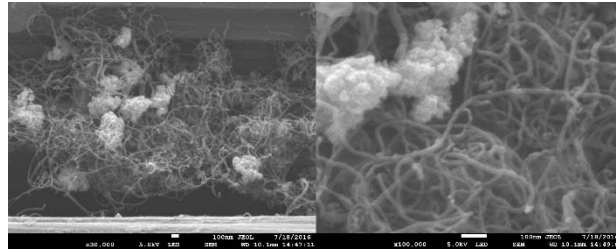


圖 B-1 二氧化錫/奈米碳管複合材料電子顯微鏡照片(左圖: 5000x; 右圖: 30000x)

1.3.2 水接觸角

將網印好的二氧化錫/奈米碳管電極經由退火處理後，進行水接觸角量測，每次水滴量為 $5\ \mu\text{l}$ 。由圖 B-2 可計算得，未退火處理之碳布表面水接觸角為 133.30° ，而經退火處理後之電極表面水接觸角幾乎為零，表示經退火處理後電極表面親水性極高，電解液較容易滲透到孔中，提升超級電容的效率。

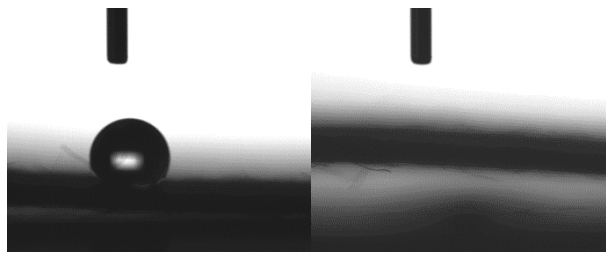


圖 B-2 水接觸角實驗結果(左圖: 未鍛燒; 右圖: 已鍛燒)

1.3.3 X 光繞射分析

圖 B-3 為二氧化錫/奈米碳管薄膜的 X 光繞射圖譜。二氧化錫/奈米碳管複材有無經過鍛燒，在 2θ 值 26.59° 、 33.89° 、 51.79° 有繞射峰，四方晶體的結構(JCPDS 072-1147)。晶體結構在鍛燒前後沒有改變，繞射峰之半高寬亦無明顯的改變，因此推斷鍛燒沒有造成明顯的晶粒成長現象。

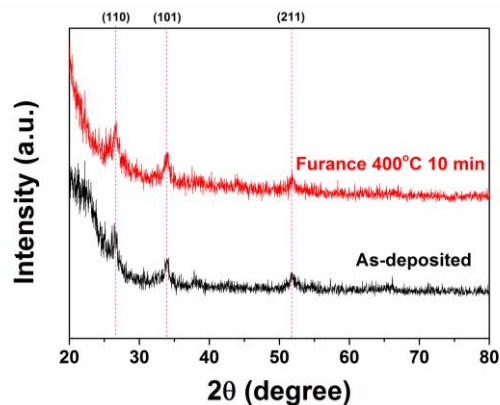


圖 B-3 二氧化錫/奈米碳管 X 光繞射圖譜



1.3.4 循環伏安法測試 (Cyclic voltammetry)

將超級電容器分別固定在水平平台上和曲率半徑 $R = 1.8\text{cm}$ 之平台上進行量測。量測方式為二極式，掃瞄範圍為 0 至 0.8V ，掃瞄速率為 2 、 20 、 200 mV/s 。

圖 B-4 為二氧化錫/奈米碳管電極經燒結後之循環伏安法測試結果：

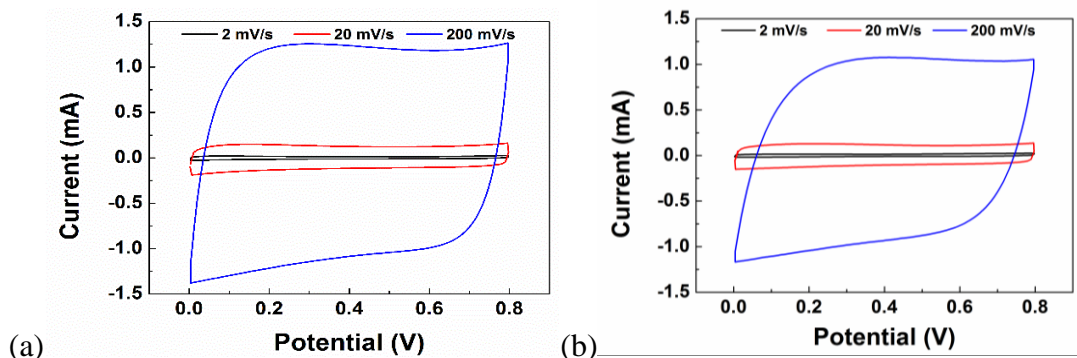


圖 B-4 超電容循環伏安法實驗結果 (a)未彎曲 (b)彎曲狀態(曲率半徑 $R = 1.8\text{ cm}$)

表 B-1 二氧化錫/奈米碳管超電容在不同電壓掃瞄速率下之面積比電容

| 掃描速率 (mV/s) | 面積比電容 (mF/cm ²) |
|----------------|--------------------------------|
| 2 | 4.76 |
| 20 | 4.15 |
| 200 | 3.44 |

表 B-1 中，經過退火後之電極計算面積比電容為 4.76 mF/cm^2 ，比未退火之面積比電容 1.99 mF/cm^2 高一倍。面積比電容隨著掃瞄速率增加而下降，原因為在低的掃瞄速率下離子可以有效的進入更多的奈米孔隙中，到達材料表面使儲存的能量增加，因此在低掃瞄速率下可以得到更高的面積比電容[201, 202]。

表 B-2 為超電容分別在水平和彎曲狀態(曲率半徑 1.8 cm)以 2 mV/s 掃瞄速率下利用(1)式計算所得之面積比電容。結果顯示超電容在彎曲情形下面積比電容值為 4.56 mF/cm^2 ，與未彎曲情形下相近，小彎曲未有影響比電容值。



表 B-2 二氧化錫/奈米碳管超電容在循環伏安法(掃瞄速率 2 mV/s)不同狀態下的面積比電容值

| 彎曲情形 | 面積比電容 (mF/cm ²) |
|------------|-----------------------------|
| 未彎曲 | 4.76 |
| R = 1.8 cm | 4.56 |

1.3.5 定電流充放電 (Galvanostatic charging/discharging)

量測方式與循環伏安法相似，將超級電容器分別在未彎曲及彎曲狀態(曲率半徑 R = 1.8 cm)下進行 5 次定電流充放電，定電流值分別為 100 μ A、500 μ A、1000 μ A。

圖 B-5 為超電容在未彎曲狀態以及彎曲狀態(曲率半徑 R = 1.8 cm)下不同定電流值多次充放電測試，充放電次數 5 次、電壓範圍 0 至 0.8 V。充放電曲線大致呈現為等腰三角形，表示充/放電所需時間相約，符合標準超級電容器能快速充放電行為。

表 B-3 為超電容分別在水平和彎曲狀態(曲率半徑 1.8 cm)下不同定電流值利用(2)式計算所得之面積比電容。未彎曲和彎曲狀態(曲率半徑 1.8 cm)下計算所得之面積比電容相差不多，與循環伏安法結果相乎，超電容在彎曲狀態下具有一定穩定性。

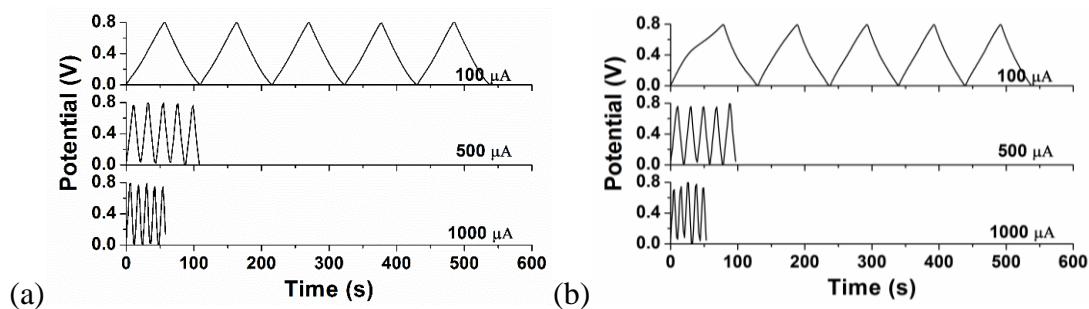


圖 B-5 定電流充放電實驗結果 (a) 未彎曲 (b) 彎曲狀態(曲率半徑 R = 1.8 cm)

表 B-3 二氧化錫/奈米碳管超電容在定電流充放電實驗不同狀態下面積比電容值

| 定電流值 | 面積比電容 (mF/cm ²) | |
|--------------|-----------------------------|------------|
| | 未彎曲 | R = 1.8 cm |
| 100 μ A | 2.21 | 2.28 |
| 500 μ A | 2.09 | 1.93 |
| 1000 μ A | 2.08 | 1.95 |

1.3.6 穩定性測試

利用循環伏安法對超電容分別在未彎曲和彎曲狀態(曲率半徑為 1.8 cm)下作穩定性測試，掃瞄電壓範圍為 0 至 0.8 V，掃瞄速率為 200 mV/s，充放電次數為 1000 次。圖 B-6 為二氧化錫/奈米碳管超電容在未彎曲狀態下之穩定性測試實驗結果，二氧化錫/奈米碳管超級電容器在未彎曲狀態和彎曲狀態(曲徑半徑 1.8 cm)下經過 1000 次充放電後比電容分別為 3.46 mF/cm² 以及 3.04 mF/cm²，電容維持率 (retention rate) 約為 99.45% 以及 93.02%，電極在多次充放電下非常穩定，可現二氧化錫/奈米碳管超級電容器有著不錯的穩定性。

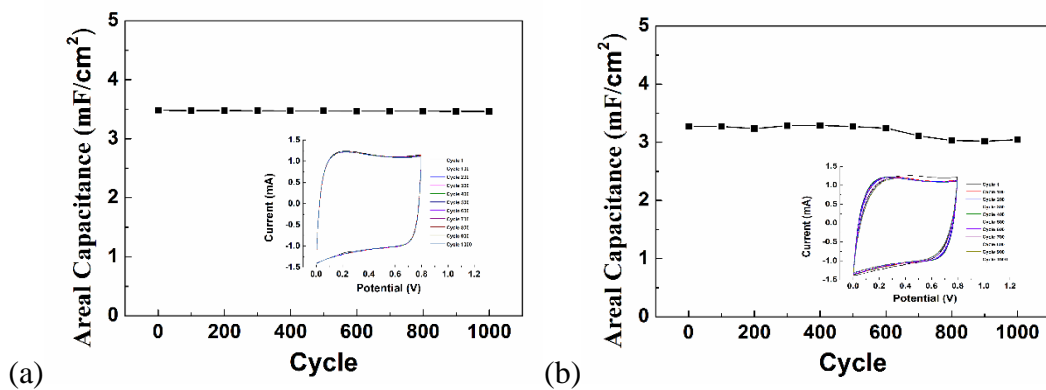


圖 B-6 循環伏安法穩定性測試 小圖為穩定性測試下之伏安法圖形 (a) 未彎曲 (b) 彎曲狀態(曲率半徑 $R = 1.8$ cm)

1.3.7 超電容 LED 實用性測試

利用 6V 鹼性電池對三顆串聯超電容進行 30 秒充電後，可對市售發光二極體供電超過 1 分鐘。二氧化錫/奈米碳管軟性超電容可實際應用在一般電路。

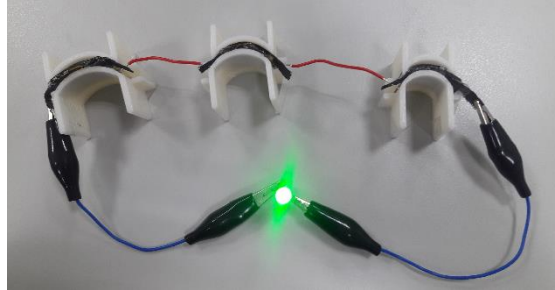


圖 B-7 超電容實用性測試

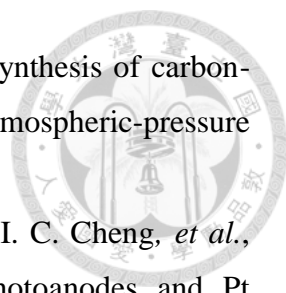
1.4 結論

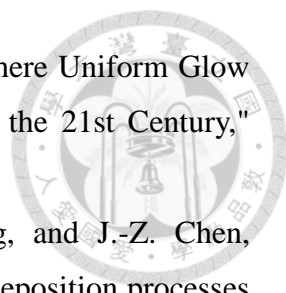
本實驗成功展示爐管鍛燒之二氧化錫/奈米碳管複材可用於軟性超電容上。超電容在未彎曲及彎曲狀態下(曲徑半徑 1.8 cm)具有 4.76 mF/cm^2 及 4.56 mF/cm^2 的比電容值，在 1000 次快充放電後電容維持率分別為 99.45% 及 93.02%。

參考文獻



- [1] A. S. Arico, P. Bruce, B. Scrosati, J. M. Tarascon, and W. Van Schalkwijk, "Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices," *Nature Materials*, vol. 4, pp. 366-377, May 2005.
- [2] V. L. Pushparaj, M. M. Shaijumon, A. Kumar, S. Murugesan, L. Ci, R. Vajtai, *et al.*, "Flexible energy storage devices based on nanocomposite paper," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 104, pp. 13574-13577, Aug 2007.
- [3] J. Xia, F. Chen, J. Li, and N. Tao, "Measurement of the quantum capacitance of graphene," *Nat Nano*, vol. 4, pp. 505-509, 08//print 2009.
- [4] T. J. Booth, P. Blake, R. R. Nair, D. Jiang, E. W. Hill, U. Bangert, *et al.*, "Macroscopic graphene membranes and their extraordinary stiffness," *arXiv preprint arXiv:0805.1884*, vol. 8, pp. 2442-2446, Aug 2008.
- [5] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, "Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene," *Science*, vol. 321, pp. 385-388, Jul 18 2008.
- [6] S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, *et al.*, "Graphene-based composite materials," *Nature*, vol. 442, pp. 282-286, 07/20/print 2006.
- [7] A. L. M. Reddy, A. Srivastava, S. R. Gowda, H. Gullapalli, M. Dubey, and P. M. Ajayan, "Synthesis Of Nitrogen-Doped Graphene Films For Lithium Battery Application," *ACS Nano*, vol. 4, pp. 6337-6342, 2010/11/23 2010.
- [8] S. Mondal, U. Rana, and S. Malik, "Reduced Graphene Oxide/Fe₃O₄/Polyaniline Nanostructures as Electrode Materials for an All-Solid-State Hybrid Supercapacitor," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, pp. 7573-7583, Apr 13 2017.
- [9] H. Chang, Y. J. Yang, H. C. Li, C. C. Hsu, I. C. Cheng, and J. Z. Chen, "Preparation of nanoporous TiO₂ films for DSSC application by a rapid atmospheric pressure plasma jet sintering process," *Journal of Power Sources*, vol. 234, pp. 16-22, 2013.
- [10] W. Y. Liao, Y. J. Yang, C. M. Hsu, C. C. Hsu, I. C. Cheng, and J. Z. Chen, "Atmospheric-pressure-plasma-jet sintered dual-scale porous TiO₂ using an economically favorable NaCl solution," *Journal of Power Sources*, vol. 281, pp. 252-257, May 1 2015.

- 
- [11] J. Z. Chen, C. Wang, C. C. Hsu, and I. C. Cheng, "Ultrafast synthesis of carbon-nanotube counter electrodes for dye-sensitized solar cells using an atmospheric-pressure plasma jet," *Carbon*, vol. 98, pp. 34-40, 2016.
- [12] C. Y. Chou, H. M. Chang, H. W. Liu, Y. J. Yang, C. C. Hsu, I. C. Cheng, *et al.*, "Atmospheric-pressure-plasma-jet processed nanoporous TiO₂ photoanodes and Pt counter-electrodes for dye-sensitized solar cells," *Rsc Advances*, vol. 5, pp. 45662-45667, 2015.
- [13] H. W. Liu, S. P. Liang, T. J. Wu, H. Chang, P. K. Kao, C. C. Hsu, *et al.*, "Rapid Atmospheric Pressure Plasma Jet Processed Reduced Graphene Oxide Counter Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells," *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 6, pp. 15105-15112, 2014.
- [14] X. Hiao, *Introduction to semiconductor manufacturing technology*: Prentice Hall Upper Saddle River, 2000.
- [15] Y. Eliezer and S. Eliezer, "The fourth state of matter: an introduction to the physics of plasma, Bristol, England; Philadelphia: A," ed: Hilger, 1989.
- [16] L. Tonks and I. Langmuir, "Oscillations in Ionized Gases," *Physical Review*, vol. 33, pp. 195-210, 02/01/ 1929.
- [17] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*: Wiley, 2005.
- [18] A. Schutze, J. Y. Jeong, S. E. Babayan, P. Jaeyoung, G. S. Selwyn, and R. F. Hicks, "The atmospheric-pressure plasma jet: a review and comparison to other plasma sources," *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 26, pp. 1685-1694, Dec 1998.
- [19] Y. P. Raizer and J. E. Allen, *Gas discharge physics* vol. 2: Springer Berlin, 1997.
- [20] B. Eliasson and U. Kogelschatz, "Nonequilibrium volume plasma chemical processing," *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 19, pp. 1063-1077, Dec 1991.
- [21] G. Selwyn, H. Herrmann, J. Park, and I. Henins, "Materials processing using an atmospheric pressure, RF-generated plasma source," *Contributions to Plasma Physics*, vol. 41, pp. 610-619, 2001.
- [22] C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison, and P. Leprince, "Atmospheric pressure plasmas: A review," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 61, pp. 2-30, 1// 2006.
- [23] K. Tachibana, "Current status of microplasma research," *IEEJ Transactions on Electrical and Electronic Engineering*, vol. 1, pp. 145-155, Aug 2006.

- 
- [24] J. R. Roth, S. Nourgostar, and T. A. Bonds, "The One Atmosphere Uniform Glow Discharge Plasma (OAUGDP)—A Platform Technology for the 21st Century," *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 35, pp. 233-250, 2007.
- [25] H. Chang, Y.-J. Yang, C.-M. Hsu, C.-C. Hsu, I.-C. Cheng, and J.-Z. Chen, "Atmospheric-pressure-plasma-jet particulate TiO₂ scattering layer deposition processes for dye-sensitized solar cells," *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, vol. 3, pp. Q177-Q181, 2014.
- [26] A. H. Ricci Castro, F. V. P. Kodaira, V. Prysiashnyi, R. P. Mota, and K. G. Kostov, "Deposition of thin films using argon/acetylene atmospheric pressure plasma jet," *Surface and Coatings Technology*, vol. 312, pp. 13-18, 2/25/ 2017.
- [27] X. Zheng, G. Chen, Z. Zhang, J. Beem, S. Massey, and J. Huang, "A two-step process for surface modification of poly(ethylene terephthalate) fabrics by Ar/O₂ plasma-induced facile polymerization at ambient conditions," *Surface and Coatings Technology*, vol. 226, pp. 123-129, 7/15/ 2013.
- [28] F. Lisco, A. Shaw, A. Wright, J. M. Walls, and F. Iza, "Atmospheric-pressure plasma surface activation for solution processed photovoltaic devices," *Solar Energy*, vol. 146, pp. 287-297, 4// 2017.
- [29] C. A. J. v. Gils, S. Hofmann, B. K. H. L. Boekema, R. Brandenburg, and P. J. Bruggeman, "Mechanisms of bacterial inactivation in the liquid phase induced by a remote RF cold atmospheric pressure plasma jet," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 46, p. 175203, 2013.
- [30] T. M. C. Nishime, A. C. Borges, C. Y. Koga-Ito, M. Machida, L. R. O. Hein, and K. G. Kostov, "Non-thermal atmospheric pressure plasma jet applied to inactivation of different microorganisms," *Surface and Coatings Technology*, vol. 312, pp. 19-24, 2/25/ 2017.
- [31] N. J. Kramer, E. S. Aydil, and U. R. Kortshagen, "Requirements for plasma synthesis of nanocrystals at atmospheric pressures," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 48, p. 035205, Jan 28 2015.
- [32] Y. Shimizu, "Diameter control of gold nanoparticles synthesized in gas phase using atmospheric-pressure H₂/Ar plasma jet and gold wire as the nanoparticle source: Control by varying the H₂/Ar mixture ratio," *AIP Advances*, vol. 7, p. 015316, 2017.
- [33] T.-H. Wu, I. C. Cheng, C.-C. Hsu, and J.-Z. Chen, "UV photocurrent responses of ZnO and MgZnO/ZnO processed by atmospheric pressure plasma jets," *Journal of Alloys*

and Compounds, vol. 628, pp. 68-74, 4/15/ 2015.

[34] F.-H. Kuok, C.-Y. Liao, T.-H. Wan, P.-W. Yeh, I. C. Cheng, and J.-Z. Chen, "Atmospheric pressure plasma jet processed reduced graphene oxides for supercapacitor application," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 692, pp. 558-562, 1/25/ 2017.

[35] H. Chang, Y.-J. Yang, H.-C. Li, C.-C. Hsu, I. C. Cheng, and J.-Z. Chen, "Preparation of nanoporous TiO₂ films for DSSC application by a rapid atmospheric pressure plasma jet sintering process," *Journal of Power Sources*, vol. 234, pp. 16-22, 7/15/ 2013.

[36] J.-Z. Chen, C.-C. Hsu, C. Wang, W.-Y. Liao, C.-H. Wu, T.-J. Wu, *et al.*, "Rapid Atmospheric-Pressure-Plasma-Jet Processed Porous Materials for Energy Harvesting and Storage Devices," *Coatings*, vol. 5, p. 26, Mar 2015.

[37] W.-Y. Liao, Y.-J. Yang, C.-M. Hsu, C.-C. Hsu, I. C. Cheng, and J.-Z. Chen, "Atmospheric-pressure-plasma-jet sintered dual-scale porous TiO₂ using an economically favorable NaCl solution," *Journal of Power Sources*, vol. 281, pp. 252-257, 5/1/ 2015.

[38] C. Wang and J.-Z. Chen, "Atmospheric-pressure-plasma-jet sintered nanoporous SnO₂," *Ceramics International*, vol. 41, pp. 5478-5483, 5// 2015.

[39] C.-H. Wu and J.-Z. Chen, "Ultrafast atmospheric-pressure-plasma-jet processed conductive plasma-resistant Y₂O₃/carbon-nanotube nanocomposite," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 651, pp. 357-362, 12/5/ 2015.

[40] J.-Z. Chen, C. Wang, C.-C. Hsu, and I. C. Cheng, "Ultrafast synthesis of carbon-nanotube counter electrodes for dye-sensitized solar cells using an atmospheric-pressure plasma jet," *Carbon*, vol. 98, pp. 34-40, 3// 2016.

[41] C.-Y. Liao, F.-H. Kuok, C.-W. Chen, C.-C. Hsu, and J.-Z. Chen, "Flexible quasi-solid-state SnO₂/CNT supercapacitor processed by a dc-pulse nitrogen atmospheric-pressure plasma jet," *Journal of Energy Storage*, vol. 11, pp. 237-241, 6// 2017.

[42] T.-H. Wan, Y.-F. Chiu, C.-W. Chen, C.-C. Hsu, I.-C. Cheng, and J.-Z. Chen, "Atmospheric-Pressure Plasma Jet Processed Pt-Decorated Reduced Graphene Oxides for Counter-Electrodes of Dye-Sensitized Solar Cells," *Coatings*, vol. 6, p. 44, Dec 2016.

[43] Q. Ke and J. Wang, "Graphene-based materials for supercapacitor electrodes – A review," *Journal of Materiomics*, vol. 2, pp. 37-54, 3// 2016.

[44] J. Liang, Y. Huang, L. Zhang, Y. Wang, Y. Ma, T. Guo, *et al.*, "Molecular-Level Dispersion of Graphene into Poly(vinyl alcohol) and Effective Reinforcement of their Nanocomposites," *Advanced Functional Materials*, vol. 19, pp. 2297-2302, Jul 24 2009.

[45] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, *et al.*, "Large-scale

pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes," *Nature*, vol. 457, pp. 706-710, 02/05/print 2009.

[46] Z. Yin, S. Sun, T. Salim, S. Wu, X. Huang, Q. He, *et al.*, "Organic Photovoltaic Devices Using Highly Flexible Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Electrodes," *ACS Nano*, vol. 4, pp. 5263-5268, 2010/09/28 2010.

[47] Q. He, H. G. Sudibya, Z. Yin, S. Wu, H. Li, F. Boey, *et al.*, "Centimeter-Long and Large-Scale Micropatterns of Reduced Graphene Oxide Films: Fabrication and Sensing Applications," *ACS Nano*, vol. 4, pp. 3201-3208, 2010/06/22 2010.

[48] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, *et al.*, "Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene," *Nat Mater*, vol. 6, pp. 652-655, 09//print 2007.

[49] X. Xie, L. Qu, C. Zhou, Y. Li, J. Zhu, H. Bai, *et al.*, "An asymmetrically surface-modified graphene film electrochemical actuator," *ACS nano*, vol. 4, pp. 6050-6054, Oct 26 2010.

[50] J. Liang, Y. Huang, J. Oh, M. Kozlov, D. Sui, S. Fang, *et al.*, "Electromechanical Actuators Based on Graphene and Graphene/Fe₃O₄ Hybrid Paper," *Advanced Functional Materials*, vol. 21, pp. 3778-3784, Oct 7 2011.

[51] D. A. C. Brownson, D. K. Kampouris, and C. E. Banks, "An overview of graphene in energy production and storage applications," *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 4873-4885, 6/1/ 2011.

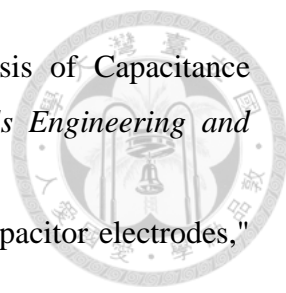
[52] M. Pumera, "Graphene-based nanomaterials and their electrochemistry," *Chemical Society Reviews*, vol. 39, pp. 4146-4157, 2010.

[53] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, *et al.*, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *Science*, vol. 306, pp. 666-669, Oct 22 2004.

[54] L. L. Zhang, R. Zhou, and X. Zhao, "Graphene-based materials as supercapacitor electrodes," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, pp. 5983-5992, 2010.

[55] O. Tanaïke and M. Inagaki, "Ternary intercalation compounds of carbon materials having a low graphitization degree with alkali metals," *Carbon*, vol. 35, pp. 831-836, 1997/01/01 1997.

[56] J. Kouvetakis, R. B. Kaner, M. L. Sattler, and N. Bartlett, "A novel graphite-like material of composition BC₃, and nitrogen-carbon graphites," *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, pp. 1758-1759, 1986.

- 
- [57] N. E. Tran, S. G. Lambrakos, and J. J. Lagowski, "Analysis of Capacitance Characteristics of C60, C70, and La@C82," *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 18, pp. 95-101, 2008.
- [58] L. L. Zhang and X. Zhao, "Carbon-based materials as supercapacitor electrodes," *Chemical Society Reviews*, vol. 38, pp. 2520-2531, 2009.
- [59] J. Gamby, P. L. Taberna, P. Simon, J. F. Fauvarque, and M. Chesneau, "Studies and characterisations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors," *Journal of Power Sources*, vol. 101, pp. 109-116, 10/1/ 2001.
- [60] T. Huang, B. Zheng, L. Kou, K. Gopalsamy, Z. Xu, C. Gao, *et al.*, "Flexible high performance wet-spun graphene fiber supercapacitors," *RSC Advances*, vol. 3, pp. 23957-23962, 2013.
- [61] Y. Zhao, J. Liu, Y. Hu, H. Cheng, C. Hu, C. Jiang, *et al.*, "Highly Compression-Tolerant Supercapacitor Based on Polypyrrole-mediated Graphene Foam Electrodes," *Advanced Materials*, vol. 25, pp. 591-595, Jan 25 2013.
- [62] M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, and R. S. Ruoff, "Graphene-Based Ultracapacitors," *Nano Letters*, vol. 8, pp. 3498-3502, 2008/10/08 2008.
- [63] T. Szabó, A. Szeri, and I. Dékány, "Composite graphitic nanolayers prepared by self-assembly between finely dispersed graphite oxide and a cationic polymer," *Carbon*, vol. 43, pp. 87-94, // 2005.
- [64] M. J. Allen, V. C. Tung, and R. B. Kaner, "Honeycomb Carbon: A Review of Graphene," *Chemical Reviews*, vol. 110, pp. 132-145, 2010/01/13 2010.
- [65] D. V. Kosynkin, A. L. Higginbotham, A. Sinitskii, J. R. Lomeda, A. Dimiev, B. K. Price, *et al.*, "Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons," *Nature*, vol. 458, pp. 872-876, 04/16/print 2009.
- [66] W. S. Hummers and R. E. Offeman, "Preparation of Graphitic Oxide," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 80, pp. 1339-1339, 1958/03/01 1958.
- [67] V. C. Tung, M. J. Allen, Y. Yang, and R. B. Kaner, "High-throughput solution processing of large-scale graphene," *Nat Nano*, vol. 4, pp. 25-29, 01//print 2009.
- [68] D. Li, M. B. Muller, S. Gilje, R. B. Kaner, and G. G. Wallace, "Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets," *Nat Nano*, vol. 3, pp. 101-105, 02//print 2008.
- [69] M. Choucair, P. Thordarson, and J. A. Stride, "Gram-scale production of graphene based on solvothermal synthesis and sonication," *Nat Nano*, vol. 4, pp. 30-33, 01//print 2009.

- 
- [70] K. V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, *et al.*, "Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide," *Nat Mater*, vol. 8, pp. 203-207, 03//print 2009.
- [71] P. W. Sutter, J.-I. Flege, and E. A. Sutter, "Epitaxial graphene on ruthenium," *Nat Mater*, vol. 7, pp. 406-411, 05//print 2008.
- [72] W. J. Arnoult and R. B. McLellan, "The solubility of carbon in rhodium ruthenium, iridium and rhenium," *Scripta Metallurgica*, vol. 6, pp. 1013-1018, 1972/10/01 1972.
- [73] H. Mario, C. Wan-Yu, D. N. Tuân, and H. Ya-Ping, "Controlling the properties of graphene produced by electrochemical exfoliation," *Nanotechnology*, vol. 26, p. 335607, 2015.
- [74] A. Chakrabarti, J. Lu, J. C. Skrabutenas, T. Xu, Z. Xiao, J. A. Maguire, *et al.*, "Conversion of carbon dioxide to few-layer graphene," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, pp. 9491-9493, 2011.
- [75] D.-Y. Kim, S. Sinha-Ray, J.-J. Park, J.-G. Lee, Y.-H. Cha, S.-H. Bae, *et al.*, "Self-Healing Reduced Graphene Oxide Films by Supersonic Kinetic Spraying," *Advanced Functional Materials*, vol. 24, pp. 4986-4995, Aug 20 2014.
- [76] J. Kim, G. Lee, and J. Kim, "Wafer-scale synthesis of multi-layer graphene by high-temperature carbon ion implantation," *Applied Physics Letters*, vol. 107, p. 033104, 2015.
- [77] P. L. Chiu, D. D. T. Mastrogiovanni, D. Wei, C. Louis, M. Jeong, G. Yu, *et al.*, "Microwave- and Nitronium Ion-Enabled Rapid and Direct Production of Highly Conductive Low-Oxygen Graphene," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, pp. 5850-5856, 2012/04/04 2012.
- [78] D. H. Seo, S. Pineda, J. Fang, Y. Gozukara, S. Yick, A. Bendavid, *et al.*, "Single-step ambient-air synthesis of graphene from renewable precursors as electrochemical genosensor," *Nature Communications*, vol. 8, p. 14217, 01/30/online 2017.
- [79] E. T. Thostenson, Z. F. Ren, and T. W. Chou, "Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review," *Composites Science and Technology*, vol. 61, pp. 1899-1912, 10// 2001.
- [80] L. Bokobza, "Multiwall carbon nanotube elastomeric composites: A review," *Polymer*, vol. 48, pp. 4907-4920, 8/10/ 2007.
- [81] S. Ogata and Y. Shibutani, "Ideal tensile strength and band gap of single-walled carbon nanotubes," *Physical Review B*, vol. 68, p. 165409, 10/20/ 2003.
- [82] D. Troya, S. L. Mielke, and G. C. Schatz, "Carbon nanotube fracture – differences

between quantum mechanical mechanisms and those of empirical potentials," *Chemical Physics Letters*, vol. 382, pp. 133-141, 11/28/ 2003.

[83] W. Ding, L. Calabri, K. M. Kohlhaas, X. Chen, D. A. Dikin, and R. S. Ruoff, "Modulus, Fracture Strength, and Brittle vs. Plastic Response of the Outer Shell of Arc-grown Multi-walled Carbon Nanotubes," *Experimental Mechanics*, vol. 47, pp. 25-36, Feb 2007.

[84] A. H. Barber, R. Andrews, L. S. Schadler, and H. D. Wagner, "On the tensile strength distribution of multiwalled carbon nanotubes," *Applied Physics Letters*, vol. 87, p. 203106, Nov 14 2005.

[85] T. Filleter, R. Bernal, S. Li, and H. D. Espinosa, "Ultrahigh Strength and Stiffness in Cross-Linked Hierarchical Carbon Nanotube Bundles," *Advanced Materials*, vol. 23, pp. 2855-2860, Jul 05 2011.

[86] M.-F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly, and R. S. Ruoff, "Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load," *Science*, vol. 287, pp. 637-640, Jan 28 2000.

[87] B. Peng, M. Locascio, P. Zapol, S. Li, S. L. Mielke, G. C. Schatz, *et al.*, "Measurements of near-ultimate strength for multiwalled carbon nanotubes and irradiation-induced crosslinking improvements," *Nat Nano*, vol. 3, pp. 626-631, 10//print 2008.

[88] C. Q. Ru, "Effect of van der Waals forces on axial buckling of a double-walled carbon nanotube," *Journal of Applied Physics*, vol. 87, pp. 7227-7231, May 15 2000.

[89] R. S. Ruoff, J. Tersoff, D. C. Lorents, S. Subramoney, and B. Chan, "Radial deformation of carbon nanotubes by van der Waals forces," *Nature*, vol. 364, pp. 514-516, 08/05/print 1993.

[90] E. Pop, D. Mann, Q. Wang, K. Goodson, and H. Dai, "Thermal Conductance of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube above Room Temperature," *Nano Letters*, vol. 6, pp. 96-100, 2006/01/01 2006.

[91] J. Robertson, "Growth of nanotubes for electronics," *Materials Today*, vol. 10, pp. 36-43, 1// 2007.

[92] S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T. W. Tomblor, A. M. Cassell, and H. Dai, "Self-Oriented Regular Arrays of Carbon Nanotubes and Their Field Emission Properties," *Science*, vol. 283, pp. 512-514, Jan 22 1999.

[93] X. Cao, C. Lau, Y. Liu, F. Wu, H. Gui, Q. Liu, *et al.*, "Fully Screen-Printed, Large-

Area, and Flexible Active-Matrix Electrochromic Displays Using Carbon Nanotube Thin-Film Transistors," *ACS Nano*, vol. 10, pp. 9816-9822, 2016/11/22 2016.

[94] S. S. Wong, E. Joselevich, A. T. Woolley, C. L. Cheung, and C. M. Lieber, "Covalently functionalized nanotubes as nanometre-sized probes in chemistry and biology," *Nature*, vol. 394, pp. 52-55, 07/02/print 1998.

[95] C. Deng, L. Pan, H. Ma, K. Hirahara, and Y. Nakayama, "Flexible electrical probes made of carbon nanotube bundles," *Carbon*, vol. 101, pp. 331-337, 5// 2016.

[96] O. Breuer and U. Sundararaj, "Big returns from small fibers: A review of polymer/carbon nanotube composites," *Polymer Composites*, vol. 25, pp. 630-645, Dec 2004.

[97] J. Xu, J. Ding, X. Zhou, Y. Zhang, W. Zhu, Z. Liu, *et al.*, "Enhanced rate performance of flexible and stretchable linear supercapacitors based on polyaniline@Au@carbon nanotube with ultrafast axial electron transport," *Journal of Power Sources*, vol. 340, pp. 302-308, 2/1/ 2017.

[98] Y.-Y. Ma, G.-B. Yi, J.-C. Wang, H. Wang, H.-S. Luo, and X.-H. Zu, "Shape-controllable and -tailorable multi-walled carbon nanotube/MnO₂/shape-memory polyurethane composite film for supercapacitor," *Synthetic Metals*, vol. 223, pp. 67-72, 1// 2017.

[99] A. E. Aliev, J. Oh, M. E. Kozlov, A. A. Kuznetsov, S. Fang, A. F. Fonseca, *et al.*, "Giant-Stroke, Superelastic Carbon Nanotube Aerogel Muscles," *Science*, vol. 323, pp. 1575-1578, Mar 20 2009.

[100] B. I. Yakobson, C. J. Brabec, and J. Bernholc, "Nanomechanics of Carbon Tubes: Instabilities beyond Linear Response," *Physical Review Letters*, vol. 76, pp. 2511-2514, 04/01/ 1996.

[101] B. I. Yakobson, G. Samsonidze, and G. G. Samsonidze, "Atomistic theory of mechanical relaxation in fullerene nanotubes," *Carbon*, vol. 38, pp. 1675-1680, // 2000.

[102] S. Iijima, C. Brabec, A. Maiti, and J. Bernholc, "Structural flexibility of carbon nanotubes," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 104, pp. 2089-2092, 1996.

[103] J. Bernholc, C. Brabec, M. Buongiorno Nardelli, A. Maiti, C. Roland, and B. I. Yakobson, "Theory of growth and mechanical properties of nanotubes," *Applied Physics A*, vol. 67, pp. 39-46, Jul 1998.

[104] B. I. Yakobson, M. P. Campbell, C. J. Brabec, and J. Bernholc, "High strain rate fracture and C-chain unraveling in carbon nanotubes," *Computational Materials Science*,

vol. 8, pp. 341-348, 1997/09/01 1997.

[105] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, vol. 354, pp. 56-58, November// 1991.

[106] S. Iijima and T. Ichihashi, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter," *Nature*, vol. 363, pp. 603-605, 06/17/print 1993.

[107] D. S. Bethune, C. H. Klang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, *et al.*, "Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls," *Nature*, vol. 363, pp. 605-607, 06/17/print 1993.

[108] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. L. de la Chapelle, S. Lefrant, *et al.*, "Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique," *Nature*, vol. 388, pp. 756-758, 08/21/print 1997.

[109] A. G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C. B. Huffman, F. J. Rodríguez-Macías, *et al.*, "Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization," *Applied Physics A*, vol. 67, pp. 29-37, Jul 1998.

[110] P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith, *et al.*, "Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide," *Chemical Physics Letters*, vol. 313, pp. 91-97, 11/5/ 1999.

[111] Z. F. Ren, Z. P. Huang, D. Z. Wang, J. G. Wen, J. W. Xu, J. H. Wang, *et al.*, "Growth of a single freestanding multiwall carbon nanotube on each nanonickel dot," *Applied Physics Letters*, vol. 75, pp. 1086-1088, Aug 23 1999.

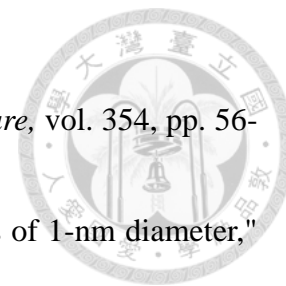
[112] Y. Saito, K. Nishikubo, K. Kawabata, and T. Matsumoto, "Carbon nanocapsules and single-layered nanotubes produced with platinum-group metals (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) by arc discharge," *Journal of Applied Physics*, vol. 80, pp. 3062-3067, 1996.

[113] G. Che, B. B. Lakshmi, C. R. Martin, E. R. Fisher, and R. S. Ruoff, "Chemical Vapor Deposition Based Synthesis of Carbon Nanotubes and Nanofibers Using a Template Method," *Chemistry of Materials*, vol. 10, pp. 260-267, 1998/01/19 1998.

[114] W. Z. Li, S. S. Xie, L. X. Qian, B. H. Chang, B. S. Zou, W. Y. Zhou, *et al.*, "Large-Scale Synthesis of Aligned Carbon Nanotubes," *Science*, vol. 274, pp. 1701-1703, Dec 06 1996.

[115] A. M. Cassell, J. A. Raymakers, J. Kong, and H. Dai, "Large Scale CVD Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, pp. 6484-6492, 1999/08/01 1999.

[116] C. Bower, W. Zhu, S. Jin, and O. Zhou, "Plasma-induced alignment of carbon



nanotubes," *Applied Physics Letters*, vol. 77, pp. 830-832, Aug 7 2000.

[117] M. Meyyappan, D. Lance, C. Alan, and H. David, "Carbon nanotube growth by PECVD: a review," *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 12, p. 205, May 2003.

[118] Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal, *et al.*, "Synthesis of Large Arrays of Well-Aligned Carbon Nanotubes on Glass," *Science*, vol. 282, pp. 1105-1107, Nov 06 1998.

[119] A. González, E. Goikolea, J. A. Barrena, and R. Mysyk, "Review on supercapacitors: Technologies and materials," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 58, pp. 1189-1206, 5// 2016.

[120] J. R. Miller and P. Simon, "Electrochemical Capacitors for Energy Management," *Science*, vol. 321, pp. 651-652, Aug 01 2008.

[121] A. G. Pandolfo and A. F. Hollenkamp, "Carbon properties and their role in supercapacitors," *Journal of Power Sources*, vol. 157, pp. 11-27, 6/19/ 2006.

[122] R. Kötz and M. Carlen, "Principles and applications of electrochemical capacitors," *Electrochimica Acta*, vol. 45, pp. 2483-2498, 5/3/ 2000.

[123] P. Sharma and T. S. Bhatti, "A review on electrochemical double-layer capacitors," *Energy Conversion and Management*, vol. 51, pp. 2901-2912, 12// 2010.

[124] V. Augustyn, P. Simon, and B. Dunn, "Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage," *Energy & Environmental Science*, vol. 7, pp. 1597-1614, May 2014.

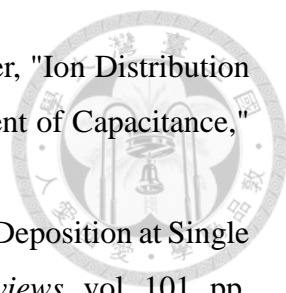
[125] M. Endo, T. Takeda, Y. Kim, K. Koshiba, and K. Ishii, "High power electric double layer capacitor (EDLC's); from operating principle to pore size control in advanced activated carbons," *Carbon Sci*, vol. 1, pp. 117-128, 2001.

[126] O. Barbieri, M. Hahn, A. Herzog, and R. Kötz, "Capacitance limits of high surface area activated carbons for double layer capacitors," *Carbon*, vol. 43, pp. 1303-1310, 5// 2005.

[127] D. Qu and H. Shi, "Studies of activated carbons used in double-layer capacitors," *Journal of Power Sources*, vol. 74, pp. 99-107, 7/15/ 1998.

[128] C. Vix-Guterl, E. Frackowiak, K. Jurewicz, M. Friebe, J. Parmentier, and F. Béguin, "Electrochemical energy storage in ordered porous carbon materials," *Carbon*, vol. 43, pp. 1293-1302, 5// 2005.

[129] J. Huang, B. G. Sumpter, and V. Meunier, "Theoretical Model for Nanoporous Carbon Supercapacitors," *Angewandte Chemie*, vol. 120, pp. 530-534, 2008.

- 
- [130] G. Feng, R. Qiao, J. Huang, B. G. Sumpter, and V. Meunier, "Ion Distribution in Electrified Micropores and Its Role in the Anomalous Enhancement of Capacitance," *ACS Nano*, vol. 4, pp. 2382-2390, 2010/04/27 2010.
- [131] E. Herrero, L. J. Buller, and H. D. Abruña, "Underpotential Deposition at Single Crystal Surfaces of Au, Pt, Ag and Other Materials," *Chemical Reviews*, vol. 101, pp. 1897-1930, 2001/07/01 2001.
- [132] S. Trasatti and G. Buzzanca, "Ruthenium dioxide: A new interesting electrode material. Solid state structure and electrochemical behaviour," *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 29, pp. A1-A5, 1971/02/01 1971.
- [133] B. E. Conway, "Two-dimensional and quasi-two-dimensional isotherms for Li intercalation and upd processes at surfaces," *Electrochimica Acta*, vol. 38, pp. 1249-1258, 1993/06/01 1993.
- [134] G. Wang, L. Zhang, and J. Zhang, "A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors," *Chemical Society Reviews*, vol. 41, pp. 797-828, Jan 21 2012.
- [135] P. Simon and Y. Gogotsi, "Materials for electrochemical capacitors," *Nat Mater*, vol. 7, pp. 845-854, 11//print 2008.
- [136] K. Jurewicz, C. Vix-Guterl, E. Frackowiak, S. Saadallah, M. Reda, J. Parmentier, *et al.*, "Capacitance properties of ordered porous carbon materials prepared by a templating procedure," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 65, pp. 287-293, 3// 2004.
- [137] J. A. Fernández, T. Morishita, M. Toyoda, M. Inagaki, F. Stoeckli, and T. A. Centeno, "Performance of mesoporous carbons derived from poly(vinyl alcohol) in electrochemical capacitors," *Journal of Power Sources*, vol. 175, pp. 675-679, 1/3/ 2008.
- [138] J. Jiang, L. Zhang, X. Wang, N. Holm, K. Rajagopalan, F. Chen, *et al.*, "Highly ordered macroporous woody biochar with ultra-high carbon content as supercapacitor electrodes," *Electrochimica Acta*, vol. 113, pp. 481-489, 12/15/ 2013.
- [139] A. Thambidurai, J. K. Lourdasamy, J. V. John, and S. Ganesan, "Preparation and electrochemical behaviour of biomass based porous carbons as electrodes for supercapacitors - a comparative investigation," *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 31, pp. 268-275, Feb 2014.
- [140] TalapatraS, KarS, S. K. Pal, VajtaiR, CiL, VictorP, *et al.*, "Direct growth of

aligned carbon nanotubes on bulk metals," *Nat Nano*, vol. 1, pp. 112-116, 11//print 2006.

[141] C. Niu, E. K. Sichel, R. Hoch, D. Moy, and H. Tennent, "High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes," *Applied Physics Letters*, vol. 70, pp. 1480-1482, Mar 17 1997.

[142] E. Frackowiak, K. Jurewicz, K. Szostak, S. Delpeux, and F. Béguin, "Nanotubular materials as electrodes for supercapacitors," *Fuel Processing Technology*, vol. 77-78, pp. 213-219, 6/20/ 2002.

[143] M. Hughes, M. S. P. Shaffer, A. C. Renouf, C. Singh, G. Z. Chen, D. J. Fray, *et al.*, "Electrochemical Capacitance of Nanocomposite Films Formed by Coating Aligned Arrays of Carbon Nanotubes with Polypyrrole," *Advanced Materials*, vol. 14, pp. 382-385, Mar 4 2002.

[144] S. R. C. Vivekchand, C. S. Rout, K. S. Subrahmanyam, A. Govindaraj, and C. N. R. Rao, "Graphene-based electrochemical supercapacitors," *Journal of Chemical Sciences*, vol. 120, pp. 9-13, Jan 2008.

[145] Y. Wang, Z. Shi, Y. Huang, Y. Ma, C. Wang, M. Chen, *et al.*, "Supercapacitor Devices Based on Graphene Materials," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, pp. 13103-13107, 2009/07/30 2009.

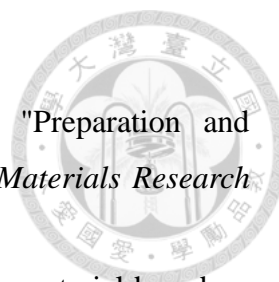
[146] Z.-S. Wu, G. Zhou, L.-C. Yin, W. Ren, F. Li, and H.-M. Cheng, "Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage," *Nano Energy*, vol. 1, pp. 107-131, 1// 2012.

[147] D.-W. Wang, F. Li, J. Zhao, W. Ren, Z.-G. Chen, J. Tan, *et al.*, "Fabrication of Graphene/Polyaniline Composite Paper via In Situ Anodic Electropolymerization for High-Performance Flexible Electrode," *ACS Nano*, vol. 3, pp. 1745-1752, 2009/07/28 2009.

[148] A. Young Rack, S. Mi Yeon, J. Seong Mu, P. Chong Rae, and K. Dong Young, "Electrochemical capacitors based on electrodeposited ruthenium oxide on nanofibre substrates," *Nanotechnology*, vol. 17, p. 2865, 2006.

[149] V. D. Patake, C. D. Lokhande, and O. S. Joo, "Electrodeposited ruthenium oxide thin films for supercapacitor: Effect of surface treatments," *Applied Surface Science*, vol. 255, pp. 4192-4196, 1/15/ 2009.

[150] C.-C. Hu, Y.-H. Huang, and K.-H. Chang, "Annealing effects on the physicochemical characteristics of hydrous ruthenium and ruthenium-iridium oxides for electrochemical supercapacitors," *Journal of Power Sources*, vol. 108, pp. 117-127, 6/1/



2002.

[151] J. Yan, T. Wei, J. Cheng, Z. Fan, and M. Zhang, "Preparation and electrochemical properties of lamellar MnO₂ for supercapacitors," *Materials Research Bulletin*, vol. 45, pp. 210-215, 2// 2010.

[152] J. Jiang and A. Kucernak, "Electrochemical supercapacitor material based on manganese oxide: preparation and characterization," *Electrochimica Acta*, vol. 47, pp. 2381-2386, 6/5/ 2002.

[153] U. M. Patil, R. R. Salunkhe, K. V. Gurav, and C. D. Lokhande, "Chemically deposited nanocrystalline NiO thin films for supercapacitor application," *Applied Surface Science*, vol. 255, pp. 2603-2607, 12/30/ 2008.

[154] S. G. Kandalkar, J. L. Gunjekar, and C. D. Lokhande, "Preparation of cobalt oxide thin films and its use in supercapacitor application," *Applied Surface Science*, vol. 254, pp. 5540-5544, 6/30/ 2008.

[155] N. Miura, S. Oonishi, and K. R. Prasad, "Indium tin oxide/carbon composite electrode material for electrochemical supercapacitors," *Electrochemical and solid-state letters*, vol. 7, pp. A247-A249, 2004.

[156] C.-C. Hu, C.-M. Huang, and K.-H. Chang, "Anodic deposition of porous vanadium oxide network with high power characteristics for pseudocapacitors," *Journal of Power Sources*, vol. 185, pp. 1594-1597, 12/1/ 2008.

[157] M. Nakayama, A. Tanaka, Y. Sato, T. Tonosaki, and K. Ogura, "Electrodeposition of Manganese and Molybdenum Mixed Oxide Thin Films and Their Charge Storage Properties," *Langmuir*, vol. 21, pp. 5907-5913, 2005/06/01 2005.

[158] H. Lee, M. S. Cho, I. H. Kim, J. D. Nam, and Y. Lee, "RuOx/polypyrrole nanocomposite electrode for electrochemical capacitors," *Synthetic Metals*, vol. 160, pp. 1055-1059, 5// 2010.

[159] I.-H. Kim and K.-B. Kim, "Electrochemical characterization of hydrous ruthenium oxide thin-film electrodes for electrochemical capacitor applications," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, pp. A383-A389, 2006.

[160] Q. X. Jia, S. G. Song, X. D. Wu, J. H. Cho, S. R. Foltyn, A. T. Findikoglu, *et al.*, "Epitaxial growth of highly conductive RuO₂ thin films on (100) Si," *Applied Physics Letters*, vol. 68, pp. 1069-1071, Feb 19 1996.

[161] L. Jeong-gun, M. Suk-ki, and C. Sung Ho, "Deposition and Properties of Reactively Sputtered Ruthenium Dioxide Thin Films as an Electrode for Ferroelectric

Capacitors," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 33, p. 7080, 1994.

[162] J. Zheng, P. Cygan, and T. Jow, "Hydrous ruthenium oxide as an electrode material for electrochemical capacitors," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 142, pp. 2699-2703, Aug 1995.

[163] Y.-f. Su, F. Wu, L.-y. Bao, and Z.-h. Yang, "RuO₂/activated carbon composites as a positive electrode in an alkaline electrochemical capacitor," *New Carbon Materials*, vol. 22, pp. 53-57, 2007/03/01 2007.

[164] C.-C. Hu, W.-C. Chen, and K.-H. Chang, "How to achieve maximum utilization of hydrous ruthenium oxide for supercapacitors," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 151, pp. A281-A290, Feb 2004.

[165] J. W. Long, K. E. Swider, C. I. Merzbacher, and D. R. Rolison, "Voltammetric characterization of ruthenium oxide-based aerogels and other RuO₂ solids: the nature of capacitance in nanostructured materials," *Langmuir*, vol. 15, pp. 780-785, Feb 2 1999.

[166] C.-Z. Yuan, B. Gao, and X.-G. Zhang, "Electrochemical capacitance of NiO/Ru_{0.35}V_{0.65}O₂ asymmetric electrochemical capacitor," *Journal of Power Sources*, vol. 173, pp. 606-612, 11/8/ 2007.

[167] S. C. Pang, M. A. Anderson, and T. W. Chapman, "Novel electrode materials for thin-film ultracapacitors: comparison of electrochemical properties of sol-gel-derived and electrodeposited manganese dioxide," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 147, pp. 444-450, 2000.

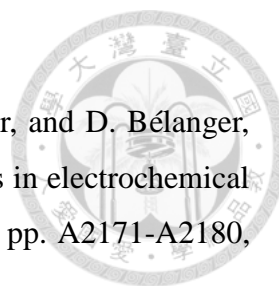
[168] M. Toupin, T. Brousse, and D. Bélanger, "Influence of microstructure on the charge storage properties of chemically synthesized manganese dioxide," *Chemistry of Materials*, vol. 14, pp. 3946-3952, Sep 2002.

[169] C.-C. Hu and T.-W. Tsou, "Ideal capacitive behavior of hydrous manganese oxide prepared by anodic deposition," *Electrochemistry Communications*, vol. 4, pp. 105-109, 2// 2002.

[170] B. Messaoudi, S. Joiret, M. Keddou, and H. Takenouti, "Anodic behaviour of manganese in alkaline medium," *Electrochimica Acta*, vol. 46, pp. 2487-2498, May 1 2001.

[171] N. Nagarajan, M. Cheong, and I. Zhitomirsky, "Electrochemical capacitance of MnO_x films," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 103, pp. 47-53, 5/15/ 2007.

[172] S. Chou, F. Cheng, and J. Chen, "Electrodeposition synthesis and electrochemical properties of nanostructured γ -MnO₂ films," *Journal of Power Sources*,



vol. 162, pp. 727-734, 11/8/ 2006.

[173] T. Brousse, M. Toupin, R. Dugas, L. Athouël, O. Crosnier, and D. Bélanger, "Crystalline MnO₂ as possible alternatives to amorphous compounds in electrochemical supercapacitors," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, pp. A2171-A2180, 2006.

[174] A. Zolfaghari, F. Ataherian, M. Ghaemi, and A. Gholami, "Capacitive behavior of nanostructured MnO₂ prepared by sonochemistry method," *Electrochimica Acta*, vol. 52, pp. 2806-2814, 2/10/ 2007.

[175] C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, J. Qiao, L. Zhang, and J. Zhang, "A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors," *Chemical Society Reviews*, vol. 44, pp. 7484-7539, Nov 07 2015.

[176] R. D. Rogers and G. A. Voth, "Ionic Liquids," *Accounts of Chemical Research*, vol. 40, pp. 1077-1078, 2007/11/20 2007.

[177] M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, and B. Scrosati, "Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future," *Nat Mater*, vol. 8, pp. 621-629, 08//print 2009.

[178] B. E. Francisco, C. M. Jones, S.-H. Lee, and C. R. Stoldt, "Nanostructured all-solid-state supercapacitor based on Li₂S-P₂S₅ glass-ceramic electrolyte," *Applied Physics Letters*, vol. 100, p. 103902, Mar 5 2012.

[179] P. Simon and A. Burke, "Nanostructured carbons: double-layer capacitance and more," *The electrochemical society interface*, vol. 17, p. 38, 2008.

[180] "Rotary evaporator" [Online]. Available: <http://www.umich.edu/~chemh215/W11HTML/SSG4/ssg4.5/Experimental.html>.

(Accessed:24-May-2017)

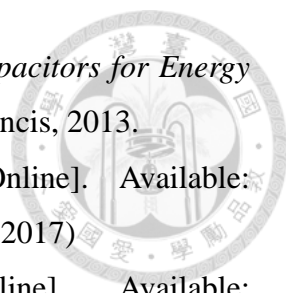
[181] "Screen print machine" [Online]. Available: http://www.sic.cas.cn/zt/kpwsx/kpjt/201205/t20120517_3579807.html. (Accessed:24-May-2017)

May-2017)

[182] "E-beam evaporator" [Online]. Available: <https://www.jeol.co.jp/en/science/eb.html>. (Accessed:25-May-2017)

[183] "Scanning electron microscopy" [Online]. Available: <http://www.51wendang.com/doc/ea06fc4bd0b25486a91a191d>. (Accessed:25-May-2017)

[184] "Optical emission spectroscopy" [Online]. Available: <http://www.bosontech.com.cn/blog/20100504.html>. (Accessed:25-May-2017)

- 
- [185] A. Yu, V. Chabot, and J. Zhang, *Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Delivery: Fundamentals and Applications*: Taylor & Francis, 2013.
- [186] "Electron Spectroscopy for Chemical Analysis" [Online]. Available: <http://rndcic.ntut.edu.tw/files/11-1150-8913.php>. (Accessed:25-May-2017)
- [187] "Electron Probe Microanalyzer, EPMA" [Online]. Available: <https://kknews.cc/science/n5z4x5q.html>. (Accessed:26-May-2017)
- [188] (20 July 2017). *Raman Spectrometer*. Available: http://www.ym.edu.tw/biophotonics-ultrasound-lab/research/yensen_2.htm
- [189] G. S. Gund, D. P. Dubal, N. R. Chodankar, J. Y. Cho, P. Gomez-Romero, C. Park, *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*, vol. 5, p. 12454, 07/24 12/22/received 06/30/accepted 2015.
- [190] R. K. Selvan, I. Perelshtein, N. Perkas, and A. Gedanken, "Synthesis of Hexagonal-Shaped SnO₂ Nanocrystals and SnO₂@C Nanocomposites for Electrochemical Redox Supercapacitors," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, pp. 1825-1830, 2008/02/01 2008.
- [191] G. Binitha, M. S. Soumya, A. A. Madhavan, P. Praveen, A. Balakrishnan, K. R. V. Subramanian, *et al.*, "Electrospun [small alpha]-Fe₂O₃ nanostructures for supercapacitor applications," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, pp. 11698-11704, 2013.
- [192] "Spectrum" [Online]. Available: <https://zh.wikipedia.org/wiki/%E5%85%89%E5%AD%B8%E9%A0%BB%E8%AD%9C>. (Accessed:30-May-2017)
- [193] S.-H. Chang, J.-S. Liou, J.-L. Liu, Y.-F. Chiu, C.-H. Xu, B.-Y. Chen, *et al.*, "Feasibility study of surface-modified carbon cloth electrodes using atmospheric pressure plasma jets for microbial fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 336, pp. 99-106, 12/30/ 2016.
- [194] Z. Y. Gao, X. Liu, J. L. Chang, D. P. Wu, F. Xu, L. C. Zhang, *et al.*, "Graphene incorporated, N doped activated carbon as catalytic electrode in redox active electrolyte mediated supercapacitor," *Journal of Power Sources*, vol. 337, pp. 25-35, Jan 1 2017.
- [195] D. K. Singh, P. K. Iyer, and P. K. Giri, "Diameter dependence of interwall

separation and strain in multiwalled carbon nanotubes probed by X-ray diffraction and Raman scattering studies," *Diamond and Related Materials*, vol. 19, pp. 1281-1288, 2010/10/01/ 2010.

[196] M. S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus, and R. Saito, "Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy," *Nano Letters*, vol. 10, pp. 751-758, 2010/03/10 2010.

[197] R. A. DiLeo, B. J. Landi, and R. P. Raffaele, "Purity assessment of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy," *Journal of Applied Physics*, vol. 101, p. 064307, 2007.

[198] B. Ryan, C. Luiz Gustavo, and N. Lukas, "Raman characterization of defects and dopants in graphene," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 27, p. 083002, 2015.

[199] L. Bokobza and J. Zhang, "Raman spectroscopic characterization of multiwall carbon nanotubes and of composites," *Express Polymer Letters*, vol. 6, 2012.

[200] Z. Fan, J. Yan, L. Zhi, Q. Zhang, T. Wei, J. Feng, *et al.*, "A Three-Dimensional Carbon Nanotube/Graphene Sandwich and Its Application as Electrode in Supercapacitors," *Advanced Materials*, vol. 22, pp. 3723-3728, Sep 01 2010.

[201] R. K. Selvan, I. Perelshtein, N. Perkas, and A. Gedanken, "Synthesis of hexagonal-shaped SnO(2) nanocrystals and SnO(2)@C nanocomposites for electrochemical redox supercapacitors," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, pp. 1825-1830, Feb 2008.

[202] G. Binitha, M. S. Soumya, A. A. Madhavan, P. Praveen, A. Balakrishnan, K. R. V. Subramanian, *et al.*, "Electrospun alpha-Fe₂O₃ nanostructures for supercapacitor applications," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, pp. 11698-11704, 2013.