



臺灣碳材料學會  
Carbon Society of Taiwan

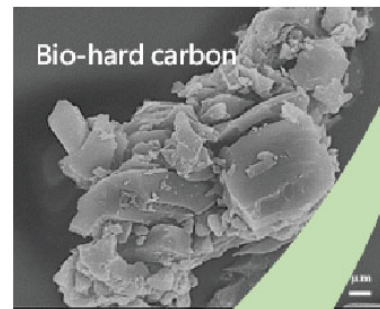
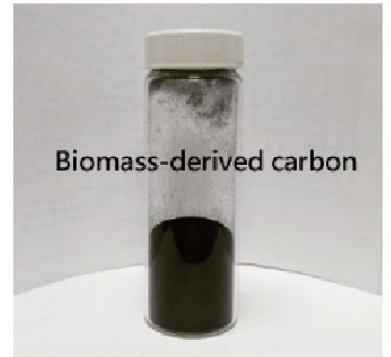
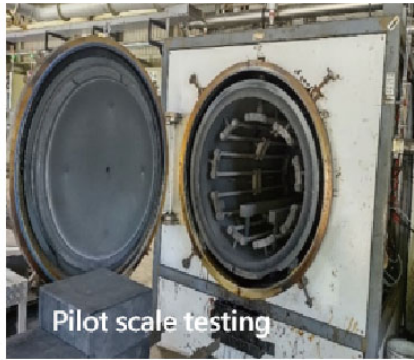
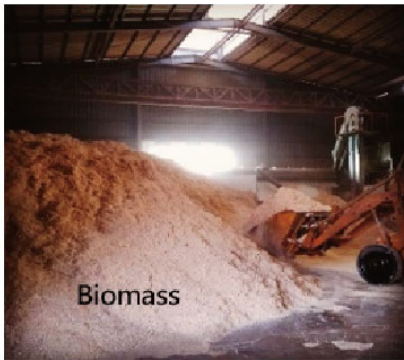
# 臺灣碳材料學會會誌

Journal of Taiwan Carbon Society (JTCS)

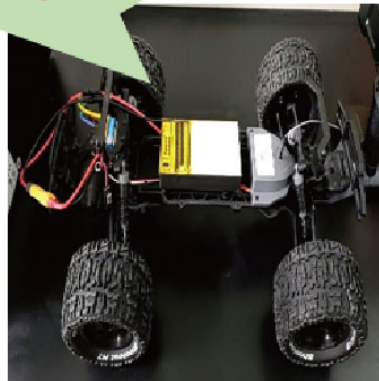
第 1 期

中華民國113年12月





high-value-added carbons for energy storage applications



## 目錄 Contents

- 1 理事長的話
- 2 主編的話

### 研究論文

- 4 氟化寡層石墨烯/環氧樹脂複合防腐蝕塗料開發  
夏皓軒、李庚樺、藍云襄、莉亞、郭亮吟、葉瑞銘、劉偉仁
- 28 有機廢棄物轉換成多孔碳在對稱性超級電容應用及特性優化  
林建宏、謝子賢、江至皓、王皓論、余冠廷、張廷瑞
- 56 高電壓超級電容器與電化學活化技術的進展回顧  
胡啟章、戴呈璋、曾亮傑、古昀、陳彥旭、黃昆平
- 74 源自生質物廢料的永續碳材在環境污染整治上的應用  
林進榮
- 86 高價化生質碳材之開發驗證及儲能應用  
黃正璋、廖又賢、謝子賢、張揚狀

### 技術報導

- 105 以超臨界流體進行鋰電池回收技術評估  
吳錦貞、蘇至善、曾豐順

### 會員大會

- 130 2023臺灣碳材料學會學術研討會紀要與回顧：  
第一屆國際碳材料學術研討會(2023 ISCM-1)暨第六屆臺灣  
碳材料學術研討會與第七屆臺灣碳材料學術研討會

### 日本碳素材料學會

- 141 第50回炭素材料学会年会 日本仙台 2023

### 廣告索引

泛亞應用科技股份有限公司  
昇航股份有限公司  
慧左德科技股份有限公司  
陽田生物科技股份有限公司  
南寶樹脂



發行人/劉偉仁

總編輯/劉定宇、陳軍互

執行編輯/蒲盈志

助理編輯/張慧美

立案證號/台內團字第1070025406號

會址/桃園市中壢區中北路200號

工學館721室

聯絡電話：03-265-5401

電子信箱/carbon.cst@gmail.com

學會網址/https://carboncst.com

印刷廠/震華彩印科技有限公司

#### 封面故事

封面外頁：有機廢棄物轉換成多孔碳  
在對稱性超級電容應用及特性優化

封面裡頁：高價化生質碳材之開發驗  
證及儲能應用

封底外頁：氟化寡層石墨烯/環氧樹  
脂複合防腐蝕塗料開發

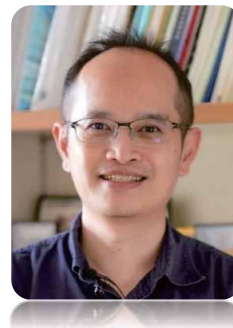
封底裡頁：2nd International  
Symposium on Carbon Materi-  
als (2025 ISCM-2)





## 理事長的話

首先感謝各位會員及理監事的支持接下理事長一職，並感謝黃啓賢教授擔任副理事長、蒲盈志教授擔任秘書長。未來將承接第一屆蔡春鴻理事長、第二屆戴念華理事長所建置的基礎上，與第三屆理監事共同為學會事務而努力，期盼讓臺灣碳材料學會更加站穩腳步，為地球永續盡一份心力。



對於未來學會的規劃與期許將分以下四面向進行展開：

### (1) 持續推動學會中文刊物

我們預計在第三屆逐步規劃碳材料中文刊物的編輯小組，由編輯群著手進行學會中文刊物的內容規劃、相關文章的邀稿乃至於學會歷年來各個活動舉辦的介紹，希望透過學會的刊物讓更多的碳友可以認同我們、甚至是加入我們，為臺灣後續持續推動碳材料而努力。

### (2) 強化學會與產業的鏈結

在產學合作平台方面，期許可以有更多的相關廠商與企業可以與學會有更多的互動，在碳材料學會所建構的網路平台上更有效率地對老師還有廠商進行技術媒合，甚至共同申請整合型的大型專題型計畫，積極爭取外部資源以及將碳材料技術的產業化進行推廣。

### (3) 推廣碳材料相關知識

學會一直以來都有在舉辦碳材料的論壇與工作坊，透過主題性的設計以及相關講師的邀請，讓更多的青年學子，包含做碳材料的老師以及研究生可以接觸與吸取碳材料的相關知識，並透過這些主題式論壇跟工作坊讓與會人士可以有更多的交流與互動，強化碳材料合作鏈結。

### (4) 深耕國際碳材料學術合作

學會在 2023 年成功在國立臺南大學舉辦第一屆的碳材料國際研討會，獲得了廣大的迴響，除了臺灣，學會更放眼國際，近幾年來在理監事們的努力下多次拜訪日本以及韓國的碳材料學會，期許在不久的將來，學會可以與其他國家的碳材料學會有更多的互動，甚至共同舉辦雙邊研討會或雙方互訪，使臺灣碳材料的國際研究的觸角可以進行國際化的推廣。

最後，真的還是要再次感謝大家的支持，希望臺灣碳材料學會能慢慢地成長與茁壯，為臺灣的碳材料研究多盡一份心力！

中原大學化學工程學系 劉偉仁 教授

## 主編的話



明志科技大學 材料工程系  
特聘教授 劉定宇



國立中山大學 化學系  
特聘教授 陳軍互

首先感謝臺灣碳材料學會秘書處的努力規畫與執行下，讓全體會員期盼已久的第一期中文專刊得以正式出版。長期以來，臺灣在碳材料研究與技術推進方面不遺餘力，但卻缺乏一個正式的專業學會來引導並代表臺灣與世界進行交流。此次中文專刊的創刊，對全臺碳材料領域而言，是一個重要的里程碑，象徵著自 2024 年起，這個領域終於擁有一個中文的專業技術交流平台，這是一件非常值得慶賀的大事！由我們兩位共同擔任「臺灣碳材料學會會誌」創刊號的主編群，深感榮幸。我們也將持續努力，下一階段是推動英文國際刊物的發行，讓世界看到臺灣的碳材料研究實力與貢獻。

本刊旨在為華語世界提供一個碳材料相關專題的傳播與交流平台。碳是自然界中多樣性最豐富的元素，其同素異形體的應用極為廣泛。本創刊號中，我們共邀請了六位來自學界、工業技術研究院及台灣中油的頂尖專家，呈現最新碳材料研究成果，包含石墨、鑽石、巴克球、奈米碳管和石墨烯等，並深入探討其在能源、電子、生醫及環保等領域的應用。文章內容涵蓋從理論研究到實際應用的各個方面。本刊還回顧了過去一年來學會舉辦的國內外研討會及國際合作的重要成果。我們希望通過本專刊報導，為台灣的碳材料科學發展與創新帶來貢獻，並為學術界、工業界以及政府部門提供寶貴的參考與啟示。最後，感謝所有讀者的支持，並期待未來臺灣碳材料研究領域的突破及創新。

## 臺灣碳材料學會第三屆組織成員 理事代表

序號	職別	姓名	現任本職	信箱
1	理事長	劉偉仁	中原大學 化學工程學系 教授	WRLiu1203@gmail.com
2	副理事長	黃啟賢	明志科技大學 材料工程系 教授兼系主任	chhuang@mail.mcut.edu.tw
3	常務理事	胡啟章	清華大學 化學工程學系 講座教授	cchu@che.nthu.edu.tw
4	常務理事	陳軍互	中山大學 化學系 特聘教授兼副產學長	chunhu.chen@mail.nsysu.edu.tw
5	常務理事	劉定宇	明志科技大學 材料工程系 特聘教授	tyliu0322@gmail.com
6	常務理事	林建宏	臺南大學 材料科學系 教授兼系主任	janusjlin@yahoo.com.tw
7	理事	陳盈潔	清華大學 材料科學工程學系 教授兼副系主任	yisschen@mx.nthu.edu.tw
8	理事	謝子賢	台灣中油-綠能科技研究所	295931@cpc.com.tw
9	理事	董健光	中鋼碳素公司研發 處長	dong@c-csc.com.tw
10	理事	陳翰儀	清華大學 材料科學工程學系 副教授	hanyi.chen@mx.nthu.edu.tw
11	理事	林弘萍	成功大學 化學系 特聘教授	hplin@mail.ncku.edu.tw
12	理事	李元堯	中正大學 化學工程學系 研究傑出特聘教授兼工學院院長	chmyyl@ccu.edu.tw
13	理事	賴怡廷	明志科技大學 材料工程系 助理教授兼學程主任	laieating@mail.mcut.edu.tw
14	理事	何主亮	逢甲大學 材料科學與工程學系 講座教授	jlhe@o365.fcu.edu.tw
15	理事	葉哲寧	清華大學 材料科學工程學系 助理教授	cnyeh@mx.nthu.edu.tw

## 監事代表

序號	職別	姓名	現任本職	信箱
1	監事	謝建國	明志科技大學 材料工程系 教授	jack_hsieh@mail.mcut.edu.tw
2	監事	劉奕宏	中央大學 化學工程與材料工程學系 特聘教授 兼工學院精密儀器中心主任	yhliu@ncu.edu.tw
3	監事	林進榮	中央大學 環境工程研究所 教授	cjlin@ncu.edu.tw
4	監事	謝秉諺	逢甲大學 材料科學與工程學系 助理教授	pyhsieh@fcu.edu.tw
5	監事	吳子和	雲林科技大學 化學工程與材料工程學系 副教授	wutzu@yuntech.edu.tw

## 氟化寡層石墨烯/環氧樹脂複合防腐蝕塗料開發

夏皓軒<sup>1</sup>、李庚樺<sup>1</sup>、藍云襄<sup>2</sup>、莉亞<sup>3</sup>、郭亮吟<sup>3</sup>、葉瑞銘<sup>2</sup>、劉偉仁<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> 中原大學化學工程學系

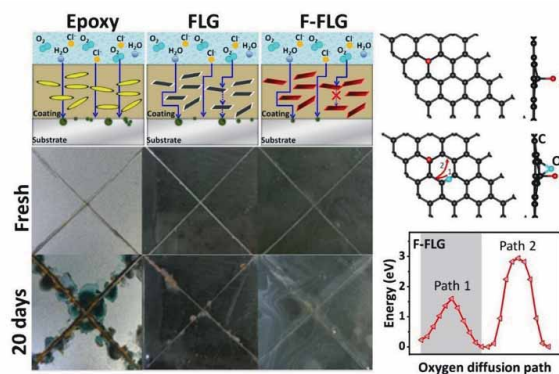
<sup>2</sup> 中原大學化學系

<sup>3</sup> 明志科技大學化學工程系

Email: wrliu1203@gmail.com

### 摘要:

腐蝕預防技術在保存基礎設施、安全維護及促進材料長期有效性等方面扮演著至關重要的角色。本研究結合相關實驗和密度泛函理論 (Density functional theory, DFT) 來探究氟摻雜寡層石墨烯 (Fluorinated few-layer graphene, F-FLG) 的抗腐蝕機制。我們引入了一種簡便的製備方法，將綠色、環保的低溫破碎技術與水熱合成法相結合，將石墨 (G) 逐步合成為具有優異表面疏水性和耐蝕性的F-FLG，同時，通過在冷軋鋼片 (Cold rolled steel, CRS) 表面塗覆F-FLG/環氧複合塗層 (F-FLG/EP)，我們發現氟摻雜的加入，卓越地提升了F-FLG/EP塗層的疏水性，將疏水角從78.89°增加到106.3°。值得注意的是，F-FLG/EP塗層的腐蝕速率為 $8.279 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2/\text{year}$ ，足足比CRS基材低了四個數量級。在DFT計算中也表明，除了F-FLG的能隙相較FLG有明顯提升外，F-FLG中的氧氣擴散抗力比FLG還大，表明F-FLG對氧氣的抵抗能力被有效提高。這些測試結果在在表明F-FLG作為一種高效的抗腐塗層在各種商業應用中皆具有極高的應用潛力。



**關鍵詞:** 疏水、環氧樹脂、抗腐蝕、氟摻雜、寡層石墨烯、密度泛函理論



# Experimental and Theoretical Calculations of Fluorinated Few-layer Graphene/epoxy Composite Coatings for Anticorrosion Applications

Hao-Hsuan Hsia<sup>1</sup>, Geng-Hua Li<sup>1</sup>, Yun-Xiang Lan<sup>2</sup>, Ria Kunwar<sup>3</sup>, Liang-Yin Kuo<sup>3\*</sup>,  
Jui-Ming Yeh<sup>2\*</sup>, Wei-Ren Liu<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemical Engineering, R&D Center for Membrane Technology, Research Center for Circular Economy, Chung Yuan Christian University Taoyuan 32023, Taiwan

<sup>2</sup> Department of Chemistry, Center for Nanotechnology, Chung Yuan Christian University, Taoyuan 32023, Taiwan

<sup>3</sup> Department of Chemical Engineering, Ming Chi University of Technology, No. 84, Gungjuan Rd., Taishan Dist., New Taipei City 243303, Taiwan

**Email:** WRLiu1203@gmail.com; juiming@cycu.edu.tw; l.kuo@mail.mcut.edu.tw

## ABSTRACT

Corrosion protection technology plays a crucial role in preserving infrastructure, ensuring safety, reliability and promoting long-term sustainability. In this study, we combined experiments and density functional theory (DFT) to investigate the mechanism of corrosion for fluorine-doped few-layer graphene (F-FLG). We introduced a facile approach that combines environmentally friendly jet cavitation with hydrothermal processes to synthesize hydrophobic and anti-corrosive F-FLG from graphite (G). By coating F-FLG/epoxy composite film (F-FLG/EP) on the surface of cold-rolled steel (CRS), we found that the addition of F dopant enhanced the hydrophobicity of the F-FLG/EP coating from 78.89° to 106.3°. Notably, the corrosion rate of the F-FLG/EP coating is  $8.279 \times 10^{-3} \mu\text{mpy}$ , which exhibits four orders of magnitude lower than that of the CRS substrate. The DFT calculations indicate an increased band gap for F-FLG. Moreover, the energy barrier for the oxygen diffusion through F-FLG is larger than that for FLG, indicating improved oxygen resistance for F-FLG. These results indicate the high efficiency and potential of F-FLG as a highly promising agent for preventing corrosion in various commercial applications.

**Key words:** Hydrophobic; Epoxy; Anti-corrosion; Fluorinated; Few-layer graphene; Density functional theory.



## 一、前言

鋼材因其高抗力強度和成本效益而成為現今建築和公共交通的主要材料選擇。然而，腐蝕對鋼材而言是一個關鍵問題，涉及安全和成本損耗，研究表明，全球每年約有3–4%的國內生產總值（GDP）用於對抗腐蝕，根據國際腐蝕工程師協會（NACE International）的報告，2013年的費用估計約為2.5萬億美元，佔全球GDP約3.4%<sup>[1]</sup>。除了經濟損失外，人類健康和周圍環境也受到了極大的影響<sup>[2-5]</sup>，目前預防腐蝕的一種常用方法是添加至少11%的鉻以形成具有保護性氧化物層層的耐用金屬表面，被廣泛認為不銹鋼。而冷軋鋼（CRS）由於其獨特的物理特性，也被廣泛應用於電子元件、鋼製家具、容器和建築材料，然而，環氧塗層是最常用的鋼材防腐技術之一，因其低揮發性、優異的附著力以及有利的機械、化學和熱性能而受到青睞，這些特性提高了材料對腐蝕的總抵抗力<sup>[6-10]</sup>。此外，塗層的附著力是一個涉及多方面的議題，一方面，較厚的塗層通常表現出優越的腐蝕抵抗力，作為對抗腐蝕效應的有效屏障，儘管較厚的塗層可能增強防腐性能，但它們往往表現出較低的附著性也需要更高的成本，這意味著隨著塗層厚度的增加，塗層與基材之間的結合可能會變得更加脆弱。

碳類二維層狀同素異形體，如石墨烯<sup>[11-12]</sup>、寡層石墨烯（FLG）<sup>[13]</sup>和氧化石墨烯（Graphene oxides, GO）<sup>[14-16]</sup>等，被認為是具有廣泛應用前景的材料，可用於各種應用，包括電化學和生物器件以及防腐蝕塗層，舉例來說，二維層狀同素異形體對大多數氣體的阻隔性及其化學慣性使其在防腐蝕方面具有極高的應用潛力<sup>[17-21]</sup>。Mohamed等人的研究團隊指出，與浸泡在0.01 M硬脂酸乙酯溶液中的鎳塗層相比，石墨烯塗層具有更高的表面粗糙度，因此具有更高的水接觸角（ $161.4^\circ$ ）（鎳塗層的水接觸角為 $155.7^\circ$ ）<sup>[19]</sup>，此外Yu等人的研究團隊發現，聚苯乙烯（PS）/聚乙醇醇改質氧化石墨烯（PS/pv-GO2）奈米複合材料的腐蝕電流密度（ $i_{\text{corr}}$ ）為 $3.69 \times 10^{-2} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，腐蝕速率（ $r_{\text{corr}}$ ）為 $1.69 \times 10^{-2} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，以毫英寸每年（milli-inches per year, MPY）表示，他們還表明，2 wt%酸性改質的氧化石墨烯具有較低的氧氣穿透率，保護效率達99.53%<sup>[20]</sup>。

在石墨烯的材料中，摻雜不同的異質元素可能會導致導電性和表面能量的降低，這是由於與原始石墨烯相比，結合能增加所致。氮（N）摻雜通過與氧形成穩定的化學鍵來提高穩定性，而氟（F）摻雜則與水分子反應，往往形成一層可阻礙腐蝕滲透的保護層<sup>[22-30]</sup>，Zeng等人的研究團隊報告了一種在鋁（Al）合金上的氮摻雜碳膜，其展示出非常高的耐腐蝕性，保護效率達到99.91%，此外，該Al合金的阻抗值在 $10^6$

$\Omega \text{ cm}^2$ 以上，表明其具有高度的塗層保護效果<sup>[26]</sup>。Yang等學者報告了一種簡便的製備方法，利用液相剝離的氟石墨烯(FG)改質技術來製備超疏水FG環氧塗層(FGc)在銅(Cu)基板上，FGc在所有環氧樹脂塗層中具有最低的 $i_{\text{corr}}$ ，為 $5.01 \times 10^{-10} \text{ A/cm}^2$ ，包括氧化石墨塗層(GOc)和環氧樹脂塗層(BLc)。與BLc相比，使用GO和FG作為抗腐蝕塗層時，較高的 $r_{\text{corr}}$ 分別為 $1.69 \times 10^{-3}$ 和 $5.89 \times 10^{-6} \text{ mm/year}$ ，在電化學交流阻抗測試(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)中的塗層電阻( $R_c$ )被用來評估塗層的防腐蝕性能，據報導，FGc的 $R_c$ 值約為 $5.24 \times 10^8 \Omega \text{ cm}^2$ ，高於BLc和GOc的 $1.4 \times 10^5 \Omega \text{ cm}^2$ 和 $2.5 \times 10^6 \Omega \text{ cm}^2$ <sup>[27]</sup>。

本研究通過低溫破碎法結合水熱合成法成功製備了具疏水性的F-FLG粉體，而後，利用掃描式電子顯微鏡(Scanning electron microscope, SEM)和穿透式電子顯微鏡(Transmission electron microscope, TEM)觀察了FLG和F-FLG微粒的表面形貌和層狀結構。傅立葉變換紅外光譜(FT-IR)和X射線光電子能譜(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)分析確認了F-FLG中的F存在。電化學方面，使用塔夫爾(Tafel)圖、EIS和波德圖(Bode plot)評估了基材和塗層各自的電化學性能，還確定了CRS基材和塗層的氧氣穿透性能，因為這些性能是腐蝕機制中的關鍵因素。此外，本研究在CRS基材和不同塗層上進行了長達480小時的鹽霧測試，以記錄它們在惡劣環境條件下的耐腐蝕性。本研究也結合了實驗和理論計算，以密度泛函理論(DFT)用於研究FLG和F-FLG的原子和電子結構，以及氧分子在其中的擴散路徑，對F-FLG/EP複合塗層的防腐性能進行了全面的研究，結果為F-FLG材料在各種工業應用中作為有效的防腐塗層提供了重大的可參考價值。

## 二、研究方法及步驟

### 2.1 FLG和F-FLG的合成

本次研究我們將人工石墨(G)製備成了FLG，採用對環境無害且高效的低溫破碎(Jet-cavitation)方法，無需添加任何酸性物質或氧化劑，只需利用清水，即可將G剝離成FLG。破碎時，在進料口倒入含有5%固體含量的石墨/清水懸浮液，開始作動後，空蝕和壓力產生的側向力會促使石墨片快速剝離，進而從出料口生產出蓬鬆的FLG，詳細信息已在我們之前的文獻中描述<sup>[31]</sup>。

為合成F-FLG，將1克預先製備的FLG與1%重量百分濃度含有Nafion的全氟樹脂溶液(Nafion, Sigma-Aldrich, 5%重量百分濃度於低級脂肪醇和水中，含水量為15-20%)分散於30毫升N,N-二甲基甲酰胺(DMF; Riedel-de Haën, 99.5%)，並超音

波震盪30分鐘。然後將溶液轉移到鐵氟龍的不銹鋼高壓釜中，在180°C的烘箱中加熱24小時，獲得的樣品以去離子水洗淨並抽氣過濾多次，最後在80°C下真空乾燥10小時以去除殘留的溶劑，得到黑色的F-FLG粉末。

## 2.2 複合塗層的製備

首先，將0.5%重量百分濃度的石墨烯基材料（如FLG和F-FLG）分別加入到7毫升的N,N-二甲基乙酰胺（Dimethylacetamide, DMAc, Macron, 99%），並超音波震盪30分鐘，以得到良好分散的石墨烯懸浮液，同時，將環氧樹脂（EP; Sigma-Aldrich, 95.0%）預熱至50°C，持續10分鐘以增強其流動性。隨後，將0.5克的EP加入預備的懸浮液中，並以磁石攪拌器攪拌2小時，再加入固化劑（T-403; Sigma-Aldrich, 97.0%），攪拌最終混合物24小時，以獲得均勻的FLG/環氧樹脂（FLG/EP）或F-FLG/環氧樹脂（F-FLG/EP）混合漿料。接著，將預備的漿料用移液管（120  $\mu$ L）塗抹於CRS基材上，在120°C的烤箱中固化1.5小時，形成厚度為150  $\pm$  5  $\mu$ m的乾燥黑色塗層。

## 2.3 特性分析

晶體結構和晶相純度使用Bruker eco D2 Advance儀器進行X射線繞射（XRD）測定，繞射數據記錄在 $2\theta = 10 - 80^\circ$ 的範圍內。拉曼光譜分析使用Horiba iHR550儀器，激發波長為532 nm，功率為1 mW，對粉末樣品進行測量。掃描式電子顯微鏡（SEM, Hitachi S-4100）配備能量散射光譜（Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS）映射和高分辨透射電子顯微鏡（HR-TEM, JEM2100, JEOL Ltd）用於研究複合材料的奈米結構和元素分佈，為了進行HR-TEM測量，須先將粉末分散在乙醇中，滴在銅網上並於80°C下乾燥。原子力顯微鏡（Atomic force microscope, AFM）的觀測成果則是使用Bruker Dimension Icon顯微鏡進行觀察，AFM樣品通過將分散液直接滴在矽基板上進行製備。水接觸角測量在FACE CBVP A3上進行，其中滴漏位置與目標基板之間的垂直距離保持一致，並使用標準尺測量，大約為1.6 cm。使用X射線光電子能譜（XPS）（JEOL光電子能譜儀（Electron spectroscopy for chemical analysis, ESCA）和JPS-9200，單色Al-K $\alpha$ ）研究預備材料中元素的化學價態。Fourier變換紅外吸收光譜（Fourier-transform infrared spectroscopy, FT-IR）在JASCO 4200儀器上進行，室溫下掃描範圍為4000 - 400  $\text{cm}^{-1}$ 。

## 2.4 電性數據分析

本篇使用EC Lab (Biologic Potentiostat, 型號: SP-200) 進行了CRS、Epoxy、G/EP、FLG/EP和F-FLG/EP膜的Tafel、EIS和Bode測試。作為基材的CRS直徑為18.2 mm, 厚度為1.177 mm, Tafel圖的電位掃描範圍為-0.25 V至+0.25 V, 掃描速率為0.2 mV s<sup>-1</sup>。在進行電化學特性測試前, 工作電極在室溫下分別浸泡在氯化鈉 (NaCl) 溶液中30分鐘和24小時, 為確保再現性和統計意義, 所有原始數據至少重複進行五次。通過在1 MHz至100 mHz頻率範圍內進行EIS實驗來測定樣品的阻抗。氧氣滲透實驗使用氣體滲透性分析儀 (GTR10-GPA) 在1 atm (0.101 MPa) 下進行1小時。鹽霧試驗按照ASTM B117、CNS 8886和Z 8026標準使用SST A進行, 此外, 用於鹽霧試驗的碳鋼 (CS) 尺寸為10 cm × 7 cm × 0.8 mm, CRS和CS均由Shiny Chemical Industrial Co., Ltd<sup>®</sup>提供。

## 2.5 理論計算分析

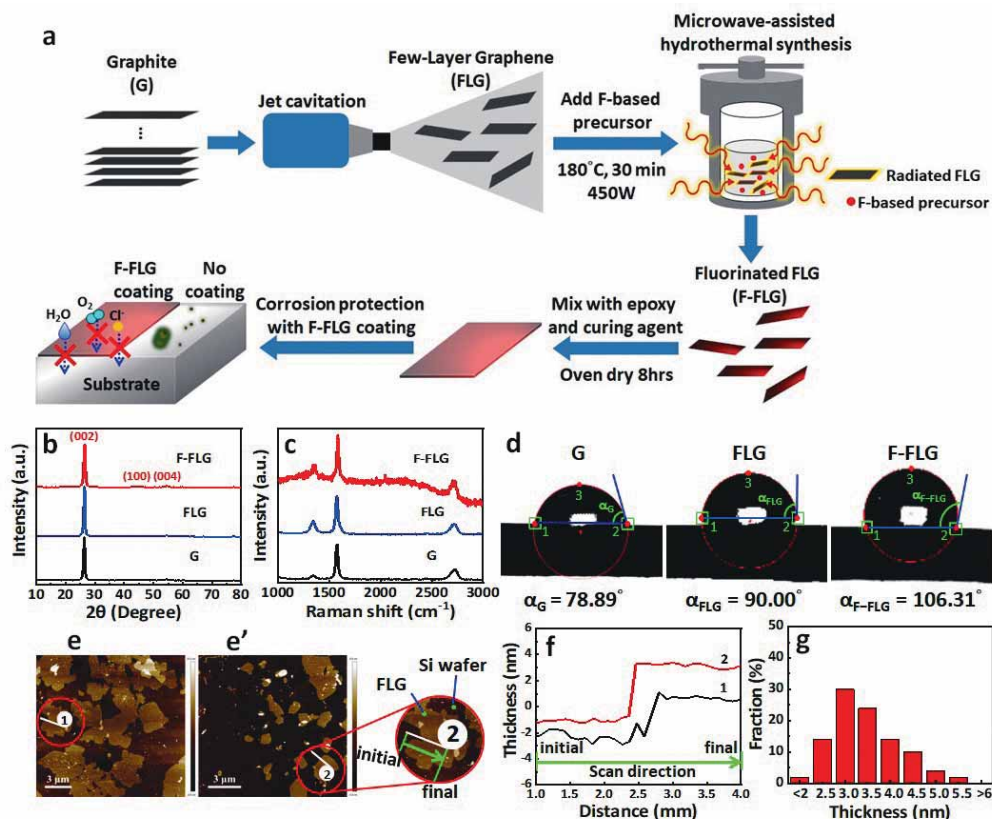
我們使用投影綴加平面波方法 (Projector augmented wave method, PAW) 和模擬計算軟體 (Vienna Ab initio Simulation Package, VASP) 進行DFT計算, 所有DFT計算均採用Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) 泛函來近似交換相關泛函 (exchange-correlation, XC) 能量, 石墨烯模型使用4 × 4 × 1進行建模, 應用了6 × 6 × 1 k點網格和500電子伏特的能量截止, 以及10<sup>-4</sup>電子伏特和10<sup>-3</sup>電子伏特/Å的能量和力收斂標準。我們模擬了三種模型, 每種模型含有3.125%的F濃度。這些模型包括F位於碳的頂部 (稱為F<sub>top</sub>-C)、F留在碳格子內的孔中 (稱為F<sub>hole</sub>-C)、以及F位於碳的橋上 (稱為F<sub>bridge</sub>-C), 使用48 × 48 × 1 k點網格計算了能帶結構和態密度 (DOS), 並應用了10<sup>-5</sup>電子伏特的電子收斂標準和-0.02電子伏特/Å的力收斂標準, 我們也使用模擬反應計算方法 (CI-NEB) 計算了擴散屏障, 其中, 在DFT-NEB計算方面, 使用1 × 1 × 1 k點作為網格設定和500電子伏特作為截止能量, 最終, 透過使用VESTA程序可呈現模擬的原子結構。

## 三、結果與討論

圖一(a)展示了疏水和抗腐蝕性的F-FLG/EP合成過程。G在經歷了低溫破碎結合水熱處理過程後, 被剝離成寡層FLG, 在經過F摻雜後, 得到F-FLG粉末, 並通過精確控制的塗佈過程將F-FLG/EP漿料分散於CRS表面。圖一(b)展示了G、FLG

和 F-FLG 3 種粉體的 XRD 圖譜，主要峰位於  $2\theta = 26^\circ$  和  $54^\circ$ ，分別對應 (002) 和 (004) 平面，而弱峰位於  $44^\circ$  則與 (100) 平面有關，此外，在 FLG 和 F-FLG 樣品中並未觀察到額外的繞射峰，顯示了經過低溫破碎和摻雜過程後 FLG 和 F-FLG 的材料結構並未改變。然而，在 F 摻雜後未觀察到峰面的位移，可能是由於材料中 F 僅為微量摻雜，這一觀察結果可能與寡層石墨烯有關，低溫破碎法減少了材料中的缺陷並增強了結構的穩定性<sup>[32-33]</sup>。FLG 和 F-FLG 的拉曼光譜如圖一(c)所示，在  $1350\text{ cm}^{-1}$  和  $1580\text{ cm}^{-1}$  附近出現的兩個峰被歸屬為 D 和 G 帶，顯示了樣品中類碳結構的證據。對於 G、FLG 和 F-FLG，D 和 G 帶強度比值 ( $I_D/I_G$ ) 分別為 0.172、0.327 和 0.381，隨著 G 中層數在剝離後的減少，晶格缺陷的相對貢獻增加，導致產生較高的  $I_D/I_G$  比值，這些缺陷在促進 F 摻雜到 FLG 結構中扮演著至關重要的角色。值得注意的是，在 F-FLG 的情況下， $I_D/I_G$  比值進一步增加至 0.381，表明材料結構中缺陷的占比更高，這一觀察結果與 F-FLG 中的氟摻雜有關，突顯了摻雜對於材料缺陷的影響。此外，圖一(d)展示了 G/EP、FLG/EP 和 F-FLG/EP 的表面水接觸角，在 G/EP 上，水的接觸角為  $78.89^\circ$ ，表明其表面較具親水性，然而，在 FLG/EP 和 F-FLG/EP 表面的水接觸角角度較高，分別為  $90^\circ$  和  $106^\circ$ ，表明表面具有較高的疏水性，FLG/EP 和 F-FLG/EP 疏水性增加可能歸因於層數減少和 F 元素的引入，當引入 F 元素時，它降低了複合塗層的表面能量，使表面不易與極性水分子相互作用，這種表面能量的降低導致水接觸角增加，顯示出增強的疏水性。另一方面，摻雜可以引入具有疏水特性的功能性基團或化學基團，這些疏水基團傾向於排斥水分子，防止它們有效地濕潤表面。

AFM 分析用於確定 FLG 粉體的厚度，圖一(e)和圖一(f)展示了在 Cu 上 FLG 的 AFM 圖像，在不同放大倍率下顯示了 FLG 片狀的分佈情形。圖中的暗區域為片狀 FLG，而亮區域為相鄰的銅箔區域，圖一(f)和圖一(g)顯示了片狀 FLG 的厚度，結果顯示 FLG 片的厚度範圍在 2.5 nm 至 4.0 nm 之間，對應於 3 至 6 層單層石墨烯，此外，基於晶體結構分析，估計石墨烯奈米片的高度約為 0.68 nm，這一分析再次驗證了材料中 FLG 的證據與品質。

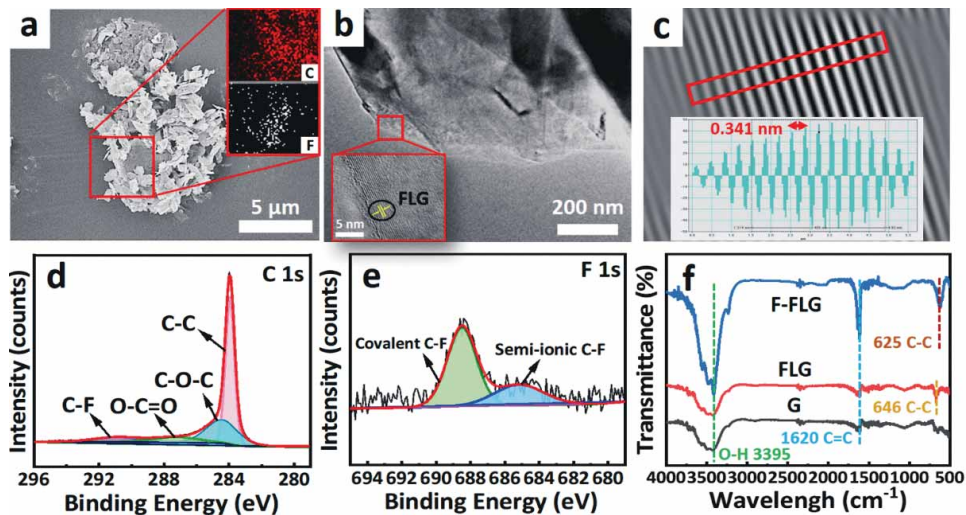


圖一 (a)從 G 合成 FLG/EP 和 F-FLG/EP 複合材料的示意圖, (b) XRD 圖譜, (c)拉曼光譜和(d)G/EP、FLG/EP 以及 F-FLG/EP 的水接觸角, (e-e')AFM 圖像, (f)FLG 厚度剖面和(g) FLG 厚度的統計分佈。

為了研究 F-FLG 的表面形貌, 我們進行了 SEM 和 TEM 的分析, 其結果顯示於圖二中。如圖二(a)所示, 藉由橫向力誘發的破碎過程導致 FLG 形成高度皺曲和重疊的薄片, 也在 FLG 表面觀察到一些裂縫, 可能是由於高壓剝落過程引發的表面形貌, 這些觀察結果與眾多文獻中 FLG 的典型形態相符, 表明 F 摻雜並未改變 FLG 的結構特性。在圖二(a)中, EDS 分析顯示碳 (C) 元素均勻分佈在整個 F-FLG 結構中, 然而, F 元素僅局部分佈在 F-FLG 結構中, 表明 F 摻雜的濃度較低, 和前段對拉曼圖譜的測試結果相呼應。此外, 圖二(b)中的 TEM 圖像展示了寡層皺曲奈米片的存在, FLG 中的皺紋形成可能與其高表面能和低彎曲剛性有關。我們推測 F 元素存在於石墨烯結構中, 對增強材料的疏水性能起著至關重要的作用, 而不顯著改變材料

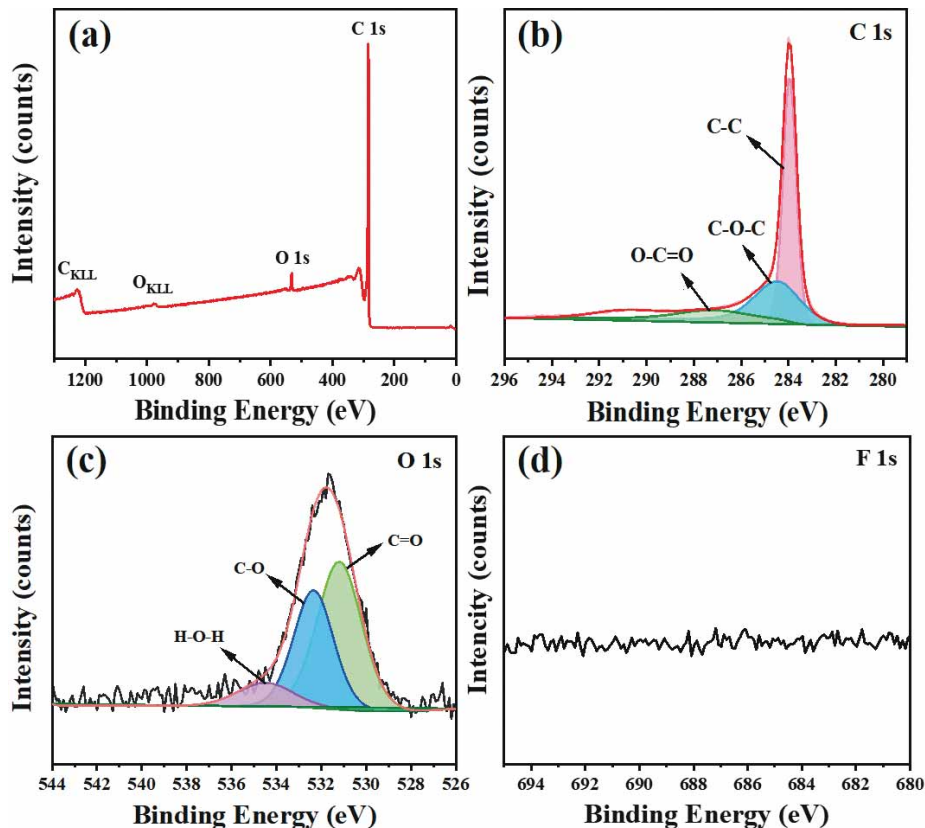
的整體形態。F 元素可能佔據碳晶格位置或形成鏈接在 FLG 結構頂部，從而形成 F-FLG，透過 HR-TEM，我們觀察到 F-FLG 的層狀和平整的片狀形態以及其結晶層間距（見圖二(b)），隨後，如圖二(c)，我們應用快速傅立葉轉換（FFT）來分析和測量層與層之間的距離，為了確保結構特性的穩健和可靠性，FFT 分析以 10 個單獨的晶面間距(d-spacing)平均值為準。結果顯示，F-FLG 的 d-spacing 為 0.341 nm，與(002)晶面相符合，這一發現與我們從 XRD 分析中得到的結果一致。具體來說，與 G 相比，F-FLG 的 d-spacing，特別是對於(002)晶面顯示出較寬的層間距，石墨的 d-spacing 約為 0.335 nm<sup>[34]</sup>，F-FLG 與石墨之間存在的 0.006 nm 差異表明，F-FLG 確實具有寡層的結構。

我們還提供了 F-FLG 粉末的高分辨率 C1s 和 F1s 光譜，以詳細檢驗其中的碳和氟元素訊號，值得注意的是，在圖二(d)中，F-FLG 粉末的 C1s 光譜顯示出一個明顯的峰值，位於 283.6 eV，這明確歸因於 C-C 鍵的存在，這一觀察與已建立的文獻結果高度一致，特別是在 Sun 等人的工作中，他們認為 XPS 分析和 XRD 分析的峰位對應於 FLG 粉末的存在<sup>[35]</sup>。在 C1s 掃描中，291.27 eV 的峰被歸因於 C-F 鍵，而在 F1s 掃描中(圖二(e))顯示兩個明顯的峰面，分別位於 688.43 eV 和 685.02 eV，均對應於 C-F 鍵。本文也使用 XPS 分析了 FLG 粉末的全掃描、C1s、O1s 和 F1s 光譜，如圖三所示，C1s 光譜顯示兩個主要峰，在 283.8 和 286.3 eV 處，分別對應於 C-C/C-O-C 鍵和 O-C=O 鍵，O1s 光譜顯示在 532.6 eV 處有一個峰，歸因於 C-O/C=O 鍵，然而，在 F1s 光譜中未觀察到明顯的峰，表明樣品中不存在氟。



圖二 (a) FLG 的 XPS 全光譜及(b)碳元素、(c)氧元素、(d)氟元素光譜分析。

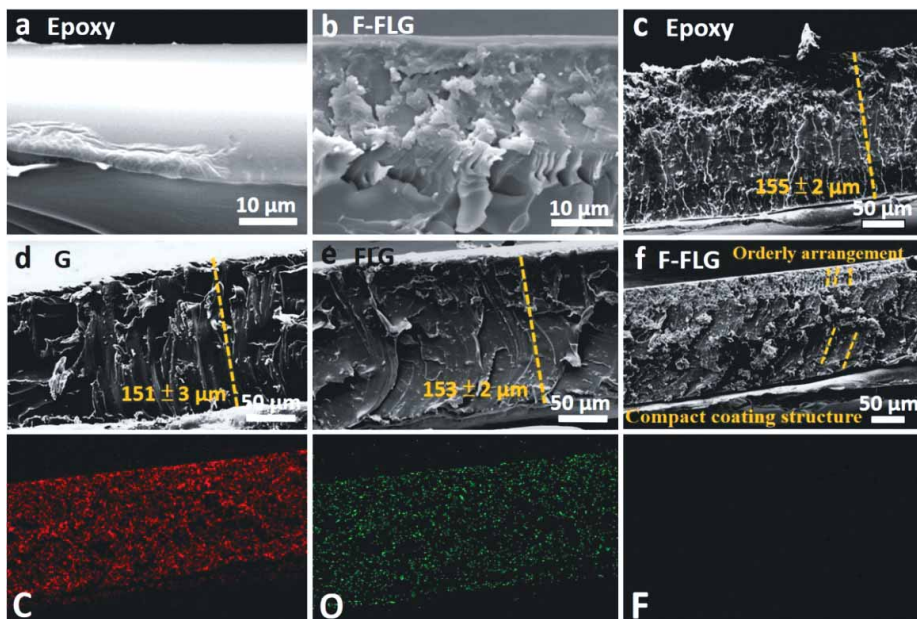
我們也使用 FT-IR 光譜檢驗了 G、FLG 和 F-FLG 粉末的官能基團特徵峰（見圖二 f）。觀察到兩個突出的峰分別位於  $1620\text{ cm}^{-1}$  和  $3395\text{ cm}^{-1}$ ，分別對應於 C=C 鍵的拉伸振動和 O-H 鍵的拉伸振動。這些峰在所有樣品中都存在，表明存在於石墨的衍生材料。對於 FLG 粉末， $646\text{ cm}^{-1}$  的峰值可歸因於  $\text{sp}^2$  C-C 鍵的振動，這是由於在 FLG 晶格中碳原子之間的  $\pi$  電子振動引起的，這個峰值是石墨烯的特徵之一，可以用來確認樣品中的石墨烯存在，對於 F-FLG 粉末，光譜中沒有顯示出與 F 相關的明顯峰值，這種缺失可能是由於相對較低的 F 摻雜量所致。儘管如此，可觀察到峰值發生了顯著的位移，從  $646\text{ cm}^{-1}$  變到了  $625\text{ cm}^{-1}$ ，這種變化可能是由於在 FLG 結構中引入了 F 元素，由於這些 F 元素的加入， $\text{sp}^2$  C-C 鍵的振動頻率發生了改變，導致觀察到的峰面位移。這個結果也對應了在 F-FLG 的 FT-IR 光譜中觀察到，其在  $1620\text{ cm}^{-1}$  和  $3395\text{ cm}^{-1}$  處顯示了 C=C 鍵和 O-H 鍵的強度增加。



圖三 F-FLG 的(a)SEM 和 EDS 元素分析、(b)HR-TEM 圖像、(c)FFT 分析、XPS 分析包含(d)碳元素、(e)氟元素光譜及(f)FT-IR 鍵結分析。

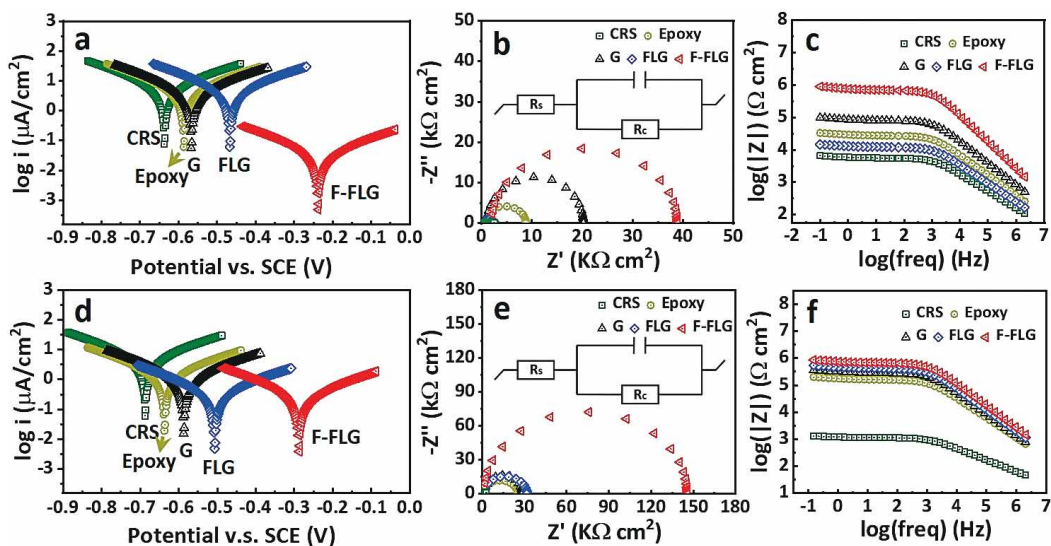


在檢驗抗腐蝕塗層的表面形貌和均勻性時，圖四(a)和圖四(b)展示了 EP 和 F-FLG/EP 在低解析度下的塗層橫截面 SEM 圖像(cross-sectional SEM)，顯示塗層厚度約為  $150\ \mu\text{m}$ 。由觀察結果顯示，圖四(a)中的 Epoxy 顯示出光滑均勻的表面，表明其具有結實和良好的附著性，這可以顯著代表，實驗過程中製備的塗層應為緊密且堅固的，進一步分析圖四(b)中的 F-FLG/EP 後，我們發現明顯的層次結構以及具有皺縮和重疊性的石墨烯片狀特徵，這些特徵與 FLG 的典型形態相符合，這些重疊的片狀結構應可有效地增強阻隔效應，潛在地抑制腐蝕因子的滲透，並促進塗層抗蝕性能的長期表現。在高解析度下，圖四(c)清楚展示了環氧塗層雖具有光滑表面，但也存在規則的表面紋路，然而，當在塗層中引入 G 和 FLG 作為添加物時，其表面粗糙度相比原始的 Epoxy 還要高，如圖四(d)和圖四(e)所示，在成功將 F 摻入結構後，我們明顯觀察到從無序到有序排列的表面形態，這種 F-FLG/EP 的形貌轉變顯示在圖四(f)中，排列方向呈現由右上到左下的方向，此外，F-FLG/EP 塗層則展示出更為粗糙的表面紋理，這可能歸因於氟元素與石墨烯層之間的相互作用，可能導致獨特的表面特徵形成。這些表面形態的變化可能對塗層的性能產生影響，特別是在抗腐蝕和疏水性方面，Epoxy 較平滑的表面可能有助於其結構統一性和均勻性，而由 G 和 FLG 引入的粗糙紋理則可以增強表面的相互作用和阻隔性能，另外，我們也採用 EDS 光譜來全面分析 F-FLG/EP 塗層中 C、O 和 F 元素的均勻分佈，結果顯示了 C、O 和 F 的一致分佈模式，表明塗層結構中成分混合均勻，然而，F 的強度比 C 和 O 要弱，這一觀察也歸因於塗層中相對較低的 F 濃度。



圖四 低放大倍率的(a) Epoxy 塗層與(b) F-FLG/EP 複合塗層及高放大倍率下的(c) Epoxy、(d) G/EP、(e) FLG/EP、(f) F-FLG/EP 橫截面 SEM 圖像，與 F-FLG/EP 的 EDS 元素光譜分析。

在電化學部分，我們分別對塗層進行了 30 分鐘和 24 小時的短期、長期鹽水浸泡，以進行電化學的結果測量，分別如圖五(a)和圖五(d)所示，首先我們藉由 CRS、Epoxy、G/EP、FLG/EP 和 F-FLG/EP 塗層的 Tafel 圖，比較其抗腐蝕性能。對於 CRS，在浸泡 3.5% 重量百分濃度的鹽水 30 分鐘時，測得了  $7.58 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  的  $i_{\text{corr}}$ ，顯示出 CRS 鋼材的抗腐蝕性能較差。儘管在 Epoxy、G/EP 和 FLG/EP 之間的  $i_{\text{corr}}$  值略有差異，分別為 5.36、5.08 和  $5.13 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，FLG/EP 展示出了最低的  $i_{\text{corr}}$  值，這表明在浸泡鹽水 30 分鐘後，FLG/EP 具有最卓越的抗腐蝕性能。



圖五 各樣品分別浸泡 30 分鐘及 24 小時鹽水後的(a, d) Tafel 曲線、(b, e) EIS 圖、(c, f) Bode plot。

然而，長時間的浸泡研究通常能提供較穩定和準確的塗層抗腐蝕性能表現，在 24 小時浸泡後，CRS、Epoxy、G/EP、FLG/EP 和 F-FLG/EP 的  $i_{\text{corr}}$  值分別測得為 5.82、2.19、1.12、0.33 和  $0.28 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，Epoxy、G/EP 和 FLG/EP 在長時間浸泡中  $i_{\text{corr}}$  值的降低可能歸因於在塗層表面隨時間形成的保護性鈍化層，這有助於提升材料的抗腐蝕能力。在相同條件下，浸泡 30 分鐘後測得所有塗層的腐蝕電位  $E_{\text{corr}}$  值分別為  $-0.635$ 、 $-0.586$ 、 $-0.568$ 、 $-0.466$  和  $-0.241 \text{ V}$ ，分別對應於 CRS、Epoxy、G/EP、FLG/EP 和 F-FLG/EP， $E_{\text{corr}}$  值顯示出 F-FLG/EP 具有最大的值，表明在所有塗層中具有最被動的腐蝕反應，這與 F-FLG/EP 在短期和長期浸泡研究中觀察到的較低  $i_{\text{corr}}$  值一致。進一步的長時間浸泡研究顯示，在將所有樣品塗層浸泡 24 小時後，CRS、Epoxy、G/EP、FLG/EP 和 F-FLG/EP 的  $E_{\text{corr}}$  值分別測得為  $-0.683$ 、 $-0.640$ 、 $-0.589$ 、 $-0.511$

和 $-0.283$  V，所有塗層的 $E_{\text{corr}}$ 值下降表明在表面形成了腐蝕產物，導致腐蝕電位向更負值的方向移動，然而值得注意的是，即使在浸泡 24 小時後，F-FLG/EP 仍然展示出抗腐蝕的傑出趨勢，並且在所有樣品中具有最大的 $E_{\text{corr}}$ 值，顯示其優異的抗腐蝕性能，這一觀察結果與 $i_{\text{corr}}$ 測量結果一致，進一步支持 F-FLG 作為有潛力的抗腐蝕塗層材料。

表一和表二展示了各項電化學參數，包括 $E_{\text{corr}}$  (V)、 $i_{\text{corr}}$  ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )、腐蝕速率 $r_{\text{corr}}$  ( $\mu\text{m}/\text{y}$ ) 和保護率 (PE, %)。根據公式 (1) 計算 $r_{\text{corr}}$ 如下：

$$r_{\text{corr}} = \frac{i_{\text{corr}} \cdot K \cdot EW}{d \cdot A} \quad (1)$$

其中，K 是腐蝕速率的常數，EW 是當量重量 ( $\text{g}/\text{eq}$ )，d 是密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )，A 是樣品表面積 ( $\text{cm}^2$ )。在將所有樣品浸泡於 NaCl 溶液中 30 分鐘後，CRS 的 $r_{\text{corr}}$ 為 $106.53 \mu\text{m}/\text{y}$ ，而 F-FLG/EP 的 $r_{\text{corr}}$ 為 $0.584 \times 10^{-3} \mu\text{m}/\text{y}$ ，這兩個樣品之間腐蝕速率的顯著差異可能歸因於 CRS 基材的較高 $i_{\text{corr}}$ 和較低的保護能力，這突顯了 F-FLG 作為耐腐蝕材料的有效性。當浸泡時間延長至 24 小時，CRS、Epoxy、G/EP、FLG/EP 和 F-FLG/EP 塗層的 $r_{\text{corr}}$ 值分別顯著降低為 52.64、4.71、0.92、0.19 和 $8.279 \times 10^{-3} \mu\text{m}/\text{y}$ ，值得注意的是，F-FLG/EP 塗層在所有塗層樣品中展示了最低的 $r_{\text{corr}}$ 值，推測為 F-FLG 的氟化寡層石墨烯結構提供了大的視徑比(aspect ratio)和疏水性，有利於作為一有效的物理屏障並進一步保護底層金屬免受腐蝕侵蝕。

而公式 (2) 展示了 PE 的計算方式，方程式如下：

$$PE(\%) = \frac{i_c - i_i}{i_c} \times 100\% \quad (2)$$

在公式 (2) 中， $i_c$  代表 CRS 基材的腐蝕電流密度，而 $i_i$ 代表 CRS 表面複合塗層的腐蝕電流密度。在所有樣品浸泡 30 分鐘後，Epoxy、G/EP、FLG/EP 和 F-FLG/EP 的 PE 值透過計算分別為 29.3%、33.0%、32.3% 和 99.5%。在浸泡 NaCl 溶液 24 小時後，Epoxy 塗層的 PE 測量值為 47.1%，表明其在長時間暴露於腐蝕環境下具有中等的抗腐蝕性能，然而，F-FLG/EP 複合塗層的 PE 相較於 Epoxy 卻有著顯著的差異，擁有著最高的 95.2%，這表明 F-FLG/EP 在所有樣品中展示了最傑出的短期與長期抗腐蝕性能。

EIS 和 Bode plot 也被用來驗證 Tafel 圖的結果，我們使用等效電路模型來擬合

實驗數據，如圖五(b)和圖五(e)的插圖所示，這種分析方法可以確定各種參數，例如溶液電阻 ( $R_s$ )、薄膜電阻 ( $R_c$ ) 和總電阻 ( $R_t$ )，這些參數測試到的值也被列於表三和表四。在圖五(b)中，CRS、Epoxy、G/EP、FLG/EP 和 F-FLG/EP 的  $R_t$  分別測得為 2.46、8.68、20.82、2.91 和 38.14  $k\Omega \cdot cm^2$ ，雖然 F-FLG/EP 在短期浸泡測試中顯示出最高的電阻，但需要注意的是，材料在較長時間內的可靠性仍需進一步調查，F-FLG 的保護性能在長時間暴露於腐蝕環境下可能會降解或受到損害。如圖五(e)所示，長期浸泡測試顯示所有樣品的半圓形保持完整，顯示出長期穩定性和可量化的阻抗分析，F-FLG/EP 的  $R_t$  測量值為 145.84  $k\Omega \cdot cm^2$ ，這大約是 CRS 基材的 35 倍，且是 FLG/EP 塗層的 4.6 倍，這些結果表明，F-FLG/EP 能夠在長時間暴露於腐蝕環境下提供卓越的防腐蝕保護，F-FLG/EP 的高  $R_t$  值可歸因於其優異的屏障特性，有效地阻止了腐蝕物質向基材的擴散。

表一 不同樣品於鹽水浸泡 30 分鐘時的各項 Tafel 測試數據。

樣品	$E_{corr}(V)$	$i_{corr}(\mu A/cm^2)$	$r_{corr}(\mu mpy)$	PE(%)
CRS	-0.635	7.58	106.53	--
Epoxy	-0.586	5.36	30.14	29.3%
G/EP	-0.568	5.08	27.88	33.0%
FLG/EP	-0.466	5.13	12.48	32.3%
F-FLG/EP	-0.241	0.04	$0.584 \times 10^{-3}$	99.5%

表二 不同樣品於鹽水浸泡 24 小時的各項 Tafel 測試數據。

樣品	$E_{\text{corr}}(\text{V})$	$i_{\text{corr}}(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	$r_{\text{corr}}(\mu\text{m/yr})$	PE(%)
CRS	-0.683	5.82	52.64	--
Epoxy	-0.640	2.19	4.71	47.1%
G/EP	-0.589	1.12	0.92	80.8%
FLG/EP	-0.511	0.33	0.19	94.3%
F-FLG/EP	-0.283	0.28	$8.279 \times 10^{-3}$	95.2%

表三 不同樣品於鹽水浸泡 30 分鐘時的各項 EIS 阻抗測試數據。

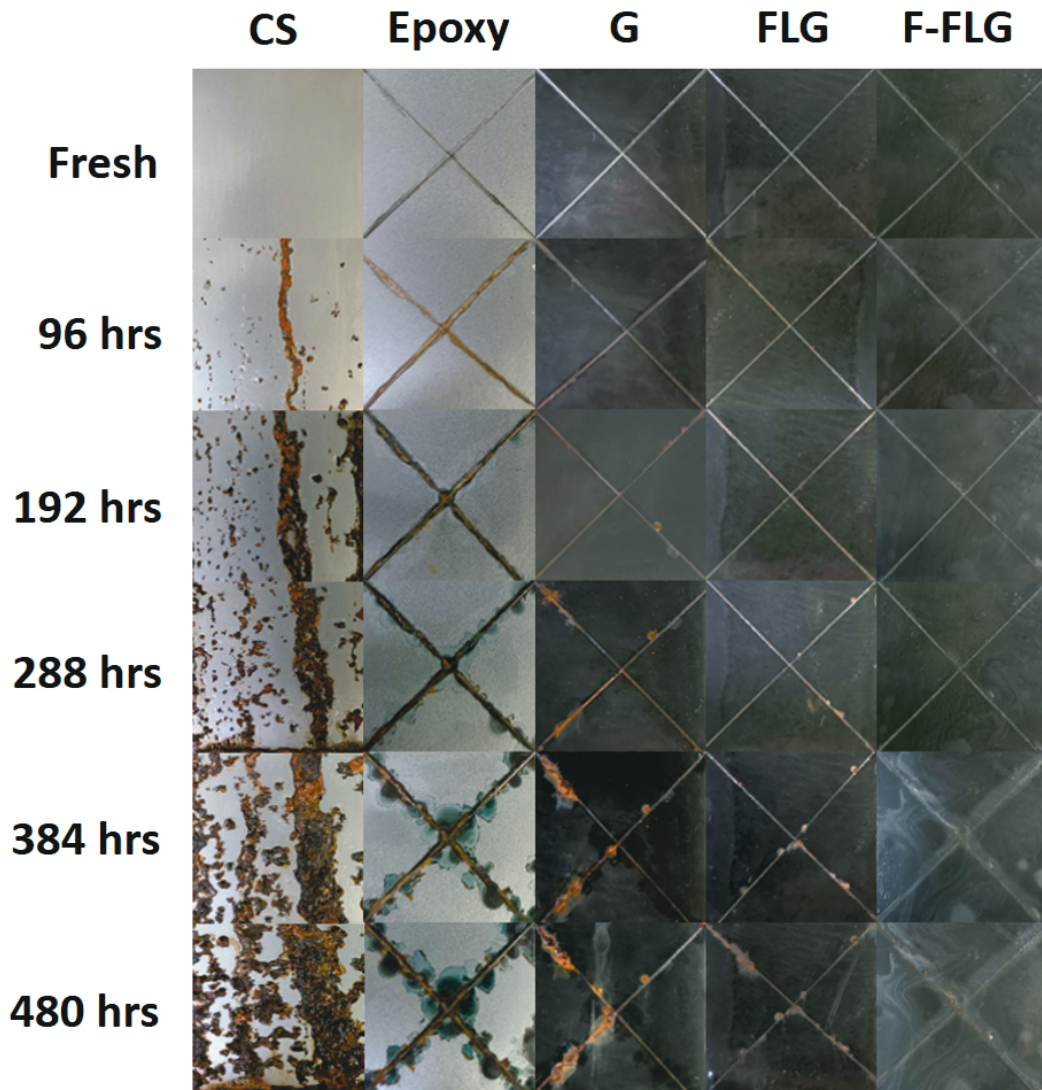
樣品	$R_s (\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_c (\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_t (\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$
CRS	0.03	2.43	2.46
Epoxy	0.41	8.27	8.68
G/EP	1.77	19.05	20.82
FLG/EP	0.29	2.62	2.91
F-FLG/EP	3.65	34.49	38.14

表四 不同樣品於鹽水浸泡 24 小時的各項 EIS 阻抗測試數據。

樣品	$R_s$ ( $k\Omega \cdot cm^2$ )	$R_c$ ( $k\Omega \cdot cm^2$ )	$R_t$ ( $k\Omega \cdot cm^2$ )
CRS	0.18	0.92	1.77
Epoxy	3.99	23.97	27.16
G/EP	4.17	24.89	28.93
FLG/EP	1.85	29.57	31.42
F-FLG/EP	3.65	111.35	145.84

對塗層保護性能的評估通常通過分析塗層在 Bode plot 中於 0.01 Hz 處的阻抗值來進行，如圖五(c)和圖五(f)所示。在短期測試中，F-FLG/EP 複合塗層相較於其他樣品顯示出更優越的抗腐蝕性能，因為其在 0.01 Hz 處的阻抗值較高，這一結果突顯了 F-FLG 作為防護塗層材料在延緩腐蝕方面的有效性。在 3.5 wt.% NaCl 溶液中長時間浸泡後，F-FLG/EP 仍顯示出最高的阻抗特性，如圖五(f)所示，而觀察到的 F-FLG/EP 高阻抗值可歸因於寡層石墨烯的優異屏障性能及疏水性 F 元素的摻入，這有效地阻止了腐蝕因子向基材的擴散。總結來說，電化學測試結果證實了 F-FLG/EP 複合塗層為一相當具有前景的防蝕應用材料。

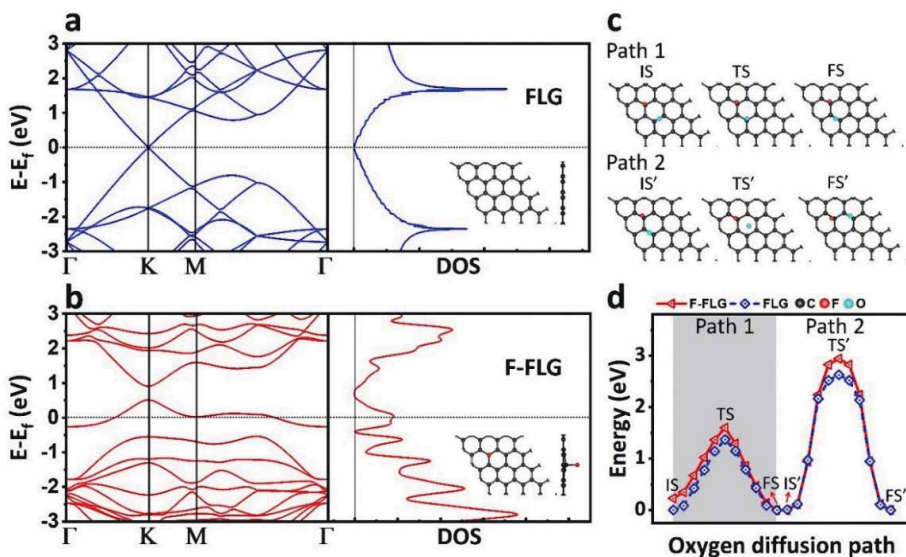
為確保複合塗層在長時間高濕度、高鹽分環境下的抗蝕成效，我們將各種塗層塗覆於 CS 片上，並暴露於鹽霧試驗箱中，測試結果如圖六所示，在為期 20 天的測試時間中，Epoxy、G/EP、FLG/EP 和 F-FLG/EP 每個樣品除了 CS 樣品外均被劃上了  $5 \times 5 cm^2$  的刮痕，此刮痕由塗層表面一路延伸到鋼材上，而撇除 CS 的原因為，其沒有塗層披覆，且在鹽霧環境內幾小時即可能完全生鏽。經過 4 天的暴露，CS 和 Epoxy 樣品上已可見明顯鏽跡，顯示其保護能力較弱。隨著噴霧時間延長至 12 天，FLG/EP 塗層表面開始顯現腐蝕痕跡，但 F-FLG/EP 塗層仍保持完整，顯示出其優越的抗腐蝕性能。然而，在經過 20 天的鹽霧暴露後，F-FLG/EP 的劃痕區域開始被鹽水滲透並出現些許鏽跡，這表明，F-FLG/EP 在長時間的鹽水暴露下擁有的傑出抗腐蝕效果仍舊屬於延緩機制。



圖六 碳鋼及各塗層樣品在 20 天內的鹽霧測試腐蝕情形對比。

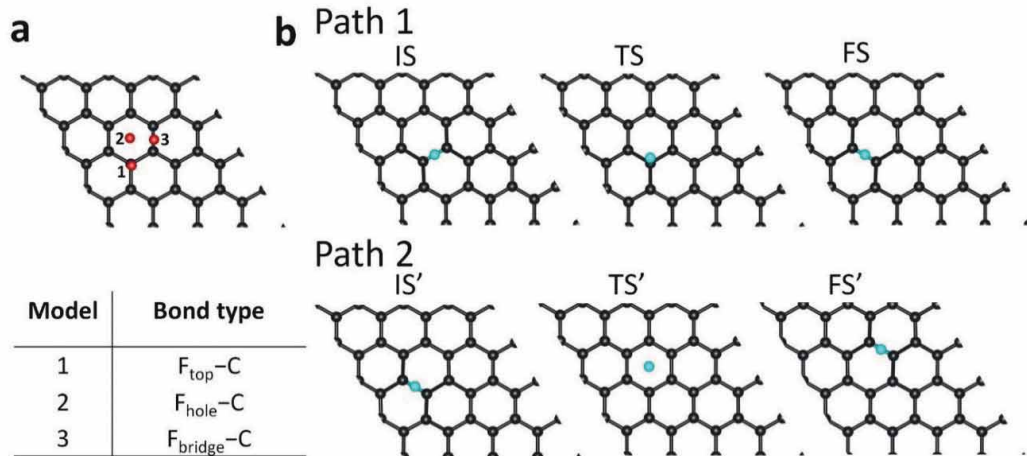
為了解氟摻雜對 F-FLG 的電子導電性和氧氣滲透性的影響，我們應用了密度泛函理論 (DFT) 來計算其電子結構和氧氣擴散。我們使用了 3.125% 的氟覆蓋率，並在 DFT 計算中探索了三種潛在的氟位置，我們的結果顯示，氟位於碳原子上方 ( $F_{\text{top-C}}$ ) 的結構是最有利的結構，不同的氟摻雜位置如圖七所示。接著，我們計算了具有  $F_{\text{top-C}}$  鍵的 F-FLG 能帶態密度 (DOS)，並將結果與原始 FLG 進行比較

(見圖七(a) 和圖七(b))，而結果顯示，FLG 的能帶結構並不存在帶隙；然而，對於 F-FLG，我們觀察到一個很窄的帶隙訊號為 0.388 eV，此外，在 DOS 圖中，氟摻雜後在費米能級附近出現了額外的峰，這表明存在已佔據的電子狀態，也表明氟摻雜增強了電子轉移，從而改善了材料的電子導電性，且氟的引入也導致碳晶格的變形，這可以從  $F_{\text{top}}-C$  鍵長度 1.569 Å 中看出。圖七(b)中的 F-FLG 結構側視圖顯示了由氟摻雜引起的 FLG 材料變形，在 FLG 和 F-FLG 中，氧氣沿兩條不同路徑的擴散過程已通過 DFT 計算進行模擬，圖七(c)顯示了這兩條路徑的初始狀態 (IS)、過渡狀態 (TS) 和最終狀態 (FS)，研究發現，對於這兩種材料而言，路徑 1 的能量障礙低於路徑 2 (見圖七(d))，這是因為氧氣傾向於通過 C-C 橋擴散，這個位置對於氧氣在 FLG 中的佔據非常有利。然而，在路徑 2 中，氧氣擴散經過 FLG 中碳晶格較不利的空洞位置，圖八(b) 還提供了路徑 1 和路徑 2 的 IS、TS 和 FS 結構，在經過模擬後發現，對於 F-FLG，兩條路徑的氧氣擴散能量障礙都高於 FLG (見圖七(d))，這可以歸因於氟和氧原子之間的互相排斥作用，也抑制了擴散過程。值得注意的是，在 F-FLG 中，氧氣在 TS' (路徑 2) 的擴散與 FLG 中的擴散相比有所不同，這進一步證實了氟和氧原子之間的相互排斥作用 (見圖八)，而我們也發現路徑 1 的 IS 能量高於 FS 能量，這可能是由於 FS 發生了結構變形，這種變形釋放了能量，使 FS 更加有利。



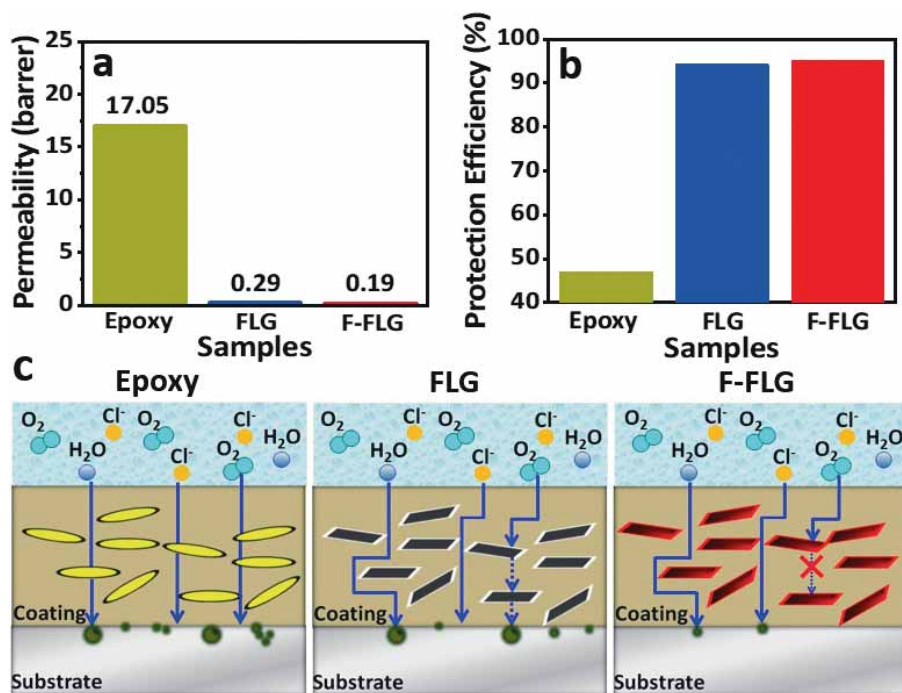
圖七 FLG 和 F-FLG 的(a) DOS 分析、(b)氧氣擴散路徑頂視圖、及(c)兩種擴散路徑的氧氣擴散障礙能量模擬。





圖八 (a) F-FLG 中三個可能的鍵結方式和(b) FLG 氧擴散路徑的頂視圖。

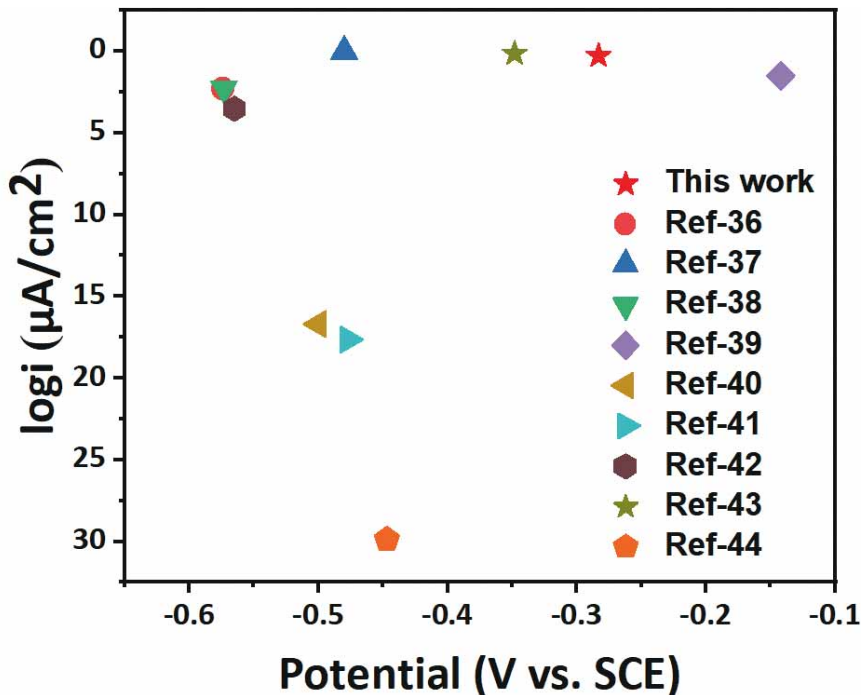
圖九(a)顯示了抗蝕塗層的氧氣滲透率分析結果。分析顯示，Epoxy 的氧氣滲透率相對較高，為 17.05 barrer，這可能與塗層製備過程中使用的固化過程有關，然而，添加 FLG 作為添加物顯著降低了氧氣滲透率至 0.29 barrer，而 F-FLG/EP 的滲透率為 0.19 barrer，這主要是由於 FLG 的曲折排列，提供了較高的視徑比，這種曲折排列大大地複雜化了氣體的滲透路徑，從而延緩了腐蝕的發生。在 Epoxy 製備的過程中，由於烘箱的高溫容易使溶劑迅速蒸發，而蒸發後造成的孔隙被保留下來，這些孔隙可能成為氧氣滲透塗層的途徑，但 Epoxy 在添加 FLG 和 F-FLG 奈米粒子後，會導致塗層的孔隙率降低，從而顯著降低氧氣滲透率，因此，製備緻密且均勻的保護塗層是非常必要的，這樣可以在塗層暴露於水和腐蝕性離子時，作為阻止氣體分子穿透的實體屏障。高氣體滲透率可能導致塗層內部形成微通道或缺陷，為腐蝕因子提供達到金屬表面並造成腐蝕的捷徑。



圖九 Epoxy、FLG 和 F-FLG 的氧氣滲透率、塗層保護率以及抗腐蝕機制示意圖。

表一和表二以及圖九(b) 顯示了不同塗層的 PE 值，包括 Epoxy、FLG/EP 和 F-FLG/EP。在樣品浸泡在 NaCl 溶液 24 小時後，這些塗層的 PE 值分別為 47.1%、94.3% 和 95.2%，結果明確地顯示，FLG/EP 和 F-FLG/EP 作為添加了添加物的複合塗層顯著提高了保護效率，FLG/EP 和 F-FLG/EP 塗層的 PE 值明顯高於 Epoxy 塗層，為 Epoxy 塗層的兩倍。根據實驗和理論計算，圖九(c) 說明了 G/EP、FLG/EP 和 F-FLG/EP 的防腐保護機制，FLG 奈米片可以在基材表面形成物理屏障，這可以透過延長腐蝕路徑來阻擋腐蝕性離子的滲透。此外，F-FLG 中的氟元素更是形成了疏水性的保護層，使 F-FLG 可以減少水分子和腐蝕性離子對表面的附著，提高其抗腐蝕性。F-FLG/EP 中物理屏障和疏水性的協同作用構建了優異的抗腐蝕複合材料，正如電化學測試中顯著降低的  $i_{\text{corr}}$  和  $r_{\text{corr}}$  值所示，這些機制的結合具有顯著延長塗層金屬基材在惡劣環境中的使用壽命。

為了驗證 F-FLG/EP 於國際間的抗腐蝕性能，圖十彙總了多種國際上傑出的防蝕塗層，提供了數據的綜合比較，當然也包括本研究中的 F-FLG/EP 複合塗層<sup>[36-44]</sup>，結果明確顯示，相較於其他塗層，F-FLG/EP 不論在  $i_{\text{corr}}$  或  $E_{\text{corr}}$  上都表現出卓越的抗腐蝕性能，也再次證明高視徑比的疏水 2D 材料在抗腐蝕領域中擁有絕佳的應用潛力。



圖十 F-FLG 與國際上其他已發表文獻的抗蝕塗層電化學性能比較。

#### 四、結論

一種結合低溫破碎和水熱合成的環保製備方法，已被應用於合成 F-FLG/EP 複合塗層。結果證實，F元素被成功摻入 FLG 結構中，且 C、O 和 F 元素在複合材料中皆均勻分佈，值得注意的是，F-FLG/EP 複合塗層的電化學阻抗顯著優於 Epoxy，測得的阻抗值為  $145.84 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ，相較於 Epoxy 的  $27.16 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$  有著明顯的提升，此外，F-FLG/EP 在進行480個小時的鹽霧測試後，顯示出塗層具有高度保護性，能有效阻擋腐蝕離子的滲透，並展現出優異的抗腐蝕性能。再者，相較於 FLG/EP 和 Epoxy，F-FLG/EP 表現出較低的氧氣滲透率，這種增強的氧氣擴散抗性歸因於氟摻

雜所引入的高能量屏障以及 FLG 結構本身具備的高視徑比，這些特性使得 F-FLG 成為抗腐蝕應用中可靠且持久的複合塗層材料。

### 參考文獻

- [1] G. Koch, N. G. Thompson, O. Moghissi, J. H. Payer, J. Varney, International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study, *NACE Int.*, **2016**, 3, 6.
- [2] G. Koch, Cost of corrosion, *Energy*, **2017**, 3, 30.
- [3] B. Hou, X. Li, X. Ma, C. Du, D. Zhang, M. Zheng, W. Xu, D. Lu, F. Ma, The cost of corrosion in China, *Npj Quantum Inf.*, **2017**, 4, 14.
- [4] S. Zehra, M. Mobin, J. Aslam, An overview of the corrosion chemistry, *Env. Sustain. Corr. Inhib.*, **2022**, 3, 23.
- [5] R. Javaherdashti, How corrosion affects industry and life, *Anti-Corros. Methods Mater.*, **2000**, 47(1), 30-34.
- [6] M. Hosseini, M. Raghbi-Boroujeni, L. Ahadzadeh, R. Najjar, M.S. Dorraji, Effect of polypyrrole–montmorillonite nanocomposites powder addition on corrosion performance of epoxy coatings on Al 5000, *Org. Coat.*, **2009**, 66(3), 321-327.
- [7] M. Hosseini, M. Jafari, R. Najjar, Effect of polyaniline–montmorillonite nanocomposite powders addition on corrosion performance of epoxy coatings on Al 5000, *Surf. Coat. Technol.*, **2011**, 206(2-3), 280-286.
- [8] L. Rassouli, R. Naderi, M. Mahdavian, Study of the active corrosion protection properties of epoxy ester coating with zeolite nanoparticles doped with organic and inorganic inhibitors, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **2018**, 85, 207-220.
- [9] X. Shi, T. A. Nguyen, Z. Suo, Y. Liu, R. Avci, Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating, *Surf. Coat. Technol.*, **2009**, 204(3), 237-245.
- [10] Z. Yu, H. Di, Y. Ma, L. Lv, Y. Pan, C. Zhang, Y. He, Fabrication of graphene oxide–alumina hybrids to reinforce the anti-corrosion performance of composite epoxy coatings, *Appl. Surf. Sci.*, **2015**, 351(1), 986-996.
- [11] K. C. Chang, C. H. Hsu, H. I. Lu, W. F. Ji, C. H. Chang, W. Y. Li, T. L. Chuang, J. M. Yeh, W. R. Liu, M. H. Tsai, Advanced anticorrosive coatings prepared from electroactive polyimide/graphene nanocomposites with synergistic effects of redox catalytic capability and gas barrier properties, *Express Polym. Lett.*, **2014**, 8(4), 243–255.
- [12] M. H. Tsai, I. H. Tseng, Y. F. Liao, J. C. Chiang, Transparent polyimide nanocomposites with improved moisture barrier using graphene, *Polym. Int.*, **2013**, 62(9), 1302-1309.
- [13] R. D. Davidson, Y. Cubides, C. Fincher, P. Stein, C. McLain, B. X. Xu, M. Pharr, H. Castaneda, S. Banerjee, Tortuosity but not percolation: design of exfoliated graphite nanocomposite coatings for extended corrosion protection of aluminum alloys, *ACS Appl. Nano Mater.*, **2019**, 2(5), 3100-3116.
- [14] D. N. Voylov, A. L. Agapov, A. P. Sokolov, Y. M. Shulga, A. A. Arbuzov, Room temperature reduction of multilayer graphene oxide film on a copper substrate: Penetration and participation of copper phase in redox reactions, *Carbon*, **2014**, 69, 563-570.

- [15] M. H. Wang, Q. Li, X. Li, Y. Liu, L. Z. Fan, Effect of oxygen-containing functional groups in epoxy/reduced graphene oxide composite coatings on corrosion protection and antimicrobial properties, *Appl. Surf. Sci.*, **2018**, 448, 351-361.
- [16] M. F. Maqsood, M. A. Raza, Z. U. Rehman, A. Tayyeb, M. A. Makhdoom, F. Ghafoor, U. Latif, M. F. Khan, Role of Solvent Used in Development of Graphene Oxide Coating on AZ31B Magnesium Alloy: Corrosion Behavior and Biocompatibility Analysis, *Nanomater.*, **2022**, 12(21), 3745.
- [17] Y. Cui, S.I. Kundalwal, S. Kumar, Gas barrier performance of graphene/polymer nanocomposites, *Carbon*, **2016**, 98, 313-333.
- [18] M. Tayebi, A. Ramazani, M. T. H. Mosavian, A. Tayyebi, LDPE/EVA/graphene nanocomposites with enhanced mechanical and gas permeability properties, *Polym. Adv. Technol.*, **2015**, 26(9), 1083-1090.
- [19] M. E. Mohamed, A. Ezzat, A. M. A. Gaber, Fabrication of eco friendly graphene based superhydrophobic coating on steel substrate and its corrosion resistance, chemical and mechanical stability, *Sci. Rep.*, **2022**, 10530, 1-15.
- [20] Y. H. Yu, Y. Y. Lin, C. H. Lin, C. C. Chan, Y. C. Huang, High-performance polystyrene/graphene-based nanocomposites with excellent anti-corrosion properties, *Polym. Chem.*, **2014**, 5, 535-550.
- [21] H. W. Kim, H. W. Yoon, S. M. Yoon, B. M. Yoo, B. K. Ahn, Y. H. Cho, H. J. Shin, H. Yang, U. Paik, S. Kwon, J. Y. Choi, H. B. Park, Selective gas transport through few-layered graphene and graphene oxide membranes, *Sci. AAAS*, **2013**, 342, 91-95.
- [22] S. Ren, M. Cui, W. Li, J. Pu, Q. Xue, L. Wang, N-doping of graphene: toward long-term corrosion protection of Cu, *J. Mater. Chem. A*, **2018**, 6, 24136-24148.
- [23] X. Liu, D. Chao, Q. Zhang, H. Liu, H. Hu, J. Zhao, Y. Li, Y. Huang, J. Lin, Z. Shen, The roles of lithium-philic giant nitrogen-doped graphene in protecting micron-sized silicon anode from fading, *Sci. Rep.*, **2015**, 5(1), 1-10.
- [24] Q. Wei, X. Tong, G. Zhang, J. Qiao, Q. Gong, S. Sun, Nitrogen-doped carbon nanotube and graphene materials for oxygen reduction reactions, *Catal.*, **2015**, 5(3), 1574-1602.
- [25] H. Tao, C. Yan, A. W. Robertson, Y. Gao, J. Ding, Y. Zhang, T. Ma, Z. Sun, N-Doping of graphene oxide at low temperature for the oxygen reduction reaction, *Chem. Comm.*, **2017**, 53(5), 873-876.
- [26] Y. Zeng, H. Cao, W. Jia, Y. Min, Q. Xu, An eco-friendly nitrogen doped carbon coating derived from chitosan macromolecule with enhanced corrosion inhibition on aluminum alloy, *Surf. Coat. Technol.*, **2022**, 445(15), 128709.
- [27] Z. Yang, L. Wang, W. Sun, S. Li, T. Zhu, W. Liu, G. Liu, Superhydrophobic epoxy coating modified by fluorographene used for anti-corrosion and self-cleaning, *Appl. Surf. Sci.*, **2017**, 401(15), 146-155.
- [28] Y. Wu, F. Jiang, Y. Qiang, W. Zhao, Synthesizing a novel fluorinated reduced graphene oxide-CeO<sub>2</sub> hybrid nanofiller to achieve highly corrosion protection for waterborne epoxy coatings, *Carbon*, **2021**, 176, 39-51.
- [29] Y. Wu, W. Zhao, Y. Qiang, Z. Chen, L. Wang, X. Gao, Z. Fang,  $\pi$ - $\pi$  interaction between fluorinated reduced graphene oxide and acridinium ionic liquid: Synthesis and anti-corrosion application, *Carbon*, **2021**, 159, 292-302.
- [30] S. Zhou, Y. Zhang, J. Chen, J. Yan, J. Huang, Q. Zhang, G. Zhao, Yaqing Liu, Wear and corrosion resistance of fluorocarbon/epoxy blended coatings nanofilled by

- mechanically peeled few-layer fluorinated graphene, *J. Mater. Res. Technol.*, **2022**, 20, 2369-2384.
- [31] P.-C. Lin, J.-Y. Wu, W.-R. Liu, Green and facile synthesis of few-layer graphene via liquid exfoliation process for Lithium-ion batteries, *Sci. Rep.*, **2018**, 8(1), 9766.
- [32] J. Pharatree, S. Ratabongkot, L. Narumon, R. Gobwute, Improvement of electric field-induced strain and energy storage density properties in lead-free BNKT-based ceramics modified by BFT doping, *RSC Adv.*, **2019**, 9(21), 11922-11931.
- [33] R. Kumari, A. Sahai, N. Goswami, Effect of nitrogen doping on structural and optical properties of ZnO nanoparticles, *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.*, **2015**, 25(4), 300-309.
- [34] K. D. Esmeryan, C. E. Castano, A. H. Bressler, M. Abolghasemibizaki, C. P. Fergusson, A. Roberts, R. Mohammadi, Kinetically driven graphite-like to diamond-like carbon transformation in low temperature laminar diffusion flames, *Diam. Relat. Mater.*, **2017**, 75, 58-68.
- [35] Z. Sun, J. Masa, P. Weide, S. M. Fairclough, A. W. Robertson, P. Ebbinghaus, J. H. Warner, S. C. E. Tsang, M. Muhler, W. Schuhmann, High-quality functionalized few-layer graphene: facile fabrication and doping with nitrogen as a metal-free catalyst for the oxygen reduction reaction, *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3, 15444-15450.
- [36] S. Pourhashem, E. Ghasemy, A. Rashidi, M.R. Vaezi, Corrosion protection properties of novel epoxy nanocomposite coatings containing silane functionalized graphene quantum dots, *J. Alloys Compd.*, **2018**, 731, 1112-1118.
- [37] H. Zhao, J. Ding, H. Yu, The efficient exfoliation and dispersion of hBN nanoplatelets: advanced application to waterborne anticorrosion coatings, *New J. Chem.*, **2018**, 42(17), 14433-14443.
- [38] A. Kausar, Epoxy and quantum dots-based nanocomposites: achievements and applications, *Mater. Res. Innov.*, **2019**, 24(4), 235-243.
- [39] C. Bopp, K. Santhanam, Corrosion Protection of Monel Alloy Coated with Graphene Quantum Dots Starts with a Surge, *ChemEngineering*, **2019**, 3(4), 80.
- [40] Y. Ye, D. Zhang, Y. Zou, H. Zhao, H. Chen, A feasible method to improve the protection ability of metal by functionalized carbon dots as environment-friendly corrosion inhibitor, *J. Clean. Prod.*, **2020**, 264(10), 121682.
- [41] Y. Ye, Y. Zou, Z. Jiang, Q. Yang, L. Chen, S. Guo, H. Chen, An effective corrosion inhibitor of N doped carbon dots for Q235 steel in 1 M HCl solution, *J. Alloys Compd.*, **2020**, 815(30), 152338.
- [42] Z. Mohammadpour, H. R. Zare, The effect of graphene oxide nanosheets (GONSs) and graphene oxide quantum dots (GOQDs) on corrosion resistance enhancement of Ni-Fe nanocomposite coatings, *JOM*, **2020**, 72, 4495-4504.
- [43] Y. Yang, Y. Gao, X. Wang, H. An, S. Liang, R. Wang, N. Li, Z. Sun, J. Xiao, X. Zhao, Preparation and properties of a self-crosslinking styrene acrylic emulsion using amino-functional graphene oxide as a crosslinking agent and anti-corrosion filler, *J. Mater. Res. Technol.*, **2022**, 16, 1814-1823.
- [44] M. Zhang, P. He, H. Zhang, S. Dong, T. Huang, Preparation and performance of a new silylated functional carbon quantum dots corrosion inhibitor, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **2023**, 676 (5), 132164.

# 有機廢棄物轉換成多孔碳在對稱性超級電容應用及特性優化

林建宏<sup>1,\*</sup>、謝子賢<sup>2,\*</sup>、江至皓<sup>1</sup>、王皓論<sup>1</sup>、余冠廷<sup>1</sup>、張廷瑞<sup>1</sup>

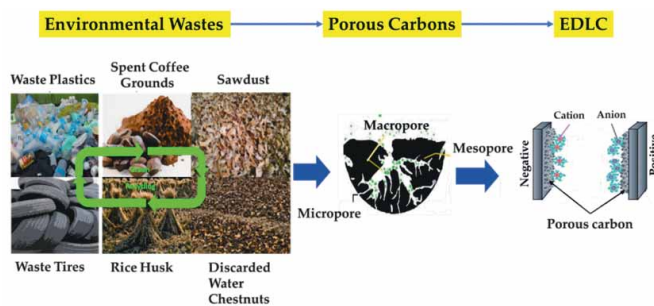
<sup>1</sup> 國立臺南大學 材料科學系

<sup>2</sup> 台灣中油股份有限公司

Email: [janusjhlin@mail.nutn.edu.tw](mailto:janusjhlin@mail.nutn.edu.tw) (林建宏); [295931@cpc.com.tw](mailto:295931@cpc.com.tw) (謝子賢)

## 摘要:

本文主要是回顧近幾年來，較具有商業運用價值的對稱性超級電容又稱電雙層超級電容(Electric Double-Layer Capacitors-EDLC) 其電極常用的活性成份-多孔碳(Porous Carbon)的最新發展狀況及電極的結構與特性的優化，做一系列的探討。電雙層超級電容的核心材料-多孔碳，因具有低成本、良好的導電特性、化學穩定性、容易摻雜異元素及可調控的孔洞結構，是一種極具潛力且容易量產的電極材料。雖然如此，但從原料選擇、處理的方法與程序都會直接或者間接影響到所衍生的多孔碳特性，所以本文主要是討論以綠色碳材料來源，特別是從環境廢棄物(Environmental Wastes)循環再利用的概念，透過簡單的碳化(Carbonization)及活化(Activation)後，產生孔洞可調整的多孔碳，並應用在電雙層超級電容的電極活性材料上。此外，本文亦探討導電添加劑對於電極穩定性及在環保水性環境下製備電極的方式及機制，期待對於未來更具有永續循環再利用概念的儲能元件電極能提供新的觀念及有效的解決方法。



**關鍵詞:** 對稱性超級電容、多孔碳、電極特性、環境廢棄物、導電添加劑。



# Converting Organic Wasted Materials into Porous Carbon for Electric Double-layer Capacitors and Optimizing Their Properties

Jarrn-Horng Lin<sup>1,\*</sup>, Tzu-Hsien Hsieh<sup>2,\*</sup>, Chih-Hao Chiang<sup>1</sup>, Hao-Lun Wang<sup>1</sup>, Guan-Tin Yu<sup>1</sup>, Ting-Jui Chang<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Materials Science, National University of Tainan, Taiwan.

<sup>2</sup> Green Technology Research Institute, CPC Corporation, Taiwan.

**Email:** [janusjhlin@mail.nutn.edu.tw](mailto:janusjhlin@mail.nutn.edu.tw) (JHLIN); [295931@cpc.com.tw](mailto:295931@cpc.com.tw) (THHSIEH)

## ABSTRACT

This review article discusses recent advances in porous carbons as active electrode materials for electric double-layer capacitors (EDLC), as well as the best structure and optimization of EDLC electrodes. Porous carbons are the core materials of EDLC, and due to their low cost, high electron conductivity, chemical stability, ease of doping additional elements, and changeable pore shapes, they can be easily scaled up for mass production. However, the choice of porous carbon sources, treated methods, and procedures will have an effect on the properties of the resulting porous carbons, either directly or indirectly. In this review, we focus on carbon sources derived from environmental wastes and sustainable recycling through simple carbonization and activation to produce pore architectures adjustable porous carbons, which are then used as active electrode components of EDLC. In addition, we depict the effect of electron conductive fillers on EDLC electrode stability, as well as the fabrication of EDLC electrodes under aqueous environment. We also present novel concepts and effective solutions for the long-term recycling of environmental waste materials into energy-storage devices.

**Key words:** Electric double-layer capacitors, porous carbon, electrode property, environmental wastes, electron conductive filler



## 一、前言

由於化石燃料的地球儲量有限且用作能源會產生大量的二氧化碳排放到大氣環境中，對地球暖化及天氣極端變化有顯著的衝擊，所以近年來，各國均大力推展及補助綠色能源(Green Energy)的各項開發，如太陽能、風力、水力、地熱、核能及生質能等領域。另外，除了新能源的開發外，搭配發電系統的儲能元件(Energy-Storage Devices)也備受重視，並已大量進入民生消費端。小型電子設備如可隨身攜帶的各種個人電子產品(如手機、筆記型電腦、平板電腦、耳機.....等)，中型的電動摩托車、電動車，到大型的電動巴士、輕軌電車、港口大型貨櫃吊載車.....等，大部分都採用可再充電的鋰離子電池(Lithium-ion Batteries-LIBs)及少數(高雄輕軌)採用超級電容(Supercapacitors)作為動力來源。不管是鋰離子電池或者是超級電容均是相當具有發展潛力的儲能元件，不過，為何大部分的電動裝置都採用鋰離子電池而非超級電容，從表一對兩者的比較便可看出原因。

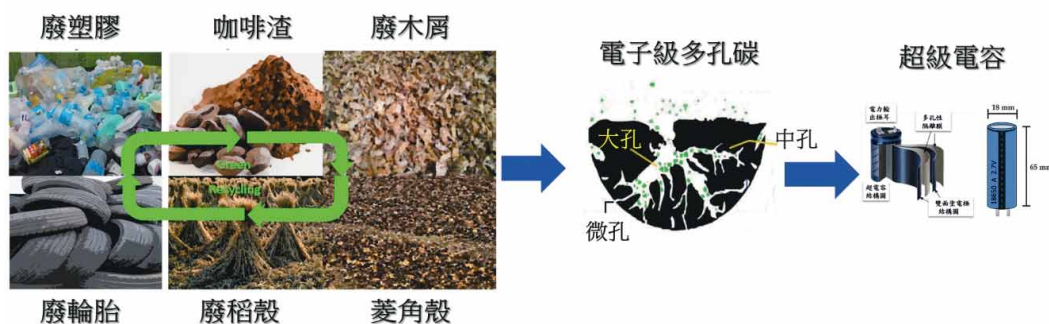
表一 鋰離子電池與超級電容特性比較表

性質	鋰離子電池	超級電容
充電時間(分)	10-120	< 1
元件電壓(V)	3.6-4.2	2.1-3.3
能量密度(Wh kg <sup>-1</sup> )	100-250	4-10
功率密度 (W kg <sup>-1</sup> )	1,000-3,000	~10,000
成本 (美金/瓦小時)	0.5-1.0	4-10
使用壽命(Cycles)	> 500	5×10 <sup>5</sup> -1×10 <sup>6</sup>
工作溫度 (°C)	-20 ~ +60	-55 ~ +85
過充/過放	會	不會
熱失控/爆炸風險	高	極低

從充電時間、工作溫度及安全性來看，超級電容優於鋰離子電池，但從能量密度(或者通俗地說續航力)及製造成本來考量，也不難明白超級電容為何不能普及於一般民生的消費性電子產品。但兩者的互相搭配到是一種絕佳的組合，需要快速充電的環境下，可由超級電容先充電；在長時間的續航使用上以鋰離子電池為主，超級電容可以輔助電力供應，所以不管是鋰離子電池或者是超級電容都有持續研究開發的必要，前者需要在更安全的環境下提升充電效率，後者則需要在降低成本的條件下，增加能量密度。本文以介紹超級電容發展為主，所以鋰離子電池的最新研究

進展則暫不探討。

對超級電容而言，如何(1)降低成本及(2)提升能量密度，是兩大重要的關鍵因素。雖然超級電容的型態有三大類：電雙層電容(EDLC)、質電容(Pseudocapacitors)、及混合型超級電容(Hybrid Supercapacitors)或稱金屬離子電容(Metal-ions Capacitors)等類別，但目前而言，僅有電雙層電容較具有商業化的潛力，所以其電極所用的關鍵材料也是大家追尋的目標，其中以多孔碳(Porous Carbon)便是研究標的之一。傳統上以煤、焦油及瀝青為主的礦物性原料，因為開採來源、安全性及污染性的考量，除了既有的礦區外，目前逐漸以生質材料(Bio-mass Materials)來取代，如椰子殼。如日本Kuraray、韓國PCT公司及德國的Brita公司，是較常見的商業多孔碳品牌。除了椰子殼外，近年來因為儲能元件的研究風潮，以各種生質材料或者環境廢棄物用作多孔碳的原料大行其道，如各種廢棄木材、木屑、果皮、茶葉渣、甘蔗皮、甘蔗渣、咖啡渣……等，不勝枚舉。但除了學術研究考量外，若真的要將研究成果推展到可量產的製程，則必須考量原料來源是否有足夠的量以及收集與運輸等相關成本問題，所以各國在相關的發展上應有各自對於生物質或者環境廢棄物質種的考量，不能一概而論。以台灣而言，農業相關產品發展蓬勃，但考量收集及運輸成本，我們列舉幾種可行的生物質廢棄物，如咖啡渣(Spent Coffee Grounds)、木屑(Sawdust)、稻殼(Discarded Rice Husk)及菱角殼(Water Chestnut Shell)等四種，再加上廢塑膠(Wasted Plastics)及廢輪胎(Scrap Tires)等兩種環境廢棄物，共有六種適合發展為量產多孔碳的可行性碳源，如圖一。



圖一 國內常見的六種環境有機廢棄物(廢輪胎、廢塑膠、咖啡渣、廢稻殼、廢木屑及菱角殼等)，經適當處理後可轉化為多孔碳並應用在超級電容電極活性成分。

其中，廢輪胎及廢塑膠已有特定的回收管道，木屑在台灣也是大宗衍生產品，有特定場域及工廠進行收集，稻殼則是國內各地稻米產地生產時便可收集，菱角則以台南官田及白河地區為主要產地。至於咖啡渣，則是另一項值得關注的議題，因

為近幾年來，國內咖啡消費人口眾多，咖啡儼然已成為各大超商的熱門商品之一，所產生的咖啡渣，每年已達約5.5萬噸之譜(根據進口及國內年消耗咖啡豆數量預估)，且每年以3-6%的成長速度持續增長。具了解，目前咖啡渣除了少量(不到20%)有進入回收鏈之外，其餘均以掩埋方式處理，衍生CO<sub>2</sub>及甲烷的排放及水源被咖啡因汙染的問題，歐美等國已發現相關問題並加以研究調查。

臺灣在咖啡消費量以逐漸進入世界前20大的國家(世界排行約第十五)，所以咖啡渣的產出與日俱增，所以如何以咖啡渣原料找出可循環再利用的方案，是值得重視的問題，其中較有名的例子是英國Bio-Bean公司將咖啡渣與木屑混合壓實後切成小塊做固態燃料(Coffee Logs)，從碳排放的角度來看，每噸咖啡渣以這樣的方式回收，可以減少187公斤CO<sub>2</sub>的排放。其二是國內興采實業將咖啡渣添入紡紗中製造衣服及相關產品，近年來更創新從咖啡渣中萃取出咖啡油做成世界第一的複合材料透氣防水薄膜(AIRMEM)。另外，瑞士雀巢公司與國立台灣大學農學院合作，回收渣膠囊咖啡渣用作種植蔬菜，發現蔬菜不僅長的較為健康且能抗拒病蟲害的侵擾，相當具有潛力。再者，最近澳洲皇家墨爾本大學(Royal Melbourne Institute of Technology-RMIT)將咖啡渣經350°C碳化後與水泥混合在一起，發現可以提升建材30%的強度。從上述的實例來看，不難看出咖啡渣經過簡單的處理後，便可以與生活上的應用做結合，並達到減碳的目的，但也可以看出將咖啡渣用在高附加價值的應用仍值得追求及努力。所謂的高階應用是指較高附加價值的應用，如儲能元件用的電子級高純度多孔碳，其商業價值為每公斤數千元至數萬元之譜，比傳統活性碳高出約百倍至千倍之多。

本文將台灣具有大宗產量的有機廢棄物應用於儲能元件的近年來相關研究成果為主，並報導國內具有豐富資源的相關生質廢棄物(木屑、稻殼及菱角殼等)的研究成果作為比較，以期能提供國內研究學者及產業能共同為台灣的材料永續發展找出新的發向及新的循環經濟模式。

## 二、有機廢棄物轉化成多孔碳、超級電容的組裝及電化學測試

### 2.1 有機廢棄物轉化成多孔碳的程序

基本上，有機廢棄物的主要成分為碳(C)、氫(H)及氧(O)，也因為含有水分及其他的礦物質，所以必須先在適當的溫度加以乾燥後，進行裂解或者碳化(Carbonization)反應使其含碳率增加，通常是在高溫爐以400-800°C在惰性氣體的環境中處理數小時。接著，再以酸溶液將碳化後的物質中的礦物質去除，再進行活化(Activation)處理。

活化的方法，常見的是化學活化法(Chemical Activation)及物理活化法(Physical Activation)。

(1)**化學活化法**：使用化學物質如NaOH、KOH、ZnCl<sub>2</sub>、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>等與碳化的物質進行進一步的高溫反應(600-900 °C)，化學物質侵蝕碳結構產生多孔碳的程序。通常形成的孔洞結構以微孔為主(< 2 nm)。

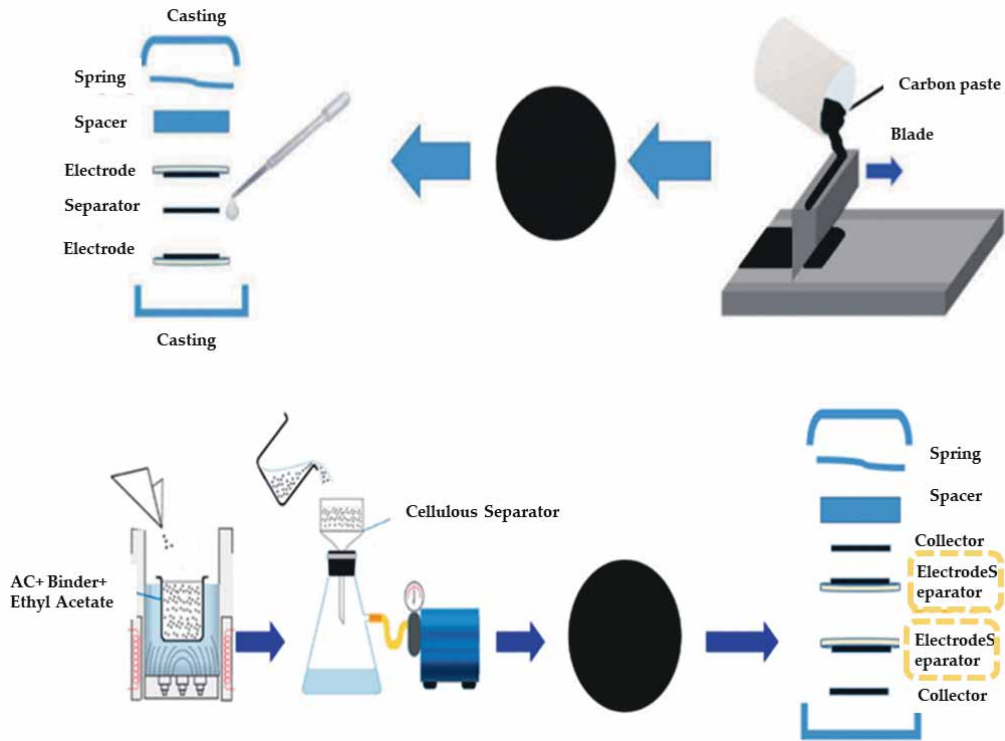
(2)**物理活化法**：使用二氧化碳(CO<sub>2</sub>)或者水蒸氣(H<sub>2</sub>O)來與碳化合物進行高溫氣化反應(800-1100 °C)，使其產生多孔碳，一般可以產生微孔及小的中孔結構(2-6 nm)。

化學活化法較簡單便宜，所形成的多孔碳結構比表面積可以高達每克數千平方米之譜，但缺點是化學藥劑不管後續如何清洗都很難完全去除，這對多孔材料應用在電化學的反應有影響而且對反應腔體內的腐蝕及污染會較嚴重。物理方法所衍生的多孔碳較為乾淨，反應設備的處理及連接管路的維護也較簡單，所以本實驗室一向以物理方式來產生活性碳。

## 2.2 超級電容極片製備及組裝

製備完成的多孔碳，通常會跟導電碳(CNT、導電碳黑及乙炔碳等)與黏著劑以一定比例的方式(文獻中常見的比例為多孔碳：導電材料：黏著劑比例為90：5：5)通常是在溶劑中研磨數小時，研磨方式通常以球磨 (Ball Milling)方式為主。研磨後形成的泥狀漿料(Slurry or paste)，會以塗佈機塗佈在鍍碳鋁箔上，再進一步進行乾燥處理(100-120 °C)，之後進行裁切，並組裝成三極式(3-electrode)或者二極式(2-electrode)超級電容，通常三極式超級電容是找尋適當的電極材料的方法，一般常用水溶液當作電解液，如 6 M KOH、6 M NaOH、6 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>等，工作電壓在0-1.0 V間，也常見 1.6 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>當作電解液，其工作電壓可達1.6 V。而有機電解液常見的為 1 M LiClO<sub>4</sub>及 1.5 M TEABF<sub>4</sub>(Tetraethylammonium tetrafluoroborate)在PC (Propylene carbonate)或者AN(Acetonitrile)中，前者的工作電壓為0-2.5 V，後者的工作電壓為0-2.7 V。當然也有更高工作電壓區間的離子電解液，如 1-alkyl-(2,3)-(di)methylimidazolium tetrafluoroborate ([CnMIm]BF<sub>4</sub>)，工作電壓可達3.5 V，有些離子電解液的工作電壓甚至可以高達4.0 V以上。不過因為離子電解液較為昂貴，所以目前不容易使用在量產的超級電容產品中，主要仍是以LiClO<sub>4</sub>及TEABF<sub>4</sub>在PC或者AN中為電解液。

而塗佈的方式，基本上為下圖二(上)為主要方式，但如果樣品量較少也可以採用圖二(下)的方式製造極片。



圖二 超級電容極片的製備方法，(上)刮刀塗佈法<sup>[1]</sup>及(下)抽氣過濾法<sup>[2]</sup>。

### 2.3 超級電容電化學測試

從上一節可以知道，超級電容的電壓(V)是重要的關鍵，主要是因為超級電容的能量密度較低，所以提升能量密度是開發超級電容的重要突破工作之一。因為能量計算公式如方程式(1)，會跟工作電壓的平方成正比。

$$E = 1/2 CV^2 \dots\dots\dots (1)$$

另外，測量恆電流充放電(GCD)可以量測出超級電容的比電容值，其計算公式如下：

$$C_s = 4(I \Delta t)/(m \Delta V) \dots\dots\dots (2)$$

上式中的I是放電的電流值、 $\Delta t$ 是完全放電的時間、 $\Delta V$ 完全放電後的電位差及m是兩極活性成分的總重量。而能量密度及功率密度的計算分別如方程式(3)及(4)。

$$E (Wh kg^{-1}) = C_s \times V^2 / (8 \times 3.6) \dots\dots\dots (3)$$

$$P (W kg^{-1}) = 3600 \times E / (\Delta t) \dots\dots\dots (4)$$

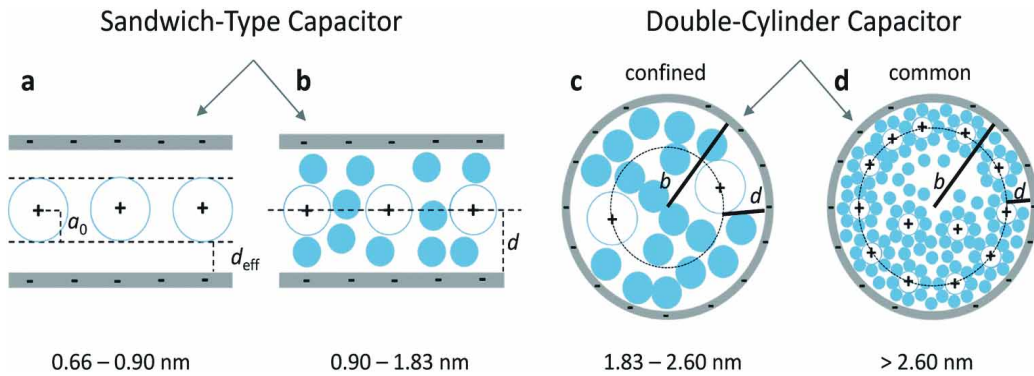
### 三、有機廢棄物轉化成多孔碳應用在超級電容

#### 3.1 過去電雙層電容電極的重要基礎研究歷程

電雙層電容的電極組成，除了集電板 (Current collector, 常見為鍍碳鋁箔片)外，其他成份便是：多孔碳(Porous carbon)、導電碳(Electron-conductive carbons)及黏著劑(Binder)，組成的比例大多為85:10:5或者90:5:5，當然，若要提升比電容值，最好的配方應是最大量的多孔碳，不加導電碳及用最少量的黏著劑，這部分取決於材料的分散技術，所以文獻中常見的配方仍為前述的兩種比例。從上述的組成比例不難看出，多孔碳是主要的角色，選用碳材料主要是有五項優點：(1)相較於其他材料，碳材料具有好的導電度、(2)高比表面積可以儲存電解液、(3)階層性(Hierarchical)的孔洞結構，有利於離子的擴散、(4)好的濕潤性(Wettability)可以促進電極跟電解液間的接觸性及(5)成本較為低廉。其中最令人感興趣的是孔洞結構設計及如何創造優越的電極結構，也引起最多的爭議。在2006年Y. Gogotsi研究團隊，首先在Science發表低於1 nm孔洞對於有機電解液在電雙層電容多孔碳中扮演著極為重要的角色。<sup>[3-11]</sup>

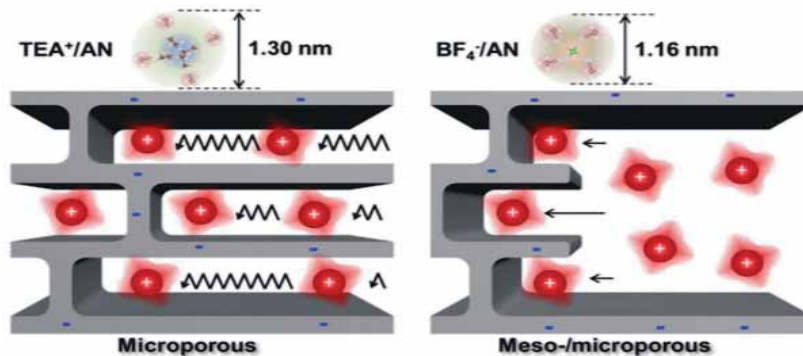
接著，Y. Gogotsi研究團隊持續發表多篇相關文章，並舉出含有溶劑的電解液分子，在小於其尺寸的孔洞中，會先脫去溶劑再進入孔中吸附，因此在0.74-0.90 nm間的孔洞尺寸，可以發現有明顯的比電容值的高點<sup>[3, 4]</sup>。

接著，有學者發現孔洞尺寸若低於0.56 nm 或者高於3.7 nm時對於比電容值貢獻度便可忽略，主要的觀點是小於0.56 nm的孔洞，有機電解液不容易進入，而超過3.7 nm的孔洞，則是作為電解液離子進出的通道為主。<sup>[12-13]</sup> 不過，後續有學者提出來，雖然微孔洞可能在較慢的充放電速率的條件下才較有貢獻度，但在高的充放電條件下，可能不是主要的關鍵位置，因此R. Heimböckel等人，研究從微孔(0.66-1.83 nm)到小中孔(1.83~2.60 nm)的環境下，比電容的貢獻度情形，也提出相關的孔形貌對超級電容的兩大類充放電模式<sup>[14]</sup>：(1) 三明治型態電容-Sandwich-type capacitors(孔洞尺寸介於0.66-0.90 nm及0.90-1.83 nm)及雙圓柱狀電容-Double-Cylinder Capacitors(孔洞尺寸介於1.83-2.60 nm及大於2.60 nm)，如圖三。



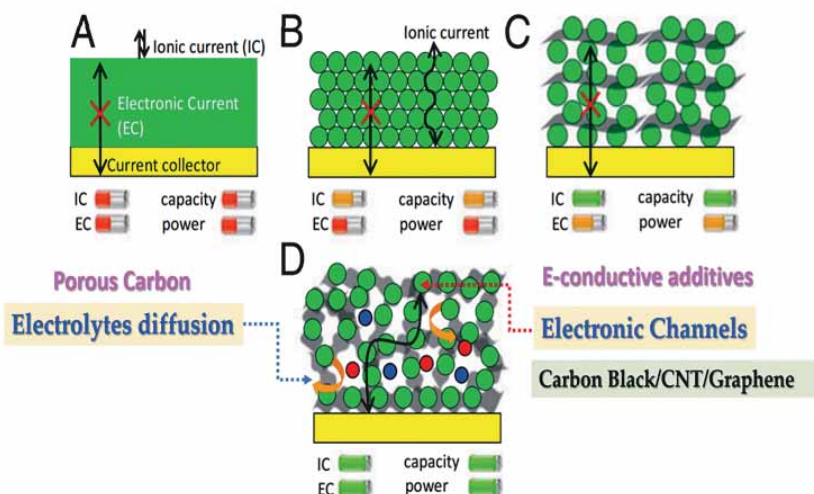
圖三 孔洞尺寸效應對電解液吸附模式，a(孔洞尺寸介於0.66-0.90 nm)與b(孔洞尺寸介於0.90-1.83 nm)是屬於三明治型態(Sandwich-type capacitor)的吸附模式，以及c(孔洞尺寸介於0.66-0.90 nm)與d(孔洞尺寸大於2.60 nm)<sup>[14]</sup>。

雖然這些成果提供了重要的電雙層電容的儲能機理並且也確定各種孔洞尺寸結構對其電解液吸附行為模式，但值得考慮的是，基本上沒有一種碳的結構僅有單一的孔洞尺寸，都是各種孔洞的比例分布，另外，超級電容原本的特性就是希望能在短時間內提供足供能量啟動物件，而且再充電的速度要快，因此，在電極材料結構的考量上必須思維，如何讓電解液能夠快速到達吸附位置，也就是說孔洞結構本身也需要提供離子能快速擴散的通道，所以如何調控孔洞分布便是另一個重要的課題。J. Yang 等人便提出階層性孔洞(Hierarchical Pore Structures)的概念<sup>[15]</sup>，也就是說2-10 nm的中孔連結微孔(< 2 nm)形成階層性結構，如圖四，這樣的孔洞結構使得所衍生的超級電容具有高能量密度( $\sim 42 \text{ Wh Kg}^{-1}$ )的優勢，而且在高的功率密度下( $30 \text{ kW Kg}^{-1}$ )仍具有 $\sim 21 \text{ Wh Kg}^{-1}$ 的能量密度。



圖四 (左)微孔尺寸微主的電解液擴散模式及(右)階層性孔洞的電解液擴散模式<sup>[15]</sup>。

上述的研究，提供電雙層電容電極儲能相當好模式來解釋電解液在多孔碳的結構上如何具有較好的交互作用機理。但是超級電容的電極，除了多孔碳，一般仍有少量的導電助劑及黏著劑以協助電極具有優越的電子傳導途徑及離子擴散路徑，所以M. F. El-Kady 等人便提出了一個理想的電極結構的結構<sup>[16]</sup>，並以實驗證實該想法所衍生的混合式超級電容可以獲得高能量密度 ( $42 \text{ Wh L}^{-1}$ )，其中電極結構圖五之A-C並無法有良好的離子通道及電子導電通路，所以並無法得到高能量密度及高功率密度的超級電容，唯有圖五-D的結構為最佳電極結構。



圖五 不同電極結構對於離子擴散及電子傳導能力在電化學儲能的示意圖<sup>[16]</sup>。

### 3.2 有機廢棄物用作電雙層電容簡述

鑒於上一節的過往研究基礎，再加上超級電容的優勢，很多學者便開始找尋適當的材料來取代過往所用的地質礦類物質(煤、瀝青、焦油等)或者是只有區域可以產出的原料，如椰子殼。相關的研究也結合了生質能源及環境永續的概念，如第一代生質能源的概念是以農作物為主，如甘蔗、大豆...等當作原料來生產生質能源，造成了農作物價格飛漲，且所形成的生質能源的特性跟化石能源無法相抗衡而作罷，第二代則是改用農業廢棄物作為原料，這部分變大有可為，如歐美大量的廢木材經過相關的轉化方法，可以將其可氣化及液化的部分轉換成生質能源，而過程中所衍生固態碳材料，可以再利用為高附加價值的材料，如多孔碳，因此有非常多的研究，便開始從有機廢棄物來製備生質能源或者是多孔碳。如稻殼、小麥殼、花生殼、甘蔗渣、豆渣、葵花子殼、麥稈、玉米稈、菸葉、茶葉、棕櫚殼、水果皮、蓮藕桿、



咖啡渣、菱角殼、廢塑膠等，不勝枚舉，但真正能夠將整個製備流程量產化並符合經濟效益的有機廢棄物，並不多見，基本上以文獻發表為主<sup>[17]</sup>。

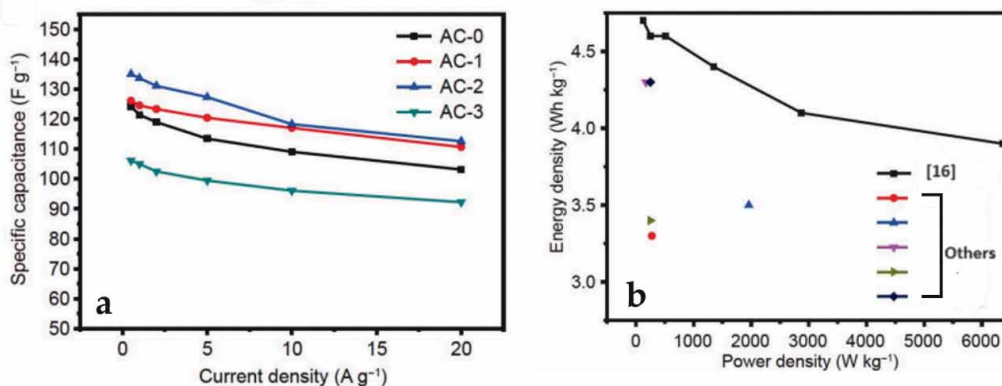
以國內而言，並無煤礦、焦油等礦業資源，商業常用的椰子殼也不是國內的大宗農業物資，所以在考量上必須另闢蹊徑，因此本實驗室便彙整國內外相關資訊，並選擇幾項可以大量蒐集(區域性或者全國性)的低成本有機廢棄物作為標的，進行相關的研究，並與國內外的發展近況作為比較，主要如圖一所示，有二種生活廢棄物(廢塑膠及廢輪胎)及四種生質廢棄物(咖啡渣、木屑、稻殼及菱角殼)。這六種有機廢棄物在國內每年的產出量分別如下：

1. **廢輪胎(Scrap Tire)**，約20 萬噸/年，其中橡膠含量為50-55%，碳黑為30-35%，其他為加工助劑。
2. **廢塑膠(Waste Plastic)**，約160 萬噸/年，其中約150萬噸採用燃燒法方式進行能源回收。
3. **廢木屑 (Sawdust)**，約136萬噸/年。
4. **咖啡渣(Spent Coffee Grounds)**，約5-10 萬噸/年，只有少量回收再利用，大部分都以掩埋處理。
5. **稻殼(Rice Husk)**，約50-60 萬噸/年，僅部分作為燃料發電再利用。
6. **菱角殼(Wasted Water Chestnut)**，約6000 噸/年，目前有部分再利用轉化成衍生物品。

選出這六種有機廢棄物，主要是因為有固定的回收網絡，收集成本低廉等優勢接下來便逐一討論，過往文獻對這六種廢棄物再利用於超級電容的成果。

### 3.2.1 廢輪胎(Scrap Tire)回收碳應用於超級電容

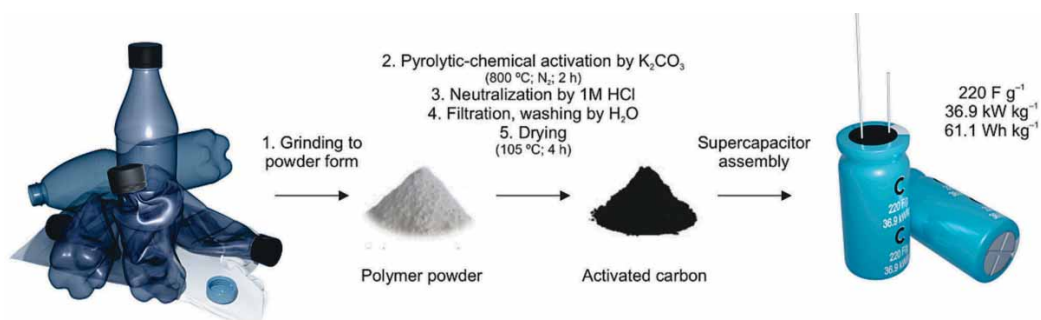
輪胎的成份複雜，成了主要的橡膠外，還有4-5種碳黑用在不同部位，這也加深了輪胎回收的難度，再加上其他的加工助劑如氧化鋅(ZnO)及鋼絲中金屬的殘留，讓廢輪胎回收再利用上不易有令人亮眼的突破，再者，各輪胎廠的配方略有差異，再加上今年節能輪胎的成功，大量添加二氧化矽取代碳黑，使得廢輪胎回收碳的研究更益複雜且不容易得到品質穩定性的產物，用在儲能元件上更加不易。不過，仍有學者嘗試將廢輪胎轉化成活性碳並利用於電雙層電容的電極，如SP Hou等人利用雙步驟活化法將廢輪胎回收碳以CO<sub>2</sub>活化後再以KOH活化<sup>[18]</sup>，可使回收碳的比表面積達到733 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>，並在 6 M KOH溶液中呈現高穩定性(EDLC)的比電容值134 F g<sup>-1</sup>@ 1 A g<sup>-1</sup>，其能量密度為4.7 Wh kg<sup>-1</sup>，如圖六。



圖六 廢輪胎回收碳活化成活性應用於超級電容電極(2-極式)在 6 M KOH 電解液中，(a)不同樣品在不同電流密度下的比電容表現，(b)樣品 AC-2 的 Ragone Plot 與其他相關研究比較圖<sup>[18]</sup>。

### 3.2.2 廢塑膠(Waste Plastic)轉化成多孔碳應用於超級電容

塑膠廢棄物全世界每年約會產生 3 億噸，只有約 9 % 被有效回收，有 20 % 沒有被有效管理，所以有 60-70 % 用作燃料，其他便是掩埋處理。所以用作燃料的部分若能有效的回收再利用將可以產生很大的效益，特別是用在超級電容電極的使用，不僅可以降低超級電容的成本，也可以降低廢棄物的處理的負擔。所以有相當多的研究對於各種塑膠，如 PET (Polyethylene Terephthalate)、PE (Polyethylene)、PP (Polypropylene)、PS (Polystyrene)、PU (Polyurethane)、PES (Polyester)、PA (Polyamide)... 等。最近，I. Dědek 等人以上述的各種廢塑膠進行裂解及化學活化後的多孔碳進行超級電容的組裝<sup>[19]</sup>，結果發現以廢聚醯胺(PA)為原料所製得的多孔碳其裝配的超級電容，可以得到相當好的比電容值( $220\ F\ g^{-1}\ @\ 1\ A\ g^{-1}$ )及能量密度( $61.1\ Wh\ kg^{-1}\ @\ 36.9\ kW\ kg^{-1}$ )，如下圖七。



圖七 廢塑膠裂解活化後成多孔碳並製成超級電容的流程示意圖<sup>[19]</sup>。

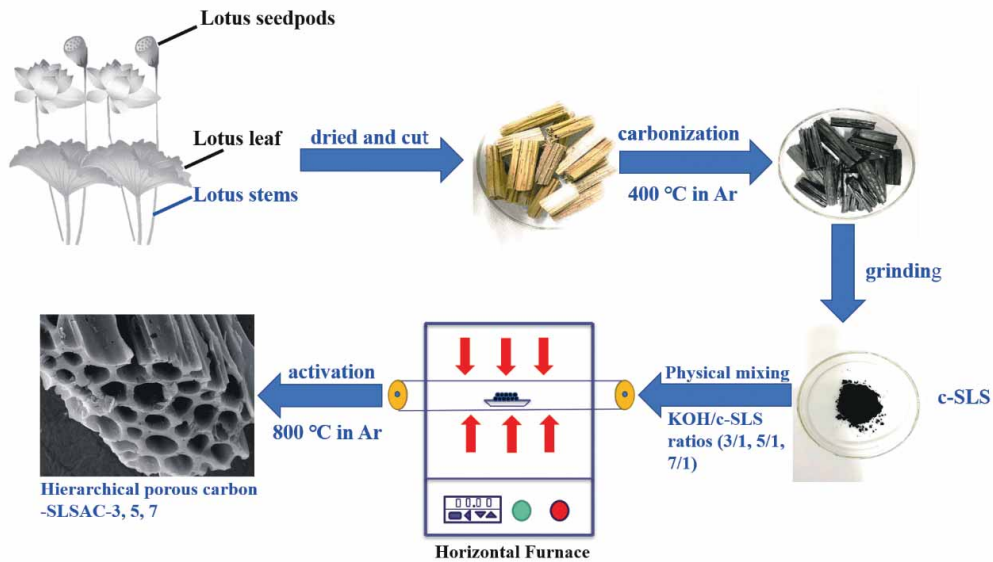
對台灣而言，廢塑膠的回收再利用也是值得關注的議題，國內基本上是将廢塑膠以燃料的方式在焚化爐燃燒產生熱能，但會衍生空氣汙染及排碳的氣候衝擊，所以值得進一步研究相關塑膠的回收再利用的機制，因為塑膠為有機碳氫化合物，所以除了回收多孔碳之外，氫氣的回收再利用也是可行的方向，也可以提供氫能 (Hydrogen Fuels) 來源的一個新方向。

### 3.2.3 廢木屑(Waste Sawdust)轉化成多孔碳應用於超級電容

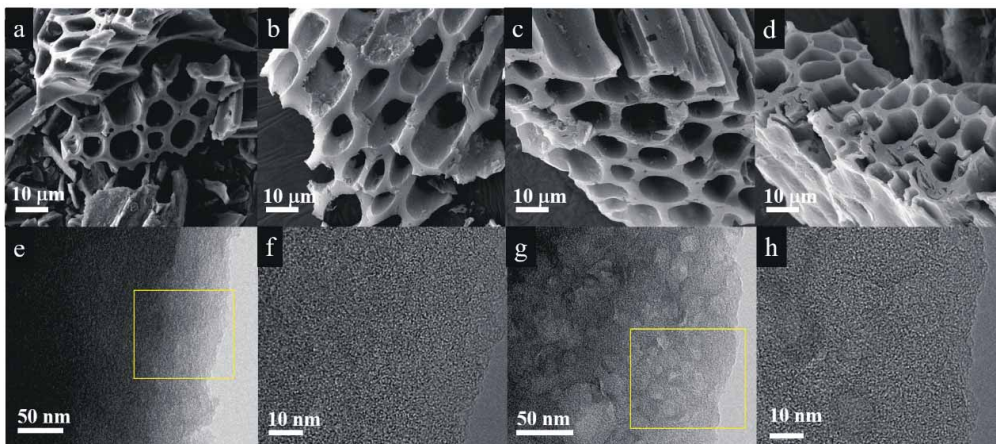
廢木屑，廣義而言可以延伸至廢木材其中成份主要是纖維素(Cellulose)、半纖維素(Semi-cellulose)與木質素(Lignin)。這些成份經過裂解、碳化及活化後也可以產生多孔碳，因為全世界木材的蘊藏量豐富，除了用於一般建材之外，其所產生的木材產量十分可觀，以台灣每年可產生136萬噸便十分驚人，除了作為菇類的孕育包外及森林步道外，基本上以掩埋為主，並未有效的利用。

近年來，C. Zequine 等人以竹纖維為原料，以KOH為活化劑，衍生的多孔碳比表面積為 $1120 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ，組裝成可繞曲超級電容<sup>[20]</sup>，並且擁有超高比電容值 $-510 \text{ F g}^{-1} @ 0.4 \text{ A g}^{-1}$ 及能量密度 $(54 \text{ Wh kg}^{-1} @ 7.9 \text{ Kh kg}^{-1})$ 。再者，O. E. Eleri等人以木屑為原料，利用KOH作為活化劑，產生大量微孔結構高比面積多孔碳 ( $\sim 3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ，孔體積為 $1.52 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ )<sup>[21]</sup>，所組成的電雙層電容其比電容值可達 $160 \text{ F g}^{-1}$ ，能量密度為 $49 \text{ Wh kg}^{-1}$ ，5,000圈的循環壽命保留率可維持97%。本實驗室研究團隊則以廢蓮藕桿為原料<sup>[21]</sup>，進行二步驟的前處理後，如圖八所示，可以得到比表面積為 $4190 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 的多孔碳(SLSAC-5)，如圖九所示。結果我們發現SLSAC-5為主的超級電容其比電容值可達 $310 \text{ F g}^{-1} @ 1.0 \text{ A g}^{-1}$ ，而且在超高充電速度下( $100.0 \text{ A g}^{-1}$ )，其電容保留率可高達73.6%，比傳統材料衍生多孔碳超出50%，相當優異，且對於特定產蓮藕及蓮子的區域，如白河鄉，可以提供廢棄蓮藕桿的解決方案，以避免其隨意棄置而汙染水源。再者，最近也有學者以廢棄香菇培養木質基材為原料，將其改質為多孔碳並應用於超級電容<sup>[22]</sup>，發現其表面積可達 $3,000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ，能量密度 $(12.7 \text{ Wh kg}^{-1} @ 9.2 \text{ Kh kg}^{-1})$ 。

上述的研究成果提供廢木材新的解決方案，或許離真的實際應用於超級電容仍有努力空間，但後續的研究發展值得關注。



圖八 以廢棄蓮藕桿為原料製被多孔碳的流程示意圖<sup>[21]</sup>。

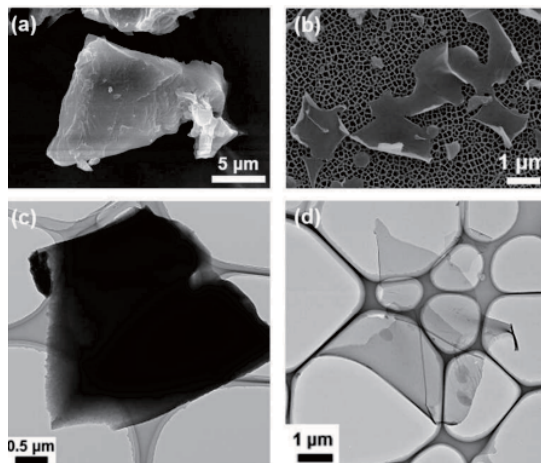


圖九 廢棄蓮藕桿多孔碳的結構形貌圖-(a~d)分別為樣品-SLSAC0、SLSAC3、SLSAC5及SLSAC7的SEM圖；(e-h)則分別是-SLSAC0、SLSAC3、SLSAC5及SLSAC7的TEM圖<sup>[21]</sup>。

### 3.2.4 咖啡渣(Spent Coffee Grounds)轉化成多孔碳應用於超級電容

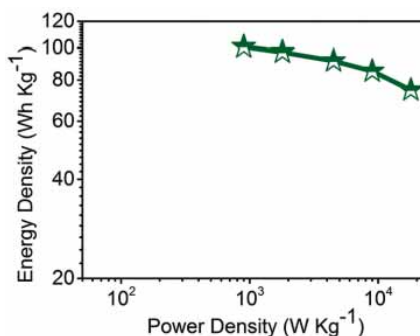
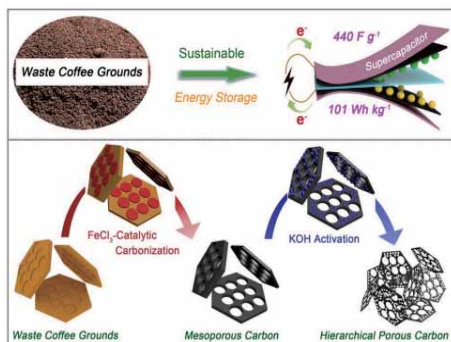
咖啡是僅次於石油第二大的交易商品，也是全世界最普及的三大飲料之一，所以每一年衍生的咖啡渣量十分可觀，約有6千萬噸之譜。<sup>[22]</sup>台灣因為近年來飲食習慣逐漸西化，加上生活的品味及工作壓力，咖啡飲品已變成台灣人生活中的日常，所以各大超商每年最熱賣的商品，除了茶葉蛋就是咖啡了，初估每年台灣產出的咖啡

約在5.5-10萬噸左右，除了少量回收再利用於衣服、鞋子、咖啡杯或者筷子外，大部分的咖啡渣仍以垃圾掩埋方式處理，這會衍生很多問題，其中最重要的會產生甲烷及二氧化碳對大氣環境產生衝擊，也會因為咖啡因再次會被析出，若流入水源地，咖啡因便會影響人類的飲用水，這方面，國外已有相關的報導，特別是歐美高度依賴咖啡的國家，如美國及歐洲<sup>[23,24]</sup>。所以各國已有許多學者投入咖啡渣的研究，希望找出相關的對策來處理咖啡渣。在2016年，M. H. Park等學者發現將咖啡渣碳化及活化後<sup>[25]</sup>，會產生多孔奈米碳片的結構(如圖十)且比表面積達 $1960\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ，用在超級電容有非常好的特性，在 $6\text{ M NaOH}$ 電解液中比電容可達 $438.5\text{ F g}^{-1}$ ，而在 $1\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 電解液中比電容為 $287.9\text{ F g}^{-1}$ ，也相當優異，在2000次的充放電循環後，前者的保留率為81.9%，後者則為75.7%。



圖十 咖啡渣轉化成多孔碳的結構形貌圖-(a)咖啡渣熱裂解後形貌的SEM圖，(b)裂解咖啡渣炭活化成的結構形貌的SEM圖；(c)咖啡渣熱裂解後形貌的TEM圖，(d)裂解咖啡渣炭活化成的結構形貌的TEM圖<sup>[25]</sup>。

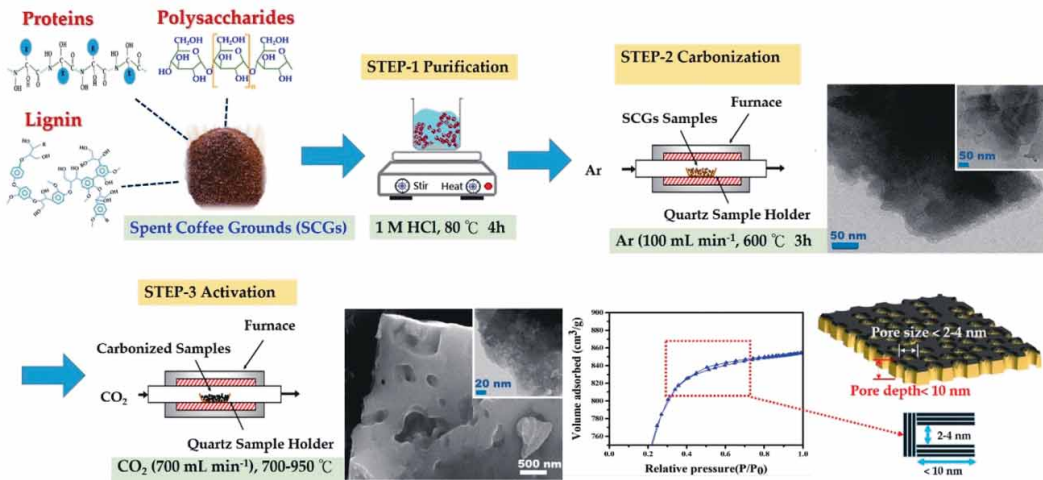
接者在2020年，X. Liu等人以催化碳化法及鹼金屬活化法來處理咖啡渣，不僅可以得到高產率(42.5%)的咖啡渣多孔碳，也可以控制孔洞結構並獲得高達 $3549\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 的階層孔洞碳材料<sup>[26]</sup>，而且在進一步將其組裝成超級電容，發現效果極為優異，在 $6\text{ M NaOH}$ 的電解液中的比電容量可達 $440\text{ F g}^{-1}$ ，若改成離子液體電解液-1-Ethyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate (EMIMBF<sub>4</sub>)，其能量密度可高達 $101\text{ Wh kg}^{-1}$ ，已接近於混合式的離子電容的能量密度，如圖十一。這個結果應該是咖啡渣應用於超級電容的最佳典範了。



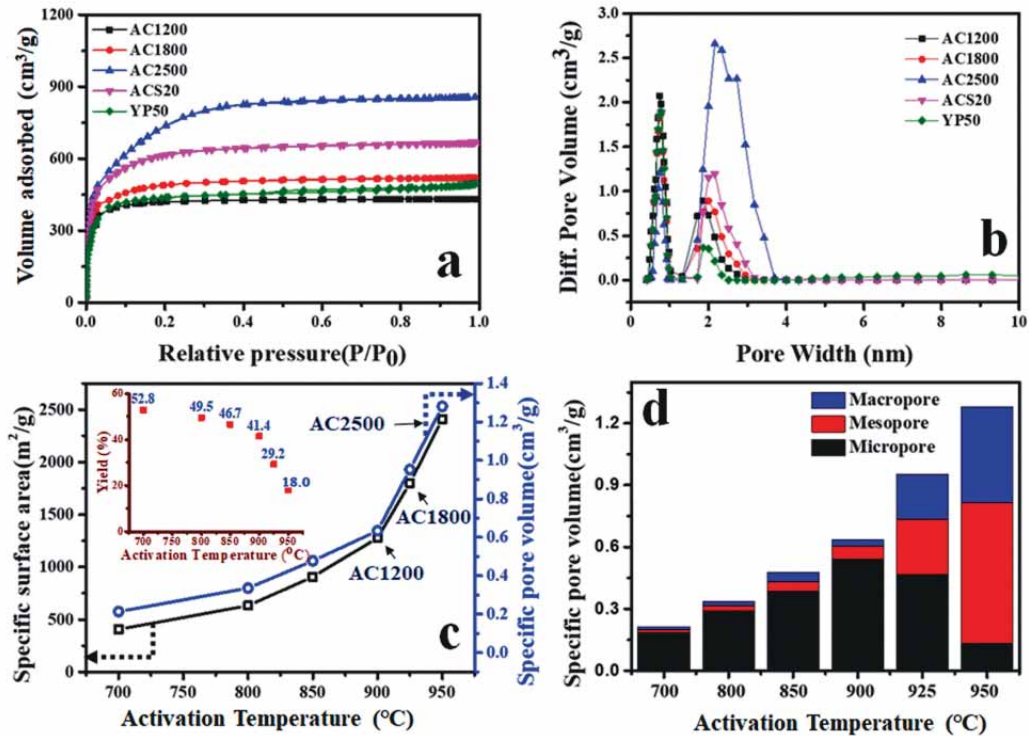
圖十一 (左)咖啡渣轉化成多孔碳的結構形貌的示意圖，(右)咖啡渣階層多孔碳組成超級電容後的Ragone Plot。[26]

本實驗室也發表利用咖啡渣轉化成奈米多孔碳片<sup>[1,2]</sup>，其製造流程如圖十二所示，並應用於有機電解液超級電容的成果，我們以CO<sub>2</sub>作為活化劑，調控多孔碳的微孔/中孔比例，發現以小的中孔(2-4 nm)為主體的多孔碳可以有儲能的較佳表現，主要是因為在有機電解液LiClO<sub>4</sub>/Propylene-LiClO<sub>4</sub>/PC中，Li<sup>+</sup>及ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>被PC被溶劑包圍時，其尺寸分別為1.19及1.10 nm，所以在不脫溶劑的過程中應可進行較快速的吸脫附反應的多孔碳結構應大於陰陽離子被溶劑包覆的尺寸，圖十三呈現咖啡渣在不同處理條件下所得的比表面積及孔洞結構。可以明顯地看出，AC1200(比表面積為1278 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)、AC1800(比表面積為1770 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)及AC2500(比表面積為2497 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)，其中AC1200以微孔為主，AC1800則是中孔加上大孔比例約等於微孔，AC2500則是以中孔及大孔為主。

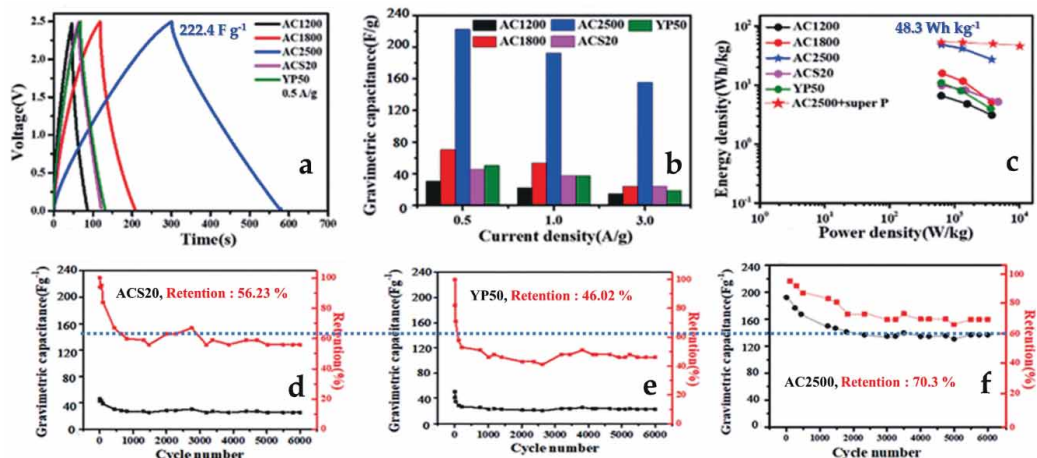
接著我們將上述咖啡渣多孔碳及商業多孔碳組成對稱性超級電容做比較，為了減少導電碳材料的干擾，我們不添加導電碳黑，所以極片的材料，除了集流體(鍍碳鋁箔片)外，僅用多孔碳及黏著劑(Polyvinylidene difluoride-PVDF)與有機分散劑(Ethyl Acetate)，結果如圖十四所示。明顯地看出來，咖啡渣多孔碳即使在未添加導電助劑的環境中，其比電容(222.4 F g<sup>-1</sup>)、能量密度(48.3 Wh kg<sup>-1</sup>)及循環壽命都比其他樣品包含商業商品要很多，也就是說咖啡渣多孔碳是具有商業潛力的超級電容電極材料。但其6,000圈的充放電循環保留率為70.3%，仍有可提升的空間。所以我們便添加常用的導電碳黑-Super P(比表面積為60 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)到電極配方中，在50,000次的循環壽命測試下，其保留率可以達到80.8%，所以我們認為，咖啡渣多孔碳已經比商業產品有更高的比電容及循環壽命的穩定性，但仍有可以改善的空間。



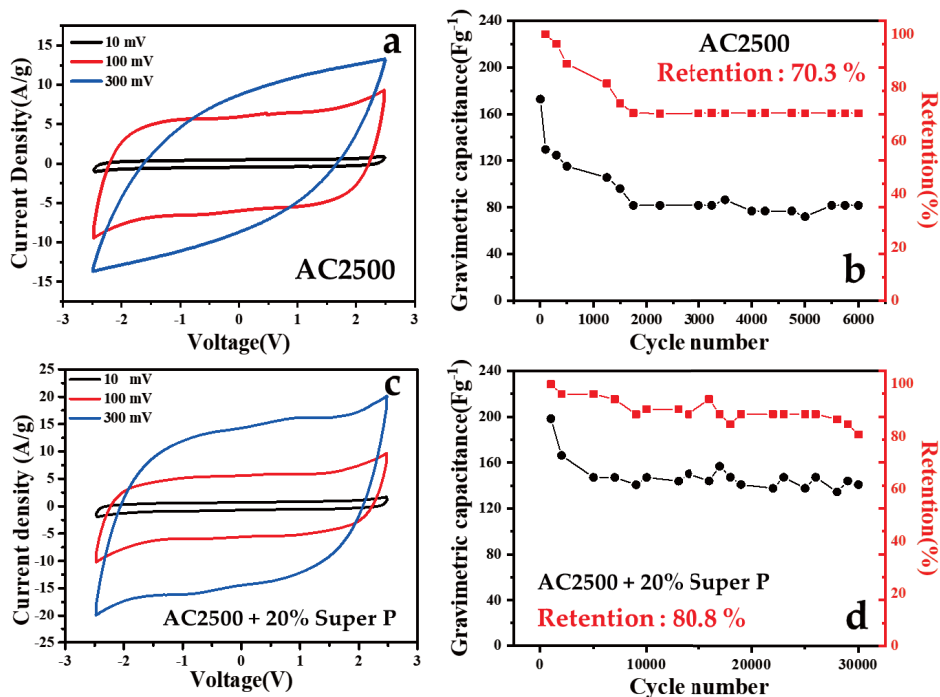
圖十二 咖啡渣轉化成多孔奈米碳片的流程及結構形貌的示意圖<sup>[1]</sup>。



圖十三 咖啡渣轉化成多孔奈米碳(AC1200, AC1800及AC2500)與商業多孔碳(ACS20及YP50)的(a)氮氣吸脫附等溫線圖流程及結構形貌的示意圖, (b)孔洞分佈趨勢圖, (c)活化時間對比表面積影響及產率(插圖)分析圖, (d)不同活化溫度對不同孔徑及整體孔體積的影響分析柱狀圖<sup>[2]</sup>。



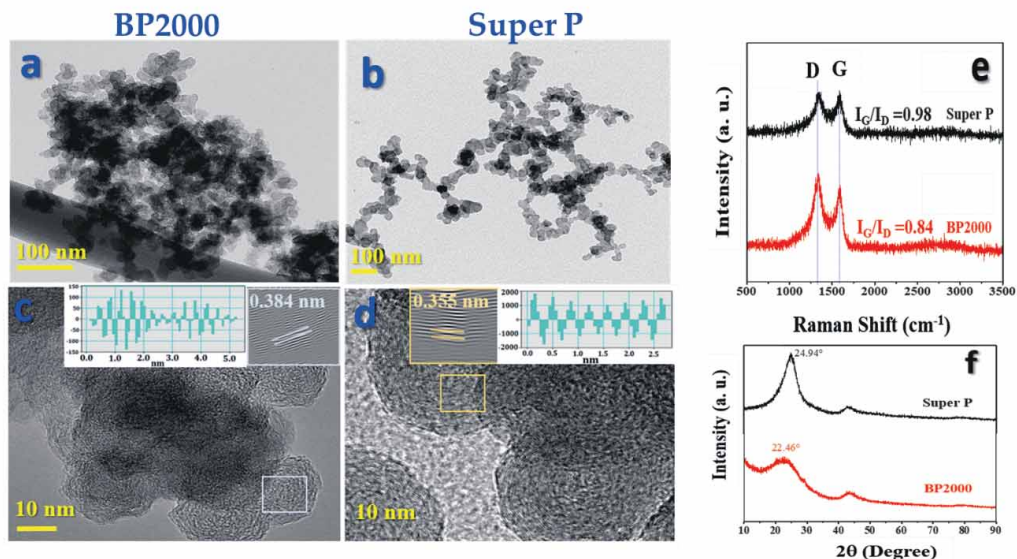
圖十四 咖啡渣轉化成多孔奈米碳(AC1200, AC1800及AC2500)與商業多孔碳(ACS20及YP50)的(a)恆電流充放電(Galvanostatic charge/discharge-GCD)圖, (b)不同電流的比電容保留率, (c)各碳材料衍生電極的功率密度與能量密度Ragone Plot對照圖, (d)商業多孔碳-ACS20的循環壽命比電容保留率, (e) 商業多孔碳-YP50的循環壽命比電容保留率, (f)咖啡渣多孔碳-AC2500的循環壽命比電容保留率<sup>[2]</sup>。



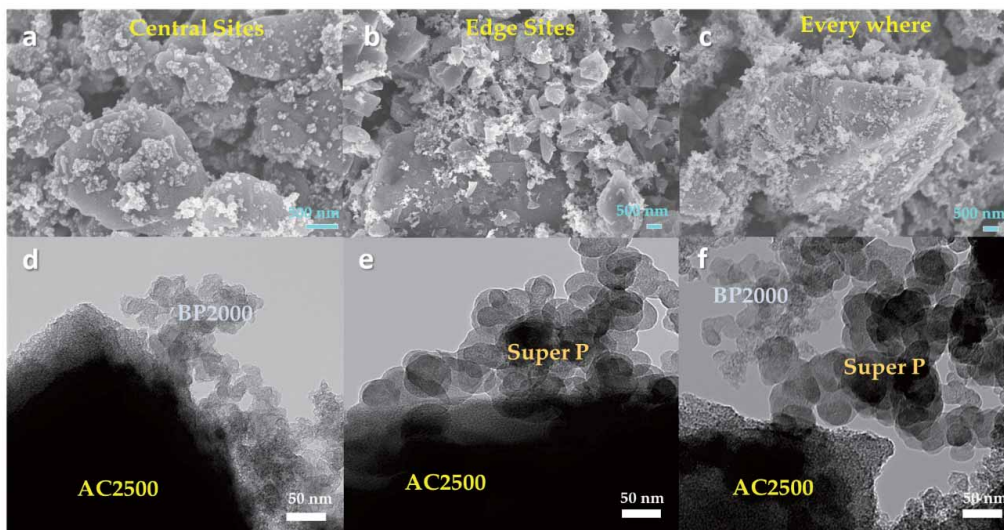
圖十五 咖啡渣多孔碳-AC2500 添加 Super P 前後的電極電化學充放電(a、c)及循環壽命(b、d)比較比較圖<sup>[2]</sup>。



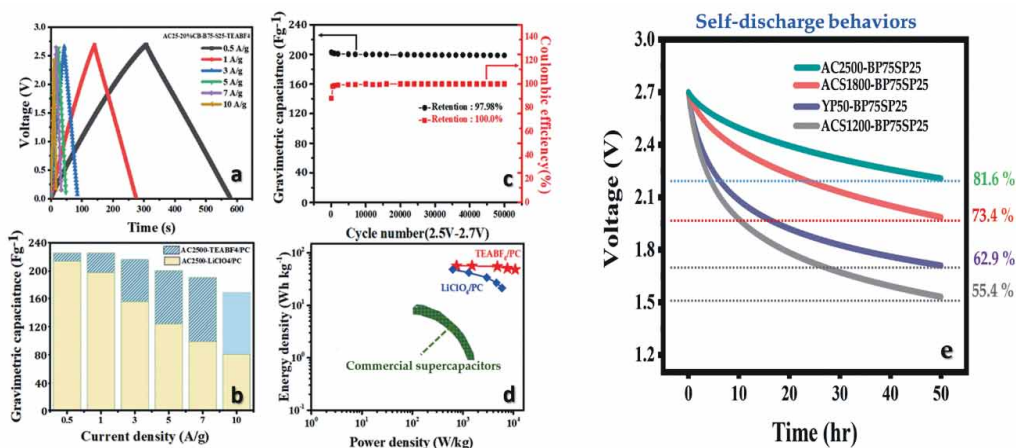
從上述的研究結果可以得知，雖然咖啡渣多孔碳有良好的導電及離子傳導通路，但因為其具有高度多孔結構，所以導電度仍需要進一步強化才能更進一步提升其效能。常見的作法是添加導電碳材料，如奈米碳管、導電碳黑(Super-P、BP2000、CS45、ECP600JD、乙炔碳黑)等物質，而且通常為單一導電添加劑，但仔細觀察這些導電材料，如圖十六，可以明顯地看出，不管是穿透電子顯微鏡(TEM)的影像(a-d)，X-光粉末繞射(XRD)圖(e)或者是拉曼光譜(f)，都可以看出來導電碳黑 BP2000(顆粒尺寸約 20 nm 左右)及 Super P(顆粒尺寸約 60 nm 左右)的差異性，所以我們想為何不採用多種碳黑添加的”雞尾酒”方法，或許可以找到更好的配比也更適用於超級電容電極使用。從圖十七可以看出，單純用 BP2000 或者 Super P 當作導電碳黑，兩者均只會局部分散在咖啡渣多孔碳的某些區域，如 BP2000 容易分散在 AC2500 的中央區域，而 Super P 則易分散在 AC2500 的邊緣位置，詳細的原因仍需要進一步研究，但目前可看出趨勢，所以兩種碳黑(AC2500:BP2000=3:1)一起使用時，效果最佳，如圖十七(c) [27]。接著我們進行一系列的超電容組裝及電化學測試，發現多孔碳 AC2500 配合 BP2000 及 Super P 添加的電極-AC2500-BP75SP25 有最好的電化學表現，特別是以 1.0 M TEABF<sub>4</sub>/PC 為電解液，如圖十八(a)，在 0.5 A g<sup>-1</sup> 電流密度下，比電容可達 227 F g<sup>-1</sup>，即便在 10 A g<sup>-1</sup> 高電流密度下，其比電容可維持在 180 F g<sup>-1</sup>，如圖十八其比電容維持率可達 79.3%，如圖十八(b)。在 50,000 次的高電壓區(2.5-2.7 V)間進行充放電循環，其保留率可高達 98%，如圖十八(c)，再者，從 Ragone Plot 可以看出，能量密度可以達 56.7 Wh kg<sup>-1</sup>@ 750 W kg<sup>-1</sup>，如圖十八(d)。再比較其開路電壓下的自放電率，如圖十八(e)，AC2500-BP75SP25 電極有最低自放電率(81.6%)，比商業多孔碳(YP-50)效能提升約 30%。



圖十六 導電碳黑(a)BP2000, (b) Super-P 的穿透式電子顯微鏡影像圖，及其高解析穿透式電子顯微鏡影像圖(c)及(d)。(e)拉曼光譜及(f)XRD 比較圖 [27]。



圖十七 咖啡渣多孔碳(AC2500)添加導電碳黑(a)BP2000, (b) Super P, 及(c) BP2000/Super P 比例為3/1 的掃描式電子顯微鏡圖(SEM)及(d-f)相對應的穿透式電子顯微鏡圖(TEM)[27]。 [27]。



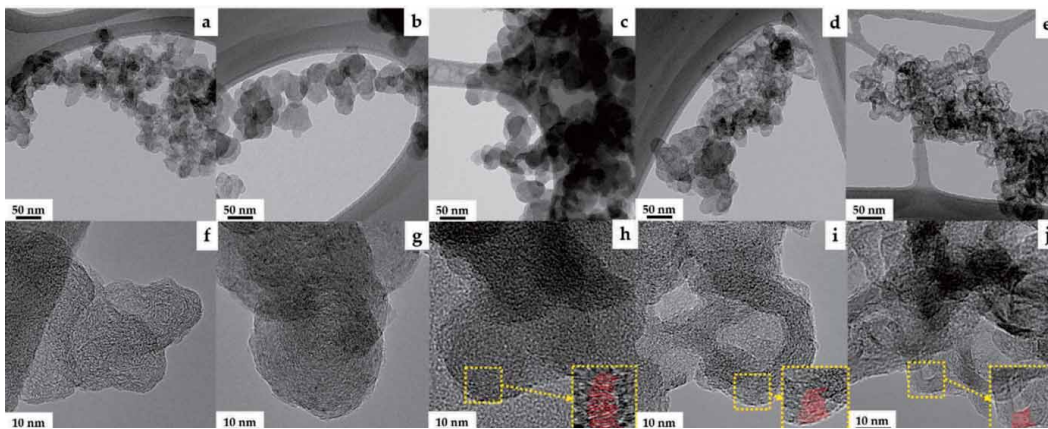
圖十八 咖啡渣多孔碳(AC2500)添加導電碳(BP2000/Super P=3/1)電極, (a)在不同電流密度下的恆電流充放電(Galvanostatic charge/discharge-GCD)圖, (b)使用不同電解液-1.0 M TEABF<sub>4</sub>/PC 及 1.5 M LiClO<sub>4</sub>/PC 在不同電流密度 (0.5-10 A g<sup>-1</sup>)下的比電容值, (c)50,000 次充放電循環壽命圖, 及(d)功率密度與能量密度 Ragone Plot 對照圖, (e)與其他多孔碳所製得的電極自放電比較趨勢圖[27]。

最後, 基於對於電極製作時的環保及人員健康考量, 我們擬將有機溶劑(如乙酸乙酯)製備電極改成以水為溶劑, 黏著劑從 PVDF (Polyvinylidene fluoride)改成水性的 PAA-Poly(acrylic acid), 所以這意味著導電添加劑也必須進行調整, 傳統的導電碳

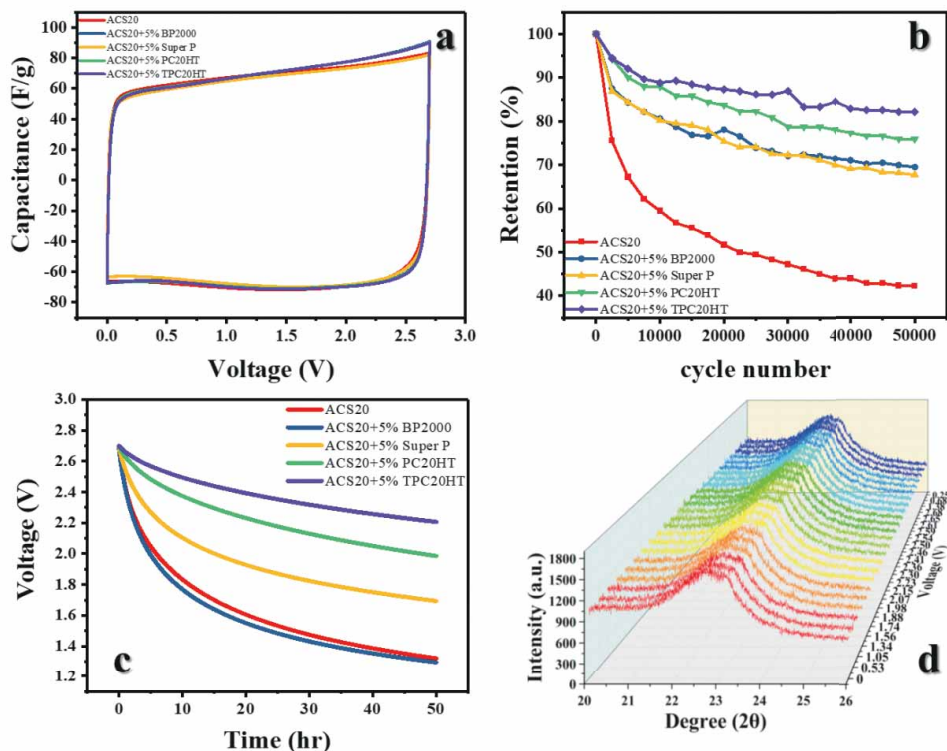
黑-BP2000、Super-P、乙炔碳等較親油，在水中分散不易，所以要將導電碳黑進行表面改質或改用新的導電碳黑。我們選者後者，我們以商業 PC20 碳黑進行一步驟的氧化處理，溫度在 550 °C 間，意外發現處理後石墨層結構變更完整(如圖十九)且後續以化學分析鑑定(熱重分析、XPS、元素分析及酸鹼滴定)其表面含氧官能基高達 14.10 wt% 左右，所以在水性超級電容電極的製備應會有很好的表現才對。

所以我們以中碳公司出品的多孔碳-ACS20 (比表面積為  $1858 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) 為電極主要成分，添加自行開發的導電碳-PC20HT 並比較商業導電碳黑-BP2000、Super P 及高溫處理的導電碳-TPC20HT，並以 PAA 為黏著劑，水為溶劑進行超級電容組裝，並進行一系列的電化學測試，如圖二十<sup>[1]</sup>。從圖二十(a)可以看出來，五種導電碳黑對超級電容的電容量都差不多。但從長時間的充放電循環試驗(50,000 次循環)便可以看出來純 ACS20 的比電容下降最快，而 TPC20HT 表現最佳，PC20HT 次之，如圖二十(b)。而且從圖十九(i)及(j)可以明顯地看出，碳黑成中空狀且石墨層的結構比 PC20 清晰很多，顯然石墨結構較為清楚，也就是導電通路較長，較容易導電。在進行自放電測試，結果也是以 TPC20HT 電極表現最佳，PC20HT 次之，最後我們進行原位(in-situ) XRD 進行充放電鑑定，如圖二十(d)，發現超電容的充放電僅有表面的吸脫附行為，並沒有嵌入石墨層狀結構中。

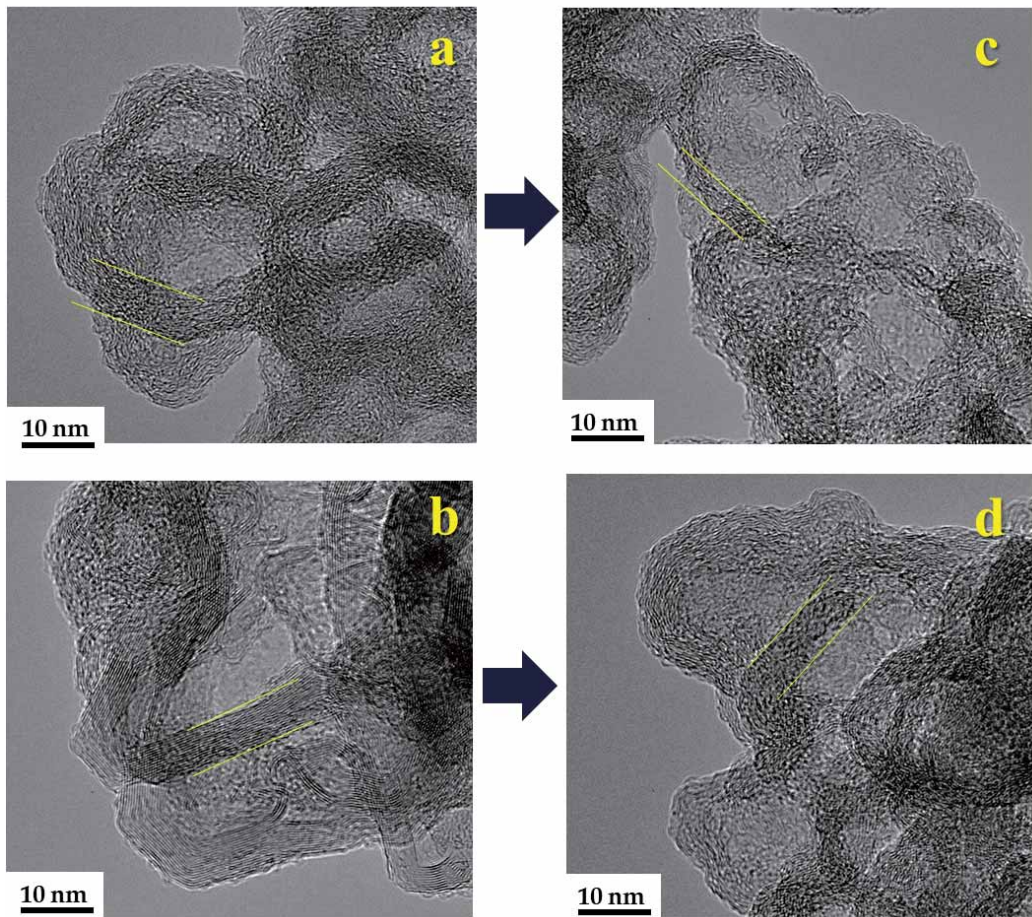
所以從上述的結果可以看出，PC20HT 及 TPC20HT，兩者在水性電極製備的效果較好，但 TPC20HT 是 PC20HT 經過 900°C 氫氣處理後的樣品，經過這樣的處理，含氧官能基會從 14.10 wt% 下降到 4.25 wt%，並以 C=O 為主的官能基。為何 TPC20HT 電極比 PC20HT 好，我們取出兩者經過 10,000 次循環後的超級電容電極片，並以 TEM 檢視兩者充放電前後的材料結構變化，如圖二十一，PC20HT 在 10,000 次循環後，碳結構明顯的被侵蝕掉，但 TPC20HT 仍可以維持原來的碳結構。



圖十九 導電碳黑-BP2000(a)、Super P(b)及 PC20(c)，及 PC20 經過 500 °C 空氣處理 2 小時的樣品-PC20HT(d)及 PC20HT 在經過氫氣 900 °C 處理 2 小時的樣品-TPC20HT 等樣品的穿透電子顯微鏡(TEM)影像。單顆導電碳黑-BP2000 (f)、Super P(g)、PC20 (h)、PC20HT(i)及 TPC20HT (j)的穿透電子顯微鏡(TEM)影像<sup>[1]</sup>。



圖二十 多孔碳(ACS20)添加不同導電碳(BP2000、Super、PC20HT及TPC20HT)的電化學測試結果，(a)循環伏安(Cyclic Voltammetry-CV)曲線、(b)5萬次循環測試(Cycle Lifes)圖及(c)自放電(Self-discharge)趨勢圖，(d)為ACS20添加5%TPC20HT導電碳組裝成超級電容的原位x-光繞射光譜(in-situ XRD)側視圖。

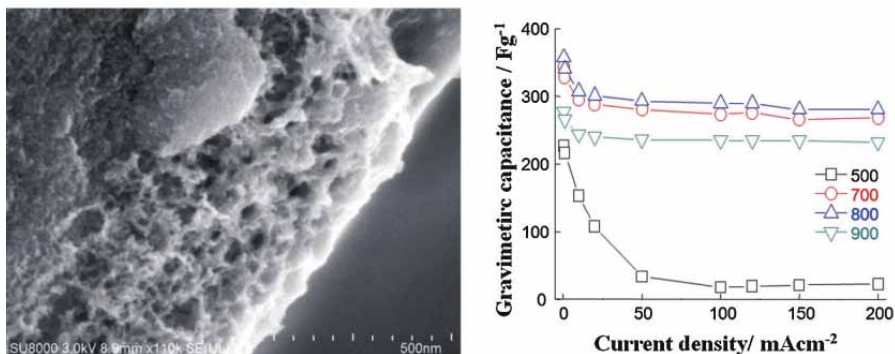


圖二十一 (a)PC20HT、(b)TPC20HT、(c) PC20HT 經過 10,000 次充放電循環後的結構及(d) TPC20HT 經過 10,000 次充放電循環後的穿透式電子顯微鏡影像(TEM)圖 [1]。

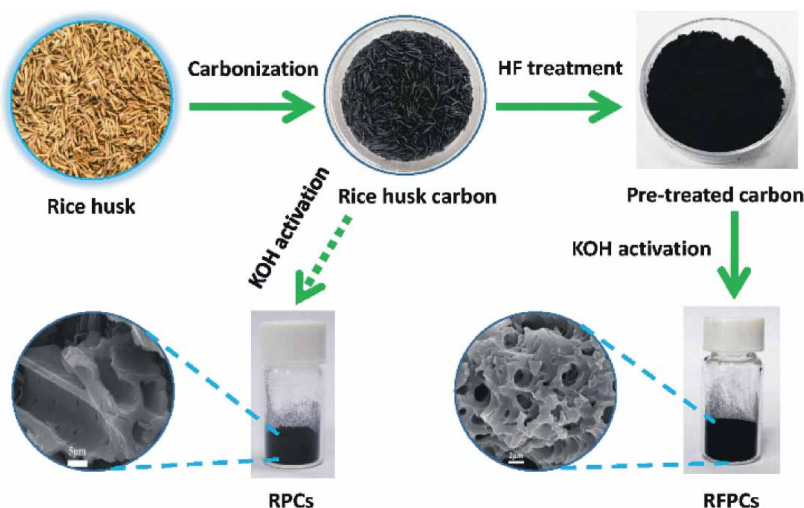
### 3.2.5 稻殼(Discarded Rice Husk)轉化成多孔碳應用於超級電容

台灣也是農業的大國，對於稻米的依賴也深，所以每一年的稻米產量豐富，每年約有 140-160 萬噸左右，因此會產生約 60 萬噸的稻殼及 150 萬噸左右的稻稈廢棄物，目前稻殼的作法是當作燃料產生電及稻殼灰再利用等較直接且低階的再利用方式，因為稻殼成分還是以碳為主體，所以有不少學者也嘗試將稻殼轉化成多孔碳，並利用在超級電容。如 Y. Gao 等人利用 KOH 活化在 400-900 °C 活化稻殼，可產生比表面積高達  $3,000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  的多孔碳，特別是以 800 °C 活化的稻殼多孔碳，組裝成超級電容後，其比電容為  $174 \text{ F g}^{-1}$ ，其表面貌及比電容的表現如圖二十二<sup>[28]</sup>。另外，Y. Xiao 等人也發現，以稻殼為原料，先以氫氟酸(HF)去除稻殼碳中的二氧化矽，如

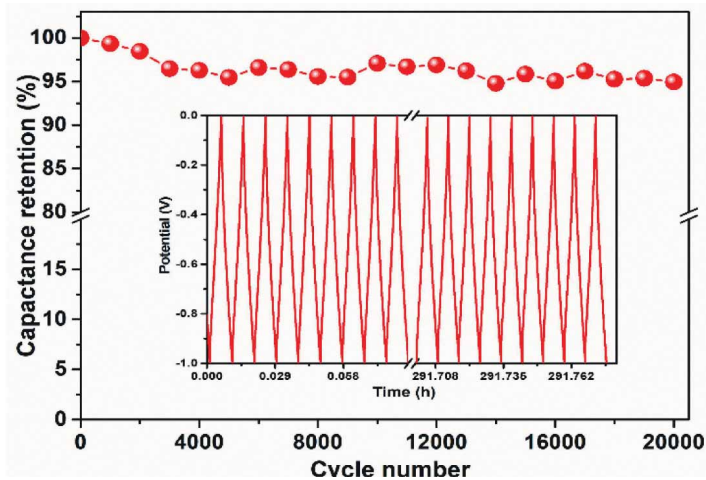
圖二十三<sup>[29]</sup>，可以創造出高的比電容- $429 \text{ F g}^{-1}$  @  $0.5 \text{ A g}^{-1}$ ，而且在高的電流密度下 ( $50 \text{ A g}^{-1}$ )，比電容值可達  $240 \text{ F g}^{-1}$  且把稻殼中的二氧化矽去除後，效果明顯地變更好，並且在  $10 \text{ A g}^{-1}$  電流密度的環境中充放電 20,000 次，比電容的保留率可維持在 98%，如圖二十四，這對於高功率的超級電容的特性將是很大的助益。



圖二十二 (左)稻殼在  $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 活化的多孔碳表面形貌圖(SEM)，(右)稻殼在不同溫度 ( $500\text{-}700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ )多孔碳在不同電流密度下的比電容趨勢圖，電解液為  $6 \text{ M KOH}$ <sup>[28]</sup>。



圖二十三 稻殼為原料製造成多孔碳(RPCs 及 RFPCs)的程序，其中 RFPCs 是以氫氟酸去除二氧化矽後再進行活化的多孔碳<sup>[29]</sup>。

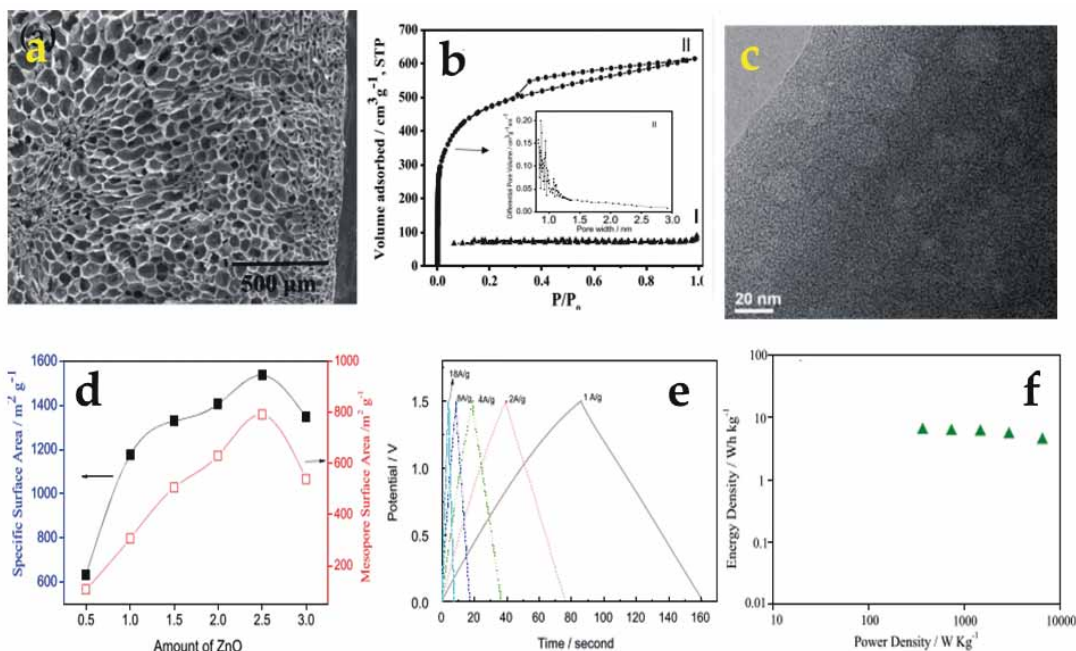


圖二十四 稻殼去除二氧化矽的多孔碳在電流密度  $10 \text{ A g}^{-1}$  下進行 20,000 次充放電循環壽命趨勢圖<sup>[29]</sup>。

### 3.2.6 菱角殼(Discarded Water Chestnut)轉化成多孔碳應用於超級電容

最後談到台灣人很愛的農場產品之一-菱角，目前在台南官田為主要產地其他產地如高雄左營以往也是菱角大本營，但目前種植面積大幅縮水。國內一年的菱角產量約 5,160 噸，其中台南市佔至 4590 噸，而官田佔其中的 3160 噸左右是最大的產地，因此也衍生每年約 6,800 噸的菱角殼，而這些農業廢棄物非垃圾，所以無法以垃圾清運，所以過去常棄置或者燃燒造成許多環境的問題，直到 2015 年成大化學系林弘萍教授發明將菱角殼轉化成生物碳的大量製造方式，才逐漸解決相關問題，並已創造新的商機。

林弘萍教授的研究團隊在 2020 年發表文章以菱角殼製備多孔碳，並用於超級電容，發現以  $\text{ZnO}$  及  $\text{CaCO}_3$  混合來活化菱角殼碳，可以產生比表面積  $1175\text{-}1537 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  的多孔碳<sup>[30]</sup>，且比表面積可以達  $102 \text{ F g}^{-1} @ 5 \text{ mV s}^{-1}$ ，其能量密度為  $4.35 \text{ Wh kg}^{-1} @ 6564 \text{ W kg}^{-1}$ ，如圖二十五。



圖二十五 菱角殼碳化後的(a)表面結構圖及(b)氮氣吸脫附圖，(c)菱角殼多孔碳的表面結構圖，(d)氧化鋅添加量對菱角殼多孔碳比表面積的影響趨勢圖，(e)菱角殼多孔碳組裝成超級電容的恆電流充放電(Galvanostatic charge/discharge-GCD)圖及(f)功率密度對能量密度的 Ragone plot 趨勢圖<sup>[30]</sup>。

#### 4. 結語

環境有機廢棄物，常因為處理不當造成環保或者是衍生的極端氣候的問題，若能有效地加以回收再利用，不僅對於環境有幫助也可以對逐漸暖化造成的極端氣候有所助益，也可以創造新的循環材料。但對於廢棄的有機材料，如何降低收集的人力及運輸成本常常是重要的關鍵因素，所以本文主要探討國內較大宗且低廉收集成本的六種有機廢棄物(廢輪胎、廢塑膠、廢木屑、咖啡渣、稻殼及菱角殼等)加以探討近幾年將其轉化為多孔碳並利用在高附加價值的超級電容電極上的相關研究，這些研究成果顯示，上述的有機廢棄物，可以轉換成高附加價值的材料，相關的研究成果將可提供往後進行有機廢棄物循環再利用的概念及新想法，可創造新的永續再利用的循環經濟模式。



## 參考文獻

- [1] T.-H. Hsieh, T.-J. Chang, Y.-H. Lin, J.-H. Lin, One-step generation of hollow graphitic carbon nanospheres with suitable oxygenated structures as conductive additives for water-soluble binder in highly stable supercapacitor electrodes, *Electrochimica Acta*, **2024**, 483, 144050.
- [2] T.-H. Hsieh, H.-L. Wang, G.-T. Yu, G.-M. Huang, J.-H. Lin Meso-pore dominant activated carbon from spent coffee grounds for high-performance electrochemical capacitors in organic electrolyte, *J. Environ. Chem. Eng.*, **2021**, 9, 106418.
- [3] J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, P. L. Taberna, Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nm, *Science* **2006**, 313, 1760-1763.
- [4] J. Chmiola, C. Largeot, P. L. Taberna, P. Simon, Y. Gogotsi, Desolvation of ions in subnanometer pores and its effect on capacitance and double-layer theory, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3392-3395.
- [5] P. Simon, Y. Gogotsi, Materials for electrochemical capacitors, *Nature Mater.* **2008**, 7, 845-854.
- [6] V. Presser, M. Heon, Y. Gogotsi, Carbide-derived carbons from porous networks to nanotubes and graphene, *Adv. Func. Mater.* **2011**, 21, 810-833.
- [7] S. Kondrat, C. R. Perez, V. Presser, Y. Gogotsi, A. A. Kornyshev, Effect of pore size and its dispersity on the energy storage in nanoporous capacitors, *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 6474-6479.
- [8] C. Merlet, B. Rotenberg, P. A. Madden, P. L. Taberna, P. Simon, Y. Gogotsi, M. Salanne, On the molecular origin of supercapacitance in nanoporous carbon electrodes, *Nat. Mater.* **2012**, 11, 306-310.
- [9] P. Simon, Y. Gogotsi, B. Duun, Where do batteries end and supercapacitors begin? *Science* **2014**, 343, 1210-1211.
- [10] N. Jäckel, P. Simon, Y. Gogotsi, V. Presser, Increase in capacitance by subnanometer pore in carbon, *ACS Energy Lett.* **2016**, 1, 1262-1265.
- [11] P. Simon, Y. Gogotsi, Perspectives for electrochemical capacitors and related devices, *Nature Mater.* **2020**, 19, 1151-1163.
- [12] K. Urita, C. Urtia, K. Fujita, K. Horio, M. Yoshida, I. Moriguchi, Ideal porous structure of EDLC electrode with extremely high capacitance, *Nanoscale* **2017**, 9, 15643-15649.
- [13] Y. Zheng, T. Deng, W. Zhang, W. Zheng, Optimizing the micropore-to-mesopore ratio of carbon-fiber-cloth creates record-high specific capacitance, *J. Energy Chem.* **2020**, 47, 210-216.
- [14] R. Heimböckel, F. Hoffmann, M. Fröba, Insights into the influence of the pore size and surface area of activated carbons on the energy storage of electric double layer capacitors with a new potentially universally applicable capacitor model, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, 21, 3122-3133.
- [15] J. Yang, H. Wu, M. Zhu, W. Ren, Y. Lin, H. Chen, F. Pan, Optimized mesopores enabling enhanced rate performance in novel ultrahigh surface area meso-/microporous carbon for supercapacitors, *Nano Energy* **2017**, 33, 453-461.
- [16] M. F. El-Kady, M. Ihns, M. Li, J. Y. Hwang, M. F. Mousavi, L. Chaney, A. T. Lech, R. B. Kanera, Engineering three-dimensional hybrid supercapacitors and

- microsupercapacitors for high-performance integrated energy storage, *PNAS* **2015**, 112, 4233-4238.
- [17] M. M. Ska, P. Pradhan, B. K. Patra, A. K. Guria, Green biomass derived porous carbon materials for electrical double-layer capacitors (EDLCs), *Mater. Today Chem.* **2023**, 30, 101582.
- [18] S. P. Hou, D. Zhang, Z. P. Xie, Y. Kang, Z. G. Tang, Y. N. Dai, Y. Lei, J. Chen, F. Liang, Activated carbon prepared from waste tire pyrolysis carbon black via CO<sub>2</sub>/KOH activation used as supercapacitor electrode, *Sci. China Technol. Sci.* **2022**, 65, 2337-2347.
- [19] I. Dědek, S. Bartusek, J. J. Dvůráček, J. Něcas, J. Petrůs, P. Jakubec, V. Kupka, M. Otyepka, Maximizing the electrochemical performance of supercapacitor electrodes from plastic waste, *J. Energy Storage* **2023**, 73, 108660.
- [20] C. Zequine, C. K. Rananweera, Z. Wang, S. Singh, P. Tripathi, O. N. Srivastava, B. Kumar, G. K. Ramasamy, P. K. Kahol, P. R. Dvornic, R. K. Gupta, High-performance and flexible supercapacitors based on carbonized bamboo fibers for wide temperature applications, *Sci. Rep.* **2016**, 6, 31704.
- [21] S. P. Hou, M. D. Liao, Peng, C. Peng, Dan Min, X. Y. Li, J. Chen\*, G. T. Yu, J. H. Lin, Honeycomb-like hierarchical porous activated carbons from biomass waste with ultra-high specific-surface-area for high-rate electrochemical capacitors" *ACS Energy & Fuels* **2021**, 35(20), 16860-16869.
- [22] S. S. Hegde, B. R. Bhat, Biomass waste-derived porous graphitic carbon for high-performance supercapacitors, *J. Energy Storage* **2024**, 76, 109818.
- [23] A. S. Fernandes, F. V. C. Mello, S. T. Filho, R. M. Carpes, J. G. Honório, M. R. C. Marques, I. Felzenszwalb, E. R. A. Ferraza, Impacts of discarded coffee waste on human and environmental health, *Ecotoxicol. Environ. Safety* **2017**, 141, 30-36.
- [24] A. Forcina, A. Petrillo, M. Travaglioni, S. di Chiara, F. De Felice, A comparative life cycle assessment of different spent coffee ground reuse strategies and a sensitivity analysis for verifying the environmental convenience based on the location of sites, *J. Clean. Prod.* **2023**, 385, 135727.
- [25] M. H. Park, Y. S. Yun, S. Y. Cho, N. R. Kim, H.-J. Jin, Waste coffee grounds-derived nanoporous carbon nanosheets for supercapacitors, *Carbon Lett.*, **2016**, 19, 66-71.
- [26] X. Liu, S. Zhang, X. Wen, X. Chen, Y. Wen, X. Shi, E. Mijowska, High yield conversion of biowaste coffee grounds into hierarchical porous carbon for superior capacitive energy storage, *Sci. Rep.* **2020**, 10, 3518.
- [27] G.-T. Yu, T.-H. Hsieh, Y.-H. Lin, J.-H. Lin, Porous carbon nanosheets derived from spent coffee grounds for highly stable electric double-layer capacitors enabled by structurally complementary carbons, *ACS Sustainable Resour. Manage.* **2024**, 1, 76-87.
- [28] Y. Gao, L. Li, Y. Jin, Y. Wang, C. Yuan, Y. Wei, G. Chen, J. Ge, H. Lu, Porous carbon made from rice husk as electrode material for electrochemical double layer capacitor, *Applied Energy* **2015**, 153, 41-47.
- [29] Y. Xiao, M. Zheng, X. Chen, H. Feng, H. Dong, H. Hu, Y. Liang, S. P. Jiang, Y. Liu, Hierarchical porous carbons derived from rice husk for supercapacitors with high activity and high capacitance retention capability, *ChemistrySelect* **2017**, 2, 6438 - 6445.
- [30] C.-H. Hsu, Z.-B. Pan, M.-R. Wei, C.-A. Chen, H.-P. Lin, C.-H. Hsu, Synthesis of multiporous carbons from the water caltrop shell for high-performance supercapacitors, *ACS Omega* **2020**, 5, 10626-10632.

## 高電壓超級電容器與電化學活化技術的進展回顧

胡啟章<sup>\*1</sup> 戴呈璋<sup>1</sup> 曾亮傑<sup>1</sup> 古昀<sup>1</sup> 陳彥旭<sup>2</sup> 黃昆平<sup>3</sup>

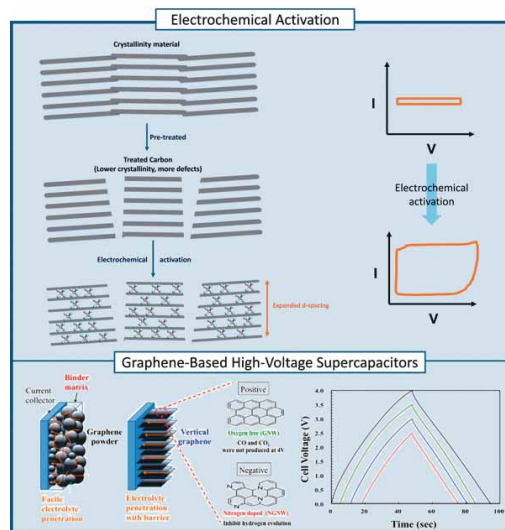
<sup>1</sup>國立清華大學 化學工程學系

<sup>2</sup>台灣中油股份有限公司 煉製研究所

<sup>3</sup>工業技術研究院 機械與系統研究所

### 摘要

本文從傳統的電雙層電容器到具有高能量密度的混合式電容器，全面回顧了目前各類超級電容器系統的發展。首先介紹碳材料應用於電容器的多樣性，包括活性碳、軟碳和硬碳等，並探討了它們在電容器中的應用和限制。為了提升電容器的能量密度，研究者們致力於拓展電容器的工作電壓。例如，通過使用有機電解液替代傳統水系電解液，對稱式活性碳電容器的工作電壓可因此從約 1.2 V 提升至 2.5 V，顯著增加能量密度。此外，文中也引入電化學活化(electrochemical activation, EA)的概念，該技術通過施加高電壓促進陰離子或陽離子嵌入碳層的不可逆反應，以增加電雙層的吸脫附位點，從而提高了電容器的可逆比電容和工作電壓。以電化學活化後碳材所組成的非典型對稱式超級電容器，如膨脹介相碳微球(e-MCMB)或鹼處理軟碳(ASC)，也可以達到最高 4 V 的工作電壓。然而，電化學活化過程中可能導致電極體積膨脹，影響電容器的穩定性，因此需要精心設計電解液成分或黏著劑來克服這一挑戰。總結來說，本研究展示了在碳材料及其結構工程化方面的最新進展，這些進展有助於提高超級電容器的性能和應用潛力，並為未來的研究方向提供了重要的啟示。



**關鍵詞：**超級電容器、電化學活化、高電壓電容器。



# Review on the Progress of High-Voltage Supercapacitors and Electrochemical Activation Techniques

Chi-Chang Hu<sup>\*,1</sup>, Chen-Wei Tai<sup>1</sup>, Liang-Chieh Tseng<sup>1</sup>, Yun Ku<sup>1</sup>, Yan-Shi Chen<sup>2</sup>,  
Kun-Ping Huang<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemical Engineering, National Tsing Hua University

<sup>2</sup>Refining & Manufacturing Research Institute, CPC Corporation Taiwan

<sup>3</sup>Mechanical and Systems Research Laboratories, Industrial Technology Research Institute

## Abstract

This paper comprehensively reviews the current development of various supercapacitor systems, ranging from electric double-layer capacitors (EDLCs) to hybrid capacitors with high energy density. Firstly, we introduce the diversity of carbon materials used in capacitors, including activated carbon, soft carbon, and hard carbon, and discuss their applications and limitations in these supercapacitors. To enhance the energy density of capacitors, researchers are focusing on expanding the operating voltage. For instance, by applying organic electrolytes instead of aqueous electrolytes, the operating voltage of symmetric activated carbon-based capacitors can be increased from about 1.2 V to 2.5 V, significantly boosting energy density. Secondly, we review the concept of electrochemical activation (EA), a technique that applies high voltage to promote irreversible intercalation of anions or cations into the carbon layers. This process increases the adsorption/desorption sites of the electric double layer, thereby improving the reversible specific capacitance and operating voltage. Non-typical symmetric supercapacitors composed of electrochemically activated carbon materials, such as expanded mesocarbon microbeads (e-MCMB) or alkali-treated soft carbon (ASC), can achieve an operating voltage of up to 4V. However, the electrochemical activation process may cause electrode expansion, affecting the stability of the capacitor. Therefore, it is necessary to carefully design the electrolyte composition or binders to overcome this challenge. In summary, this paper highlights the latest advancements in carbon materials and their configuration engineering. These developments significantly enhance the performance and application potential of supercapacitors, offering valuable insights for future research.

**Keywords:** supercapacitor, electrochemical activation, high-voltage capacitor

## 一、介紹

### 1.1. 超級電容器

隨著全球人口的快速增長、工業擴張和城市化進程加速，能源消耗呈現出急遽上升的趨勢，因此提升電能儲存設備的性能變得極其重要。超級電容器 (supercapacitors)，又被稱為超電容或電化學電容器，是一種介於傳統介電電容器和二次電池之間的儲能裝置。其能量密度高於傳統介電電容器，同時相較於一般二次電池，超級電容器具有多項優勢，包括擁有極高的功率密度，能夠在短時間內存儲能量，並在需要時釋放強大電流，因此在高功率儲能及輸出的應用中特別受關注，例如間歇式停動載具、電動車和電動工具。

超級電容器除了具有快速充放電的能力，更具有優異的穩定性，相比之下，二次電池通常需要較長的充電時間，且在充放電過程中會出現容量衰減的問題<sup>[1, 2]</sup>。超級電容器通常能夠進行超過十萬次以上的循環充放電，尤其是電雙層電容器能夠進行超過五十萬次以上的循環充放電，並且在極端溫度下仍然能夠保持良好的性能。超級電容器的應用相當廣泛，除了在電動汽車和電動工具中使用外，還能適用於再生能源系統，以捕獲和存儲太陽能和風能<sup>[3, 4]</sup>。此外，也可應用於平衡電力系統，以緩解能源波動和提供穩定的電力供應<sup>[5, 6]</sup>。簡單而言，超級電容器因為其高功率密度、快速充放電以及極長的循環壽命，成為了現代能源儲存領域中不可或缺的一部份。

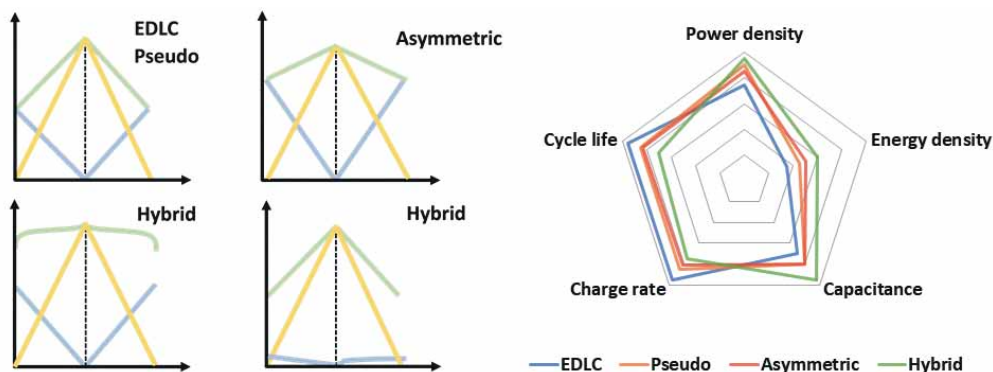
超級電容器在能量儲存可以由下方之方程式計算<sup>[7]</sup>:

$$E = (U^2 - L^2)C/2 \quad (1)$$

其中 E 為能量(J); C 為電容值(F); U 為電容器上限電壓(V); L 為電容器下限電壓(V)。然而，超級電容器在電量儲存方面仍具有局限性，因此它們的能量密度相比於二次電池較低，約為 5 至 20 Wh kg<sup>-1</sup>。根據式(1)，電容器的電容值和電壓上下限決定了其所儲存的能量。因此，透過增加電容值或擴大電壓範圍可以有效提升超級電容器的能量密度，而此效果通常透過調控電極材料特性以及設計電解質系統而達成<sup>[8, 9]</sup>。

## 二、超級電容器的分類

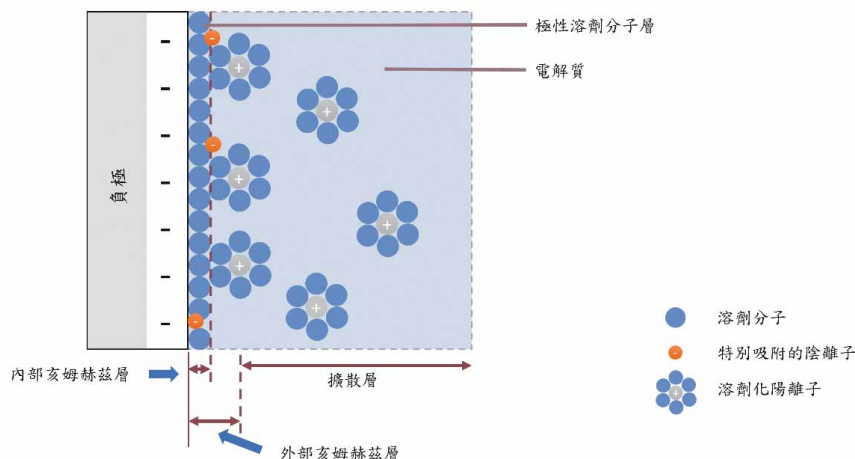
超級電容器依據電荷儲存機制及電極材料的使用，可以分為四大類<sup>[7]</sup>：(1)電雙層電容器(electrical double layer capacitor, EDLC)；(2)擬電容器(pseudo-capacitor)；(3)非對稱電容器(asymmetric supercapacitor)；(4)混合電容器(hybrid supercapacitor)，其典型充放電曲線及性能比較如圖一所示，以下將進行簡單介紹：



圖一 四種超級電容器的典型充放電曲線及性能比較。

## 2.1. 電雙層電容器

電雙層電容器(EDLCs)儲能機制是利用庫倫靜電力使陰陽離子分別吸附在電極正負極表面，同時溶劑分子的極性受庫倫靜電力誘導排列進而形成電雙層來儲能<sup>[10]</sup>。如圖二所示，當 EDLC 被施加電壓後，負極會吸引電解液中的陽離子(及溶劑分子的誘導排列)；於此同時，正極吸引電解液中的陰離子(及溶劑分子的誘導排列)，在兩極上各自形成其電雙層，這種有效的物理儲能機制使 EDLC 擁有快速地進行充放電與高功率密度的特性。而為了有效提高 EDLC 中電雙層的電荷密度，通常會採用高導電、多孔隙且高比表面積的材料作為電極，因此目前商業化電雙層電容器多使用活性碳作為電極材料<sup>[11]</sup>。



圖二 電雙層電容器充電時負極上的電雙層結構(electrical double layer, EDL)基於 BDM (Bockris, Devanathan, Muller) 模型<sup>[12]</sup>。

## 2.2. 擬電容器

擬電容器之正負極皆為具備氧化還原反應的擬電容材料，其電極活性物質包括過渡金屬氧化物(如  $MnO_x$  或  $Fe_3O_4$ )<sup>[13]</sup>以及導電高分子<sup>[14]</sup>等材料。因為本身具備極高的氧化還原可逆性，因此擬電容器能夠進行快速的氧化還原反應而儲能<sup>[15]</sup>。通常擬電容材料是將電荷儲存在電極表層，以利快速儲能<sup>[16]</sup>。由於過程中涉及法拉第電荷轉移反應，因此擬電容器的比電容值通常可以遠高於雙電層電容器。其中過渡金屬氧化物因為可變換的穩定價態多，使得在充放電過程中可能發生大量的氧化還原反應，並提高氧化還原和插層反應(insertion)動力學，實現高比電容的擬電容器，所以能量密度能夠被大幅提升<sup>[17]</sup>。然而，這些氧化還原反應並非完全可逆，導致了擬電容器的循環壽命相比於 EDLC 較差<sup>[18]</sup>。

## 2.3. 非對稱電容器

非對稱式電容器其正極和負極材料使用不同的電極材料(例如具有不同電荷儲存機制的兩種不同電極材料或具有不同氧化還原活性位點比例的活性材料)，對稱式超級電容器的正負極則是使用相同的電極材料。非對稱電容器是指正負極活性物質不同，各自具備擬電容或電雙層電容之特質，因工作電位窗之差異，非對稱超電容之上限電壓可以大幅提升，因此根據式(1)可以得知能量密度也能得到提升<sup>[19]</sup>。

## 2.4. 混合電容器

混合電容器則結合了電雙層電容/擬電容與電池型電極材料兩者的優勢，並能有效提升超電容之上限電壓，達到提高能量密度的目的。例如鋰離子電容器其負極採用電池型材料(石墨、硬碳或軟碳)進行鋰離子嵌入/嵌出之氧化還原反應，以提高儲電容量；而正極則使用活性碳進行電雙層電容儲能，以實現高功率的電荷儲存特質<sup>[20]</sup>。由於儲電機制不同，工作電位窗差異也大，因此也算是非對稱電容器的一種，但也有文獻將之獨立歸類<sup>[19,21]</sup>。混合電容器具有高能量密度、高功率密度、長壽命、低自放電率以及良好的充放電效率等特點<sup>[22,23]</sup>。這種設計結合了兩種不同類型電容器/電池材料的優勢，提供了更全面且平衡的性能，使其在眾多應用中具有相當的價值。

# 二、電極材料

## 2.1. 活性碳(activated carbons, ACs)

活性碳(ACs)是目前廣泛使用於 EDLC 的電極材料，因為活性碳具有高比表面積、相對低廉的成本、優異的化學和熱穩定性等優勢。然而，活性碳多孔的特性可能會阻礙電子和離子的傳輸，進而影響導電性。為了改善這一點，可以透過熱解處理，將其無定形結構轉化為類石墨狀結構，從而提高電導率<sup>[24,25]</sup>。在許多

研究中採用了多種方法，如氮摻雜和熱處理可增強其導電性，並優化其電化學性能<sup>[26]</sup>。此外，還能使用碳黑、奈米碳管、石墨烯和金屬等添加劑來提高活性碳電極的導電性<sup>[27,28]</sup>。異原子摻雜，如氮元素摻雜或磷元素摻雜也是碳材料常用的改性方法，目的在於利用不同電負度的元素以吸引更多帶電離子，或達成特定的離子選擇性<sup>[29,30]</sup>。

在商用的有機系 EDLC 中，電解液通常由混合的銨鹽，大多數情況下為 tetraethylammonium tetrafluoroborate (TEABF<sub>4</sub> 又稱 Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>) 溶解在有機溶劑，例如：碳酸丙烯酯 (propylene carbonate, PC) 或乙腈 (acetonitrile, ACN) 中，這些電解液具備良好的電化學特性、相對較寬的操作溫度範圍和工作電壓窗口。在活性碳電極中，PC 和 ACN 在高於 2.7 V 下通常會產生不可逆的反應<sup>[31]</sup>，其中包括含氧物質、有機溶劑、水分與活性碳中的含氧官能基之間產生的不可逆法拉第反應，正負極發生電解液分解，而導致氣體的產生 (例如：CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>)。在高電壓環境下除了氣體的生成之外，PC 還可能於正極活性碳表面上形成一層粗糙的薄膜，此種於活性碳表面形成的薄膜被認為是 PC 分解以及陰離子和陽離子產生的固體電解產物<sup>[32]</sup>。綜合上述，氣體的產生會增加超級電容器內壓以及影響電極與電解液的接觸面積，而活性碳表面形成的薄膜則會增加阻抗，導致電容衰減、等效串聯電阻 (ESR) 增加等負面效應。

## 2.2. 硬碳 (hard carbon, HC)

硬碳 (hard carbon) 是指前驅物在高溫下熱解或熱處理後形成的一種特殊碳材，通常具有高密度及高無晶程度<sup>[33,34]</sup>，因其優秀的整體性能和廣泛的應用性而備受矚目。硬碳可以從多種前驅物合成而得，包括生物有機聚合物 (如蔗糖、纖維素、木質素)、生物質來源 (例如果皮、膠原蛋白、棉花、藻類)<sup>[35]</sup> 和樹脂 (如酚醛樹脂、聚氨基甲酸酯)<sup>[36]</sup>。與軟碳相比，硬碳通常具有更多的微孔、裂紋微結構和相對較高的比表面積，又由於其擁有較寬的碳層間距，如圖三。因此能同時用作鋰離子及鈉離子電池的負極材料，具有結構多樣、價格低廉、導電性良好、儲鋰鈉容量高等優點，是未來相當具有潛力的材料。

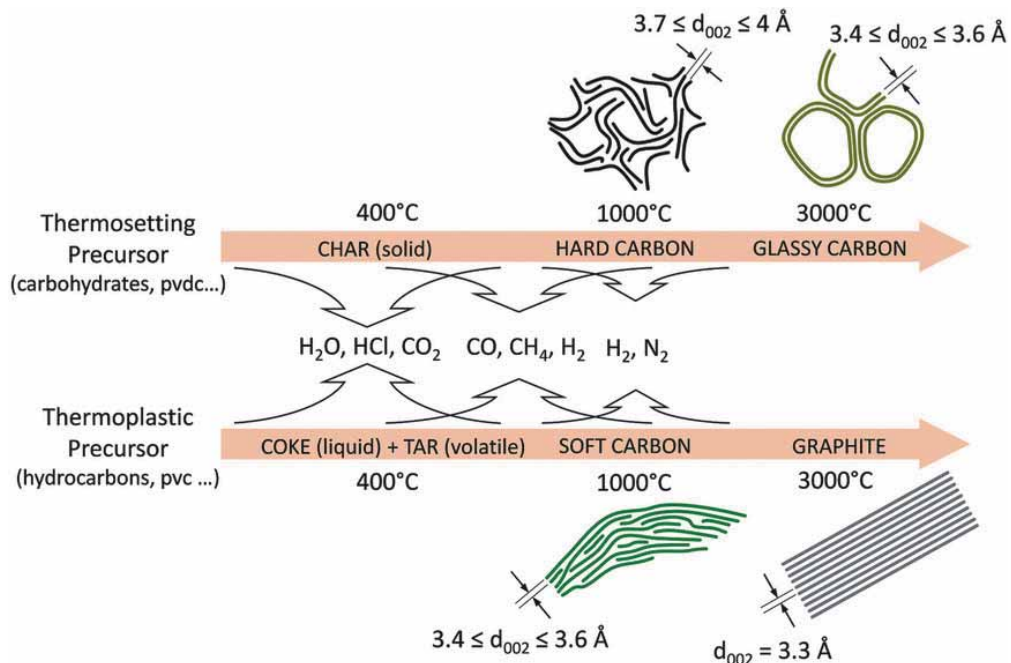
## 2.3 軟碳 (soft carbon, SC)

軟碳是一優秀的鋰離子電池負極材料，通常呈現無定形結構，有助於提高電池的功率和循環壽命<sup>[37]</sup>。其良好的導電性和高倍率充放電性能，使得軟碳在高功率電容器應用中表現出色。此外，軟碳也能用作電容器的正極材料，不過由於其比表面積低，需要通過一些活化處理以創造更多的離子通道，並提高電荷儲存量<sup>[38,39]</sup>。KOH 混入加上高溫處理是一種常用的手段，通過此類 KOH 處理程序，軟碳中的無定形區域因比結晶化區域更容易與 KOH 反應，從而構建通向石墨烯層的離子擴散通道，創造多孔結構並略微提高比表面積<sup>[40,41]</sup>。通過此種 KOH 處理



程序後，可以精確控制軟碳的孔結構、孔體積和比表面積，使其適合電解液中各種分子的尺度。

鹼處理軟碳與比表面積很高的活性碳不同，其比表面積較低，不具明顯微孔結構<sup>[39]</sup>，因此鹼處理之軟碳在空氣環境中很難吸附水分子。這些特性可避免因為乾燥步驟不完全，造成在有機相超級電容器中類似活性碳因含水分子而受電壓分解之缺點。此外，鹼處理軟碳內部的儲電位置，可利用電化學活化方式，創造儲存離子之微孔結構。這些微孔存在於石墨烯層結構之間，可藉由不可逆的離子/溶劑分子之插層提高內部表面積，進而提升比電容值<sup>[39]</sup>。因此，軟碳因缺乏表面官能基團和微孔，不僅可以作為負極材料，經過鹼處理後還可以作為正極材料，用於組裝高電壓超級電容器系統。



圖三 有機前驅物高溫碳化形成各種碳材料的微觀結構及層間距，分為可石墨化及不可石墨化碳<sup>[42]</sup>。

### 三、高電壓超級電容器

而為了提升超級電容器的能量密度，提升電壓是一種有效的手段，並且根據先前提及，由於電容器能量密度大小與工作上限電壓平方存在正比關係，因此通常提升電壓相對於提升比電容值，更能對能量密度產生顯著的增加。不過若在超出額定電壓的情況下運行超級電容器，可能會對其性能和使用壽命產生不利

影響。當超級電容器兩端的電壓超過極限值時，電解液或電極內會發生不可逆的化學反應，導致電容減小、內電阻上升、產氣、漏電流增加和電解液降解等負面影響。因此在可行範圍內提高超級電容器的工作電壓相當關鍵，如此才能同時確保最佳性能和安全性。

為實現高電壓超級電容器，電解液組成是其中的一項要素<sup>7</sup>。超級電容器的電解液可以大致區分為兩大類，包含水相電解質和有機相電解質。水相電解液具有低等效串聯電阻(equivalent series resistance, ESR)、高離子電導率、低成本和易於組裝等優點。然而水相電解液的耐受電壓被大幅限制於 1.23 V，當充電電壓超過水的分解電壓 1.23 V 時，水相電解液中的水分子可能會被電解產生 H<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 等氣體，導致壓力累積在電容器內，最終形成安全問題<sup>[43]</sup>。

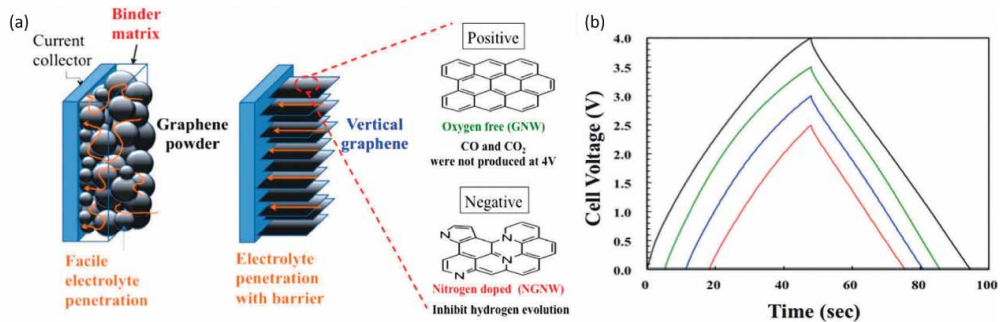
為了提升超級電容器的能量密度，以有機相電解質替換水相電解液是一種有效的手段。一般而言，有機電解液具有更寬廣的電位窗(2.5-2.7 V)和更高的耐受電壓(通常>2.5 V)，對於提升能量密度有相當大的幫助。例如在 2011 年 K. Chiba 等人報導，當在五元環碳酸酯類的第四位或第五位加上烷基取代基(2,3-碳酸丁烯酯)後，有助於提升有機溶劑的電位窗至 3.5 V<sup>[44]</sup>，此種優異的性能對於實現超級電容器的高工作電壓有相當幫助。然而，電解液的電位窗同時也會受到電極材料與電解液介面的交互作用影響而改變。

### 3.1. 石墨烯基高電壓超級電容器

為了實現更寬的電位窗，電極材料的選擇與其表面處理也是相當關鍵的一環，石墨烯是一種由單層碳原子構成的二維材料，擁有快速電子傳輸速度( $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )、優異導熱性( $5000 \text{ W mK}^{-1}$ )和極高理論比表面積( $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ )等優異特性，因此被認為是高電壓超級電容器的理想電極材料。石墨烯具備多種形式，根據立體結構分布，有可為 1D 結構的石墨烯單壁奈米碳管<sup>[45]</sup>、2D 結構的石墨烯奈米壁<sup>[46]</sup>與 3D 結構的中空石墨稀奈米球<sup>[47]</sup>，這些材料被廣泛地應用於高電壓超級電容器中。

石墨烯奈米壁(Graphene Nanowalls, GNWs)是近年被開發出來的新型石墨烯材料，此種類型的石墨烯通常藉由電漿增強化學氣相沉積(Plasma Enhanced CVD, PECVD)技術，以垂直方式生長於基板上，無需任何黏著劑，這種結構避免了重新堆疊同時良好地保留孔隙度的優勢。化學氣相沉積技術可以通過調控前驅物和反應氣體的種類及其濃度，控制石墨烯的層數、石墨烯晶體的大小以及是否引入異質原子摻雜等。Chi 等人報導了一種創新的 4V 非對稱高電壓超級電容器，採用了垂直石墨烯奈米壁(Graphene Nanowalls, GNWs)作為電極材料，如圖四，他們使用微波電漿火炬(MPT)結合電漿增強化學氣相沉積(PECVD)在鈦箔上垂直合成 GNWs。作為正極材料，這種垂直 GNWs 結構可以有效暴露石墨烯的表面，

提高電化學活性。而作為負極材料，他們使用了氮摻雜的石墨烯奈米壁(nitrogen-doped GNW, NGNWs)，並使用了商業化的電解質 1 M TEABF<sub>4</sub>/PC [46]。這種新設計的非對稱 EDLC 的工作電壓可達到 4 V、能量密度 13 Wh kg<sup>-1</sup>。



圖四 (a) 與單純的石墨烯粉末相比，在鈦箔基板上化學氣相沉積生長的石墨烯奈米牆無需黏著劑的垂直結構。(b) 組成的非對稱 EDLC 在 1 M TEABF<sub>4</sub>/PC 中的定電流充放電曲線(電壓為 2.5、3、3.5 和 4 V，電流為 2.0 A g<sup>-1</sup>) [46]。

### 3.2. 電化學活化(electrochemical activation, EA)

電化學活化(EA)現象，指在充電過程中，在一定電壓驅使下，去溶劑化或部分去溶劑化的陰離子(或陽離子)不可逆地嵌入碳層之間，使其結構產生不可逆的改變，增加原材料的活性位置，同時對電容行為產生影響，使其電雙層的吸脫附反應更顯著。Takeuchi 等人最早於焦油碳中觀察到此現象，並使用 non-porous carbon (表面積小於 100 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)來描述這些能夠進行電化學活化反應的碳材料[40]。而後有文獻陸續報導 reduced graphene oxide (rGO) [48]、expanded mesocarbon microbead (e-MCMB) [49]與 alkali-treated soft carbon (ASC) [50]等材料，在經過 EA 的前處理並組裝成超級電容器後，其電雙層吸脫附反應所產生的可逆電容值也有顯著的上升。而此過程經過 Moritz M. Hantel 等人使用 in-situ X-ray diffraction (XRD)分析後發現，在陰(陽)離子不可逆地嵌入的過程中，層間距會逐漸被撐大因而對電化學表現產生影響[51]。綜合上述，不論是被活化材料的選擇、使用的電解液甚至是黏著劑的性質等，都會是影響電化學活化效果的重要參數，以下將分別列舉相關的文獻進行簡述。

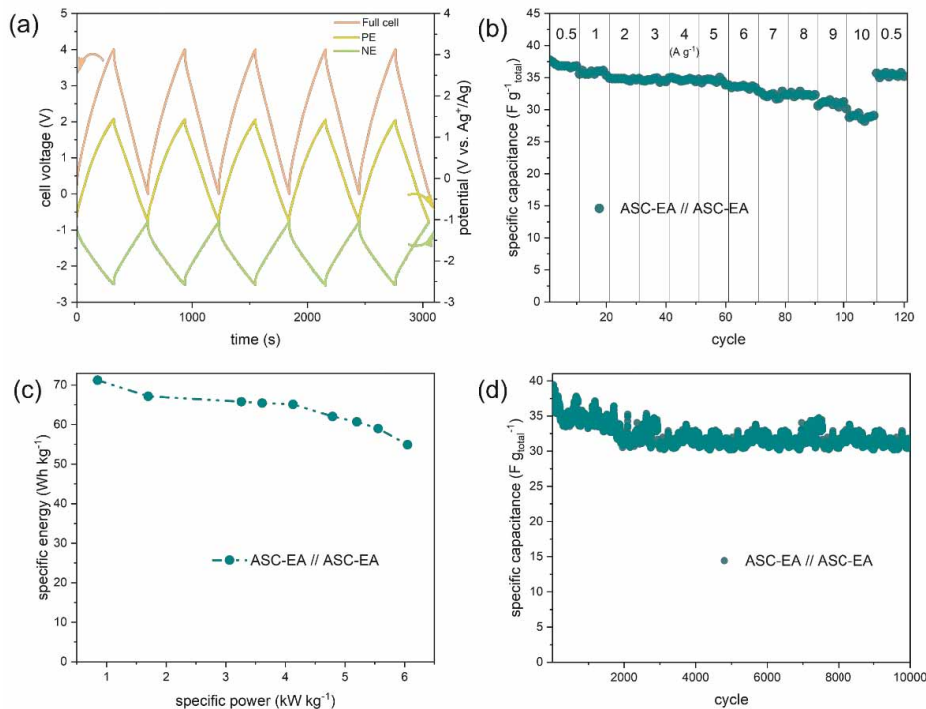
#### 3.2.1. 碳材料

由於碳材料在工業上被廣泛使用，因此許多商業化碳材料及其衍生物已廣泛被研究。於文獻中，常對這些碳材料進行不同的處理，以改變它們的性質(例如結晶性、層間距、孔隙度等)，以試圖研究其 EA 的潛在機制。Kim 等人[52] 將針狀焦油分別在 NaClO<sub>3</sub>/HNO<sub>3</sub> 環境下進行氧化處理，或在 700°C 下與 KOH 進行鹼處理，然後將不同方法製得的碳進行 200°C 的二次鍛燒，試圖比較兩種化學活化方法對後續 EA 的影響。經由 XRD 與 Raman 分析發現氧化處理時，針狀焦油會

轉變成石墨氧化物，使得碳層間距大幅增加，隨後在 200°C 加熱的過程中，石墨化區域被破壞並轉化為低結晶度的石墨氧化物，相對的，鹼處理只稍微降低石墨結構的結晶度而未擴展碳層間距。若使用 1.2 M TEABF<sub>4</sub>/ACN 電解液進行充放電 (GCD) 測試，氧化處理的針狀焦油表現出比鹼處理的針狀焦油更低的陰離子嵌入起始電壓，可推測陰離子嵌入經氧化處理的針狀焦油中所需的過電位較小。在 EA 後的充放電循環中，兩種碳材料都不再發生陰離子嵌入，並且在電位窗 2.5 V 範圍下，氧化處理的針狀焦油可以達到 30.3 F g<sup>-1</sup> 的相對高比電容，而鹼處理的碳則為 18.8 F g<sup>-1</sup>。由此可知，在不同的前處理下，相同的前驅物會在 EA 表現上有顯著差異，同時證明不只一種處理方式可以使 EA 發生<sup>[52]</sup>。Ka 和 Oh 等人<sup>[53]</sup> 在氫氣中以 250°C 加熱酸氧化的介相碳微球 (MCMB) 顆粒，製備出膨脹的 MCMB (e-MCMB)，並在 0.05 M LiBF<sub>4</sub> 和 0.95 M TEABF<sub>4</sub>/PC 溶液中研究其 EA 行為。經由 XRD 分析，可觀察到 e-MCMB 比 MCMB 具有更弱的 (002) 繞射峰強度和更大的層間距 (e-MCMB 為 0.404 nm vs. MCMB 為 0.336 nm)，因此 e-MCMB 有結晶度下降與層間距增加的變化。隨後將 e-MCMB 作為正極，發現在 4.6 至 4.8 V (vs. Li<sup>+</sup>/Li) 充電時有一平台區域產生，由膨脹儀 (dilatometry) 發現有約 30% 的電極體積膨脹，推測為 BF<sub>4</sub><sup>-</sup> 嵌入的過程，且在第一個充放電循環後便沒有觀察到類似的平台區域，呈現典型電容線性充放電曲線的行為，同時維持約 7% 的電極擴張/收縮浮動；相比之下，MCMB 在每個充放電循環都觀察到兩個平台，以及可逆的擴張/收縮 (約 40-100%)。後續由 e-MCMB//e-MCMB 組成的對稱超級電容器，其可在 3.7 V 的電位窗範圍內，經 100 個循環後提供 24-30 F mL<sup>-1</sup> 的體積比電容和維持大於 99% 的庫倫效率。作者認為在不可逆陰離子嵌入碳層之前，擴展石墨層間距是使 EA 發生的必要條件，以便為陰離子的不可逆嵌入創造可進入的活性位置<sup>[53]</sup>。

經上述討論可得知並非所有碳材皆能進行 EA，碳材本身的結晶性須落在適合的範圍，且碳層間距也需被精準控制。這個概念也在最近吾人與台灣中油煉研所的合作研究中獲得證實，並發現結晶區域較小的軟碳，經過鹼處理後所增加的比電容與可逆性優於結晶區域較大的軟碳<sup>[39]</sup>。在此研究中較低結晶性的鹼處理軟碳 (alkali-treated soft carbon, ASC) 能分別於正電位及負電位範圍內，被 BF<sub>4</sub><sup>-</sup> 陰離子與 TEA<sup>+</sup> 陽離子充分的電化學活化從而轉化成電容型材料，並且同時因為離子嵌入反應的特性，得到比傳統活性碳電極單純依靠電雙層進行吸脫附而寬廣許多的工作上下限電位，而後使用 ASC-EA 作為正負極材料，並組裝為一非典型對稱式的非水系碳基超級電容器。經過三極式系統的測量，ASC-EA 的上限電位約為 1.5 V (vs. Ag<sup>+</sup>/Ag)，下限電位則是約 -2.5 V (vs. Ag<sup>+</sup>/Ag)，因此所組裝的超級電容器其工作電壓可以達到 4 V，而所組裝的全電池三極式定電流充放電曲線如圖五 (a)。可以看到全電池的工作電位窗為 0 至 4 V，正極電位範圍為 -1 至 1.5 V (vs.

Ag<sup>+</sup>/Ag)，負極電位範圍為-1 至 -2.5 V (vs. Ag<sup>+</sup>/Ag)，並且曲線皆呈現典型對稱三角形，為電容器的標準特徵。接者針對所組裝的 4V 超級電容器作倍率充放電測試，結果如圖五(b)，其在 0.5 A g<sub>total</sub><sup>-1</sup> (根據正負極的活性材料總重量所計算) 的電流密度下能提供 37.6 F g<sub>total</sub><sup>-1</sup> 的可逆比電容，並在高電流密度 10 A g<sub>total</sub><sup>-1</sup> 時，提供 29.1 F g<sub>total</sub><sup>-1</sup> 的比電容，電容維持率約為 78%。而根據所得電壓與電容所繪製的 Ragone 圖如圖五(c)，其在 1.0 kW kg<sup>-1</sup> 的功率密度下能有 83.8 Wh kg<sup>-1</sup> 的能量密度，並在高功率密度 7.1 kW kg<sup>-1</sup> 下能保有 64.6 Wh kg<sup>-1</sup>，大幅超越傳統以活性碳為正負極材料的非水系超級電容器<sup>[54]</sup>，而主要貢獻即源於可達至 4 V 的工作電壓。最後，圖五(d)為此 4V 超級電容器的循環充放電測試結果，其在經過 10000 次循環充放電後，容量維持率約為 85%，尚符合一般對於超級電容器的穩定性標準，所以於此研究中已成功組裝出一非典型對稱式的非水系高電壓超級電容器，並具備良好的性能表現及優異的潛力。



圖五 4V ASC-EA//ASC-EA 超級電容器的測試: (a) 三極式充放電曲線、(b) 倍率充放電性能、(c) Ragone 圖及(d) 10000 次循環表現<sup>39</sup>。

### 3.2.2. 電解液

在 EDLC 中，電解質組成對離子或溶劑分子的吸附行為和所產生的電容具有相當影響<sup>[55]</sup>。由於 EA 是在充放電過程的第一圈通過將陰離子(陽離子)不可逆地嵌入碳層來達成，因此電解液中的離子的大小和電荷密度、所使用的溶劑特性和量，皆會改變離子/離子或離子/溶劑的交互作用，最終影響碳材料的 EA 過程。

Hantel 等人<sup>[56]</sup>透過製造不同層間距的 rGO 樣品，研究其在 1 M TEABF<sub>4</sub>/ACN 或 1 M TEABF<sub>4</sub>/PC 的電解液中不同的 EA 行為。結果顯示當 rGO 的碳層間距落在 0.34 到 0.44 奈米範圍內時，皆有較低的電化學活化電位和較高的比電容。但值得注意的是，不是所有的 rGO 電極在兩種電解質中經歷 EA 後都可以表現出電雙層吸脫附行為。例如 rGO 在 1 M TEABF<sub>4</sub>/ACN 中，在正電位範圍內皆呈現出矩形循環伏安曲線(cyclic voltammogram, CV)，而在負電位範圍內，只有層間距大於 0.38 奈米的樣品才顯示出矩形 CV<sup>[56]</sup>。另一面，Morita 等人<sup>[57]</sup>使用不同大小的陽離子搭配 BF<sub>4</sub><sup>-</sup>在 PC 或 ACN 溶劑中，研究電解質與溶劑分子大小對 EA 的影響。研究發現較大的陽離子在兩種電解液中皆會需要更大的過電位使不可逆的嵌入反應發生。而在 PC 溶劑中，觀察到隨著陽離子的大小增加，過電位增加的幅度會比在 ACN 溶劑來的更快，作者推測是因為 PC 與陽離子間的分子作用力更大，使其需要更多的過電位以脫去溶劑鞘，使得嵌入反應更慢發生<sup>[57]</sup>。綜上所述，當陰(陽)離子的尺度越大或溶劑與陰(陽)離子間的作用力越強，將會使 EA 發生所需的過電位增加，因此所使用的電解液對於研究 EA 是不可忽視的重要變數之一。

### 3.2.3. 黏著劑

由於在 EA 過程中，陰(陽)離子嵌入碳層會造成材料的體積變化，因此選用的黏著劑對於超電容的穩定性有重要影響。Hahn 等人<sup>[58]</sup>觀察到商用活性炭電極在 1 M TEABF<sub>4</sub>/ACN 中的膨脹現象，此膨脹變化在電位窗小於 2.5 V 內為可逆行為，但若在大電位窗 4 V 內，正電極的膨脹將變得不可逆。這表明電極在嵌入過程中的膨脹變化可能導致結構被破壞<sup>[58]</sup>。聚偏二氟乙烯(PVDF)為廣泛使用的黏著劑，但由於缺乏足夠的流動性，容易導致活性材料的脫落和充放電穩定性的下降。為解決這一問題，Hu 等人<sup>[49]</sup>提出了經 KOH 中和的聚氨基酯-聚丙烯酸(PUPAH<sub>10-x</sub>K<sub>x</sub>，其中 x 代表羧基上的質子中和度)共聚物作為黏著劑。他們發現隨著中和度的增加(從 PUPAH、PUPAH<sub>6</sub>K<sub>4</sub> 到 PUPAK)，黏著劑溶液的流動性將會提高，因而促進更均勻的活性物質塗佈；相反地，低流動性的 PUPAH 黏著劑將導致較差的塗佈均勻性，產生的空隙可以緩衝電極的體積變化，但同時會使活性物質的利用率下降。他們進一步使用 e-MCMB 作為活性物質，搭配 1 M TEABF<sub>4</sub>/PC 組成對稱式超電容，經過 EA 後，在 1.8 V (vs. Ag<sup>+</sup>/Ag)的電位窗內，使用流動性適中的 PUPAH<sub>6</sub>K<sub>4</sub> 黏著劑，在 1 A g<sup>-1</sup> 下會有最佳的比電容值(121 F g<sup>-1</sup>)<sup>[49]</sup>。由此可知黏著劑的流動性在有 EA 參與的反應中，黏度必須適度地降低，以適當地創造空隙讓陰(陽)離子進行不可逆地嵌入。

#### 四、結論

本文回顧了現今各式超級電容器系統，並介紹最普遍的電雙層電容器以至現今具備高能量密度的混合式電容器，另外也針對可用於電容器儲能的碳材料，包含了活性碳、軟碳及硬碳等，進行深入淺出地探討。而為了提升電容器的能量密度，許多研究皆致力於拓展電容器的工作電壓，手段為數眾多，例如替換水系電解液為有機系電解液以避免遭受水分解電位的限制，如此一來，對於對稱式活性碳電容器而言，其電壓約可從 1.2V 上升至 2.5V，能量密度可因此大幅提升。然而活性碳由於其高缺陷及高比表面積的限制，電壓很難再得到上升，因此有許多研究引入石墨烯基材料以替換傳統活性碳，石墨烯由於其較單純的表面組成，無多餘含氧官能基團，所以能使有機電解液於高電壓下仍處於穩定的狀態，而以石墨烯基材料組成的對稱式超級電容器，其電壓約可達至 4V，能量密度會比傳統超級電容器高出許多。另外，本文也介紹了所謂的碳材之電化學活化(electrochemical activation, EA)的概念，於此活化過程中，能透過施加高電壓以促使不可逆陰離子或陽離子嵌入碳層的反應，陰離子或陽離子可以藉由不同修飾方式(例如:氧化膨脹或鹼處理)所創造的通道深入碳層內部結構，並嵌入碳晶格，同時擴增碳層間距，產生對有序結構破壞的效用，因此提供電雙層吸脫附的位點也能夠大幅增加，可逆比電容也隨著上升。由於此反應藉助嵌入反應，因此工作電壓也可得到大幅提升，以膨脹介相碳微球(e-MCMB)或鹼處理軟碳(ASC)所組成的非典型對稱式超級電容器，其最高電壓也可達至 4V。不過電化學活化的效果非常取決於修飾方法及類石墨碳材料的結晶性，需精準控制碳材料的性質才能達到最佳的電化學活化。此外，由於電化學活化的過程中存在離子的嵌入反應，伴隨的電極體積膨脹現象可能容易導致電容器於充放電時的穩定性下降，因此還需透過設計電解液成分或黏著劑物理性質的搭配，才能充分解決此一問題。

#### 參考文獻

- [1] D. Zhang, B. S. Haran, A. Durairajan, R. E. White, Y. Podrazhansky, B. N. Popov, Studies on capacity fade of lithium-ion batteries., *J. Power Sources*, **2000**, 91, 122-129.
- [2] A. Vlad, N. Singh, J. Rolland, S. Melinte, P. Ajayan, J.-F. Gohy, Hybrid supercapacitor-battery materials for fast electrochemical charge storage. *Sci. Rep.*, **2014**, 4, 4315.
- [3] H. Yoo, S.-K. Sul, Y. Park, J. Jeong, System integration and power-flow management for a series hybrid electric vehicle using supercapacitors and batteries. *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **2008**, 44, 108-114.
- [4] C. Abbey, G. Joos, Supercapacitor energy storage for wind energy applications. *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **2007**, 43, 769-776.

- [5] D. Casadei, G. Grandi, C. Rossi, A supercapacitor-based power conditioning system for power quality improvement and uninterruptible power supply, *ISIE*, **2002**, 4, 1247-1252.
- [6] A. Lahyani, P. Venet, A. Guermazi, A. Troudi, Battery/supercapacitors combination in uninterruptible power supply (UPS), *IEEE Trans. Power Electron.*, **2012**, 28, 1509-1522.
- [7] C.-F. Liu, Y.-C. Liu, T.-Y. Yi, C.-C. Hu, Carbon materials for high-voltage supercapacitors. *Carbon*, **2019**, 145, 529-548.
- [8] Z. Yang, J. Tian, Z. Yin, C. Cui, W. Qian, F. Wei, Carbon nanotube-and graphene-based nanomaterials and applications in high-voltage supercapacitor: A review. *Carbon*, **2019**, 141, 467-480.
- [9] J. M. Lim, Y. S. Jang, H. V. T. Nguyen, J. S. Kim, Y. Yoon, B. J. Park, D. H. Seo, K.-K. Lee, Z. Han, K. K. Ostrikov, Advances in high-voltage supercapacitors for energy storage systems: materials and electrolyte tailoring to implementation. *Nanoscale Adv.*, **2023**, 5, 615-626.
- [10] 胡啟章, 電化學原理與方法, 五南, **2002**.
- [11] F. Béguin, V. Presser, A. Balducci and E. Frackowiak, Carbons and Electrolytes for Advanced Supercapacitors. *Adv. Mater.*, **2014**, 26, 2219-2251.
- [12] J. O. M. Bockris, M. A. V. Devanathan, K. MÜLLer, On the structure of charged interfaces. *Proc. R. Soc. Lond. A*, **1965**, 174, 832-863.
- [13] F. Shi, L. Li, X.-l. Wang, C.-d. Gu, J.-p. Tu, Metal oxide/hydroxide-based materials for supercapacitors. *RSC Adv.*, **2014**, 4, 41910-41921.
- [14] J. Zhang, Y. Cui, G. Shan, Metal oxide nanomaterials for pseudocapacitors. *Appl. Phys.* **2019**, 1905, 01766.
- [15] L. Deng, J. Wang, G. Zhu, L. Kang, Z. Hao, Z. Lei, Z. Yang, Z.-H. Liu, RuO<sub>2</sub>/graphene hybrid material for high performance electrochemical capacitor. *J. Power Sources*, **2014**, 248, 407-415.
- [16] B. E. Conway, V. Birss, J. Wojtowicz, *J. Power Sources*, The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors. **1997**, 66, 1-14.
- [17] B.-T. Liu, X.-M. Shi, X.-Y. Lang, L. Gu, Z. Wen, M. Zhao, Q. Jiang, Extraordinary pseudocapacitive energy storage triggered by phase transformation in hierarchical vanadium oxides. *Nat. Commun.*, **2018**, 9, 1375.
- [18] V. Šedajová, P. Jakubec, A. Bakandritsos, V. Ranc, M. Otyepka, New Limits for Stability of Supercapacitor Electrode Material Based on Graphene Derivative. *Nanomater.*, **2020**, 10(9), 1731.
- [19] M. Rajkumar, C.-T. Hsu, T.-H. Wu, M.-G. Chen, C.-C. Hu, Advanced materials for aqueous supercapacitors in the asymmetric design. *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.*, **2015**, 25, 527-544.



- [20] L.-C. Tseng, C.-W. Tai, W.-Y. Jao, Y. Lin, C.-Y. Ku, Y.-S. Chen, C.-C. Hu, A novel efficient three-stage electrochemical pre-lithiation method for the amorphous carbon negative electrodes of lithium-ion capacitors. *Electrochim. Acta*, **2024**, 497, 144576.
- [21] N. R. Chodankar, H. D. Pham, A. K. Nanjundan, J. F. S. Fernando, K. Jayaramulu, D. Golberg, Y.-K. Han, D. P. Dubal, True Meaning of Pseudocapacitors and Their Performance Metrics: Asymmetric versus Hybrid Supercapacitors. *Small*, **2020**, 16, 2002806.
- [22] A. Ehsani, A. A. Heidari, H. M. Shiri, Electrochemical pseudocapacitors based on ternary nanocomposite of conductive polymer/graphene/metal oxide: an introduction and review to it in recent studies. *Chem. Rec.*, **2019**, 19, 908-926.
- [23] W. Zuo, R. Li, C. Zhou, Y. Li, J. Xia, J. Liu, Battery-supercapacitor hybrid devices: recent progress and future prospects. *Adv. Sci.*, **2017**, 4, 1600539.
- [24] S.-Y. Lu, M. Jin, Y. Zhang, Y.-B. Niu, J.-C. Gao, C. M. Li, Chemically Exfoliating Biomass into a Graphene-like Porous Active Carbon with Rational Pore Structure, Good Conductivity, and Large Surface Area for High-Performance Supercapacitors. *Adv. Energy Mater.*, **2018**, 8, 1702545.
- [25] K. M. Horax, S. Bao, M. Wang, Y. Li, Analysis of graphene-like activated carbon derived from rice straw for application in supercapacitor. *CCL*, **2017**, 28, 2290-2294.
- [26] A. B. Bogeat, Understanding and tuning the electrical conductivity of activated carbon: a state-of-the-art review. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, **2021**, 46, 1-37.
- [27] D. Weingarth, D. Cericola, F. Mornaghini, T. Hucke, R. Kötz, Carbon additives for electrical double layer capacitor electrodes. *J. Power Sources*, **2014**, 266, 475-480.
- [28] G. Wang, Z. Shao, Z. Yu, Comparisons of different carbon conductive additives on the electrochemical performance of activated carbon. *Nanotechnol.*, **2007**, 18, 205705.
- [29] O. Ornelas, J. M. Sieben, R. Ruiz-Rosas, E. Morallon, D. Cazorla-Amorós, J. Geng, N. Soin, E. Siores, B. F. Johnson, On the origin of the high capacitance of nitrogen-containing carbon nanotubes in acidic and alkaline electrolytes. *Chem. Comm.*, **2014**, 50, 11343-11346.
- [30] S.-M. Li, S.-Y. Yang, Y.-S. Wang, H.-P. Tsai, H.-W. Tien, S.-T. Hsiao, W.-H. Liao, C.-L. Chang, C.-C. M. Ma, C.-C. Hu, N-doped structures and surface functional groups of reduced graphene oxide and their effect on the electrochemical performance of supercapacitor with organic electrolyte. *J. Power Sources*, **2015**, 278, 218-229.
- [31] R. Kötz, M. Hahn, R. Gallay, Temperature behavior and impedance fundamentals of supercapacitors. *J. Power Sources*, **2006**, 154, 550-555.
- [32] M. Hahn, A. Würsig, R. Gallay, P. Novák, R. Kötz, Gas evolution in activated carbon/propylene carbonate based double-layer capacitors. *Electrochem. commun.*, **2005**, 7, 925-930.

- [33] L. Xie, C. Tang, Z. Bi, M. Song, Y. Fan, C. Yan, X. Li, F. Su, Q. Zhang, C. Chen, Gas evolution in activated carbon/propylene carbonate based double-layer capacitors. *Adv. Energy Mater.*, **2021**, 11, 2101650.
- [34] S. Sarkar, S. Roy, Y. Hou, S. Sun, J. Zhang, Y. Zhao, Recent Progress in Amorphous Carbon-Based Materials for Anodes of Sodium-Ion Batteries: Synthesis Strategies, Mechanisms, and Performance. *ChemSusChem*, **2021**, 14, 3693-3723.
- [35] P. Liu, Y. Li, Y.-S. Hu, H. Li, L. Chen, X. Huang, A waste biomass derived hard carbon as a high-performance anode material for sodium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, **2016**, 4, 13046-13052.
- [36] A. Beda, P.-L. Taberna, P. Simon, C. M. Ghimbeu, Hard carbons derived from green phenolic resins for Na-ion batteries. *Carbon*, **2018**, 139, 248-257.
- [37] H. Zhang, Y. Huang, H. Ming, G. Cao, W. Zhang, J. Ming, R. Chen, Recent advances in nanostructured carbon for sodium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, **2020**, 8, 1604-1630.
- [38] M. Morita, R. Arizono, N. Yoshimoto, M. Egashira, On the electrochemical activation of alkali-treated soft carbon for advanced electrochemical capacitors. *J. Appl. Electrochem.*, **2014**, 44, 447-453.
- [39] C.-W. Tai, Y.-T. Lu, T.-Y. Yi, Y.-C. Liu, Y.-S. Chen, C.-C. Hu, A Comprehensive Study on the Interactive Effects of Carbon Crystallinity and Electrochemical Activation for KOH-Modified Soft Carbons and Their High-Voltage Supercapacitor Application. *J. Electrochem. Soc.*, **2023**, 170, 040526.
- [40] M. Takeuchi, K. Koike, T. Maruyama, A. Mogami, M. Okamura, Electrochemical intercalation of tetraethylammonium tetrafluoroborate into KOH-treated carbon consisting of multi-graphene sheets for an electric double layer capacitor. *Denki Kagaku.*, **1998**, 66, 1311-1317.
- [41] M. Takeuchi, T. Maruyama, K. Koike, A. Mogami, T. Oyama, H. Kobayashi, Non-porous Carbon for a High Energy Density Electric Double Layer Capacitor. *Electrochem.*, **2001**, 69, 487-492.
- [42] D. Saurel, B. Orayech, B. Xiao, D. Carriazo, X. Li, T. Rojo, From Charge Storage Mechanism to Performance: A Roadmap toward High Specific Energy Sodium-Ion Batteries through Carbon Anode Optimization. *Adv. Energy Mater.*, **2018**, 8, 1703268.
- [43] S. Ban, J. Zhang, L. Zhang, K. Tsay, D. Song, X. Zou, Charging and discharging electrochemical supercapacitors in the presence of both parallel leakage process and electrochemical decomposition of solvent. *Electrochim. Acta*, **2013**, 90, 542-549.
- [44] K. Chiba, T. Ueda, Y. Yamaguchi, Y. Oki, F. Shimodate, K. Naoi, Electrolyte systems for high withstand voltage and durability I. Linear sulfones for electric double-layer capacitors. *JES*, **2011**, 158, A872.
- [45] A. Izadi-Najafabadi, S. Yasuda, K. Kobashi, T. Yamada, D. N. Futaba, H. Hatori,

- M. Yumura, S. Iijima, K. Hata, Extracting the full potential of single walled carbon nanotubes as durable supercapacitor electrodes operable at 4 V with high power and energy density. *Adv. Mater.*, **2010**, 22, E235-E241.
- [46] Y.-W. Chi, C.-C. Hu, H.-H. Shen, K.-P. Huang, New Approach for High-Voltage Electrical Double-Layer Capacitors Using Vertical Graphene Nanowalls with and without Nitrogen Doping. *Nano Lett.*, **2016**, 16, 5719-5727.
- [47] K. Nomura, H. Nishihara, N. Kobayashi, T. Asada, T. Kyotani, 4.4 V supercapacitors based on super-stable mesoporous carbon sheet made of edge-free graphene walls. *Energy Environ. Sci.*, **2019**, 12, 1542-1549.
- [48] M. M. Hantel, T. Kaspar, R. Nesper, A. Wokaun, R. Kötz, Partially reduced graphite oxide for supercapacitor electrodes: Effect of graphene layer spacing and huge specific capacitance. *Electrochem. commun.*, **2011**, 13, 90-92.
- [49] T.-Y. Yi, C.-W. Dai, J.-A. Wang, C.-C. M. Ma, C.-C. Hu, Electrochemical activation and capacitance enhancement of expanded mesocarbon microbeads for high-voltage, symmetric supercapacitors. *Electrochim. Acta*, **2020**, 359, 136941.
- [50] I.-T. Kim, M. Egashira, N. Yoshimoto, M. Morita, Combination of Alkali-Treated Soft Carbon and Activated Carbon Fiber Electrodes for Asymmetric Electric Double-Layer Capacitor. *Electrochem.*, **2012**, 80, 415-420.
- [51] M. M. Hantel, T. Kaspar, R. Nesper, A. Wokaun, R. Kötz, Persistent electrochemical pillaring of graphene ensembles. *Electrochem. commun.*, **2013**, 34, 189-191.
- [52] I.-J. Kim, S. Yang, M.-J. Jeon, S.-I. Moon, H.-S. Kim, Y.-P. Lee, K.-H. An, Y.-H. Lee, Structures and electrochemical performances of pyrolyzed carbons from graphite oxides for electric double-layer capacitor. *J. Power Sources*, **2007**, 173, 621-625.
- [53] H. K. Bok, S. M. Oh, Electrochemical activation of expanded graphite electrode for electrochemical capacitor. *JES*, **2008**, 155, A685.
- [54] W. Raza, F. Ali, N. Raza, Y. Luo, K.-H. Kim, J. Yang, S. Kumar, A. Mehmood, E. E. Kwon, Recent advancements in supercapacitor technology. *Nano Energy*, **2018**, 52, 441-473.
- [55] M. Morita, T. Kaigaishi, N. Yoshimoto, M. Egashira, T. Aida, Effects of the electrolyte composition on the electric double layer capacitance at carbon electrodes. *ESL*, **2006**, 9, A386.
- [56] M. M. Hantel, T. Kaspar, R. Nesper, A. Wokaun, R. Kötz, Partially Reduced Graphite Oxide as an Electrode Material for Electrochemical Double-Layer Capacitors. *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 9125-9136.
- [57] C. Zhang, Y. Xie, G. Sun, A. Pentecost, J. Wang, W. Qiao, L. Ling, D. Long, Y. Gogotsi, Ion intercalation into graphitic carbon with a low surface area for high energy density supercapacitors. *JES*, **2014**, 161, A1486.



[58] M. Hahn, O. Barbieri, F. Campana, R. Kötz, R. Gally, Carbon based double layer capacitors with aprotic electrolyte solutions: the possible role of intercalation/insertion processes. *Appl. Phys. A*, **2006**, 82, 633-638.

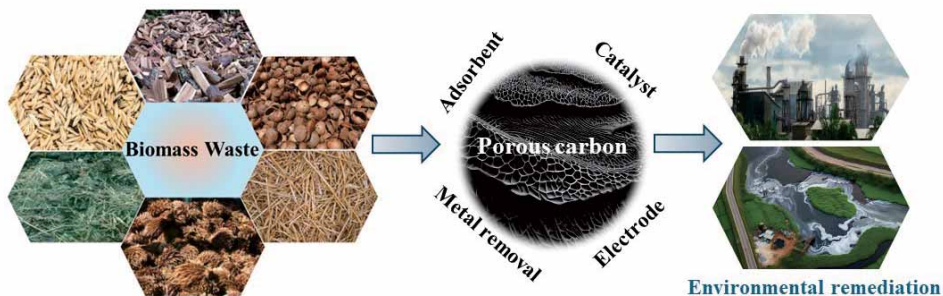
## 源自生質物廢料的永續碳材在環境污染整治上的應用

林進榮

國立中央大學環境工程研究所 教授

## 摘要

生質物廢料是產量穩定的可再生資源，經適當物理、化學程序轉換為加值的碳材料，如生物質活性碳、奈米碳材。利用生質廢棄物發展多種環境應用的碳材料，將可同時解決糧食排擠、碳排放及廢棄物處理問題，可達到永續發展之目標。本文介紹適於作為環境材料之生質廢棄物種類，彙整轉化、改質和官能化過程，並討論碳材料的環境應用，包括其在水處理、空氣污染控制和催化反應以及其他環境用途，最後由生命週期評估的案例說明整體的環境效益並提出未來的發展和面臨的挑戰。



**關鍵字：**生質物廢料、碳材料、環境污染



## **Biomass waste conversion into carbon materials for sustainable remediation of polluted environment**

Chin-Jung Lin

Graduate Institute of Environmental Engineering, National Central University, Taoyuan City, Taiwan (R.O.C.).

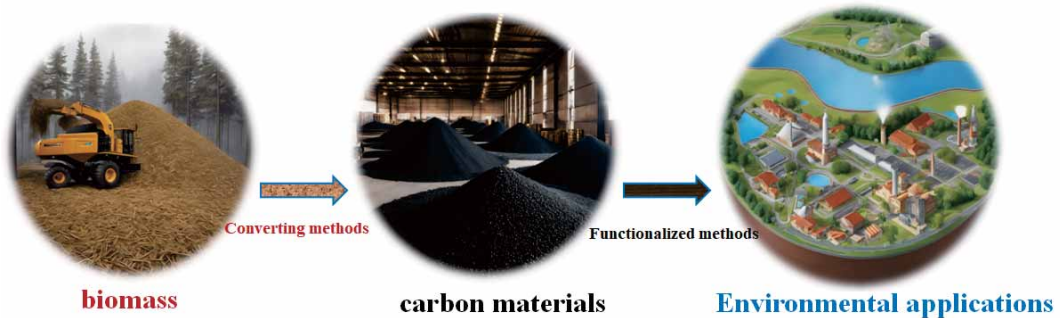
### **Abstract**

Carbon materials derived from biomass waste are sustainable and eco-friendly to respond to the growing global concern over environmental pollution. These materials, including biochar, activated carbons and carbon nanotubes, have shown immense promise in the remediation of polluted soils, industrial wastewater, and contaminated groundwater. The review elucidates the intricate processes involved in the synthesis and functionalization of biomass-derived carbon materials, emphasizing their economic viability and life cycle assessment. With their distinctive structural attributes, such as high surface areas, porous architectures, and tunable surface functionalities, these materials emerge as versatile tools in addressing environmental challenges.

Keywords: Biomass waste, Carbon materials, Environmental pollution

## 一、前言

廢水、空污、土污和廢棄物都是急迫待解決的環境問題，使用生質物廢料(biomass waste)作為源料來生產能夠用在水處理、空污控制和土污整治的材料，可以解決廢棄物管理、實施低碳技術和降低材料成本這三個問題<sup>[1-3]</sup>。生物炭(biochar)和活性碳(activated carbon)具有化學官能基，高表面積，與多孔結構是最常用的吸附劑、催化劑與擔體，用於氣體分離、催化氧化降解以及貴金屬回收。各種原料，包括石油廢料、煤炭、農業廢棄物和木材<sup>[2]</sup>，都可以用來生產生物炭和活性碳，但是石油廢料、煤炭的不可再生性和對電力生產的重要性，因此，廉價且容易取得的農業生物質(木質纖維素)製造生物質活性碳備受關注。許多現成的且可再生的木質纖維素材料被用作前驅材料，包括稻殼、椰子殼、玉米芯、剪除廢枝、森林疏伐廢棄物等<sup>[3]</sup>。首先以預處理去除雜質，隨後碳化以除水份並將生物結構轉化為炭。再透過物理或化學過程對所獲得的碳進行活化處理轉換為生物質活性碳，用於環境整治的應用(如圖一所示)。



圖一 源自生質物廢料的碳材在環境中的多元用途

## 二、生質廢棄物轉換為永續碳材之技術

植物生質物的主要成分是纖維素、半纖維素和木質素，以乾重計算，各佔有 40%-50%、20%-30%、20%-30%<sup>[4]</sup>。纖維素構成植物細胞壁的主要部分，半纖維素的主要成分是糖(木聚糖)，此外，它還含有葡萄糖己糖(甘露糖和半乳糖)和戊糖(阿拉伯糖和木糖)，易溶於鹼。木質素是對羥基肉桂醇(如對香豆醇、松柏醇和芥子醇)脫氫後形成的聚合物。木質素的酚類成分使其極為穩定且難以分離。它發生在細胞壁和細胞之間。它在植物組織木質化過程中沉積，並與細胞壁中的纖維素和半纖維素形成緊密的結合，賦予植物強度和剛性。根據農業部的報導<sup>[5]</sup>台灣生質碳化及可炭化農業廢棄物有：(1)椰子殼：椰子在南台灣是普遍的行道樹。每年進口約 5,000 公噸的椰子。(2)玉米桿：飼料玉米約 10,000 公頃。(3)鳳梨莖、(4)行道樹剪除廢枝、(5)森林疏伐廢棄物、(6)漂流木。

碳材料的製備、改質、官能化主要透過以下 3 個步驟，(1) 基於生物質來源的類型

和目標用途，採用各種製備方法生產生物炭，包括透過熱解、氣化、烘焙和水熱碳化生產生物炭。(2)透過化學、物理和微波輔助改質等多種方法來完成活化步驟。(3)針對碳表面進行改質或官能化，如酸化、胺化、氧化、金屬浸漬、奈米粒子負載以及在其表面接枝有機支鏈或聚合物。

## 2-1 熱裂解(Pyrolysis)

生物質的主要成分是半纖維素、纖維素和木質素，在惰性氣體環境中煅燒時會經歷許多化學過程。熱裂解是在無氧環境中將生物質等有機材料(固體或液體)加熱到 250-900°C。在第一階段(100°C)主要是水分揮發；在約 220-320°C 的溫度下半纖維素開始分解；纖維素可以在約 315-400°C 範圍內熱解；木質素在較寬的溫度範圍內熱解(取決於其分子大小)。生物質氣化和熱解通常在 500°C 或以上進行，提供足夠的熱量來分解或降解生物質來源中的強生物聚合物<sup>[6-7]</sup>。通常在 220°C 以下，水分被除去。在約 220-320°C 的溫度範圍半纖維素經過脫羧、分子內重排、解聚以及芳構化，解聚產生寡糖，形成生物炭或化合物分解為生物油和合成氣。在約 315-400°C 範圍是分解纖維素的聚合程度，接續產生左旋葡聚糖經過脫水過程產生固體產品生物炭和羥甲基糠醛，羥甲基糠醛經歷芳構化、縮合和聚合等化學過程可產生固體生物炭。木質素分解發生在高於 400°C 時，直到 700°C 時才會完全分解<sup>[8]</sup>。木質素的數量影響熱分解速率、氣體排放和產物的組成，因此高的木質素含量導致分解速度慢、氣體排放少。熱解分為慢速熱解、快速熱解、閃速熱解和中間熱解，此外還有水熱解、微波輔助熱解和真空熱解。有幾個主要因素<sup>[8]</sup>影響熱解和氣化包括生物質組成、生物質顆粒尺寸、生物質結構、加熱溫度、處理時間、氣化劑和催化劑類型。

## 2-2 氣化(Gasification)

氣化是一種熱化學技術，氣化和熱裂解的區別主要在於溫度和產率，在 750-900°C 的溫度下將碳質材料分解成合成氣，其中含有 CO<sub>2</sub>、CO、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 和微量碳氫化合物。氣化所使用的試劑包括蒸氣、氧氣和空氣<sup>[9]</sup>。氣化的機制分為乾燥、熱解、氧化/燃燒和氣化步驟。

## 2-3 烘焙(Torrefaction)

烘焙是一種採用適度加熱速率的熱預處理過程。它的作用與在惰性或還原環境下無氧的熱解類似，但溫度在 200 至 350°C 之間，低於熱解的溫度。這就是為什麼它被稱為溫和熱解。它涉及在惰性環境中緩慢加熱生物質，透過不同的分解過程去除生物質中的氧氣、水分、二氧化碳和揮發物。乾式烘焙過程包括一些階段，包括加熱、乾燥、烘焙和冷卻。烘焙過程受到一些因素的影響，包括原料粒徑、水分含量、加熱速率、反



應溫度、停留時間、反應器環境和大氣壓力<sup>[10]</sup>。烘焙使生物質更脆，從而增強可磨性。它增強了生物質的化學組成和物理特性。移動床反應器相較於其他烘焙反應器更易於使用和擴大規模，同時烘焙狀態穩定輸出。

## 2-4 水熱碳化(Hydrothermal Carbonization)

水熱技術(Hydrothermal)是在一種密閉容器內完成的濕化學方法，水解反應是水分子分解化合物的過程水熱，包含了幾個基本反應如水解，脫水，脫羧，聚合，和芳香烴化。水熱轉化反應是一個可持續的、省能的環境友善綠化學程序，是一種發生在高溫與自生高壓下將碳化合物轉化的物理和化學過程。水熱碳化是發生在相對低溫範圍，通常為 160°C 和 250°C 之間。在這個範圍內，液化和氣化反應是有限的，通常只有一些溶解性的有機物與少量氣體的副產物。水熱碳化的產物主要受原料種類、反應溫度、反應時間和原料含量所主導。水熱碳化反應可以將各種碳含量類似褐煤或泥碳的原料轉化成固體產品。純的碳水化合物(如蔗糖、葡萄糖)和生物質都可以作水熱碳化的原料，但生物質的物理或化學反應更為複雜。在水熱反應中，水的作用是(1) 作為反應物，(2) 作為觸媒，(3) 壓力的生成與傳播，(4) 促進原子與分子再排列，(5) 促進物質的溶解。水熱碳化反應基本上發生在三個重要步驟<sup>[11]</sup>：(1)碳水化合物脫水到糠醛(羥甲基)；(2)糠醛(羥甲基)聚合到聚呋喃；(3)聚呋喃經由進一步的分子間脫水碳化。通常，少量的酸催化是進行脫水反應。在酸性條件下脫羧反應轉變成脫水反應和煤化作用而抑制氣體的形成。隨著丙烯酸的使用導致水熱碳的催化作用增強，在表面上大量生成羧基。此外，隨丙烯酸濃度的增加而增加羧酸表面覆蓋率，可以導致更高的吸附容量例如去除水中的重金屬。

## 2-5 活化與改質(Activation and Modification of Carbons)

多孔洞和巨大表面積是碳材料受重視的關鍵特徵，這兩者很大程度上取決於活化過程的參數如活化劑、活化溫度、浸漬比和活化時間等。主要是物理活化和化學活化法，化學活化過程中將不同種類的活化劑(NaOH、ZnCl<sub>2</sub>、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、KOH、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>等)浸入碳材中，然後在惰性氣氛中活化並用清水洗淨<sup>[12,13]</sup>。物理活化步驟是將蒸氣、空氣、CO<sub>2</sub> 或它們的混合物等活化劑送入高溫反應器中，以適當活化碳材<sup>[14]</sup>。由於物理活化操作方法複雜、活化溫度高，大多選擇化學活化來製得活性碳。

改變活性碳的表面化學性質有化學氧化、空氣氧化、電化學氧化、等離子處理、臭氧處理等氧化方法以及引入官能基、分子和聚合物等<sup>[15,16]</sup>。

### 2-5-1 酸處理

酸處理通常是溶解多孔碳表面微量礦物質元素，以去除雜質，同時增加表面孔洞結

構。酸處理還被報導將含氧基團和其他官能基引入吸附劑表面，可以增加活性碳表面的親水性和酸性，促進水溶液中特定物質的靜電吸附容量。

### 2-5-2 鹼處理

鹼處理通常是惰性、氮氣或氫氣氣氛中高溫處理碳的過程，如在 900°C 氮氣改質活性碳表面化學，可能產生的四種不同類型的鹼性含氮官能基(aromatic amines, pyridine-like nitrogen, quaternary nitrogen, and protonated amide)使得表面呈現鹼性而有助於更有效地吸附帶負電荷的物質或酸性氣體。

### 2-5-3 浸漬法

浸漬法是將活性碳在 25-100°C 範圍浸漬於金屬鹽類溶液一段時間的攪拌、分離與水洗，接續於 200-500°C 範圍下煅燒，將金屬或金屬氧化物等化學物質摻入活性碳表面，產生活性位點以增強污染物的物理吸附或用於任何其他用途。

### 2-5-4 嫁接高分子

嫁接親水性的矽烷聚合物增強活性碳從水中大量吸附有機污染物到表面<sup>[16]</sup>。例如氨基矽烷 (N-(3-(trimethoxysilyl)propyl)ethylenediamine) 在碳表面上的嫁接使活性碳可以吸附極性有機水污染物 4-硝基苯酚。生物聚合物也有類似功效，透過水熱製程用氫氧化鈉活化的活性碳、沸石和殼聚醣的複合材料，形成帶有氨基官能基的活性位點，這些氨基官能基充當弱鹼，與吸附物 4-硝基苯酚中的弱酸發生反應。

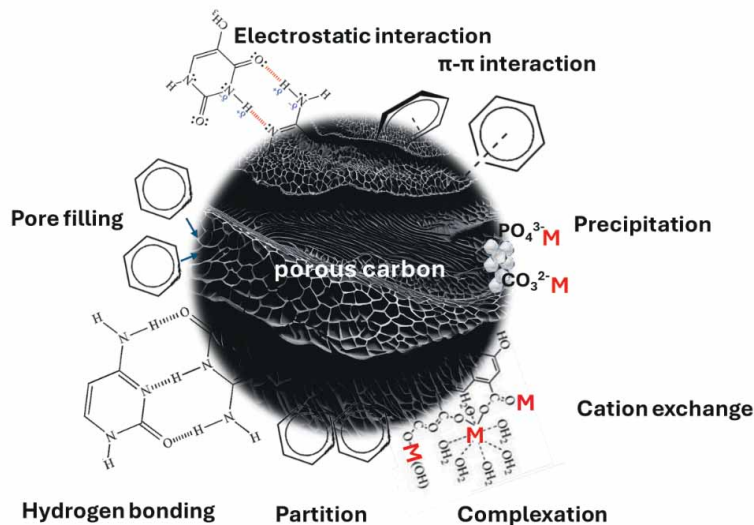
## 2-6 碳基奈米材料(Carbon Nanomaterials)

碳基奈米材料包括碳奈米管、富勒烯、石墨烯及其衍生物（例如氧化石墨烯和碳量子點），他們具有的性能，包括奈米級尺寸、複雜的孔隙率、極高的表面積、卓越的熱穩定性和化學穩定性、低密度以及奈米級的催化能力。尤其是其巨大的表面積，這有助於有效吸附來自不同來源的多種污染物在土壤、地下水和工業廢水<sup>[17,18]</sup>。環境應用涵蓋吸附技術、電化學、光催化、催化、感測器開發等。碳奈米管是碳的一種形式，具有由芳香環組成的圓柱形結構。根據它們是由單一或多個圓柱形結構形成，可以分為單壁奈米碳管 (SWCNT) 和多壁碳奈米管 (MWCNT)。生物質可以作為生產碳奈米管的起始材料，透過對其維管束進行重複加熱循環直至實現完全脫水。當碳化過程中暴露於高溫和氧氣時，會發生快速熱解反應，形成碳雙鍵（烯烴）。即使在多次加熱循環後，維管束的管狀或圓柱形結構仍被保留。多種方法，如熱解、噴霧熱解、電弧放電、化學氣相沉積和雷射燒蝕，可用於製備生物源碳奈米管。石墨烯是二維單層碳材料，分為石墨烯、氧化石墨烯 (GO) 和還原氧化石墨烯 (rGO)，由於其獨特的性能，如高表面積、

化學強度、快速異質電子轉移、機械強度、負電荷密度、親水性等，這些特性使其成為分解有機和無機污染物的優異吸附劑和光催化劑<sup>[19]</sup>。稻殼、椰子殼和甘蔗渣等生物廢料被用於製造石墨，透過 Hummer 的方法將其轉化為 GO，透過簡單的剝離技術生產石墨烯和 rGO，製作奈米複合材料，能夠有效降解各種來源的污染物。

### 三、環境污染整治應用

生物質衍生的碳材作為高效吸附劑，清除空氣和水中的污染物，此外，在催化領域，這些材料表現出顯著的催化活性，使其在環境修復措施具有不可或缺的應用，生質廢棄物衍生的碳材料提供了科技應用的創新以解決緊迫的環境問題，是一種永續的解決方案。文獻報導碳材料作為吸附劑吸附重金屬離子的主要機制（如圖二所示），包括與  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $-\text{COOM}$  和  $-\text{R-O-M}$  進行陽離子交換；與含氧官能基（如  $-\text{OH}$ ）進行表面絡合、 $-\text{COOH}$  和  $-\text{CO}-$ ；與  $\pi$  電子的相互作用，以及沉澱<sup>[20]</sup>。有機污染物在碳材表面的去除吸附機制包含氫鍵、 $\pi-\pi$  交互作用、靜電作用以及孔洞填充。吸附潛力取決於幾個因素，例如溶液的 pH 值、初始離子濃度、離子強度、共存離子、溫度、接觸時間和碳材的用量。源自生質物廢料的碳材料因其具有高比表面積、可調孔徑、發達的孔隙結構和化學穩定性受到廣泛的應用。碳材料還可以高效率地吸附污染物。源自富碳原料前驅物的多孔結構已廣泛用於環境修復應用，主要分為移除技術與降解技術，在移除技術中主要是利用吸附的相的轉換，如液相或氣相污染物吸附在固相碳材；在降解技術中透過氧化反應將污染物降解成無害的小分子有機物或二氧化碳與水。

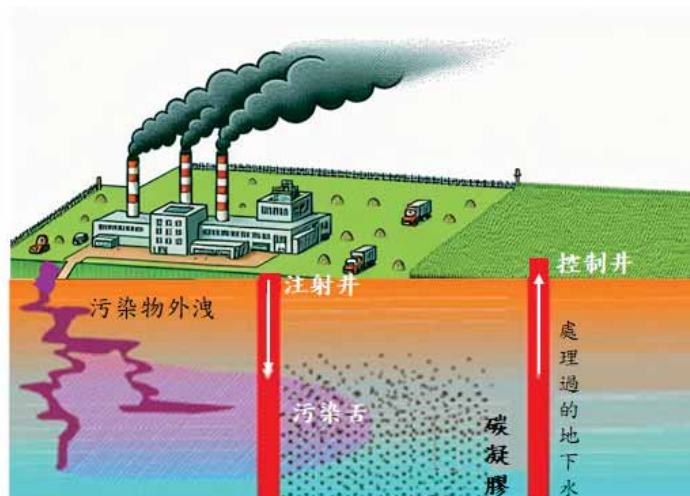


圖二 多孔碳材吸附污染物的可能機制(M 代表重金屬)

### 3-1 移除技術

源自化工廠和垃圾掩埋場廢水中的重金屬離子、染料和有機污染物大多有毒且致癌，它們對人體造成的傷害往往是慢性的、無法修復的，引起安全疑慮。多種元素修飾活性炭，包括金屬、金屬氧化物奈米粒子、聚合物和有機官能基可以提高其吸附能力<sup>[21]</sup>。微濾、超濾、奈米濾和逆滲透等膜技術面對複雜水環境提供穩定的處理效果，除了結垢，膜的疏水性也是薄膜的技術難題。少量且細微的活性炭可以用作膜中的添加劑<sup>[22]</sup>，這可以提高其親水性和防污性能。源自生質物廢棄物的活性炭在去除有害氣體，也較多種吸附劑，包括沸石、金屬有機骨架 (MOF)、活性炭和金屬氧化物，還具有環境和經濟效益。此外，由於活性炭可以回收利用，因此非常適合移除空氣和水中的污染物或濃縮後回收藥劑。

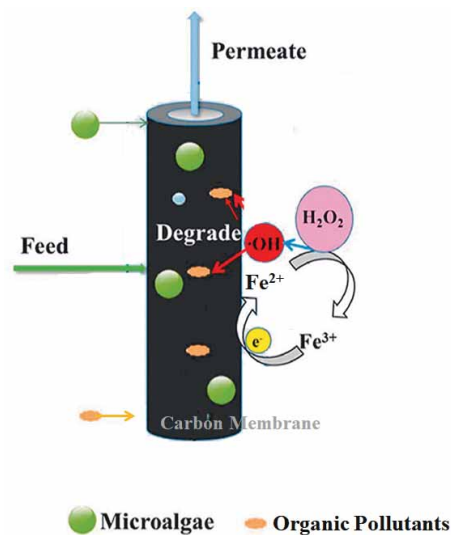
奈米碳材料被廣泛用作去除廢水中污染物的吸附劑<sup>[23,24]</sup>。奈米材料的形態、尺寸和相顯著影響其性能和效率。碳奈米管已表現出透過吸附、催化、分離和消毒去除廢水污染物的強大能力。功能化奈米碳管因其高容量、可調節的表面性質、高比表面積、中孔洞結構、高化學穩定性和水淨化特异性而成為最具吸引力的奈米材料之一。碳基奈米材料的吸附效率取決於溫度、pH 值和污染物的性質。溫度影響物理化學反應，而 pH 值影響功能化奈米材料。此外，奈米碳材料和有機污染物之間透過氫鍵、 $\pi-\pi$  相互作用和靜電相互作用，使有機污染物吸附在碳奈米管上。相似地 MWCNT 去除廢水中  $Pb^{2+}$  的吸附機制與物理吸附（即離子交換、靜電吸引和化學吸附）的共存有關。活性炭膠體作為原位地下水修復的可注射材料，可用於建立有效的吸附屏障。最先進的地下水處理技術在異位反應器或內置滲透性反應屏障中應用顆粒活性炭。透過將沉積物與碳質材料原位混合來修復被疏水性有機化合物污染的含水層沉積物正受到越來越多的關注，因為這樣可以顯著降低孔隙水疏水性有機化合物濃度，從而可以實現沉積物毒性，從而改善底棲生物的棲息地品質。



圖三 注射碳凝膠的污染物吸附控制示意圖

### 3-2 降解技術

污染物的降解技術通常被定義為利用原位產生的高活性自由基來氧化降解污染物的過程。大多數是形成的主要自由基是羥基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ )。除了  $\cdot\text{OH}$  之外，活性氧 (ROS)、源自過硫酸鹽、碳酸鹽或硝酸鹽的自由基、其他溶解的無機成分以及溶劑化電子可能參與降解過程並影響過程動力學、反應機制和產物形成<sup>[25]</sup>。降解技術可應用於飲用水和廢水處理、水回用應用、鹽水和滲濾液處理以及地下水修復，主要用於降解有機污染物，但也用於減少天然有機物、消毒或作為預處理以提高處理的效能。活性碳因其高比表面積和多孔結構而被廣泛用作吸附劑、催化劑和催化劑載體在生質物廢棄物的活性碳表面負載金屬氧化物，如二氧化鈦、氧化鋅、 $\text{WO}_3$  或摻雜金屬氧化物可作為吸附劑和光催化劑在陽光下降解染料。文獻研究觀察到一些碳在與水溶液中的氧接觸時可以形成  $\text{H}_2\text{O}_2$  或  $\text{HO}_2^-$  物質。薄膜芬頓氧化技術(Membrane Fenton Reactor, MFR)是 Fenton 氧化反應結合薄膜分離的技術<sup>[26, 27]</sup>，在這些過程中，薄膜可由活性碳組成，其作用可用於分離和濃縮污染物，或確保在連續水處理期間保留和再利用催化劑的高效水處理技術，通過生成強氧化劑來降解水中的有機污染物(如圖四)，薄膜芬頓氧化反應的過程涉及一系列的物理/化學反應，包括粒狀物(如藻類、膠體)被分離/攔截以及有機污染物被吸附/濃縮。 $\text{Fe}^{2+}$ 和  $\text{H}_2\text{O}_2$ 的反應生成 $\cdot\text{OH}$ 。 $\cdot\text{OH}$ 與水中或吸附在膜上的有機污染物的反應，形成有機自由基 ( $\text{R}\cdot$ )。這些有機自由基進一步與氧氣反應，生成過氧化物 ( $\text{ROO}\cdot$ ) 和其他中間產物。在環保領域中具有重要的應用潛力。



圖四 多孔碳材薄膜結合芬頓氧化污染物的示意圖改編自 ref.<sup>[28]</sup>

#### 四、生命週期案例介紹

轉化生質物廢棄物為環保、永續碳材料解決當前廢物污染和環境問題，其具有吸引力的特質，例如低成本、生物可降解性、生物相容性、經濟可行性和高資源可用性，然而，生產的過程存在一定的環境和永續性問題，需要進行各種生命週期分析來研究生質物生產碳材的環境影響。生命週期分析分為四個階段：(1)目標和範圍定義：此階段包括確定哪種生質物廢棄物處理對環境的負面影響最小。(2)生命週期清單：在此階段，多種場景的清單背景資料可以透過實驗資料或生命週期清單調查來計算。(3)生命週期影響評估：碳材料生產的整體環境影響可以標準化，以直觀地表示全球範圍內影響水準的包容性環境影響<sup>[29]</sup>。(4)解釋：此階段包括與文獻或標準中其他可用材料的數據分析進行比較來解釋案例數據<sup>[30]</sup>。印尼的生物炭生產和農業利用案例<sup>[31]</sup>，對居住在不同印尼島嶼上的四個社區、三個生物炭進行了比較生產技術和肥料兩類。無論考慮的損害情境和類型如何，通用評估和空間差異評估都表明，在印尼實施生物炭技術將帶來環境效益。世界番茄產量不斷增加，產生大量有機農業廢棄物，目前廢棄物管理實踐和碳封存機會的替代方案是從番茄植物殘留物生產生物炭並用作土壤改良劑。評估從番茄生物質原料的生產到區域背景下生產的生物炭的實際分配和利用的整個生命週期，確定利用番茄植物廢棄生物質生產生物炭並用作土壤改良劑的技術和環境潛力。生物炭生產固碳需要生物質轉化率超過 40%-50% 碳穩定性和低熱解溫度條件(350-400°C)；而透過傳統農業實踐進行的大規模生物炭生產並沒有封存碳的潛力，因為其物流有待改進。因此，將番茄生物質廢渣從焚燒或堆肥轉移到生物炭生產中用作土壤改良劑對環境有益。

#### 五、結論

將生物質廢棄物轉化為有價值的碳材料一方面消除廢棄物，另一方面生產可用於多種應用的材料和吸附劑。多種情境之下生命週期分析都指出其對環境有益，與煤礦活性碳的合成相比，生質物活性碳生產所需的平均能量明顯較低，且此過程中是淨負碳排。為了達到商業規模用途，建議確定在許多實際工業用途中及連續性操作下碳材料的效能。評估對生態系的毒性和使用過碳材料再生潛力，使解決環境污染問題的努力不會導致新的問題的出現。總體而言，將生物質廢棄物轉化環保、永續碳材料解決當前廢物污染和環境問題，仍然是一個發展中的研究領域，需要不斷開發新穎有效的方法。

#### 參考文獻

- [1] O. Ioannidou, A. Zabaniotou, Agricultural residues as precursors for activated carbon production—a review, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2007**, 11, 1966–2005.
- [2] K. S. Ukanwa, K. Patchigolla, S. Ruben, A. Edward, M. Sachin, A review of chemicals to

- produce activated carbon from agricultural waste biomass, *Sustainability* **2019**, 11, 6204.
- [3] S. Wong, N. Ngadi, I. M. Inuwa, O. Hassan, Recent advances in applications of activated carbon from biowaste for wastewater treatment: a short review. *J. Clean. Prod.* **2018**, 175, 361–375.
- [4] L. Burhenne, J. Messmer, T. Aicher, M. P. Laborie, The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2013**, 101, 177–184.
- [5] 周英隆，談農業生質能源與減碳效果，*農政與農情*，2008，132期，8月。
- [6] P. Brassard, S. Godbout, F. Pelletier, V. Raghavan, J.H. Palacios, Pyrolysis of switchgrass in an auger reactor for biochar production: a greenhouse gas and energy impacts assessment, *Bio. Bioenergy*, **2018**, 116, 99–105.
- [7] D. Glushkov, G. Nyashina, A. Shvets, A. Pereira, A. Ramanathan, Current status of the pyrolysis and gasification mechanism of biomass. *Energies* **2021**, 14, 7541.
- [8] Y.B. Li, Y. Xing, X. Ding, S. H. Wang, A critical review of the production and advanced utilization of biochar via selective pyrolysis of lignocellulosic biomass, *Bioresour. Technol.*, **2020**, 312(123), 614.
- [9] A.C.C. Chang, H.F. Lin, F.J. Lin, K.H. Chen. Biomass gasification for hydrogen production, *Int. J. Hydrog. Energy*, **2011**, 36, 14,252–14,260.
- [10] J. S. Tumuluru, B. Ghiasi, N. R. Soelberg, S. Sokhansanj, Biomass Torrefaction Process, Product Properties, Reactor Types, and Moving Bed Reactor Design Concepts, *Front. Energy Res.* **2021**, 9 (728), 140.
- [11] B. Charnnok, C. Sakdaronnarong, N. Sinbuathong, Hydrothermal pretreatment with sulfonated bentonite catalyst enhances potassium removal and bioconversion of oil palm empty fruit bunch to sugar and biohydrogen, *Biomass Convers. Biorefin.*, **2019**, 9, 389–399.
- [12] C.E. Braz, P.M. Crnkovic, Physical-chemical characterization of biomass samples for application in pyrolysis process, *Chem. Eng. Trans.*, **2014**, 37, 523–528.
- [13] E. Cabrera, M.J. Munoz, R. Martín, I. Caro, C. Curbelo, A.B. Díaz, Alkaline and alkaline peroxide pretreatments at mild temperature to enhance enzymatic hydrolysis of rice hulls and straw, *Bioresour. Technol.*, **2014**, 167, 1–7.
- [14] J.-H. Chen, J.-K. Xu, P.-L. Huang, R. -C. Sun, Effect of alkaline pretreatment on the preparation of regenerated lignocellulose fibers from bamboo stem, *Cellulose*, **2016** 23, 2727–2739.
- [15] S. Hirunpraditkoon, N. Tunthong, A. Ruangchai, K. Nuithitikul, Adsorption capacities of activated carbons prepared from bamboo by KOH activation, *World Acad. Sci. Eng. Technol.*, **2011**, 5, 591–595.
- [16] I.I. Gurten, M. Ozmak, E. Yagmur, Z. Aktas, Preparation and characterization of activated carbon from waste tea using  $K_2CO_3$ , *Biomass Bioenergy*, **2012**, 37, 73–81.
- [17] G. Yuan, Y. Liang, H. Hu, H. Li, Y. Xiao, H. Dong, Y. Liu, M. Zheng, Extraordinary thickness-independent electrochemical energy storage enabled by cross-linked microporous carbon nanosheets, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11, 26946–26955.
- [18] S.A. Hussain, S. Ali, Z.U. Islam, M. Khan, Low-temperature synthesis of graphite flakes and carbon-based nanomaterials from banana peels using hydrothermal process for photoelectrochemical water-splitting, *Physica E Low Dimens. Syst. Nanostruct.*, **2022**, 141, 115231.
- [19] C. Zhuo, J.O. Alves, J.A.S. Tenorio, Y.A. Levendis, Synthesis of carbon nanomaterials through up-cycling agricultural and municipal solid wastes *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2012**, 51, 2922.
- [20] X. Cui, S. Fang, Y. Yao, T. Li, Q. Ni, X. Yang, Z. He, Potential mechanisms of cadmium

- removal from aqueous solution by *Canna indica* derived biochar, *Sci. Total Environ.*, **2016**, 562, 517-525.
- [21] K.A. Samad, I.S.M. Salleh, M.A.K.M. Zahari, H.W. Yussof, Batch study on the removal of mercury (II) ion from industrial wastewater using activated palm oil fuel ash, *Mater. Today Proc.*, **2019**, 1126-1132.
- [22] S.M. Yusof, M.H.D. Othman, A. Mustafa, M.A. Rahman, J. Jaafar, A.F. Ismail, Feasibility study of cadmium adsorption by palm oil fuel ash (BAC)-based low-cost hollow fibre zeolitic membrane, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2018**, 25, 21,644-655.
- [23] S. Mishra, B. Sundaram, Efficacy and challenges of carbon nanotube in wastewater and water treatment, *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.*, **2023**, 19, 10074.
- [24] P. Roupčova, K. Klouda, P. Brandeburova, R. Sipos, J. Hives, M. Gal, T. Mackulak, M. Skrizovska, L. Kissikova, Carbon family nanomaterials-new applications and technologies, *Acta Chim. Slovaca*, **2020**, 13, 77.
- [25] X.-W. Ao, J. Eloranta, C.-H. Huang, D. Santoro, W.-J. Sun, Z.-D. Lu, C. Li, Peracetic acid-based advanced oxidation processes for decontamination and disinfection of water: a review, *Water Res.*, **2021**, 188, 116479.
- [26] M. Zheng, Y. Yang, S. Qiao, J. Zhou, X. Quan, A porous carbon-based electro-Fenton hollow fiber membrane with good antifouling property for microalgae harvesting, *J. Membr. Sci.*, **2021**, 626, 119189.
- [27] Y. Lan, C. Causserand, L. Barthe, Practical insights into ultrasound-assisted heterogeneous Fenton membrane reactors for water treatment, *J. Water Process Eng.*, **2022**, 45, 102523.
- [28] M. Zheng, Y. Yang, S. Qiao, J. Zhou, X. Quan, A porous carbon-based electro-Fenton hollow fiber membrane with good antifouling property for microalgae harvesting, *J. Membr. Sci.*, **2021**, 626, 119189.
- [29] J. Carvalho, L. Nascimento, M. Soares, N. Val'erio, A. Ribeiro, L. Faria, A. Silva, N. Pacheco, J. Araújo, C. Vilarinho, Life cycle assessment (LCA) of biochar production from a circular economy perspective, *Processes*, **2022**, 10, 2684.
- [30] I. Kozyatnyk, D. M.M. Yacout, C. Van, J. Jo, Comparative environmental assessment of end-of-life carbonaceous water treatment adsorbents, *Bioresour. Technol.*, **2020**, 302 (122), 866.
- [31] M. Owsianiak, G. Cornelissen, S.E. Hale, H. Lindhjem, M. Sparrevik, Influence of spatial differentiation in impact assessment for LCA-based decision support: implementation of biochar technology in Indonesia, *J. Clean. Prod.*, **2018**, 200, 259-268.



## 高價化生質碳材之開發驗證及儲能應用

黃正璋、廖又賢、謝子賢\*、張揚狀

台灣中油綠能科技研究所

Email: 295931@cpc.com.tw

### 摘要:

碳材料應用涵蓋多種領域，在能源儲存、環境保護、高性能材料、電子傳輸、生醫都有廣泛應用，為符合現今淨零碳排趨勢，碳材的研究與應用將持續進展。本研究以生質資材製備碳材料以提高生質資材價值，有助於環境永續發展，減少使用石化原料，減緩碳排及環境衝擊。為因應儲能產業發展，中油綠能所規劃生質碳材試量產評估及儲能應用測試，開發生質多重孔洞碳材及生質硬碳，分別用超級電容電極及鈉離子電池負極。生質多重孔洞碳材之比表面積可達 $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上，電極用於超級電容之電容量約達 $94.8 \text{ F/g}$ ，而用於鋰離子電容之電容量為 $117 \text{ F/g}$ ，能量密度達 $69.3 \text{ Wh/kg}$ ；而生質硬碳在鈉離子電池之電容量為 $240 \text{ mAh/g}$ ，首圈庫侖效率 $80\%$ ， $4 \text{ C}$ 電流速率下之循環壽命經 $2,000$ 次後，電容量維持在 $86\%$ 。儲能模組方面，針對 $48 \text{ V}$ 超級電容（ $40138$ 型）模組開發應用，並進行 $50,000$ 次之循環壽命測試驗證，其電容量維持率 $>80\%$ ，內阻值 $<2.0 \text{ m}\Omega$ 。將複合儲能動力載具（並聯超級電容及鋰電池模組）進行供電測試，確認系統可達到相互輔助之效果。本研究在生質碳材的開發、試量產評估及儲能應用方面取得積極成果，未來將持續提升材料特性、實現量化生產及應用以達到科技進步、環保減碳之目標。



**關鍵詞:** 生質碳材、儲能、超級電容、鈉離子電池。



# High-Value Biomass Carbon Materials: Development and Verification of Energy Storage Applications

Cheng-Wei Huang, Yu-Hsien Liao, Tzu-Hsien Hsieh\*, Yang-Chuang Chang  
Green Technology Research Institute, CPC Corporation, Taiwan, No.2, Zuonan Rd.,  
Nanzi Dist., Kaohsiung City 811251, Taiwan, R.O.C.  
Email: 295931@cpc.com.tw

## Abstract

Biomass materials are renewable resources derived from agricultural and forestry waste. In this study, high-value-added hierarchically porous carbons and hard carbons for energy storage were prepared using biomass as the raw material. We produced biomass-derived carbon materials on a pilot scale and assembled supercapacitor modules for practical evaluation in energy storage applications. The biomass-based hierarchical porous carbon exhibited a specific surface area of over 1200 m<sup>2</sup>/g, with mesopores accounting for 20-50% of the total surface area, ash content below 2%, and a tap density greater than 0.2 g/cm<sup>3</sup>. The biomass-based hierarchical porous carbon electrodes delivered a specific capacitance of 94.8 F/g in supercapacitors, and 117 F/g in lithium-ion capacitors (LICs). The energy density of the LICs can reach 69.3 Wh/kg. Additionally, the biomass-based hard carbon electrodes in sodium-ion batteries demonstrated a reversible capacity of 240 mAh/g with an initial coulombic efficiency of 80%. The cell also showed superior capacity retention of 86% after 2,000 cycles at 4C rate. For energy storage modules, we assembled 48 V modules using 40138-type supercapacitors. The cells exhibited a low internal resistance of less than 2.0 mΩ and maintained 80% capacity retention after 50,000 cycles. The combined modules, featuring both supercapacitor and battery components, were tested in practical vehicle applications. These modules complement each other, offering mutual benefits. In this work, the as-prepared biomass-based carbon materials demonstrate significant potential for energy storage applications.

**Keywords:** biomass-based carbon 、 energy storage 、 supercapacitor 、 sodium ion battery

## 一、前言

地球的資源有限，有別於過去的線性經濟發展模式，循環經濟的概念已是現今商業模式之發展趨勢。為了環境永續，將廢棄物轉換為再生資源是走向循環經濟的關鍵，台灣有非常豐富的農產資源，而在產出農產品的同時，也伴隨著製造出大量農業廢棄資材。臺灣每年的農業生產會產生大量的農業廢棄資材，對於不易處理的農業廢棄資材進行再利用，一直是國內農業及能源單位長期關注的議題，目的就是希望能將農業廢棄資材轉換成為高循環經濟的產品或能源。

生質料源主要可分為植物料源、動物料源和微生物料源，每種生質料源具有不同的化學組成和結構，適用於不同的碳材應用。植物料源包括木材、農作物殘渣和藻類等。植物料源可以通過種植和收穫週期不斷補充，且木材等植物料源能量密度較高，可用作燃料或轉化為生物燃料，不同植物種類和部位的生質料源成分和性質差異大，適合不同的應用需求，透過不同之碳化技術可將植物料源轉為高單價之碳材。動物料源主要來自動物的廢棄物，如糞便、骨骼、皮革和脂肪等。其主要成分是蛋白質、脂肪和礦物質，脂肪可以通過轉酯化技術生產生物柴油和其它高價值產品，製程中產生之廢棄物亦可搭配相關製程轉化為碳材應用。微生物質料源包括藻類、細菌和真菌等。這些生物通過光合作用或化能合成作用固定碳，並產生多種有機物。微生物繁殖速度快，可以在短時間內產生大量生物質，部分品種高含油量適合作為生物柴油的原料，殘餘物可透過碳化製作碳材。由於生質料源主要為碳氫氧氮之組合，透過瞭解不同料源間的性質差異，選擇適當之製程可開發生質料源之特定碳才應用。

目前生質物主要應用有(1)生物乙醇：通過發酵技術將植物質料源中的糖類轉化為乙醇，用於燃料替代。(2)生物柴油：通過轉酯化反應將動物脂肪和植物油轉化為柴油替代品。(3)沼氣：通過厭氧消化技術將有機廢棄物轉化為甲烷，用於發電或供熱。(4)生物塑料：以生質料源為原料製成的可降解塑料，減少石化基塑料的環境污染。(5)生物複合材料：將植物纖維與聚合物基體結合，製備具有優良機械性能和環保特性的複合材料。生質資材過去稱為生質廢棄物，隨著再生能源應用蓬勃發展已成為重要資源，各國均大力投入研發生質資材替代煤與石油之能源和資源技術。生質資材主要包含纖維素、半纖維素與木質素，一般來說纖維素以產酒精為主要標的，可與既有之汽油混合使用，半纖維素由於發酵產酒精效率較低，使其應用之技術仍在開發中，木質素由於含有酚化物結構可作為材料應用，或是經裂解加氫後亦可應用於燃料領域。除能源應用外，纖維素、半纖維素與木質素亦可作為碳材前驅物，過去一般認為纖維素、半纖維素轉碳率僅約

15~20%較低，主要是其中含大量氧元素所致(約50%)，如以碳轉化率來看可達40~50%亦相當不錯，且纖維素、半纖維素為固態高分子轉為醣類後操作上更為方便，為相當易取得之碳源。木質素由於酚化物之結構與酚醛樹脂較為接近，轉碳率較高可達40%，木質素由於其固態高分子之特性操作上較不易使得其變化性較低，但因木質素產量高，將為未來為重要之碳源。

生物技術的發展對於農民是非常重要的，農作生產而產生的農業廢棄資材，一直都是農民非常困擾的問題，尤其是農業廢棄資材當中以含有木質素之資材量為最大宗，因木質素含量高的廢資材分解速率慢，不易成為堆肥的原料，只能成為燃料，但直接燃燒這類廢棄資材則會造成空氣污染及PM 2.5濃度的增加，因此須要找出一套有效解決環保的處理方法及材料價值提昇的程序，建立農業廢棄物的循環經濟。生質料源作為一種可再生資源，具有豐富的種類和多樣的應用潛力。通過對其特性的深入研究和技術開發，可以實現生質料源在能源、材料和化學品等領域的廣泛應用。隨著科技的進步和環保意識的增強，生質料源在未來的可持續發展中將扮演越來越重要的角色。若能充分利用國內農業廢棄物資源，建立適合的處理程序，將農業廢棄物轉換為可用材料以提高國內農業廢棄物之利用效率。

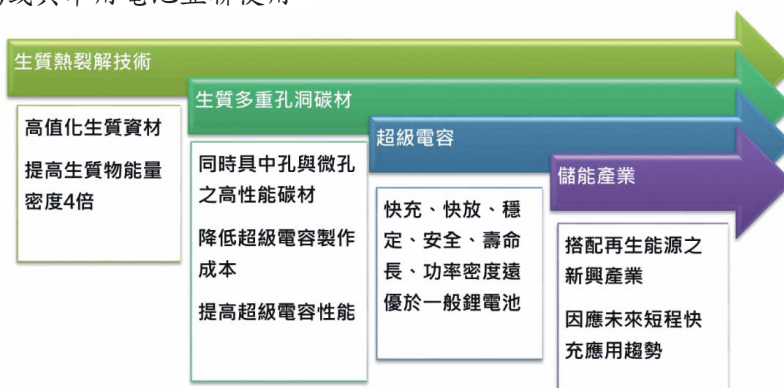
針對農業廢棄物的再利用，除了將其進行熱裂解製成生質裂解油之外，另一應用方式即是高溫碳化成生物碳(Biochar)。生物碳具有高附加價值，同時也是值得發展的一種固碳方式，推動利用生物碳技術解決大量農業廢棄資材問題，不僅可有效降低垃圾清運量與處理成本，生物碳本身功能也對土壤改善及減緩氣候變遷等有正面的影響。另一更重要的經濟問題是生物碳的製造成本不低，品質佳的生物碳的製造費用接近百元每公斤，因此生物碳的應用不能只侷限在農業方面，因為農業資材的價格是低的，使用高單價的生物碳對農業發展上是有困難的。基於此考量，將生物碳應用在高價值的元件或系統是應再努力拓展，使農業廢棄資材提升價值，而不會被任意棄置及燃燒，也才能創造出真正的農業廢棄資材的循環經濟<sup>[1]</sup>。

本團隊以生質資材作為原料，建立一環境友善、製程簡單、成本低的生質碳材(含生質硬碳及生質多重孔洞碳)量產合成方法，並將其應用於超級電容、鋰/鈉電池之負電極材料。而材料開發方面，在多重孔洞碳材製程中，以無機模板合成出高比表面積之多重孔洞碳材<sup>[2]</sup>，相較於傳統氧化矽模板必須使用高腐蝕性之氫氟酸(HF<sub>(aq)</sub>)進行移除，本方法選擇可以簡單地以鹽酸HCl<sub>(aq)</sub>移除之無機模板，可以大幅降低合成過程中所產生之危險性及環境污染。另外，以無溶劑製程進行多重孔洞碳材合成，同時簡化合成步驟，也可避免因使用有機溶劑而造成環境汙染<sup>[3]</sup>。

而製備得到之生質多重孔洞碳材應用於超級電容，作為超級電容電極材料，具備電量存儲能力、高功率輸出及高循環壽命等特性。而在鋰離子電容中，以生質多重孔洞碳材正極搭配負極材料可為石墨碳材(3.8 V)或是鋰鈦氧材料(2.7 V)皆有不錯的表現<sup>[4,5]</sup>。

近年來鋰離子電池已大量被運用在儲能、交通、3C 產品等，鋰金屬價格屢屢創高，因此鈉離子電池也備受關注。由於鈉與鋰金屬在物理及化學性質上相似，且鈉離子電池之生產製備可部份沿用鋰離子電池現有的技術，另一個原因是由於鈉金屬成本較低且鈉資源豐富，鈉金屬可部份替代鋰的用途，適合用於大規模儲能設備。因此可透過開發生質料源，以合適的生質料源製備生質硬碳，將生質硬碳用於電池負極材料<sup>[6-8]</sup>，以作為一種可替代石化資源之再生材料。

近期電動車與儲能市場成長快速，中油綠能所開發相關儲能應用方面，目前已建立完整之生質碳材應用整合規劃(圖一)，可進行碳材評估、元件組裝、新型元件測試、模組開發等工作。生質多重孔洞碳材之台灣、美國專利已獲證(I647175、US10807873B2)，並獲得2020台灣創新技術博覽會發明金牌獎。生質碳材之延伸相關應用開發，以低比表面積的生質料源製備硬碳，將用於鈉離子電池負極並已獲得專利「用於鈉離子電池負極之生質硬碳製造方法及其包含生質硬碳之鈉離子電池負極」(I751485) 並獲得2022臺灣創新技術博覽會發明銅牌獎。碳材生產製程方面，減少粉塵逸散問題，提升作業環境品質，經多次處理經驗，製程條件已相當穩定，生產及測試用量充足。超級電容方面，本團隊建立之水性碳材漿料製作技術、電解液配方、隔離膜材質、塗佈封裝技術均已完成，已與下游應用端合作打樣133F軟包超級電容，並已建立完整供應鏈。同時進行大容量40138型超級電容之開發及測試，以1.35-2.7 V@40 A CCD (Cyclic charge discharge, CCD)進行長壽命測試，經循環充放電50,000圈後，電容維持率仍大於80%。目前超級電容已進行模組應用開發，並規劃應用於需要短程快充之領域(卡丁車、共享單車、共享機車)或與車用電池並聯使用。



圖一 生質碳材應用整合規劃。

## 二、生質碳材儲能應用回顧

### 2.1 生質多重孔洞碳材料

多重孔洞碳材即具有大量孔隙及階層狀孔洞結構之活性炭材，其孔洞結構具有大量的中孔(2~50 nm)與微孔(<2 nm)，因此多重孔洞碳材具有高比表面積及高孔隙度等優點，可應用於氣液相吸附應用、儲存氫氣、燃料電池、觸媒擔體及超級電容器等領域。過去製作中孔洞碳材最常使用模板拓印法，以矽凝膠(Silica gel)作為固體模板，利用矽凝膠與寡聚物分子之間的氫鍵作用力，使寡聚物進入氧化矽材料形成的孔洞結構中，並進行聚合反應，之後將形成的聚合物碳化及移除氧化矽，即得到多孔性碳材<sup>[9]</sup>。文獻中已有以各種介尺度結構的中孔洞氧化矽材料當作模板，成功地研發出製作中孔洞碳材的方法。在改良製程的研究上，使用高分子混摻與聚合方式，結合碳前驅物與矽質化高分子，即可減少製作中孔洞氧化矽和含浸之步驟，使中孔洞氧化矽材的合成效率大為提升。然而氧化矽模板法或是共聚合法皆會在製程中形成氧化矽，而氧化矽需要使用氫氟酸進行清除，而氫氟酸具有高危害性，不利製程放大生產，製程產生之廢液也不容易處理，因此須調整前述模板法製程，以到達簡化製程、降低危害性及降低成本才能使中孔洞碳材更具競爭力。

本研究過去將生質裂解油與低成本之奈米模板混合後進行碳化及加工製備生質多重孔洞碳材<sup>[10,11]</sup>，碳材之比表面積可達到 1200 m<sup>2</sup>/g 以上，中孔洞比例為 20%~50%之間，灰份<2%，振實密度 0.2 g/cm<sup>3</sup> 以上及 D<sub>50</sub><10 μm。本次則以生質材料進行碳材開發研究，透過無模板法(軟模板法)亦可獲得具相當特性之中孔與微孔結構之多重孔洞碳材，並可大幅降低製程成本，提高碳材之產業競爭力。

### 2.2 碳材應用於電化學雙電層電容器(Electric double layer capacitors, EDLCs)

超級電容 (Supercapacitors) 為利用電解質中陰陽離子吸附在電極表面產生庫倫靜電力造成電荷分離的現象，進而形成電雙層來進行儲能之元件。相較於傳統電容器和電池，超級電容器的能量密度(Energy Density)及功率密度(Power Density)，介於其他二者之間<sup>[12,13]</sup>，其根本原因在於超級電容器的儲能機制。超級電容器利用極大的電極表面積吸引電解液中的正、負電荷，故超級電容器的能量密度可達傳統電容器的數千倍。

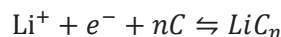
EDLCs 之能量密度約介於 5-10 Wh/kg 之間，鋰電池的能量密度大於 100 Wh/kg。為了提高超級電容之能量密度，可通過碳電極材料的改質或設計提高電極材料的儲電效能，使超級電容具備大儲電量、高功率輸出及高循環壽命的特性，能夠與產業製程接軌，快速將技術導入後端應用，提升產品實質的效能。

活性碳是最常用的 EDLCs 之電極材料，因其高比表面積和多孔結構，能提供大量的電荷儲存空間。活性碳的多孔結構可以通過調節孔徑分佈來優化電容性能<sup>[14]</sup>。例如以廢咖啡渣製備的多孔碳材，生質物料經活化處理後，可顯著提升碳材料的化學穩定性和電化學性能<sup>[15,16]</sup>。

### 2.3 碳材應用於鋰離子電池 (Lithium-ion battery, LIBs)

鋰離子電池(LIBs)作為一種高效能且可重複充電的儲能元件，已被廣泛應用於消費電子產品、電動車和能量儲存系統中。LIBs 的基本結構包括正極、負極、電解液和隔膜。正極通常由過渡金屬氧化物如鋰鈷氧化物 ( $\text{LiCoO}_2$ ) 和磷酸鐵鋰 ( $\text{LiFePO}_4$ ) 組成，而負極則主要使用碳材料，這些碳材料因其本身具有可供鋰離子嵌入之層狀結構、較低的氧化還原電位及取得成本較低之優勢，而被廣泛採用於消費性產品用途之 LIBs<sup>[17]</sup>。

上述之碳材料可分為石墨碳和非石墨碳兩類。石墨碳具有高度結晶的結構，而非石墨碳則為無定形結構。石墨碳由碳原子的六角形網絡組成，每個鋰離子最多可以與六個碳原子形成  $\text{LiC}_6$  的化合物，這是碳負極中最常見的結構，具有理論容量達到 372 mAh/g。相比之下，非石墨碳結構可吸收的鋰量較少。碳材料負極的鋰嵌入和嵌出過程如下列方程式所述：



這裡， $n$  的值通常介於 6 至 12 之間。碳的微觀結構、結晶度和形態對於鋰化合物的性質、特性以及容量都有顯著的影響。不同的碳材料具有不同的鍵距和堆積層厚度，這導致它們顯示出不同的鋰化容量。

### 2.4 碳材應用於鈉離子電池 (Sodium-ion batteries, SIBs)

由於鈉和鋰具有相似的物理化學特性，鈉離子電池和鋰離子電池的電化學表現也十分接近。因此，在選擇正負極材料、電解液和隔離膜時，可以參考 LIBs 使用的材料類型進行調整。然而，最廣泛用於 LIBs 的負極材料石墨，在 SIBs 中表現卻不佳。這是因為鈉離子的半徑較大，無法在石墨層間提供良好的擴散通道。而鈉離子嵌入石墨層形成的插層化合物在熱力學上也不穩定。因此，需要尋找一種新型材料來取代石墨負極。

開發新的碳材料，如硬碳、軟碳、膨脹石墨、奈米碳管、氧化還原石墨烯等，這些材料具有較大的碳層間距，有助於鈉離子在結構中的擴散。研究指出，碳材料儲存鈉離子的方式多樣，主要包括表面及缺陷的吸附、離子插層石墨層間，以及填充閉孔等<sup>[18-20]</sup>。通過適當設計碳材料的結構，可以顯著改善其電化學性能。在多元的碳材料中，硬碳以其豐富的形貌受到高度關注，並透過條件控制下製備

出不同結構之碳材。因此，設計適當結構的硬碳作為負極材料，有助於找到理想的鈉離子儲存材料形貌。

生質物衍生碳材料通常為非晶結構，可進一步分為可石墨化（軟碳）和不可石墨化（硬碳）兩大類。軟碳在極高溫度（ $>3000^{\circ}\text{C}$ ）下可以轉變為石墨，而硬碳即使在  $3000^{\circ}\text{C}$  下也難以被石墨化。比較石墨、軟碳和硬碳的結晶度，由高到低依次為石墨→軟碳→硬碳<sup>[8]</sup>，前驅物的類型和組成對碳材料的石墨化程度和形貌有顯著影響，生質物衍生的碳材料具有較少的芳香族結構，可提供良好的多孔和無定形結構。由於其出色的循環性能和高物理化學穩定性，硬碳是 SIBs 的優秀候選材料之一。

新型碳材料如膨脹石墨、奈米碳管和氧化還原石墨烯等用於 SIBs 負極時，具有良好的電化學可逆性。為考慮量大規模生產的可能性，原料來源及製備方法都是相當重要的挑戰。因此，從可生質料源製備碳材料進行開發，目前生質物具有廣泛分佈、無毒且低成本等特色，以生質物作為原料製備碳材，可依需求去選擇合適物種及調整製程參數，以得到相對應特性之碳材，如比表面積、孔洞結構、結晶度、表面改質等，以達到儲能元件所需的性能。

## 2.5 高值化碳材及儲能應用

中油綠能所致力於低碳環保之碳材料開發，運用生質物料研發出生質碳材應用於儲能方面，儲能碳材可分為多重孔洞碳材及硬碳，兩者皆是儲能電極材料，依特性及反應機制不同，分別用於超級電容、鋰離子電容、鋰離子電池、鈉離子電池等。經多次測試及參數確認後，碳材可依製程及原料品質調控成品之中、微孔比例及比表面積等特性，並有效簡化碳材製程以達到提高經濟價值、循環經濟及節能減碳之目標，符合市場需求。

本研究已將生質物料製備成生質多重孔洞碳材及生質硬碳，並組裝成儲能元件及模組進行儲能載具測試，未來將持續優化碳材製程及儲能元件特性以達到產業化之目標。如將生質多重孔洞碳材導入鋰離子電容，作為元件之正極，而負極則以電池型電極（石墨碳材（ $3.8\text{ V}$ ）或是鋰鈦氧材料（ $2.7\text{ V}$ ））<sup>[4,21,22]</sup>。而自製之生質多重孔洞碳材可搭配本所目前正發展鋰鈦氧材料，或選用適合之快充型碳負極材料組成鋰離子電容，未來嘗試將其用於儲能應用。

## 三、生質碳材開發驗證與應用

### 3.1 儲能碳材開發特性驗證

隨著再生能源快速發展和電動車普及使儲能技術重要性日益顯著，高容量、長壽命、安全穩定的儲能碳材是未來發展方向。儲能碳材開發過程和驗證方法非



常重要，以確保電池性能和安全性。

儲能碳材的比能量、比功率、循環壽命和安全性為重要指標。由於儲能碳材製備完成後需要經過加工(塗布、壓片和組裝)等過程，材料與電池的均一性非常重要，其間可透過非常多方法進行量測以確保品質(1)循環伏安法 (Cyclic voltammetry, CV)：測量材料的氧化還原行為，了解其電化學活性。(2)交流阻抗譜 (Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)：分析材料的電荷傳輸和離子擴散特性。(3)恆電流充放電測試 (Galvanostatic charge/discharge cycle, GCD)：評估材料的容量、倍率性能和循環穩定性。(4)光繞射儀測試 (X-ray diffractometer, XRD)：確定材料的晶體結構。(5)掃描電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) 和透射電子顯微鏡 (Transmission electron microscope, TEM)：觀察材料的表面形貌和內部結構。(6)X 射線光電子能譜 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)：分析材料的表面化學組成。(7)熱重分析 (Thermogravimetric Analyzer, TGA)：測量材料在不同溫度下的重量變化，瞭解加工程序造成之影響。(8)撓曲測試：測量材料在極片上的柔韌性和耐疲勞性，以避免材料在加工過程中剝落。

### 3.2 儲能碳材料製程放大測試

一般儲能材料研發從實驗室開始進行初步材料合成和性能測試，要將這些材料導入市場必須進行製程放大測試。中油綠能所將過去與成功大學合作之實驗室級儲能材料擴展到試量產規模，以確保材料的一致性、性能和經濟可行性。

在實驗室中材料合成通常在小量進行，製程放大需要考慮製程的重複性和可放大性，需調整溫度、反應時間和原料配方，以確保大規模生產中的高效性和一致性。選擇適合大規模生產的物料，降低成本並提高環保性，例如過去以碳酸鈣替代氧化鋅使用。實驗室多為批次式反應，試量產需重新設計連續反應流程，以減少批次間的差異，提升生產效率。實驗室材料測試的塗布與乾燥技術與業界較不同，為確保量產時材料均勻塗布在電極上，需優化乾燥條件以保持材料的結構和性能。實驗室較難控制極片的厚度和密度，為確保量產產品良好的導電性和離子傳輸性能，此性質特別重要。一般實驗室組裝與封裝多為手動，目前業界多以開發自動化組裝，以提高生產效率並確保產品一致性。

### 3.3 儲能元件試量產測試

儲能元件試量產測試是從實驗室邁向大規模生產過渡的關鍵步驟，確保產品在大規模生產中的一致性極為重要。在產品開發階段了解技術差異和市場需求十分重要，並依此制定具體的試量產目標和測試計劃。生產過程中需材料選擇合適的材料配方和生產設備，確保試量產過程中的穩定性和一致性。根據實驗室數

據設計初步流程，進行小規模生產測試(批次用料量約 1~5 公斤)，優化各項參數（如漿料配方、塗佈參數、滾壓等），極片裁切、疊片、封裝已由先前製程決定影響較小，完成後進行測試分析(容量、倍率、循環壽命和安全性測試)與調整。在小規模測試基礎上擴大生產規模，可進一步驗證產品的可靠度。儲能元件試量產測試是從實驗室研究到大規模生產的關鍵環節，通過科學化規劃和測試，可以確保產品在量產時的性能和一致性。

### 3.4 儲能模組規劃設計

儲能模組是儲能系統核心組成，其設計與規劃對於提升能源利用效率、穩定電力供應非常重要。與儲能元件相同，儲能需考量容量、功率、壽命和環境條件選用適當之電芯，使儲能模組設計需確保在各種工作條件下的安全性，包括過充、過放、短路和熱失控等情況，透過多重保護機制如電池管理系統（Battery Management System, BMS）、溫度監控、電芯壓力閥以避免儲能模組產生安全性問題。為提高儲能模組的能量密度和效率，需依不同情境(高低溫、濕熱、振動)確保散熱與溫控適宜確保電池在最佳溫度範圍內工作，並優化電池結構設計之機械強度，採用模組化設計理念支持模組間串並聯，以具備靈活的擴充性以適應不同應用場景(電動車或家庭儲能)需求。

儲能模組的規劃設計是儲能系統實現高效、安全、可靠運行的基礎。通過科學的設計原則和系統的設計步驟，並結合實際應用需求，可以開發出性能優越的儲能模組。面對設計過程中的各種挑戰，需要採取綜合的應對策略，確保儲能模組的高效生產和應用。隨著技術的不斷進步，儲能模組設計將在推動新能源產業發展中發揮越來越重要的作用。

### 3.5 微電網系統規劃應用

目前電力供應朝向分散式發電以太陽能、風能、生質能搭配儲能為微電網設計方向，能夠在併網的情況下運行，也能在斷電的情況下獨立運作。微電網系統能提高能源利用效率、提升供電可靠性和穩定再生能源具有顯著優勢。

微電網系統應具備靈活的運行模式，能夠在並網和孤島模式之間自由切換，利用先進的能源管理系統（Energy Management System, EMS）可進行對能源資源和負載的動態調配。需設置多重保護機制，選擇高可靠性的電力電子設備、控制系統和保護裝置為首要考量，以確保微電網系統在各種運行條件下的穩定性和可靠性，避免因故障或供電中斷對用戶造成影響。透過儲能系統可提高微電網系統的能源利用效率，以平衡發電(太陽能、風能、生質能)與用電端需求(應用情境和技術要求)。設計完成後須進行容量、效率、可靠性和安全性等性能測試，確保系統達到設計要求，長期運行測試可評估系統在實際運行中的表現，並解決潛在問

題。目前主要微電網系統應用情境為社區住宅、工業應用、偏鄉地區，主要為整合市電、太陽能、風能、儲能搭配智慧電錶以提供穩定之供電，因此前期的設計、測試等準備工作相當重要，可提高實際運行時之可靠度。此外，由於電池儲能具有潛在發生危險之可能，現行法規仍在訂定相關規範中，未來微電網設計儲能系統時亦須考量相關安全規範。

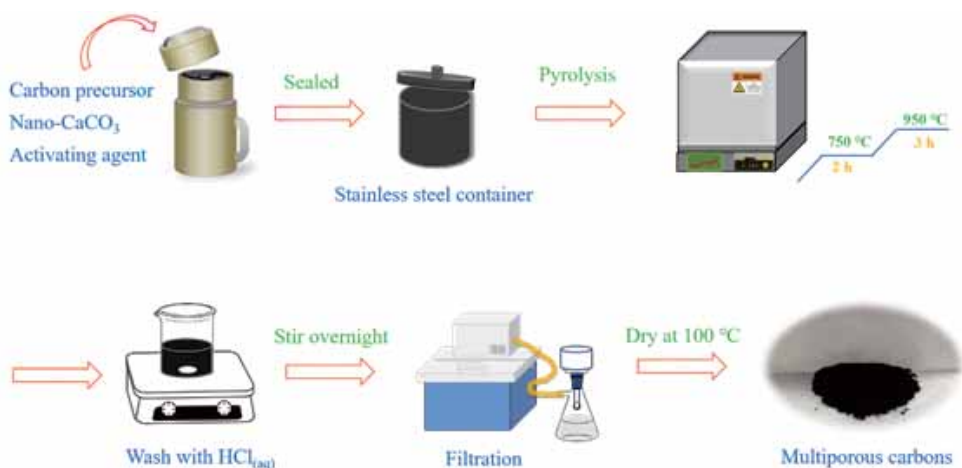
## 四、研究發展與測試結果

### 4.1 生質多重孔洞碳材製備

本研究團隊已開發簡易的物理混合法製備多重孔洞碳材，此合成方法非常簡單：先將固體模板與碳源以粉碎機充分混合，置入不鏽鋼內密封絕氧，不鏽鋼放入高溫爐內進行碳化，再將產物以鹽酸洗去除模板，過濾乾燥烘乾後，即得孔洞碳材，其模板可由濾液回收再使用，為一綠色環保製程，其流程圖如圖二所示。傳統模板法利用無機氧化物以成型孔洞，但需耗費大量酸液去移除模板造成碳材之製備成本仍偏高，因此近期技術發展已有研究轉向軟模板法製作多孔性碳材，即透過界面活性劑與碳源混合產生適當孔徑之孔洞結構。而放大製程上，碳材製程主要分為低溫碳化、高溫熱處理、濕式球磨、酸洗水洗。過去低溫碳化與高溫熱處理一起處理，但碳材在低溫碳化時會放出大量有機揮發分，設備容易產生大量汙染與異味，因此以燃燒法先去除低溫碳化而釋出的揮發分，再透過燃燒將揮發分去除並同時加熱碳化前驅物，經測試確認揮發分可大幅降低。(圖三)

本研究團隊以碳酸鈣( $\text{CaCO}_3$ )為固體模板，經由兩段升溫的方式:利用持溫 $800^\circ\text{C}$ 以上之高溫活化生物碳，製備高性能之多重孔洞碳材。藉由 $\text{CaCO}_3$ 的小顆粒尺度與對生物碳的化學惰性，在高溫轉碳的過程中， $\text{CaCO}_3$ 均勻地分布在焦油中，有效地使生物碳拓印出 $\text{CaCO}_3$ 孔洞結構，提升所製成的碳材之比表面積。

雖然目前的結果印證了，乾式混合法再配合適當的程溫控制的碳化過程，可達到奈米固體模板的拓印效果，而製作出數十奈米孔洞的中孔洞碳材，由於只有中孔的存在，因此其表面積不高(大約 $400\text{ m}^2/\text{g}$ )，這與本研究規劃具高表面積的多重孔洞碳材仍有待研究。為了引入微孔於中孔洞碳材，本研究並不採用傳統的物理活化法，而是要使用一更簡易的同步碳化與活化的反應概念，直接將所有的固體反應物，包括固體模板、碳源和活化劑，做一物理粉碎混合的過程，在經過程溫控制之加熱過程，製作出具有中孔/微孔的多重孔洞碳材，其中碳源可使用生物碳包含菱殼碳、竹碳、銀合歡碳及鳳梨葉碳等。



圖二 實驗流程圖。



圖三 生物碳以燃燒法去除低溫碳化揮發分。

#### 4.2 生質多重孔洞碳材之特性分析

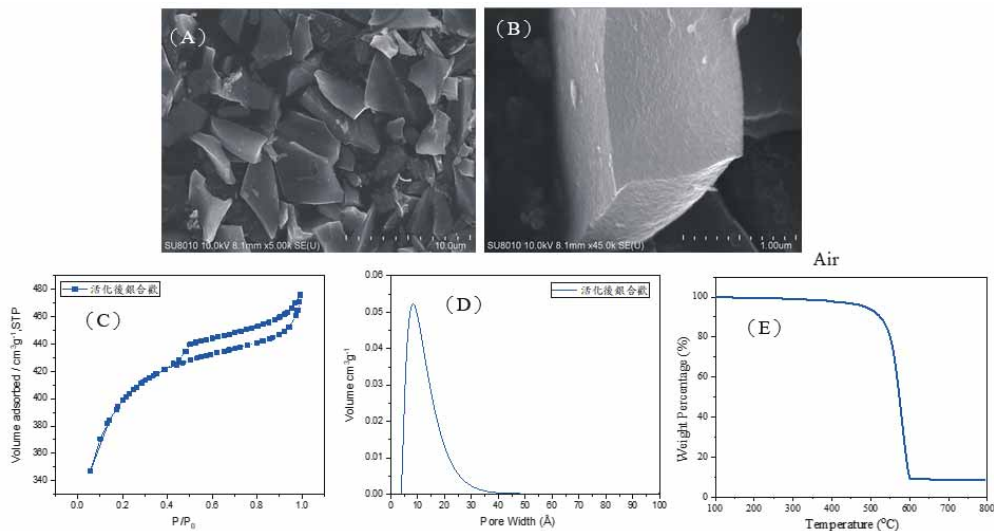
目前已開發的碳源以生物碳為主，包含菱殼碳、竹碳、銀合歡碳及鳳梨葉碳等，表一是以生物碳作為料源製備生質多重孔洞碳材之特性比較表。由測試結

果可知製備條件優化的菱殼碳及銀合歡為碳源，可達到比表面積  $1200 \text{ m}^2/\text{g}$  以上、 $20\% < \text{中孔比例} < 50\%$ 、灰分  $< 2\%$ 、振實密度  $0.2 \text{ g}/\text{cm}^3$  以上之特質。

表一 不同碳源所製備多重孔洞碳材結構組成分析表。

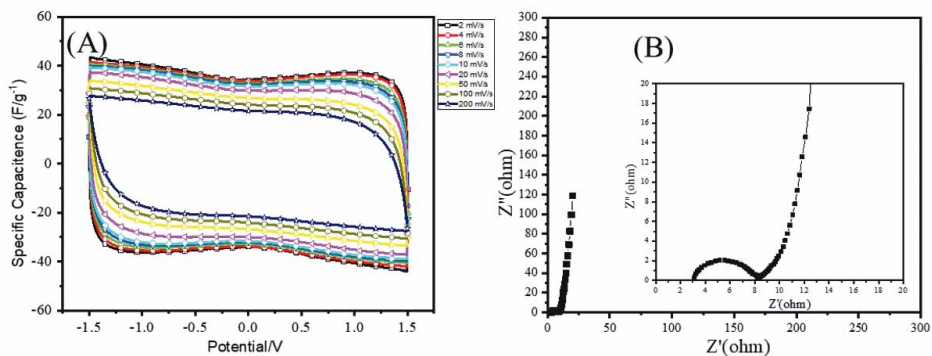
碳源	表面積/ $\text{m}^2/\text{g}$	微孔表面積/ $\text{m}^2/\text{g}$	中孔表面積/ $\text{m}^2/\text{g}$	中孔 比例	孔體積/ $\text{cm}^3/\text{g}$	灰分/ wt%	振實密度/ $\text{g}/\text{cm}^3$
菱殼碳	1431	787	644	45%	0.878	1.0	0.22
銀合歡	1241	780	461	37%	0.728	1.0	0.21
鳳梨葉	1670	578	1092	65%	1.058	8.6	0.13
竹碳	1526	515	1011	66%	0.723	7.4	0.27

其中以銀合歡為碳源，以物理混合法所製備好的生質多重孔洞碳材，由圖四(A)可明顯觀察到生物碳於活化後(圖四(B))為不規則塊材，無明顯孔洞。進一步由氮氣吸附脫附圖四(C)可以證明此類型的吸脫附曲線屬於 type IV，表示孔洞碳材同時具有微孔與中孔(圖四(D))的結構，其表面積可達  $1241 \text{ m}^2/\text{g}$ ，中孔洞表面積的比例 $\sim 37\%$ 。此外，由 TGA 重量變化曲線(圖四(E))可知，酸洗後所得到的多孔碳材，其無機物殘留量接近於  $1.0\%$ ，表示可以幾乎完全移除固體模板。



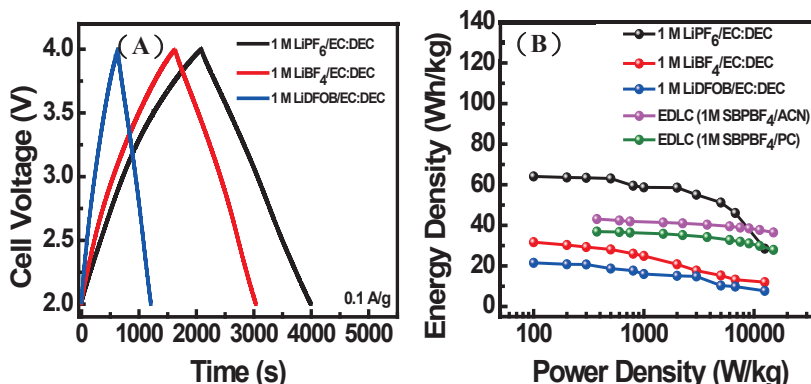
圖四 由生物碳製備之多重孔洞碳材 (A、B) SEM 圖、(C)氮氣吸附脫附圖與、(D)孔徑分布圖及(E)TGA 圖。

而在電性測試中，以上述碳材進行二極式超級電容器測試(圖五(A)及(B))，由 CV 圖可計算得之電容值為  $94.8 \text{ F}/\text{g}$  (scan rate  $2 \text{ mV}/\text{s}$ )，而快速掃描下的電容維持率為  $63\%$  (以  $200 \text{ mV}/\text{s}$  電容值除以  $2 \text{ mV}/\text{s}$  電容值之百分率)。



圖五 由生質多重孔洞碳材之(A)CV圖及(B)交流阻抗圖。

而另一方面，將生質多重孔洞碳材用於鋰離子電容之正極，以有機系-EDLC之能量密度則約 10-20 wh/kg，為了提高電容元件之能量密度，可透過使用非對稱電極方式來達到，而鋰離子電容由正負兩極組成，其中正極以電容型電極(活性炭)組成，而負極則以電池型電極(石墨、硬碳)組成。以多重孔洞碳材製作鋰離子電容正極，搭配硬碳組成鋰電子電容進行參數測試(圖六)，於電壓範圍 2~4 V 間進行充放電，可以達到 117 F/g 的電容量，而儲能密度可達至 69.3 Wh/kg。



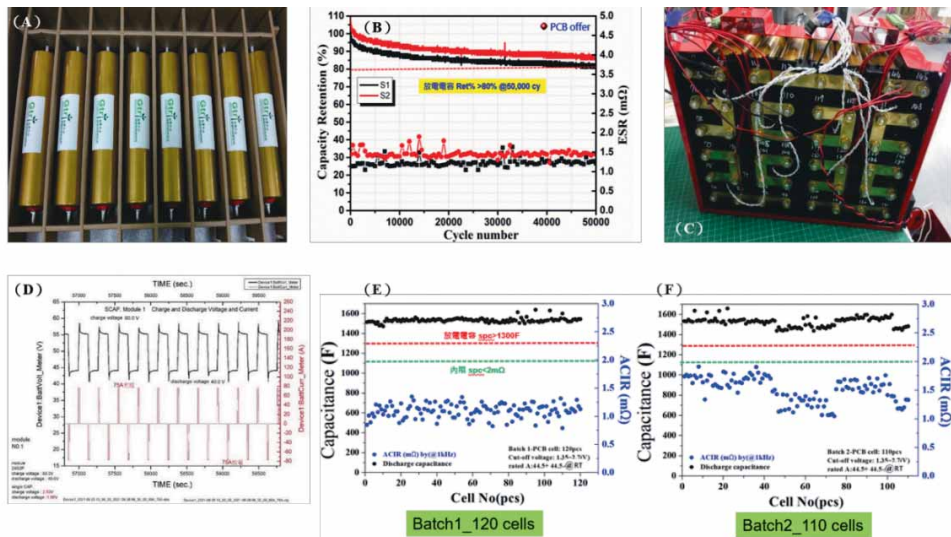
圖六 鋰離子電容之電化學特性分析。

### 4.3 生質碳材製備 40138 型超級電容及其儲能模組應用

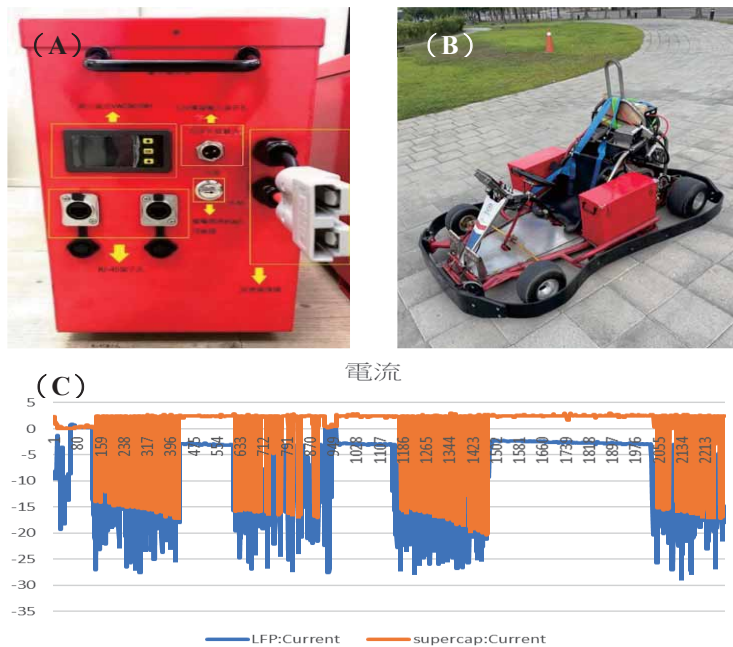
40138 型超級電容(圖七(A))規格為電芯直徑為 40.61 mm；高度為 138.92 mm。而由小規模生產的生質碳材製備 40138 型超級電容容量穩定性採用 1.35~2.7 V@40A 之充放電條件下經過 50,000 次之循環壽命其容量維持率>80%，ERS(動態內阻值)<2.0 mΩ(圖七(B))。模組設計為 24S2P 超級電容模組共 4 組(輸入電壓範圍包含 40 V~60 V)如圖七(C)，超級電容需求量为 192 顆。本次使用 230 顆單

電芯進行容量與內阻分選，其測試結果如圖七(D))所示，230 顆單電芯電容量約略 1,500 F(>1,200 F)；內阻值<2.0 mΩ。

超級電容模組正面如圖八(A)所示，有 12V 外部輸出口、繼電器切換開關、兩個 RJ45 通訊接口為 BMS、PC 通訊網口，一組顯示儀表可顯示電壓、電流、容量。為了測試儲能模組之效能，複合儲能動力載具測試分別使用超級電容與鋰電池兩個模組安裝於卡丁車載具(圖八(B))，在控制條件下，超級電容模組及鋰電池模組可協同運作。在真實應用情境下，卡丁車載具運行每 10 圈後進入休息區進行更換不同駕駛員，期間約有 5~10 分鐘的待機時間，如此重複 4 個循環。於測試期間，超級電容模組均有效輔助鋰電池模組，達到複合儲能控制與動力載具測試之目標(圖八(C))。



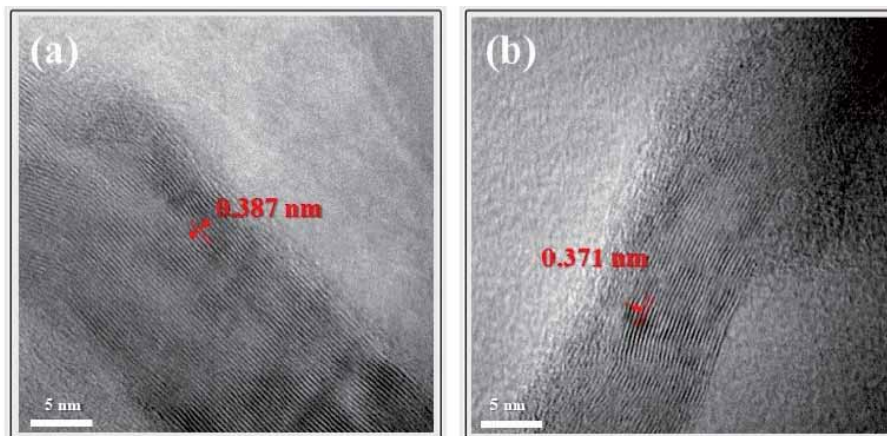
圖七 40138 型超級電容(A)之循環壽命與容量圖(B)，40138 型超級電容以 24S2P 模組設計(C)，其輸入電壓範圍包含 40 V~60 V(D)，組成之單電芯之電容量及內阻(E)及(F)。



圖八 電池模組外觀(A)、複合儲能動力載具測試(B)及複合式供電之電流充放電記錄圖(C)。

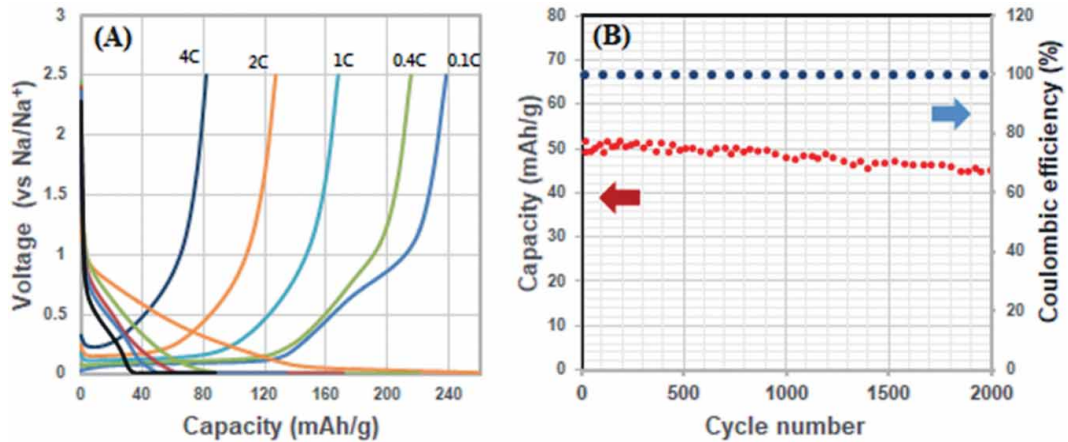
#### 4.4 生質硬碳及電性測試

沿續生質多重孔洞碳材開發的經驗，本研究團隊選用合適之生質物料以 $800^{\circ}\text{C}$ 以上之溫度進行碳化，並經過研磨、酸洗、水洗等程序後，得到自製之生質硬碳，並將生質硬碳作為電池負極材料用於鈉離子電池。針對碳材結構進行分析，生質硬碳經高溫處理後，具有層狀有序的結構，其層間距大概介於 $0.36\sim 0.40\text{ nm}$ (圖九)，這種層間距適用於鈉離子的嵌出入，而碳材之比表面積低於 $15\text{ m}^2/\text{g}$ 。



圖九 質硬碳之 TEM 圖(A)及圖(B)。





圖十 生質硬碳製備鈉離子電池負極之半電池測試(A)及循環壽命測試(B)。

將生質硬碳製備電極，並搭配鈉金屬片組成半電池進行電化學測試。結果發現，生質硬碳在 0.1 C 的充放電流下，儲電量可達到 240 mAh/g 而首圈庫侖效率接近 80%，以 4 C 的充放電流下進行循環壽命測試，經 2,000 圈後，電量仍維持在初始儲電量的 86%(圖十)。生質硬碳目前已進行試量產測試，碳材之孔隙及比表面積皆符合預期水準，不同批次間的儲電特性穩定，後續將持續進行全電池測試及應用評估。

## 五、結論

本研究充份利用生質料源製備高質化之碳材料，不僅可提高其附加價值，並展現對環境減碳之貢獻。而在儲能應用上，不僅減少石化原料的使用及消耗，更能減緩碳排對環境的衝擊。

由生質碳材製備生質多孔洞碳材，多重孔洞碳材之比表面積可達 1200 m<sup>2</sup>/g 以上、20%<中孔比例<50%、灰分< 2%、振實密度 0.2 g/cm<sup>3</sup> 以上。儲能應用方面，在超級電容方面，生質碳材之超級電容儲電量約為 94.8 F/g。而在 LIC 系統以生質多重孔洞碳材搭配硬碳組成，儲電量可以達到 117 F/g 的電容量，而能量密度可達至 69.3 Wh/kg。在儲能模組方面，針對 48V 超級電容模組開發應用，製備 40138 超級電容，並進行循環壽命測試驗證 50,000 次充放，其容量維持率>80%，ERS(動態內阻值) <2.0 mΩ。將 40138 型超級電容進行模組測試，並與鋰電池模組並聯組成複合儲能動力載具進行測試及展示儲能特性，包含複合供電控制及保護機制，提高電能轉換效率及電池使用壽命。生質硬碳之鈉離子電池電極特性驗證，以 0.1 C 電流充放電，儲電量可達到 240 mAh/g，首圈庫侖效率接近 80%，

4 C 下之循環壽命經 2,000 圈後，電量仍維持在初始儲電量的 86%，後續將持續提升材料特性及相關驗證作業，並組成全電池以驗證其儲能效果。

總的來說，本研究在生質碳材的製備、儲能應用等方面取得了積極成果，透過實現生質料源在能源和材料的研究開發，實現量化生產及應用測式，期望未來可達到科技進步、環保減碳之目標。

## 參考文獻

- [1] Y.X. Seow, Y.H. Tan, N.M. Mubarak, J. Kandedo, M. Khalid, M.L. Ibrahim, M. Ghasemi, A review on biochar production from different biomass wastes by recent carbonization technologies and its sustainable applications, *J. Environ. Chem. Eng.*, **2022**, 10(1), 107017.
- [2] C.H. Hsu, C.H. Chung, T.H. Hsieh, H.P. Lin, Green and highly-efficient microwave synthesis route for sulfur/carbon composite for Li-S battery, *Int. J. Mol. Sci.*, **2022**, 23(1), 39.
- [3] G.W. Liu, C.S. Fan, C.H. Hsu, C.H. Hou, H.P. Lin, Optimizing the micro/mesoporous structure of hierarchical porous carbon synthesized from petroleum pitch using the solvent-free method for ultra-fast capacitive deionization, *ACS Omega*, **2022**, 7(51), 47610-47618.
- [4] K. Naoi, S. Ishimoto, J. Miyamoto, W. Naoi, Second generation nanohybrid supercapacitor: Evolution of capacitive energy storage devices, *Energy Environ. Sci.*, **2012**, 5(11), 9363-9373.
- [5] Y. Lei, Z.H. Huang, Y. Yang, W. Shen, Y. Zheng, H. Sun, F. Kang, Porous mesocarbon microbeads with graphitic shells: constructing a high-rate, high-capacity cathode for hybrid supercapacitor, *Sci. Rep.*, **2013**, 3(1), 2477.
- [6] M. Zhang, J. Zhang, S. Ran, W. Sun, Z. Zhu, Biomass-derived sustainable carbon materials in energy conversion and storage applications: Status and opportunities. A mini review, *Electrochem. commun.*, **2022**, 138, 107283.
- [7] L. Zhang, W. Wang, S. Lu, Y. Xiang, Carbon Anode Materials: A Detailed Comparison between Na-ion and K-ion Batteries, *Adv. Energy Mater.*, **2021**, 11(11), 2003640.
- [8] W. Shao, H. Shi, X. Jian, Z. Wu, F. Hu, Hard-carbon anodes for sodium-ion batteries: recent status and challenging perspectives, *Adv. Energy Sustainability Res.*, **2022**, 3(7), 2200009.
- [9] R.J. Konwar, M. De, Synthesis of high surface area silica gel templated carbon for hydrogen storage application, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2014**, 107, 224-232.
- [10] J. Wang, P. Nie, B. Ding, S. Dong, X. Hao, D. Hui, X. Zhang, Biomass derived carbon for energy storage devices, *J. Mater. Chem. A*, **2017**, 5(6), 2411-2428.
- [11] G.W. Liu, T.Y. Chen, C.H. Chung, H.P. Lin, C.H. Hsu, Hierarchical

- micro/mesoporous carbons synthesized with a ZnO template and petroleum pitch via a solvent-free process for a high-performance supercapacitor, *ACS Omega*, **2021**, 2 (5), 2106-2113.
- [12] P. Simon, Y. Gogotsi, Materials for electrochemical capacitors, *Nat. Mater.*, **2008**, 7(11), 845-854.
- [13] H. Zhang, M. Hu, Q. Lv, Z.H. Huang, F. Kang, R. Lv, Advanced Materials for Sodium-Ion Capacitors with Superior Energy–Power Properties: Progress and Perspectives, *Small*, **2020**, 16(15), 1902843.
- [14] T.F. Hung, T.H. Hsieh, F.S. Tseng, L.Y. Wang, C.C. Yang, C.C. Yang, High-mass loading hierarchically porous activated carbon electrode for pouch-type supercapacitors with propylene carbonate-based electrolyte, *Nanomater.*, **2021**, 11(3), 785.
- [15] G.T. Yu, T.H. Hsieh, Y.H. Lin, J.H. Lin, Porous carbon nanosheets derived from spent coffee grounds for highly stable electric double-layer capacitors enabled by structurally complementary carbons, *ACS Sustainable Resour. Manage.*, **2014**, 1(1), 76-87.
- [16] T.H. Hsieh, H.L. Wang, G.T. Yu, G.M. Huang, J.H. Lin, Meso-pore dominant activated carbon from spent coffee grounds for high-performance electrochemical capacitors in organic electrolyte, *J. Environ. Chem. Eng.*, **2021**, 9(6), 106418.
- [17] P.U. Nzereogu, A.D. Omah, F.I. Ezema, E.I. Iwuoha, A.C. Nwanya, Anode materials for lithium-ion batteries: A review, *Appl. Surf. Sci. Adv.*, **2022**, 9, 100233.
- [18] L. Zhang, W. Wang, S. Lu, Y. Xiang, Carbon anode materials: A detailed comparison between Na-ion and K-ion batteries, *Adv. Energy Mater.*, **2021**, 11, 2003640.
- [19] R. Muruganatham, T.H. Hsieh, C.H. Lin, W.R. Liu, Bio-oil derived hierarchical porous hard carbon from rubber wood sawdust via a template fabrication process as highly stable anode for sodium-ion batteries, *Mater. Today Energy*, **2019**, 14, 100346.
- [20] Z.T. Liu, T.H. Hsieh, C.W. Huang, M.L. Lee, W.R. Liu, Temperature effects on hard carbon derived from sawdust as anode materials for sodium ion batteries, *J. Taiwan Inst. Chem. E.*, **2024**, 154, 104889.
- [21] W. Shao, H. Shi, X. Jian, Z.S. Wu, F. Hu, Hard-Carbon Anodes for Sodium-Ion Batteries: Recent Status and Challenging Perspectives, *Adv. Energy Sustainability Res.*, **2022**, 3(7), 2200009.
- [22] Y. Lei, Z.H. Huang, Y. Yang, W. Shen, Y. Zheng, H. Sun, F. Kang, Porous mesocarbon microbeads with graphitic shells: constructing a high-rate, high-capacity cathode for hybrid supercapacitor, *Sci. Rep.*, **2013**, 3, 2477.

## 以超臨界流體進行鋰電池回收技術評估

吳錦貞<sup>1\*</sup>、蘇至善<sup>2\*</sup>、曾豐順<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 工業技術研究院綠能所

<sup>2</sup> 台北科技大學化學工程及生物學系

Email: ccwu@itri.org.tw ; cssu@ntut.edu.tw

### 摘要:

由於電動巴士及電動車市場逐漸普及化及國際上儲能系統大量建置，使得鋰電池的需求量大增，未來勢必須將面臨電池老化後無法使用，需處理大量廢棄電池之問題，因鋰電池組成成分複雜，若未有適當之技術進行回收，對環境則勢必會帶來嚴重之衝擊，不利環境永續發展。因此，近幾年來已有諸多研究機構及學術單位進行鋰電池之回收技術開發與研究，並依據各種之類型之電池特性進行回收技術開發與研究，以降低對環境的影響。對於鋰電池回收處理程序，包含電池模組放電、拆卸/分離、粉碎、篩分、機械化學處理與分離正極活性材料等步驟，並透過適當機械處理、溶劑處理或煅燒處理，以能初步獲得富含貴重金屬成分之黑粉活性材料，再利用粉體濕法冶金及火法冶金等方式，進行材料之純化以利於再利用，由於此兩種處理技術為高耗能，對環境的衝擊性較大，因此，本報告主要針對文獻上對於友善環境且為相對節能的綠色技術進行評估，而超臨界流體則具有高效率、高產量、低耗能及安全、潔淨、環保等優點，為近幾年為越來越多的研究重點之一，本報告對其在永續電池回收技術中的潛力進行評估。



**關鍵詞:** 鋰電池、超臨界流體、回收技術、電池生命週期

# Evaluation of Lithium Battery Recycling Technology Using Supercritical fluids

Ching-Chen Wu<sup>1\*</sup>, Chie-Shaan Su<sup>2\*</sup>, Feng-Shun Tseng<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Green Energy and Environment Research Laboratories, Industrial Technology Research Institute

<sup>2</sup>Department of Chemical Engineering & Biotechnology, National Taipei University of Technology

**Email:** ccwu@itri.org.tw ; cssu@ntut.edu.tw

## ABSTRACT

Due to the gradual popularization of the electric bus and electric vehicle market and the large-scale construction of energy storage systems internationally, the demand for lithium batteries has increased significantly. In the future, it's a big problem of aging batteries that cannot be used. Due to the complex composition of lithium batteries. If there is no appropriate technology for recycling, it will definitely have a serious impact on the environment and is not conducive to the sustainable development of the environment. Therefore, in recent years, many research institutes and academic units have been developing and researching recycling technologies for lithium batteries and based on the characteristics of various types of batteries to reduce the impact on the environment.

Recycling lithium batteries typically involves mechanical, solvent, or calcination treatments to recover valuable metals, followed by purification through hydrometallurgical and pyrometallurgical processes. However, these traditional methods are highly energy-intensive and environmentally harmful. Therefore, this report emphasizes green technologies, particularly the use of supercritical fluids like CO<sub>2</sub> or water. These fluids offer several advantages, including high efficiency, low energy consumption, safety, cleanliness, and environmental protection. As a result, the use of supercritical fluids for lithium battery recycling has become a significant focus of recent research, presenting a promising solution for sustainable battery recycling.

**Key words:** Lithium batteries, Supercritical fluids, Recycling technology, Battery life cycle.

## 一、前言

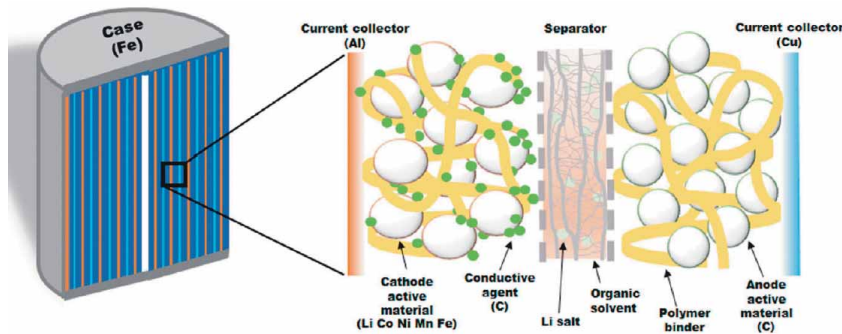
鋰離子電池 (Lithium-ion batteries, LiB) 自 1991 年首次商業化發展至今，已是目前最被廣泛使用之二次電池。鋰離子電池之市場亦呈現指數成長，自 2011 年的 118 億美元增加到 2020 年的 500 億美元，並預估至 2024 年，其市場將增加至 770 億美元<sup>[1]</sup>。近年由於電動車技術快速發展，對鋰電池市場需求遽增，根據國際能源署 (International Energy Agency, IEA) 之數據統計，2021 年車用鋰離子電池之需求為 340 GWh，為 2020 年之兩倍<sup>[2]</sup>。此外，未來對於應用於儲能系統，鋰電池亦扮演關鍵角色。鋰電池之組成示意圖如圖一所示<sup>[3]</sup>，其由正極材料 (Cathode)、負極材料 (Anode)、隔離膜 (Separator) 與電解質 (Electrolyte) 所組成。負極材料常使用如石墨 (Graphite)，而正極材料常使用如 Lithium cobalt oxide (LCO)、Lithium manganese oxide (LMO)、Lithium iron phosphate (LFP)、Lithium nickel cobalt aluminum oxide (NCA) 與 Lithium nickel manganese cobalt oxide (NMC) 等含鋰之多元過渡金屬氧化物，不同正極材料之電池特性如表一所示<sup>[4]</sup>。電解質主要由有機溶劑如 Ethylene carbonate (EC) 與 Dimethyl carbonate (DC) 溶解鋰鹽所形成，其具有高電容率 (Permittivity) 與低黏度 (Viscosity)，能提供高電化學穩定性之環境。而隔離膜一般常使用多孔性之高分子半透膜 (Semi-permeable membrane)，例如 Polypropylene (PP)。除電池材料外，賦予電池外型與保護之外殼 (Casing)，亦佔鋰電池相當比例。表二為常見之鋰電池組成各別單元與比例<sup>[5]</sup>，可看出含有貴重金屬之正極材料有相當高之佔比。

表一 使用不同正極材料之鋰離子電池特性<sup>[4]</sup>

Cathode material	Nominal cell voltage (V)	Specific energy (Wh/kg)	Lifespan (cycles)
Lithium cobalt oxide	3.6	150–200	500–1000
Lithium iron phosphate	3.2–3.3	90–120	1000–2000
Lithium manganese oxide	3.7	100–150	300–700
Lithium nickel cobalt aluminium oxide	3.6	200–260	500
Lithium nickel manganese cobalt oxide	3.6–3.7	150–220	1000–2000

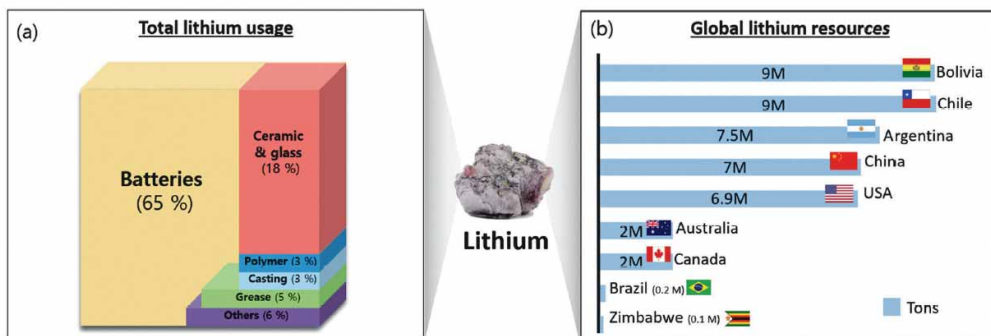
表二 鋰離子電池組成單元與比例<sup>[5]</sup>

Battery Component	%w/w	Most Commonly Used Material
Case	~25%	Steel/plastics
Cathode	~27%	LiCoO <sub>2</sub> , LiNi <sub>x</sub> Mn <sub>y</sub> Co <sub>z</sub> O <sub>2</sub> , LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , LiNiO <sub>2</sub> , LiFePO <sub>4</sub>
Anode	~17%	Graphite/Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>
Copper and aluminium foils and current collectors	~13%	Cu/Al
Electrolyte	~10%	Solution of LiPF <sub>6</sub> , LiBF <sub>4</sub> , LiClO <sub>4</sub> , and LiSO <sub>2</sub> dissolved in propylene carbonate, ethylene carbonate, or dimethyl sulfoxide
Separator	~4%	Microporous polypropylene
Binder	~4%	Polivinylidene Difluoride (PVDF)

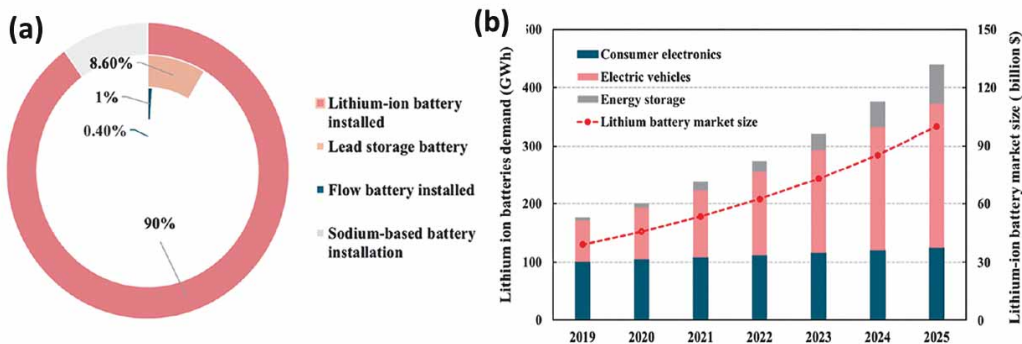


圖一 鋰離子電池結構示意圖<sup>[3]</sup>

以鋰為電池材料的首選，主因其具三項特性，(1)鋰是最輕的金屬；(2)鋰具有金屬中最高的電化學勢(Electrochemical potential)；(3)鋰具有金屬中最高的能量密度<sup>[6]</sup>。近年對於其開採與回收技術之開發相當受到重視。舉例來說，圖二為2019年鋰金屬的使用領域以及全球鋰資源分布情形<sup>[7]</sup>，可看出65%之鋰消耗已與電池系統相關，同時鋰之蘊藏分布亦相當不均，主要集中於Bolivia、Chile、Argentina、China與USA五國。再以圖三(a)為例，2018年以電化學原理設置之儲能系統中，以鋰離子電池占比90%，具主導地位。另因綠色能源推動，使鋰電池供電的個人電子產品、電動車與儲能系統快速成長，2021年鋰用量已達8萬公噸，相較2017年已數倍成長。而電動車所使用鋰之比例，亦由2017年的20%，成長至2020年之36%，至2021年之47%<sup>[2]</sup>。故鋰金屬價格亦快速倍增，對比2021年初，2022年5月之鋰價格已成長7倍<sup>[2]</sup>，已可預期未來鋰之短缺與枯竭。由圖三(b)亦可看出，至2025年，鋰離子電池仍有顯著之預估成長，尤其用於儲能系統領域。除了鋰之外，作為鋰離子電池之其他貴重金屬成分，例如鈷或鎳，在近期價格亦呈現倍增，需透過適當回收技術進行再利用，以增加鋰離子電池金屬成分之生命週期。



圖二 2019年鋰金屬應用領域與全球鋰資源分布圖<sup>[7]</sup>

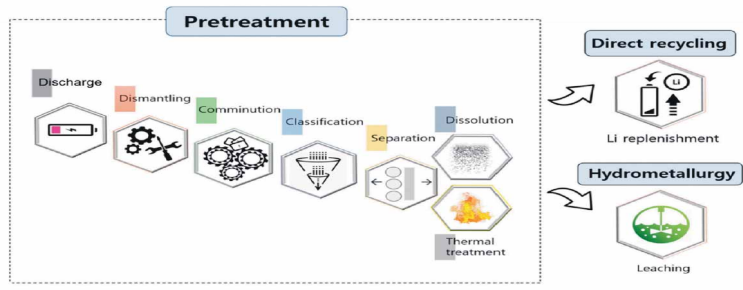


圖三 (a) 2018年各類型電化學儲能裝置設置比例；(b)鋰離子電池市場預估 [8, 9]

## 二、鋰電池回收技術概況說明

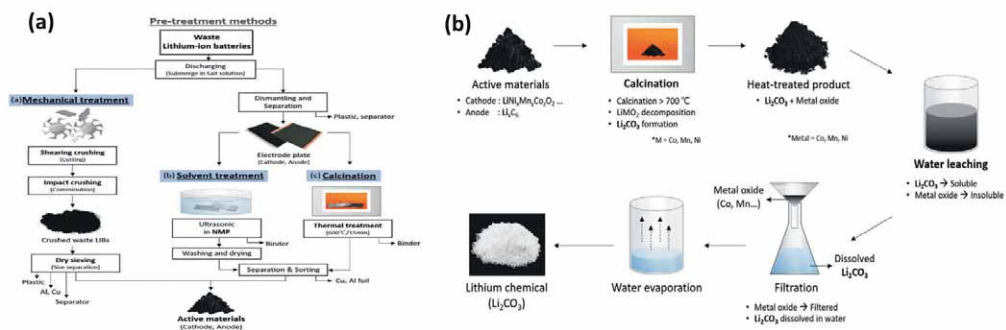
鋰離子電池回收流程，依據文獻資料收集及分析，整體可區分為前處理，分離純化與金屬再生等三階段，主要還是針對價值最高鋰正極材料為主，回收其中之貴重金屬成分如 Li、Co 及 Ni，而回收技術主要可分類為火法冶金(Pyrometallurgy)、濕法冶金(Hydrometallurgy)及直接回收再利用(Direct recycling)三類。火法冶金利用高溫爐之熱處理方式回收金屬成分；濕法冶金則透過各類型瀝取(Leaching)單元操作之設計，分離不同金屬成分後再進行金屬回收；而直接回收再利用則是透過前處理後所獲得之含活性金屬成分物料，重新投入鋰離子電池生產過程中，作為鋰或其他金屬成分來源之補充物質<sup>[7, 10-12]</sup>。目前全球鋰離子電池回收量能約為 20 萬公噸/年，其中中國佔約一半<sup>[2]</sup>。由於鋰離子電池結構與組成複雜，以回收相對價值較高之 Li、Co 與 Ni 為主，而其他如 Al、Cu、Fe 等通常被認為是雜質元素，需要在前處理階段先行分離出。除此之外，由於廢棄之鋰離子電池仍具有殘餘電量，現階段之回收作業過程中對於剩餘電量之量測與量化是相當困難，即使在電池電量耗盡後，電池可能仍有殘餘電量而保有活性，若在回收過程中正極與負極相互接觸產生短路，將引燃電解質中之易揮發之易燃溶劑，導致意外發生，必須在回收程序中，針對廢棄鋰離子電池進行放電，以確保回收過程中之安全，避免發生火災爆炸與有毒氣體釋放。一般而言，鋰離子電池回收處理前處理，須包含放電(Discharging)、拆卸/分離(Dismantling)、粉碎(Crushing)、篩分(Sieving)、機械化學處理(Mechanochemical treatment)與分離正極活性材料(Separation of the cathode active materials)等步驟<sup>[13, 14]</sup>，其概念示意圖如圖四所示，透過適當前處理操作，可獲得正極材料活性粉體，用於後續火法冶金、濕法冶金或直接再利用。





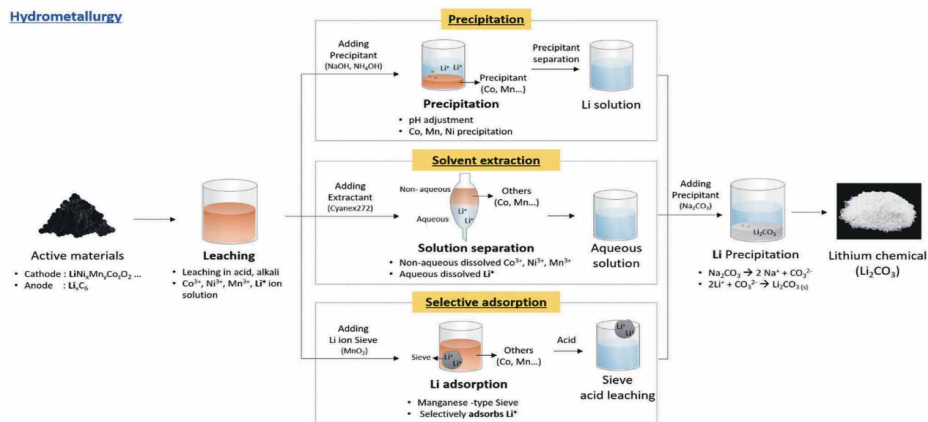
圖四 鋰離子電池回收前處理單元程序示意圖<sup>[3]</sup>

當廢棄鋰離子電池完成電池放電並進行初步拆卸後，可依據不同組成如廢塑膠、隔離膜、黏合劑、Al 與 Cu 等，保留富含貴重金屬之活性材料粉體(Active materials)，用於後續回收操作，其示意圖如圖五所示<sup>[7]</sup>。其處理方式可區分為三類，分別為(1)機械處理(Mechanical treatment)；(2) 溶劑處理 (Solvent treatment)；與(3) 煅燒處理 (Calcination treatment)。在機械處理方面，將放完電之廢棄鋰離子電池透過粉碎、研磨、篩分以及機械粉碎分離，利用密度或磁性質之差異，將富含含有價金屬之正極材料粉體分離出。常用粉碎與研磨設備包含各類型之 Mill 與 Crusher，研磨方式分為乾式或濕式兩種。除了機械粉碎處理外，亦可透過溶劑處理，利用特定溶液或溶劑將待回收之電極材料與鋰離子電池中之鋁箔或銅箔分離。大多數電池使用 Polyvinylidene fluoride (PVDF)黏合劑來黏附活性材料，可利用 *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP)、*N,N*-dimethylacetamide (DMAC)或 *N,N*-dimethylformamide (DMF)等處理。綜合前述，透過適當機械粉碎處理、溶劑處理或煅燒處理，能初步獲得富含貴重金屬成分之活性材料粉體，再透過後續火法冶金或濕法冶金進一步提高純度以達回收再利用目標。透過火法冶金獲得之  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ，可由水之瀝取溶解  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ，再將水分蒸發即獲得  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ，對廢棄鋰離子電池中之鋰進行回收。其餘金屬或其氧化物不溶於水，則可由過濾或其他方法將其分離出，獲得 Co 與 Ni。



圖五 (a)廢棄鋰離子電池前處理方法及(b)火法冶金流程示意圖<sup>[7]</sup>

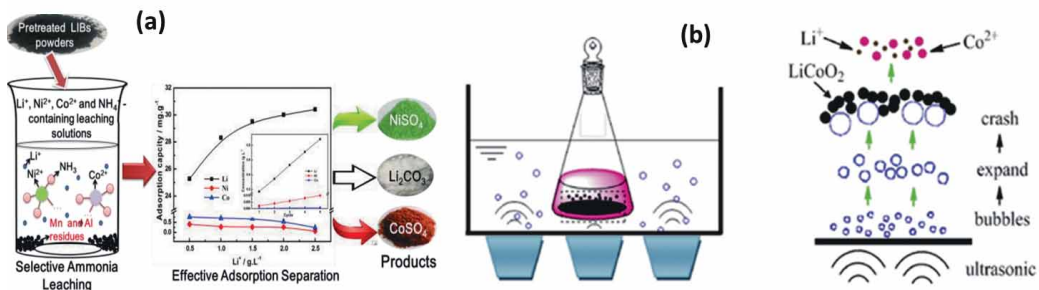
濕法冶金相對於火法冶金，是一低耗能之回收程序，且可透過各種單元操作之組合，達到高回收效能目標，但由於濕法冶金操作流程較為繁複，預期商業化時，會有更高之環保與安全需求。濕法冶金一般可分為兩階段，第一階段為利用特定之酸或鹼溶液，例如 HCl、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 與 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 等，針對前處理獲得之活性材料粉體進行瀝取 (Leaching)，以獲得含有廢棄鋰離子電池中高價金屬如 Co、Ni、Li 與 Mn 之瀝取液；第二階段則是由瀝取液中回收高價值金屬 (Metal recovery)，例如可透過化學沉澱 (Precipitation)、溶劑萃取 (Solvent extraction) 與選擇性吸附 (Selective adsorption) 等化工單元操作，分離出欲回收之目標金屬。後續可再搭配進一步之純化操作，獲得回收成品如 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 等，整體而言，濕法冶金回收流程示意圖，如圖六所示<sup>[7, 15]</sup>。後續段落則主要針對瀝取與金屬回收兩操作，進行介紹。



圖六 濕法冶金流程示意圖<sup>[7, 16]</sup>

瀝取為濕法冶金之關鍵操作，攸關前處理後活性材料中有價金屬回收之效能，透過瀝取液之選擇與設計，將活性材料中之高價值金屬溶出為溶液中之離子，同時透過瀝取操作參數之設計，如瀝取液濃度、操作溫度與瀝取時間等，優化瀝取操作。常見之瀝取操作包含無機酸瀝取 (Inorganic acid leaching)、有機酸瀝取 (Organic acid leaching)、鹼性瀝取 (Alkaline leaching) 與強化瀝取 (Intensified leaching) 等。無機酸瀝取為傳統瀝取方法，已被廣泛應用，透過強酸如鹽酸 HCl、硫酸 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 與硝酸 HNO<sub>3</sub> 之使用，對金屬成分進行瀝取，但使用強酸亦伴隨設備腐蝕與廢液污染等問題。故新型瀝取操作，多半期望能取代傳統強酸使用，除選用較溫和之無機酸外，亦可透過有機酸之置換進行改良，與無機酸瀝取相比，作為瀝取劑之有機酸有較佳之生物降解性，並可避免產生有毒氣體如 Cl<sub>2</sub>、SO<sub>x</sub> 與 NO<sub>x</sub>，相對環境友善<sup>[34]</sup>。同時透過設

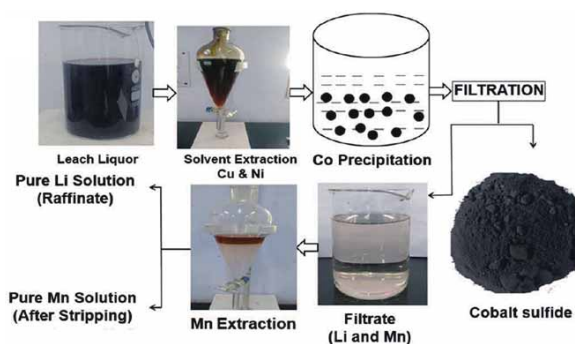
計其瀝取效率可與無機酸瀝取相當，並有機會進行回收再利用。常見之有機酸瀝取劑包含 Malic acid、Acetic acid、Oxalic acid、Citric acid 與 Ascorbic acid 等。除了酸性瀝取劑外，亦可設計鹼性瀝取劑，藉由與  $\text{NH}_3^+$  反應將過渡金屬自鹼性溶液中瀝取出，與酸性瀝取相比，鹼性瀝取不需使用  $\text{H}_2\text{O}_2$  作為還原劑，且相對污染性較低。可以此為基礎設計新型環境友善之瀝取系統，透過  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  與  $(\text{NH}_4)\text{Cl}$  等鹼性瀝取劑之使用，已可用於 Ni、Co 與 Li 等高價金屬之瀝取操作，而鹼性瀝取之概念圖如圖七(a)所示<sup>[17]</sup>。除瀝取劑之設計與改良外，亦可透過製程強化(Process intensification)概念，設計強化瀝取操作，例如利用超音波輔助法(Ultrasonic-assisted method)，透過在瀝取過程中導入高功率超音波，藉由超音波之輔助，提升瀝取效率，同時超音波輔助亦可促進固液界面接觸，有利正極材料之溶解<sup>[18,19]</sup>，如圖七(b)所示。不同之瀝取方法，如無機酸瀝取、有機酸瀝取、鹼性瀝取或強化瀝取皆有各自之特點。其中有機酸瀝取是一種新型之濕法冶金瀝取方法，相對無機酸瀝取有環境親合、可回收、效率高之特色，具有發展優勢。此外，各類型之強化瀝取技術，亦可與新型瀝取劑搭配，增加瀝取效率。



圖七 (a)鹼性瀝取示意圖<sup>[17]</sup> 及(b)超音波輔助瀝取示意圖<sup>[19]</sup>

透過瀝取操作獲得之瀝取液通常含有多種金屬成分，包含 Ni、Co、Li 與 Mn 等，需透過分離程序，將不同金屬分離，常見有溶劑萃取(Solvent extraction)、化學沉澱(Chemical precipitation)與選擇性吸附(Selective adsorption)等。由於單一方法所能分離金屬元素有限，通常需要不同分離方法組合，增加金屬與回收效能。在溶劑萃取是基於金屬離子在不互溶之水溶液與有機溶液中分配係數不同；或是溶解度之不同，進行金屬離子分離之單元操作。透過溶劑萃取，能有效自瀝取液中去除雜質並分離所需之金屬元素，常用之萃取劑包含 Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (DEHPA)、Bis-(2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid (Cyanex 272)與 2-Ethylhexyl phosphonic acid

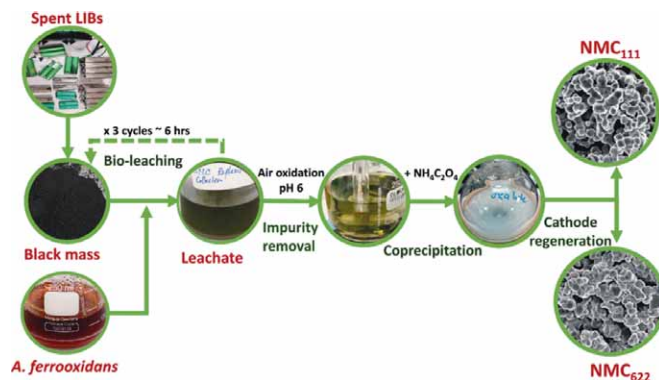
mono-2-ethylhexyl ester (PC-88A)等。其中 PC-88A 主要用於萃取 Co，DEHPA 則可用於萃取 Mn，而 Cyanex 272 因其對 Co 之萃取選擇性而備受關注。故最後可將 Li 保留於水溶液中達成分離目的。藉由探討不同金屬成分於水溶液與萃取有機溶液中之萃取平衡關係，即可進行萃取操作設計，同時因過渡金屬離子性質相似，難以在單一萃取過程中進行完全分離，可透過多級萃取設計，提升萃取分離效果，如圖八所示<sup>[20]</sup>。此外，亦可透過不同萃取劑間之協同作用(Synergistic effect)，達到更佳之萃取效果，例如，混合 Ionquest 801 (2-Ethylhexyl phosphoric acid mono-2-ethylhexyl ester)與 Acorga M5640 (5-nonylsalicylaldoxime)做為萃取劑，可以顯著增加 Cu 之萃取效果<sup>[21]</sup>。儘管溶劑萃取是發展成熟且工業常用之分離技術，且透過多級萃取設計，能有效進行金屬成分分離，但其仍有高成本之限制，可朝向設計環境親和萃取劑，且萃取劑可回收之研究方向發展。化學沉澱(Chemical precipitation)亦是濕法冶金常用之金屬分離與回收方法。透過沉澱劑(Precipitant)添加，改變瀝取液之環境，如改變溶液 pH 值，造成溶解度驟變，發生特定金屬成分沉澱分離。一般而言， $H_2C_2O_4$ 、Ammonium oxalate  $[(NH_4)_2C_2O_4]$ 、Sodium hydroxide (NaOH)、Sodium phosphate ( $Na_3PO_4$ )與 Sodium carbonate ( $Na_2CO_3$ )是常見之沉澱劑，透過改變溶液 pH 值產生過渡金屬離子之氫氧化物、草酸鹽、碳酸鹽與碳酸鋰等，化學沉澱之操作溫度與溶液濃度等參數亦會影響金屬離子分離效果。



圖八 多級萃取操作進行金屬離子分離流程圖<sup>[20]</sup>

廢棄鋰離子電池除了前述工業上常用之火法冶金與濕法冶金外，隨著技術演進，亦有許多新型綠色技術被開發出，例如生物瀝取(Bioleaching technology)、電化學技術(Electrochemical technology)與熔鹽製備(Molten salt preparation)等，以下即針對此三種較具代表性之綠色技術進行介紹。生物瀝取本質即是利用微生物自廢鋰離子電池中回收貴重金屬之新技術，與傳統技術相比，生物瀝取產生污染較少、產生廢棄

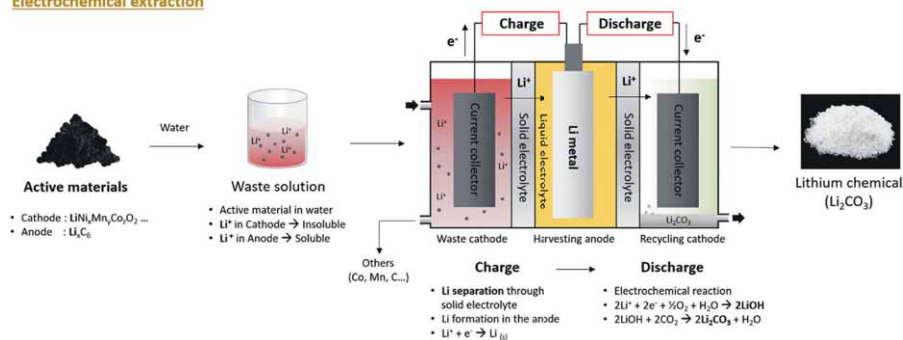
物為弱酸性、環境親和與製程危害小。常用於生物瀝取之微生物包含 Chemolithotrophic bacteria、Heterotrophic bacteria 與 Facultative Heterotrophic bacteria 等，在實際應用中，常採用多種微生物之組合以增加瀝取效能。此外，Cao 之研究團隊亦利用 *Thiobacillus ferrooxidans* 進行生物瀝取，能在 6 小時內瀝取回收 85.5% 之 Ni，91.8% 之 Mn，90.4% 之 Co 與 89.9% 之 Li，其研究流程圖如圖九所示<sup>[22]</sup>，顯示生物瀝取之發展潛力。除利用微生物進行生物瀝取外，透過真菌(Fungi)亦能獲得良好之生物瀝取效果，例如使用黑黴菌(*Aspergillus niger*)，能在短時間獲得高瀝取效率之結果，如 Mousavi 研究團隊利用 *Aspergillus niger* 進行廢棄鋰離子電池之生物瀝取，可得到高金屬回收率，包含 100% Cu，100% Li，77% Mn 與 75% Al 之結果<sup>[23]</sup>。



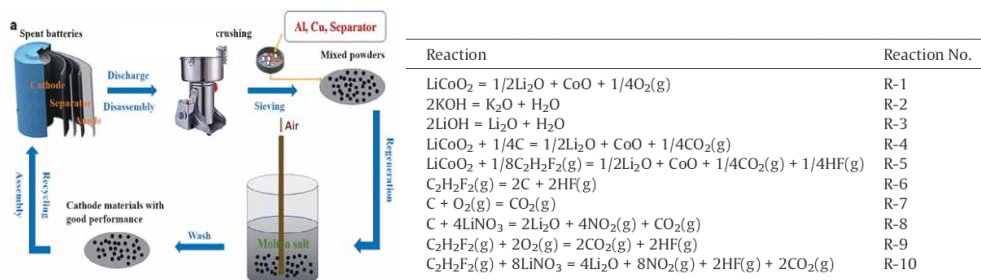
圖九 生物瀝取製備再生電極實驗流程圖<sup>[23]</sup>

除生物瀝取外，電化學技術亦是鋰離子電池回收新技術之一，透過電化學技術，能提高回收產量(Capacity)、減少用水與減少化學廢棄物產生。以鋰離子電池回收為例，圖十說明了電化學技術回收鋰之原理，該系統由 Waste cathode、Harvesting anode 與 Recycling cathode 所組成，每個部分以固態電解質區隔，將預處理後之廢鋰離子電池活性材料粉體置入水中以溶出鋰離子後，通入 Waste cathode 區域，利用充電(Charge)與放電(Discharge)過程中鋰離子之遷移同時發生電化學反應，於 Harvesting anode 獲得 Li 之沉積，於 Recycling cathode 處得到回收之  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ <sup>[7]</sup>。

## Electrochemical extraction


 圖十 電化學技術進行鋰回收原理與反應示意圖<sup>[7]</sup>

在廢棄鋰離子電池回收過程中，幾乎都需要藉由破壞正極材料之化學鍵，將高價金屬轉為不同形式的化合物進行分離。由於前處理後之鋰離子電池活性材料粉體富含鋰，透過添加適當離子物質並設計配方，在高溫下可形成一熔鹽介質系統，其具有高離子電導率(Ionic conductivity)和寬電化學操作區間(Electrochemical window)，可在維持電極材料微觀結構下，改變高價金屬如  $\text{Co}^{3+}$  或  $\text{Li}^+$  之價態(Valence state)而進行直接再生，省去後續金屬分離與回收操作，同時生成熔鹽之高溫，亦可分解廢棄鋰離子電池中之雜質成分，而留下所需之正極活性材料，再透過水洗等操作去除熔鹽介質成分以獲得再生粉體，此法即為熔鹽製備法。研究案例如 Yang et al. 採用熔鹽法再生  $\text{LiCoO}_2$  材料，其操作示意圖與推測所發生之反應如圖十一所示<sup>[24]</sup>，利用所篩選之  $\text{LiOH-KOH}$  (3:7) 熔鹽系統為基礎，再加入廢棄  $\text{LiCoO}_2$  材料，透過  $300^\circ\text{C}$  與  $500^\circ\text{C}$  兩階段之加熱過程，進行雜質成分去除與  $\text{LiCoO}_2$  電極材料之直接再生，反應完成後再水洗去除添加之鹽類，再經過過濾烘乾得到再生電極材料粉體，並藉由電化學分析驗證再生後之  $\text{LiCoO}_2$  粉體，具有與商業產品相似之結構和性能<sup>[24]</sup>。

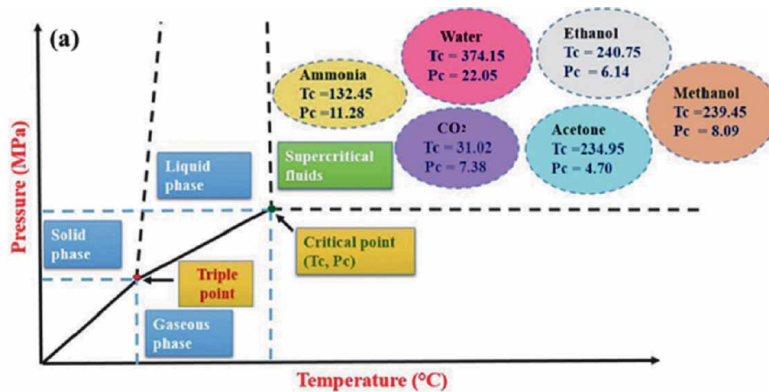
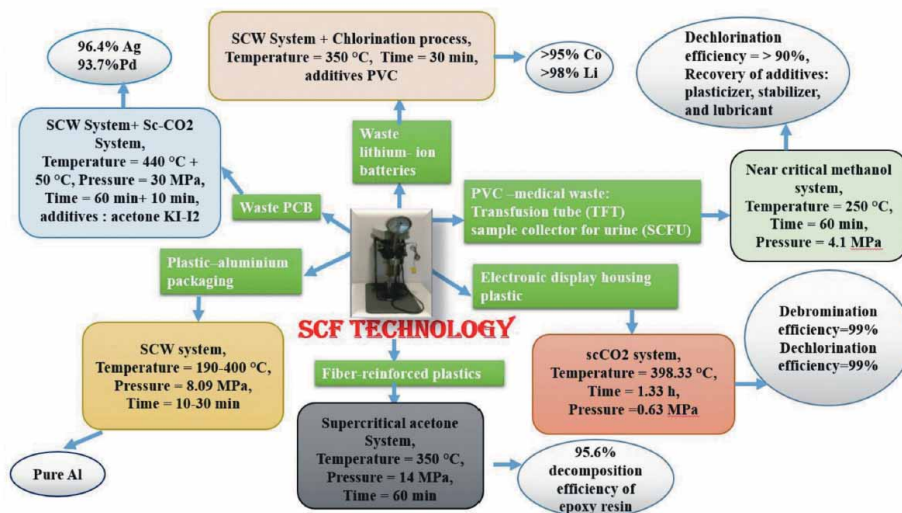

 圖十一 熔鹽法再生  $\text{LiCoO}_2$  材料流程示意圖與反應式<sup>[24]</sup>

### 三、超臨界流體用於鋰離子電池回收技術

超臨界流體(Supercritical fluid)即物質所存在之溫度與壓力高於其臨界溫度與臨界壓力時，所形成之流體相，其相區示意圖如圖十二所示。在此狀態下之流體，其熱物性質兼具氣體與液體特性<sup>[25]</sup>。由表三可知，超臨界流體之密度接近液體，具有與液體相當之溶劑能力(Solvent power)，同時其具有相當高之可壓縮性(Compressibility)，可藉由溫度與壓力的調整產生大幅度密度變化，可做為一性質可調控之溶劑使用，並可藉由改變操作條件來控制溶質在超臨界流體中之溶解度，可應於在萃取(Extraction)或分餾(Fractionation)等操作。此外，超臨界流體之擴散係數(Diffusion coefficient)介於氣體和液體之間，以及其低黏度(Viscosity)與低表面張力(Surface tension)特性，使超臨界流體可應用於含浸(Impregnation)等與擴散相關之操作。同時當某些特定溶劑處於超臨界狀態時，例如超臨界水，能顯現優異之氧化能力與特殊之介電係數行為，而可用於反應(Reaction)之設計與開發等。常用於超臨界流體應用之物質與其臨界條件亦標示圖十二中，其中又以二氧化碳(CO<sub>2</sub>)與水為最廣泛使用之物質，前者廣用於萃取與分離操作；後者則常用於反應設計與開發。由於超臨界流體優異之物化特性，目前已有用於Electronic waste (e-waste)與Plastic waste之實例，並由其中回收高價值成分，例如各類塑膠添加劑回收、各種金屬如Co、Li、Ag、Pd與Al回收與廢棄物裂解、脫鹵素等反應進行等，如圖十三所示<sup>[25]</sup>。以下兩章節則針對超臨界二氧化碳與超臨界水，亦包含水熱(Hydrothermal)技術於廢棄鋰離子電池回收應用之文獻進行整理與歸納。

表三 超臨界流體與氣體及液體熱物性質比較表<sup>[25]</sup>

Fluid	Density (g cm <sup>-3</sup> )	Viscosity (Pa. s)	Diffusion coefficient (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
Gas	(0.6-2). 10 <sup>-3</sup>	(1-3). 10 <sup>-5</sup>	0.1-1.0
SCFs	0.2-0.9	(1-3). 10 <sup>-4</sup>	(0.1-5). 10 <sup>-4</sup>
Liquid	0.6-1.6	(0.2-3). 10 <sup>-3</sup>	(0.2-3). 10 <sup>-5</sup>

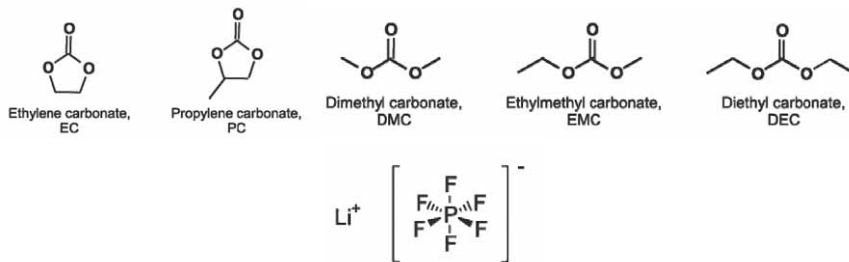

 圖十二 超臨界流體相區示意圖<sup>[25]</sup>

 圖十三 超臨界流體於電子與塑膠廢棄物再利用應用例<sup>[25]</sup>

### 3.1 超臨界二氧化碳應用

超臨界二氧化碳於鋰電池回收主要應用為電解質(Electrolyte)之萃取與回收，儘管前一章節所描述之火法冶金或濕法冶金能針對電極材料中之貴重金屬進行回收，但鋰電池中占有相當比例之電解質，則是被視為廢棄物或不純物以裂解方式被移除，而電解質中亦含有鋰元素，若能有效回收，亦可進行再利用。此外，電解質中常含有含氟或含氯之化合物，若未能前期有效移除，亦會在後續回收程序中分解產生如 HF 造成設備腐蝕等問題。而電池長期使用與老化過程中，原本之液態電解質可能會分解產生固態或氣態產品而沉積在電極表層產生 Solid electrolyte interphase (SEI) 層，提高電解質移除難度。而為了達到鋰離子電池高回收與再利用比例目標，例如 50% 之廢棄鋰離子電池元件需要能被回收，開發適合用於電解質成分回收之技術是必要

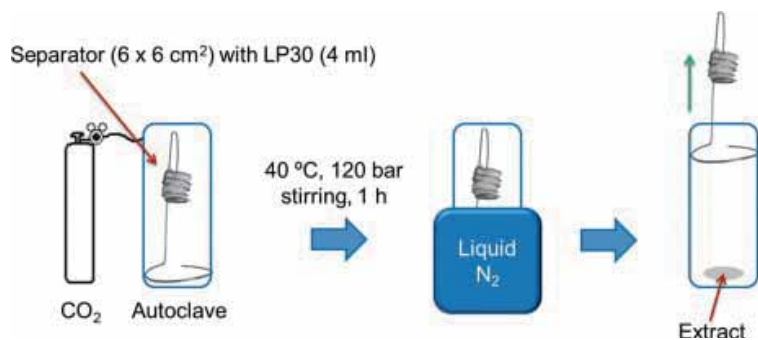


的。儘管可利用有機溶劑進行電解質之萃取回收，但利用超臨界二氧化碳作為萃取溶劑，有條件溫和、可調控溶解特性、萃取產物易分離易於再利用等優點，且超臨界二氧化碳已在醫藥、食品、材料加工等領域中被證實具有優異萃取能力，因此近年已陸續有文獻利用超臨界二氧化碳，進行鋰離子電池中電解質之萃取與回收。鋰離子電池電解質需要滿足電化學穩定、高離子電導率和氧化還原穩定性等需求，一般由適當溶劑溶解導電鹽類所構成，常見溶劑包含線性之碳酸酯如DMC或Ethyl methyl carbonate (EMC)；或環狀碳酸酯如Propylene carbonate (PC) 或EC。常見之導電鹽類如Lithium hexafluorophosphate (LiPF<sub>6</sub>) 或Lithium Tetrafluoroborate (LiBF<sub>4</sub>), Lithium bis-(oxalato)borate (LiBOB) 以及離子液體 Ionic liquids (ILs)等<sup>[26]</sup>。常見之溶劑與導電鹽之結構如圖十四所示。



圖十四 常見電解質溶劑與導電鹽結構<sup>[26]</sup>

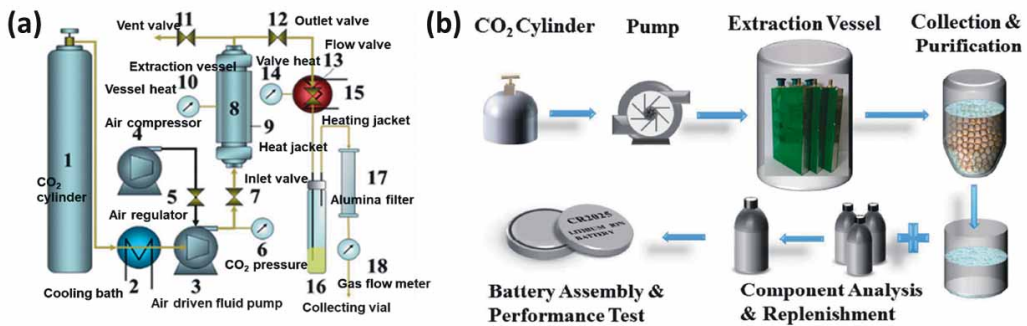
以超臨界二氧化碳進行鋰離子電池電解質回收研究實例方面，Grützke et al.於2014年首次以超臨界二氧化碳，利用批次高壓槽進行鋰離子電池電解質萃取研究，實驗裝置如圖十五所示<sup>[27]</sup>。並透過層析分析，發現萃取液中含有Dimethyl-2,5-dioxahexane dicarboxylate (DMDOHC), Ethylmethyl-2,5-dioxahexane dicarboxylate (EMDOHC) 與 Diethyl-2,5-Dioxahexane dicarboxylate (DEDOHC) 等與電解質降解 (Degradation) 及SEI生成有關之成分，驗證以超臨界二氧化碳萃取電解質之可行性，並獲得最高回收率73.5%之結果<sup>[27]</sup>。在後續研究中，Grützke et al.持續開發流動式 (Flow through method) 萃取系統，並添加不同共溶劑 (Cosolvent)，以調整超臨界二氧化碳萃取能力，針對商用LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> (NMC)/graphite 18650 cells 中萃取電解質，發現直鏈電解質溶劑成分DMC與EMC可透過液態二氧化碳有效萃取出；而環狀電解質溶劑成分EC則較易由超臨界態之二氧化碳萃取出，同時透過共溶劑添加與極性 (Polarity) 調整，能有效提升超臨界二氧化碳對電解質中之鋰鹽，尤其是LiPF<sub>6</sub>之萃取效能，並可獲得最大回收率為89.1%之結果<sup>[28]</sup>。



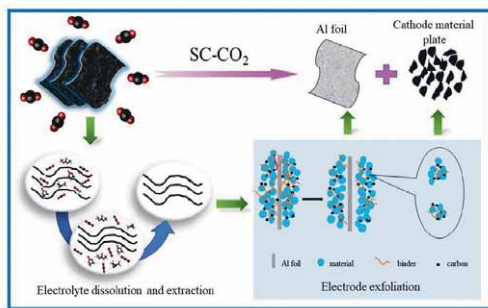
圖十五 批次超臨界二氧化碳鋰離子電池電解質萃取裝置圖<sup>[27]</sup>

而在Liu et al.之研究中，利用商用超臨界流體萃取系統，如圖十六(a)，以實驗設計法Box-Behnken design進行操作參數之探討與操作參數最適化，並歸納萃取壓力是電解質萃取回收最關鍵操作參數，在萃取壓力23 MPa、萃取溫度40°C與萃取時間45分鐘下可得到回收率85%之最佳結果<sup>[29]</sup>。在Liu et al.之後續研究中，則持續研究Carbonate-based electrolyte，包含EC、DMC與EMC之物性與超臨界二氧化碳萃取效能之關聯，透過廣泛萃取操作參數之探討，發現所選擇之三種電解質常用碳酸鹽溶劑，其極性(Polarity)與熔點(Melting temperature)為影響超臨界二氧化碳萃取效能之關鍵物性<sup>[30]</sup>，可透過對目標萃取物質極性之了解，設計適當超臨界二氧化碳萃取條件，利用萃取溫度與壓力之調整，或添加共溶劑以控制超臨界二氧化碳極性，達到高萃取效果。而為達到電解質再利用目標，Liu et al. 持續研究將超臨界二氧化碳萃取獲得之電解質成分，如前述之EMC或DMC等，利用純化與成分添加，設計再生電解質，並使用於LiCoO<sub>2</sub>電池中，並驗證其概念可行性，如圖十六(b)所示<sup>[31]</sup>。除了將超臨界二氧化碳用於鋰離子電池電解質萃取與回收外，近年來，亦有學者延伸其應用，例如Fu et al. 利用超臨界二氧化碳搭配共溶劑Dimethyl sulfoxide (DMSO)，處理廢棄鋰離子電池之正極端，以移除正極端之有機黏合劑(Organic binder)成分PVDF，並探討操作參數效應，在最佳操作條件下，PVDF可移除98.5%，同時移除之PVDF其FTIR與TG分析結果與PVDF原料一致，可將萃取回收之PVDF再利用，同時可透過此低耗能與環境友善之超臨界二氧化碳萃取程序，去除黏合劑得到正極材料粉體，簡化正極材料處理流程<sup>[32]</sup>。而Mu et al.則沿用此概念，延伸到正極材料分層剝離(Exfoliation)，將正極端利用超臨界二氧化碳處理，去除電解質與黏合劑後，將活性材料與鋁箔(Al foil)有效分離，如圖十七所示，可在溫度38 °C、壓力10 MPa與15分鐘處理下，得到剝除效率(Peeling efficiency)為98.86 wt.%之滿意結果<sup>[33]</sup>。此外，Rothermel et al. 則將超臨界二氧化碳用於負極材料石墨之回收，驗證利用二氧化碳萃取去除電解質，可自鋰電池廢棄負極材料中回收石墨，並比較不同之電解質成分去除方法，包含直接熱蒸發處理(Thermal evaporation)；次臨界(Sub-critical)二氧化碳

搭配Acetonitrile為共溶劑去除；以及超臨界二氧化碳萃取去除，發現以次臨界二氧化碳搭配Acetonitrile為共溶劑時有最佳之電解質成分去除效果，同時再生之石墨亦具備優異之電化學性能<sup>[34]</sup>。



圖十六 (a)商用超臨界二氧化碳萃取系統<sup>[30]</sup>；(b)電解質再利用示意圖<sup>[31]</sup>



圖十七 利用超臨界二氧化碳進行Exfoliation示意圖<sup>[32]</sup>

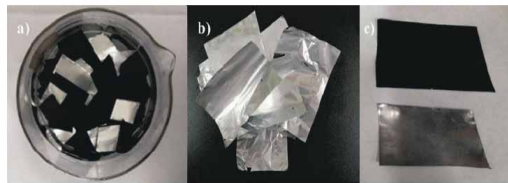
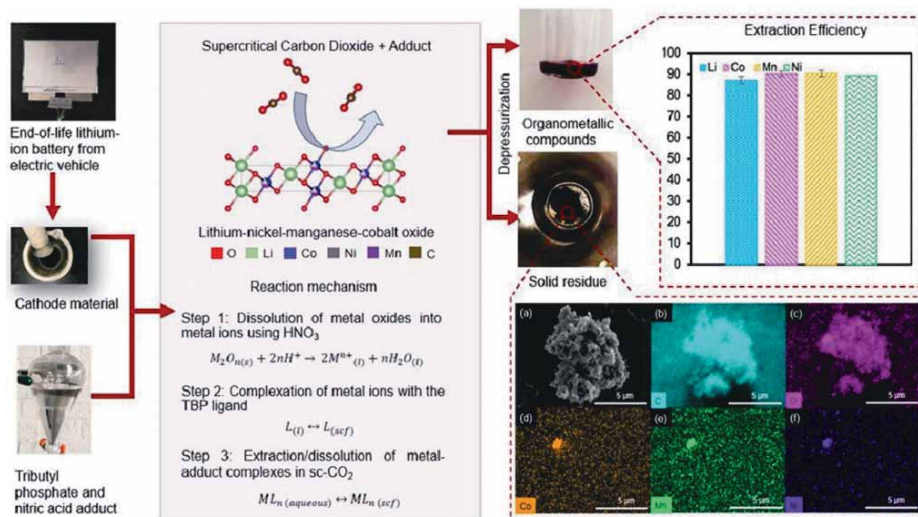


Figure 4. The exfoliation phenomena of cathode plates after scCO<sub>2</sub> treatment: (a) cathode plates in deionized water; (b) reclaimed Al foil; (c) complete sheets of cathode material and Al foil from the same plate.

除了前述利用超臨界二氧化碳萃取電解質與黏合劑外，亦有學者發展製程強化 (Process intensification) 技術，透過將超臨界二氧化碳導入現有濕法冶金步驟中，增加處理效能，例如 Bertuol et al. 將超臨界二氧化碳用於正極材料貴重金屬 Co 之回收，強化酸性瀝取操作。如前一章節所述，經過前處理後之電極活性材料粉體，利用酸性瀝取，例如以硫酸 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 搭配過氧化氫 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)，進行貴重金屬成分之瀝取。而 Bertuol et al. 則是同樣使用此酸性瀝取系統，但通入二氧化碳達到其超臨界狀態，在操作溫度 75 °C，操作壓力 75 bar 下進行酸性瀝取，而原本酸性瀝取使用之 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 與 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 則扮演共溶劑角色，透過超臨界二氧化碳之輔助，在同等回收效率下，相較傳統酸性瀝取，使用超臨界二氧化碳輔助可大幅縮短瀝取時間，由傳統酸性瀝取所需之 60 分鐘縮短至 5 分鐘，同時所添加之 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度亦可由 8% 減少至 4%，並獲得 95.5

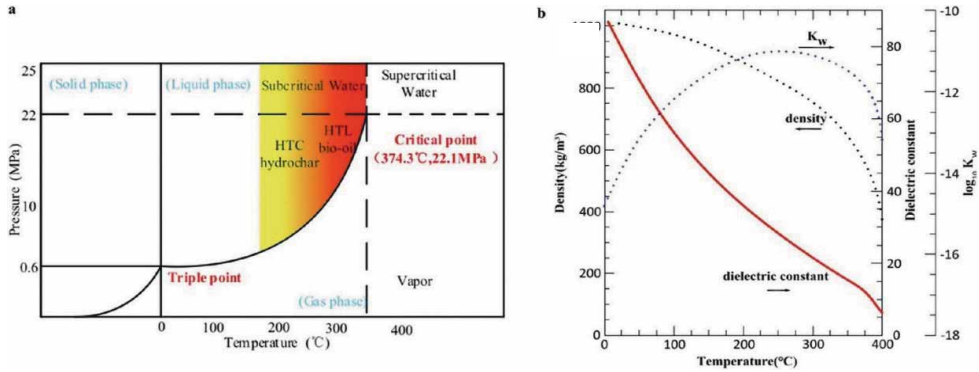
wt% Co回收之滿意結果<sup>[35]</sup>。而Zhang and Azimi則設計以超臨界二氧化碳添加Tributyl phosphate (TBP)-Nitric acid adduct與H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>之溶劑系統，針對鋰離子電池前處理後獲得之活性材料粉體進行瀝取操作，以回收Li、Co、Ni與Mn，並探討機制。Zhang and Azimi歸納在此系統中，硝酸可溶解金屬氧化物形成金屬離子，配合TBP產生金屬離子錯合物(Complex)，再透過金屬錯合物溶解於超臨界二氧化碳中完成金屬成分瀝取回收，可達到90%之回收效果，其研究成果如圖十八所示<sup>[36]</sup>。



圖十八 超臨界二氧化碳萃取回收Li、Co、Ni與Mn研究結果圖<sup>[36]</sup>

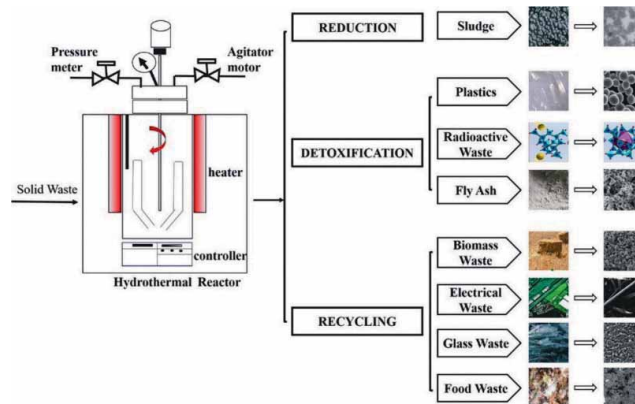
### 3.2 水熱技術

水熱技術(Hydrothermal technology)，其本質可以視為反應物在高溫(200-374 °C)與高壓(4-22 MPa)條件下，在含水環境中發生化學反應之過程。一般而言，水熱反應之操作溫度與壓力會低於水之臨界點(374.2°C與22.1MPa)，可視為一種次臨界水(Sub-critical water)之應用。水熱反應常見之溫度與壓力操作區間以及在此區間內水之物性變化，如圖十九所示，可看出在水熱反應溫度與壓力操作區間內，水的密度因高溫損失氫鍵而大幅降低、介電常數(Dielectric constant)可接近0，離子解離常數(Ionic dissociation constant)出現極值。這些特性使水在此區域內具有獨特性質，可視為一種膨脹液體或是高溫氣體，能有效溶解非極性有機物，同時具有低介電特性以及可解離出高濃度H<sup>+</sup>和OH<sup>-</sup>離子，可做為特殊之反應介質並具有強酸鹼催化能力，能加速反應進行<sup>[37]</sup>。



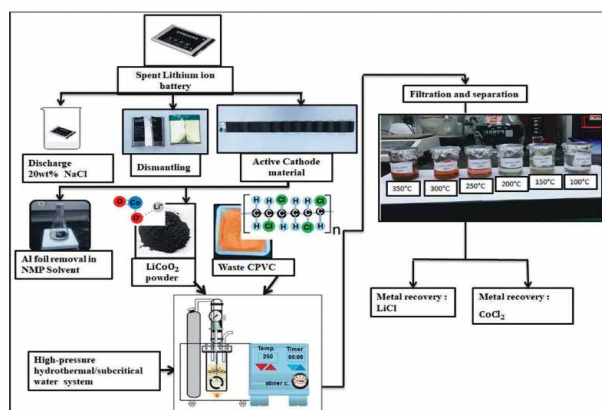
圖十九 水熱反應操作相區間與水之特性<sup>[37]</sup>

以水熱技術進行反應，有諸多優勢，例如反應介質為水或水溶液，環境友善且成本低。此外，待反應之原物料亦不需脫水與乾燥即可加入高壓反應器中，可減少反應物前處理流程與能耗。而水既是反應介質，亦可扮演反應物以及催化劑角色，可減少反應設計與物料添加之複雜度。同時操作在高溫高壓環境亦可促使反應快速有效發生，並可避免操作過程中之二次污染。目前水熱技術已可有效應用於脫水(Dehydration)、脫氯(Dechlorination)、脫溴(Debromination)、滅菌(Sterilization)、瀝取(Leaching)、降解(Degradation)、碳化(Carbonization)、液化(Liquefaction)、氣化(Gasification)與固化(Solidification)等各種反應。並應用於各類型廢棄物之資源化與循環再利用，例如污泥脫水，從含鹵塑膠中提取鹵素，對食品進行滅菌，從含金屬廢棄物中提取貴重金屬，將大有機分子分解為小分子，碳化Biomass以獲得水熱產物(Hydrochar)或碳材料，液化農業廢物獲得酸或生質油(Bio-oil)，氣化Biomass得到氫或富氫氣體，固化飛灰(Fly ash)有效處理重金屬等，各類型反應與應用如圖二十所示<sup>[37]</sup>。



圖二十 水熱技術反應類型與應用<sup>[37]</sup>

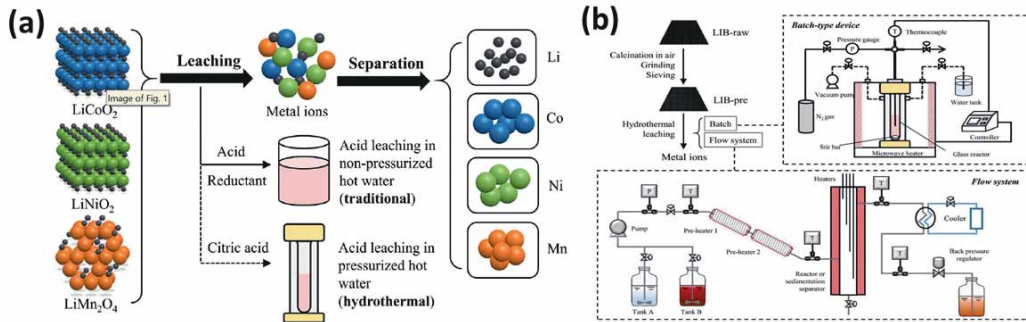
由於水熱技術於廢棄物資源化之應用潛力，近年已陸續有研究學者，使用該技術於廢棄鋰離子電池回收，目前有兩主要應用，分別為水熱瀝取(Hydrothermal leaching)以及正極材料直接再生(Direct regeneration of cathode materials)。在水熱瀝取應用方面，即是將前處理後之活性材料粉體，以水作為主溶劑，再添加特定輔助物質，透過加熱與加壓，於水熱環境下進行瀝取，以強化濕法冶金之瀝取操作。透過水熱環境之特性，可減少酸鹼瀝取劑之用量與增加瀝取效果。例如Nshizirungu et al.之研究即透過水熱瀝取技術，以 $\text{LiCoO}_2$ 或 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  (NCM)正極材料為原料，添加廢棄之Chlorinated polyvinyl chloride (CPVC)或Polyvinyl chloride (PVC)，於水熱環境或次臨界水條件下進行貴重金屬瀝取操作。CPVP或PVC可在高溫水熱環境下裂解作為HCl來源，代替酸性瀝取劑，同時可將廢棄之塑膠原料再利用。Nshizirungu et al.之研究亦探討Li、Ni、Co與Mn之瀝取動力學與機制；以及水熱瀝取操作之參數效應，發現在最適操作條件下，針對 $\text{LiCoO}_2$ 正極材料，可有效瀝取98.71%之Li與97.69%之Co；針對NCM正極材料，可有效瀝取99.13%之Li、98.10%之Ni、99.30%之Co與99.67%之Mn，並可在1小時內完成瀝取操作，其操作流程圖如圖二十一所示<sup>[38, 39]</sup>。



圖二十一  $\text{LiCoO}_2$ 正極材料水熱瀝取操作流程圖<sup>[39]</sup>

此外，Watanabe研究團隊亦利用水熱技術，針對多種正極材料，包含 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 與 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ，在添加一有機酸檸檬酸(Citric acid)情況下，探討不同金屬離子之瀝取效果。透過操作參數之探討，歸納可在 $60^\circ\text{C}$ 與5分鐘操作下，完全瀝取Mn；在 $90^\circ\text{C}$ 與20分鐘操作下，Li與Co之瀝取效果可達81%與100%；而在 $100^\circ\text{C}$ 與20分鐘操作下，Li之瀝取可達90%。利用水熱環境搭配有機酸瀝取，相較傳統瀝取操作，有更高之瀝取速率，同時可避免使用高濃度之酸與還原劑如 $\text{H}_2\text{O}_2$ 等，其製程比較如圖二十二(a)所示<sup>[40]</sup>。同時在Watanabe團隊後續研究中，將原本批次式(Batch)之水熱瀝取操作設計為流動式(Flow system)連續操作，其製程比較圖如圖二十二(b)所示，並

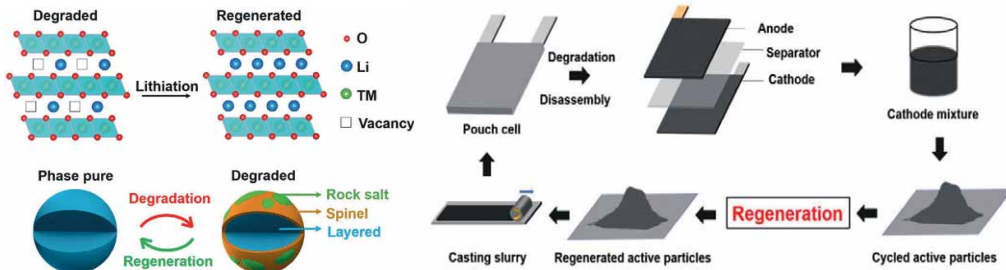
針對更複雜之NCM正極材料進行金屬瀝取研究，可在連續式之瀝取操作下，獲得Li、Co、Ni與Mn達到96%、91%、98%與94%之高效瀝取效果<sup>[41]</sup>。後續則再將水熱瀝取獲得之瀝取液，透過沉澱法之設計與探討，進行金屬成分分離獲得高品質回收金屬粉體，驗證水熱瀝取，此一高效、低化學物添加且可連續操作之程序，可做為濕法冶金中取代傳統酸性瀝取之潛力製程<sup>[42]</sup>。



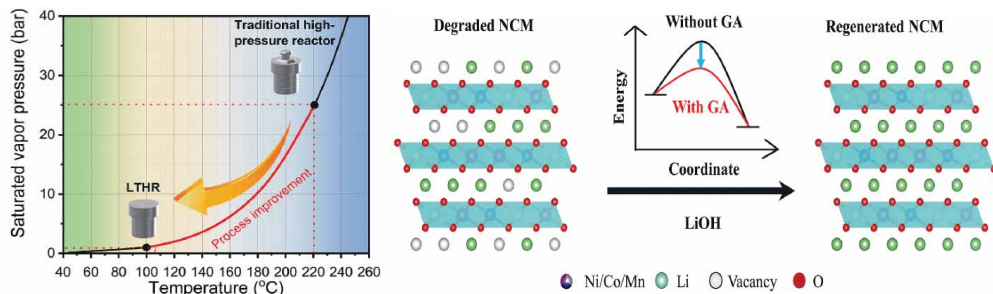
圖二十二 (a)水熱瀝取與傳統瀝取比較圖<sup>[40]</sup>；(b)批次式與連續式水熱瀝取程序比較圖<sup>[41]</sup>

除水熱瀝取外，亦可透過在水熱環境下，對老化且具有結構缺陷之正極材料進行直接再生。由於鋰離子電池在充放電過程中，會發生鋰離子之損失以及生成電極與電解質之介面 SEI，若可透過鋰之補充進行再鋰化(Relithiation)，再生修復此結構缺陷，則有別於傳統需要透過瀝取、沉澱等分離操作之破壞性回收方式，可直接恢復正極材料結構與效能，是一種簡單、低成本與低能耗之回收技術。同時與濕法冶金相比，無須大量使用強酸，是一環境友善、步驟簡單且可減少二次污染之回收策略。文獻研究如Shi et al.針對LiCoO<sub>2</sub>、NCM 111與NCM523正極材料粉體，透過鋰鹽如LiOH或Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>之補充，以及在水熱環境下進行再鋰化反應補充鋰，並結合後續短暫之熱處理(Thermal annealing)進行結構再生，再透過電化學分析，驗證此再生流程可恢復正極材料粉體之電化學性能，其直接再生流程示意圖如圖二十三所示<sup>[43, 44]</sup>。而Yu et al.則開發一低溫水熱再鋰化技術(Low-temperature hydrothermal relithiation、LTHR)，透過LiOH之添加與各類型綠色添加劑(Green additives, GA)，例如Ethanol、Hydrogen peroxide或Ethylene glycol等，設計在較低溫度下，進行廢棄正極材料LiNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>O<sub>2</sub>(NCM)之直接再生，可將水熱法操作溫度由常規之220°C降至100°C，同時再生之正極材料粉體可恢復其組成特性、晶體結構與電化學性能，為一新型之低耗能水熱技術，其示意圖如圖二十四所示。此外，亦可結合水熱技術與其他製程強化技術，例如Zhang et al. 結合水熱技術與超音波製程強化，針對由廢棄電極獲得之LiCoO<sub>2</sub>粉體進行再生，可在80°C溫度下，修復得到高結晶度、完整層狀結構以及具有優異電化學性能之LiCoO<sub>2</sub>粉體<sup>[45]</sup>。儘管利用水熱技術進行電極材料直接再生具

有方法簡單、技術有效且環境友善等優點，但回收或再生獲得之正極材料，其電化學性能相當程度上取決於廢棄鋰離子電池之種類與品質，即使少量雜質存在也會顯著影響再生正極材料之效能，如何克服回收獲得廢棄鋰離子電池原料之批次變異，是未來技術開發之關鍵。



圖二十三 水熱法直接再生正極材料粉體示意圖<sup>[43, 44]</sup>



圖二十四 低溫水熱再鋰化技術示意圖<sup>[45]</sup>

#### 四、技術評析與結論

廢棄鋰離子電池回收，目前國際上已有商業化製程，表四為針對目前已商業化之回收製程類型、公司資訊、產能比較以及程序單元流程進行綜整與歸納，可看出現階段商業化之製程仍以較傳統之火法冶金與濕法冶金為主。火法冶金為一高溫裂解之破壞性回收方法，利用高溫破壞有機物質，而剩餘金屬成分則以合金型式保留回收，其方法簡單，機制單純，可針對不同類型之廢棄鋰離子電池進行回收處理，且發展較久，技術較成熟，配合較簡易之前處理即可操作。但其僅能針對特定金屬如Ni、Co與Cu等進行有效回收，不考慮電解質或有機物之再利用，且高溫裂解操作為一耗能程序，而裂解產生之有毒氣體以及剩餘爐渣亦會帶來環境危害，需進一步進行處理。儘管透過濕法冶金能克服火法冶金部分缺點，例如增加鋰離子電池組成中可回收之物質種類，可透過製程設計獲得高純度回收產品，低耗能與低有毒氣體



排放等。但傳統濕法冶金仍以酸性瀝取為主，需大量使用強酸與有機溶劑，仍有額外化學品添加與廢酸及廢水排放問題，同時濕法冶金製程複雜，對於前處理要求亦高，加上追求電池效能使鋰電池設計愈趨複雜，不同應用與類型需求之鋰離子電池成分亦有所不同，造成回收原料品質之變異，帶來濕法冶金製程設計之挑戰。現行火法冶金與濕法冶金製程之優缺點比較則列表五中。儘管此報告中所提及之許多新型綠色製程，例如有機酸瀝取、生物瀝取、電化學回收技術等，仍屬於技術開發階段，透過各類新型技術之開發、驗證與逐步取代，以期能將鋰離子電池之回收製程朝向低成本、高效率、低環境危害與回收產物能重新投入鋰離子電池製造之閉環程序(Closed-loop process)發展。而在超臨界流體技術方面，不論是超臨界流體萃取或是水熱法技術，皆是在其他民生化工與材料製備領域開發已久之製程，並已有商業化實績，且其使用之媒介為二氧化碳或水，是一綠色溶劑，可同時實現二氧化碳再利用目標。透過製程設計，應用於鋰電池回收單元之取代與製程強化，具有發展潛力，且目前已陸續有文獻研究發表，是一值得投入之新技術。

表四 鋰離子電池回收公司資訊與製程特性<sup>[8]</sup>

company	technology	Feature/process	Final products	location
Accurec	Pyrometallurgy	Collecting the organic solvents in electrolyte by vacuum pyrolysis; recovery of Li by vacuum evaporation;	Co alloy, Li metal	Germany
AEA	Hydrometallurgy	Using organic solvent to remove electrolysis and binder (PVDF); recovery Co in LiOH solution by electrodeposition	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , LiOH	UK
AkkuSer Ltd.	Pyrometallurgand Hydrometallurgy	two-phase crushing line is designed; magnetic and other separation methods follow it; scrap is then delivered to smelting plants and leaching	Meal powder	Finland
Batrec AG	Pyrometallurgy	The spent LIBs are stored and shredded under CO <sub>2</sub> atmosphere	Co, MnO <sub>2</sub> , Ni-base alloys	Switzerland
Brup	Hydrometallurgy	hydrometallurgical methods including leaching, purification, solvent extraction and resynthesis of materials	Cathode materials	China
GEM	Hydrometallurgy	hydrometallurgical methods including pretreatment, leaching, purification, solvent extraction, and the resynthesis of materials	Cathode materials	China
Glencore	Pyrometallurgand Hydrometallurgy	Combines pyro- and hydrometallurgy methods	Alloy (Co/Ni/Cu)	Switzerland
IME	Pyrometallurgand Hydrometallurgy	Collecting electrolyte through evaporation and condensation; separating particles with magnetic separation; Co-base alloys produced by melting small particles in an electric arc furnace; Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> is obtained by dissolving the slag	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Co-base alloys	Germany
Inmetco	Pyrometallurgy	Scrap processed in a rotary hearth furnace and further refined in an electric arc furnace	Ni-base alloys	USA
JX Nippon Mining and Metals	Hydrometallurgy	Solvent extraction	Ni/Co/Mn/Li	Japan
Mitsubishi	Pyrometallurgy	Freezing and disassembling under cryogenic liquid nitrogen environment; LiCoO <sub>2</sub> is obtained by burning; the exhaust gas is absorbed by Ca(OH) <sub>2</sub>	LiCoO <sub>2</sub>	Japan
Onto Technology	Direct recycling	CO <sub>2</sub> supercritical fluid	Cathode materials	USA
Recupyl	Hydrometallurgy	Crushing under inert gas atmosphere	Co(OH) <sub>2</sub> , Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> or Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	France
Retriev Technology (Toxco)	Hydrometallurgy	Disassembling under cryogenic liquid nitrogen environment	Co, Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	USAand Canada
Rockwood Lithium GmbH	Hydrometallurgy	Combines similar mechanical and hydrometallurgical methods	Co oxide, Li oxide	Germany
Sumitomo and Sony	Pyrometallurgand Hydrometallurgy	The electrolyte and plastics are removed through calcination; pyrometallurgical process is used to recover alloy containing Co-Ni-Fe; hydrometallurgical process is conducted to recover Co	Alloy (Co/Ni/Fe), CoO	Japan
Umicore	Pyrometallurgand Hydrometallurgy	Ultrahigh temperature without pretreatment of LIBs; recovery of alloys containing Ni and Co by leaching; energy recycling	CoCl <sub>2</sub> , Ni(OH) <sub>2</sub>	USA

表五 火法冶金與濕法冶金優缺點比較表<sup>[72]</sup>

Recycling route	Advantages	Disadvantages
Pyrometallurgy [20,21]	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Versatile: applicable to several battery chemistries and geometries</li> <li>• High recycling capacity</li> <li>• No sorting or other pre-treatments</li> <li>• High recovery of valuable metals (Co, Ni, Cu)</li> <li>• Established method and industrial know-how</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Graphite, plastics, and electrolyte are necessarily burnt</li> <li>• Downcycling of Li and Al affecting the supply chain costs of the raw material</li> <li>• Expensive off-gas treatments to avoid toxic air emissions</li> <li>• High energy consumption</li> <li>• Low purity of products or further hydrometallurgical refinement</li> </ul>
Hydrometallurgy [84, 112]	<ul style="list-style-type: none"> <li>• High recovery rates, which can potentially include the entire electrolyte</li> <li>• High purity of products</li> <li>• Low energy consumption</li> <li>• Low GHG emissions</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• High GHG emissions</li> <li>• High sorting efficiencies and mechanical pre-treatments required</li> <li>• Crushing of batteries involves safety problems</li> <li>• Efficient electrolyte separation methods have to be industrially demonstrated</li> <li>• Lower recycling capacity</li> <li>• Contaminated wastewater</li> <li>• High operating costs (e.g., solvents)</li> <li>• Process complexity</li> <li>• High costs for the treatment of the final effluent (neutralization)</li> </ul>

## 參考文獻

- [1] Y. Hu, Y. Yu, K. Huang, L. Wang, Development tendency and future response about the recycling methods of spent LiB based on bibliometrics analysis. *J. Energy Storage* **2020**, 27, 101111.
- [2] IEA. Global EV Outlook, *Tech. Rep.*, **2022**, 8.
- [3] S. Kim, J. Bang, J. Yoo, Y. Shin, J. Bae, J. Jeong, K. Kim, P. Dong, K. Kwon, A comprehensive review on the pretreatment process in lithium-ion battery recycling. *J. Clean. Prod.* **2021**, 294, 126329.
- [4] Z. A. Kader, A. Marshall, J. Kennedy, A review on sustainable recycling technologies for LiB, *Emerg. Mater.*, **2021**, 4, 725.
- [5] O. Velázquez-Martínez, J. Valio, A. Santasalo-Aarnio, M. Reuter, R. Serna-Guerrero, A critical review of lithium-ion battery recycling processes from a circular economy perspective, *Batteries*, **2019**, 5, 68.
- [6] P. W. Gruber, P. A. Medina, G. A. Keoleian, S. E. Kesler, M. P. Everson, T. J. Wallington, Global Lithium Availability, *J. Ind. Ecol.* **2011**, 15, 760.
- [7] H. Bae, Y. Kim, Technologies of lithium recycling from waste lithium ion batteries: a review, *Mater. Adv.*, **2021**, 2, 3234.
- [8] E. Fan, L. Li, Z. Wang, J. Lin, Y. Huang, Y. Yao, R. Chen, F. Wu, Sustainable recycling technology for Li-ion batteries and beyond: challenges and future prospects, *Chem. Rev.*, **2020**, 120, 7020.
- [9] G. Harper, R. Sommerville, E. Kendrick, L. Driscoll, P. Slater, R. Stolkin, A. Walton, P. Christensen, O. Heidrich, S. Lambert, A. Abbott, K. Ryder, L. Gaines. P. Anderson, Recycling LiB from electric Vehicles, *Nature*, **2019**, 575, 75.
- [10] Y. Wang, N. An, L. Wen, L. Wang, X. Jiang, F. Hou, Y. Yin, J. Liang, Recent progress on the recycling technology of Li-ion batteries, *J. Energy Chem.*, **2021**, 55, 391.
- [11] J. Xiao, J. Li, Z. Xu, Challenges to future development of spent lithium ion batteries recovery from environmental and technological perspectives, *Environ. Sci. Technol.*, **2020**, 54, 9.
- [12] K. Du, E. H. Ang, X. Wu, Y. Liu, Progresses in sustainable recycling technology of spent LiB, *Energy Environ. Mater.*, **2022**, 5, 1012.
- [13] Y. Yao, M. Zhu, Z. Zhao, B. Tong, Y. Fan, Z. Hua, Hydrometallurgical processes for recycling spent LiB: a critical review. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2018**, 6, 13611.
- [14] X. Zhang, L. Li, E. Fan, Q. Xue, Y. Bian, F. Wu, R. Chen, Toward sustainable and systematic recycling of spent rechargeable batteries. *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, 47, 7239.
- [15] R. Wang, Y. Zhang, K. Sun, C. Qian, W. Bao, Emerging green technologies for recovery and reuse of spent LiB – a review, *J. Mater. Chem. A*, **2022**, 10, 17053.
- [16] L. Gaines, Lithium-ion battery recycling processes: Research towards a sustainable course, *Sustain. Mater. Technol.* **2018**, 17, e00068.
- [17] H. Wang, K. Huang, Y. Zhang, X. Chen, W. Jin, S. Zheng, Y. Zhang, P. Li, Recovery of lithium, nickel, and cobalt from spent lithium-ion battery powders by selective ammonia leaching and an adsorption separation system, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2017**, 5, 11489.
- [18] S. Yan, C. Sun, T. Zhou, R. Gao, H. Xie, Ultrasonic-assisted leaching of valuable metals from spent LiB using organic additives, *Sep. Purif. Technol.*, **2021**, 257, 117930.

- [19] Li Li, L. Zhai, X. Zhang, J. Lu, R. Chen, F. Wu, K. Amine, Recovery of valuable metals from spent LiB by ultrasonic-assisted leaching process, *J. Power Sources*, **2014**, 262, 380.
- [20] P. K. Choubey, O. S. Dinkar, R. Panda, A. Kumari, M. K. Jha, D. D. Pathak, Selective extraction and separation of Li, Co and Mn from leach liquor of discarded lithium ion batteries, *Waste Manag.*, **2021**, 121, 452.
- [21] Y. Pranolo, W. Zhang, C.Y. Cheng, Recovery of metals from spent lithium-ion battery leach solutions with a mixed solvent extractant system, *Hydrometallurgy*, **2010**, 102, 37.
- [22] M. P. Do, J. J. Roy, B. Cao, M. Srinivasan, Green closed-loop cathode regeneration from spent NMC-based LiB through bioleaching, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2022**, 10, 2634.
- [23] N. Bahaloo-Horeh, S. M. Mousavi, Enhanced recovery of valuable metals from spent LiB through optimization of organic acids produced by *Aspergillus niger*, *Waste Manag.*, **2017**, 60, 666.
- [24] H. Yang, B. Deng, X. Jing, W. Li, D. Wang, Direct recovery of degraded LiCoO<sub>2</sub> cathode material from spent LiB: Efficient impurity removal toward practical applications, *Waste Manag.* **2021**, 129, 85.
- [25] A. Preetam, P. R. Jadhao, S. N. Naik, K. K. Pant, V. Kumar, Supercritical fluid technology-an eco-friendly approach for resource recovery from e-waste and plastic waste: A review, *Sep. Purif. Technol.*, **2023**, 304, 122314.
- [26] S. Nowak, M. Winter, The role of sub- and supercritical CO<sub>2</sub> as “processing solvent” for the recycling and sample preparation of lithium ion battery electrolytes, *Molecules*, **2017**, 22, 403.
- [27] M. Grütze, V. Kraft, W. Weber, C. Wendt, A. Friesen, S. Klamor, M. Winter, S. Nowak, Supercritical carbon dioxide extraction of lithium-ion battery electrolytes, *J. Supercrit. Fluids*, **2014**, 94, 216.
- [28] M. Grütze, X. Mönnighoff, F. Horsthemke, V. Kraft, M. Winter, S. Nowak, Extraction of lithium-ion battery electrolytes with liquid and supercritical carbon dioxide and additional solvents, *RSC Adv.*, **2015**, 5, 43209.
- [29] Y. Liu, D. Mu, R. Zheng, C. Dai, Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of organic carbonate based electrolytes of LiB, *RSC Adv.*, **2014**, 4, 54525.
- [30] Y. Liu, D. Mu, Y. Dai, Q. Ma, R. Zheng, C. Dai, Analysis on extraction behaviour of lithium-ion battery electrolyte solvents in supercritical CO<sub>2</sub> by gas chromatography, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2016**, 11, 7594.
- [31] Y. Liu, D. Mu, R. Li, Q. Ma, R. Zheng, C. Dai, Purification and characterization of reclaimed electrolytes from spent LiB, *J. Phys. Chem. C*, **2017**, 121, 4181.
- [32] Y. Fu, J. Schuster, M. Petranikova, B. Ebin, Innovative recycling of organic binders from electric vehicle LiB by supercritical carbon dioxide extraction, *Resour. Conserv. Recycl.*, **2021**, 172, 105666.
- [33] D. Mu, J. Liang, J. Zhang, Y. Wang, S. Jin, C. Dai, Exfoliation of active materials synchronized with electrolyte extraction from spent LiB by supercritical CO<sub>2</sub>, *ChemistrySelect*, **2022**, 7, e202200841.
- [34] Y. Gao, C. Wang, J. Zhang, Q. Jing, B. Ma, Y. Chen, W. Zhang, Graphite recycling from the spent LiB by sulfuric acid curing-leaching combined with high-temperature calcination, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2020**, 8, 9447.

- [35] D. A. Bertuol, C. M. Machado, M. L. Silva, C. O. Calgaro, G. L. Dotto, E. H. Tanabe, Recovery of cobalt from spent LiB using supercritical carbon dioxide extraction, *Waste Manag.*, **2016**, 51, 245.
- [36] J. Zhang, G. Azimi, Recycling of lithium, cobalt, nickel, and manganese from end-of-life lithium-ion battery of an electric vehicle using supercritical carbon dioxide, *Resources, Resour. Conserv. Recycl.*, **2022**, 187, 106628.
- [37] L. Zhan, L. Jiang, Y. Zhang, B. Gao, Z. Xu, Reduction, detoxification and recycling of solid waste by hydrothermal technology: A review, *Chem. Eng. J.*, **2020**, 390, 124651.
- [38] T. Nshizirungu, M. Rana, Y. T. Jo, J. H. Park, Recycling of NCM cathode material from spent LiB via PVC and CPVC in subcritical water: A comparative study, *J. Hazard. Mater.*, **2021**, 414, 125575.
- [39] T. Nshizirungu, A. Agarwal, Y. T. Jo, M. Rana, D. Shin, J. H. Park, CPVC assisted leaching of lithium and cobalt from spent lithium-ion battery in subcritical water, *J. Hazard. Mater.*, **2020**, 393, 122367.
- [40] Q. Zheng, M. Watanabe, Y. Iwatate, D. Azuma, K. Shibasaki, Y. Hiraga, A. Kishita, Y. Nakayasu, Hydrothermal leaching of ternary and binary lithium-ion battery cathode materials with citric acid and the kinetic study, *J. Supercrit. Fluids*, **2020**, 165, 104990.
- [41] Q. Zheng, K. Shibasaki, T. Ogawa, A. Kishita, Y. Hiraga, M. Watanabe, Application of hydrothermal leaching technology to spent LIB cathode materials with citric acid using batch-type device and flow system, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **2021**, 54, 344.
- [42] A. Nakajima, Q. Zheng, T. Ogawa, S. Hirama, M. Watanabe, Metal recovery of  $\text{LiCoO}_2/\text{LiNiO}_2$  cathode materials by hydrothermal leaching and precipitation separation, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2022**, 10, 12852.
- [43] Y. Shi, G. Chen, Z. Chen, Effective regeneration of  $\text{LiCoO}_2$  from spent LiB: a direct approach towards high-performance active particles, *Green Chem.*, **2018**, 20, 851.
- [44] Y. Shi, G. Chen, F. Liu, X. Yue, Z. Chen, Resolving the compositional and structural defects of degraded  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  particles to directly regenerate high-performance lithium-ion battery cathodes, *ACS Energy Lett.*, **2018**, 3, 1683.
- [45] Z. Zhang, W. He, G. Li, J. Xia, H. Hu, J. Huang, Ultrasound-assisted Hydrothermal renovation of  $\text{LiCoO}_2$  from the cathode of spent LiB, *J. Electrochem. Soc.* **2014**, 9, 3691.

## 2023 臺灣碳材料學會學術研討會紀要與回顧：第一屆國際碳材料學術研討會(2023 ISCM-1)暨第六屆臺灣碳材料學術研討會與第七屆臺灣碳材料學術研討會

國立臺南大學材料科學系 浦盈志教授  
國立中央大學化學工程與材料工程學系 劉奕宏教授

臺灣碳材料學會自 2017 年 12 月正式成立後，除了年度的會員大會外，每年均定期舉辦碳材料學術研討會，至今已連續舉辦了七屆(2023 年於中央大學舉辦)。過去分別在 2017 年於新竹國立清華大學(第一屆臺灣碳材料學術研討會)、2018 年於新北市明志科技大學(第二屆臺灣碳材料學術研討會)、2019 年於臺中逢甲大學(第三屆臺灣碳材料學術研討會)、2020 年於桃園中壢中原大學(第四屆臺灣碳材料學術研討會)、2021 年於宜蘭國立宜蘭大學(第五屆臺灣碳材料學術研討會)，並在 2023 年於臺南國立臺南大學舉辦第一屆國際碳材料學術研討會(1st International Symposium on Carbon Materials, ISCM-1)暨第六屆臺灣碳材料學術研討會。

### ● 第一屆國際碳材料學術研討會(ISCM-1)暨第六屆臺灣碳材料學術研討會

2023 年 1 月 31 日至 2 月 3 日，由國立臺南大學材料科學系與臺灣碳材料學會聯合舉辦的「第一屆國際碳材料學術研討會 (ISCM-1) 暨第六屆臺灣碳材料大會」於國立臺南大學校內隆重舉行。本次研討會以碳材料在能源、環境、永續發展及生物醫學領域的應用為主題，吸引了來自全球各地的學術專家和研究學者，參與者涵蓋美國、日本、韓國、印度、菲律賓、越南、印尼、沙烏地阿拉伯及中國等國家。為期四天的大會內容豐富多彩，涵蓋了多場高水準的學術報告和專題討論，讓與會者得以深入了解碳材料的前沿研究進展及其多樣化的應用前景。大會活動主要包括「臺灣碳材料學會年會」、「大會特邀演講」、「大會專題演講」、「優秀年輕學者獎演講」以及「學生口頭論文競賽與海報競賽」等。

在此次研討會中，共安排了 5 場大會特邀演講，其中包括「優秀年輕學者獎演講」的精彩內容。此外，大會還設有 42 場專題演講，邀請了多位國際知名學者就碳材料於各領域的研究進行報告。會議期間，共有 160 篇論文進行發表，其中 47 篇為口頭論文，113 篇為海報論文。與會者透過實體口頭簡報或壁報展示的方式，進行熱烈的學術交流與討論。這種多樣化的交流形式，促進了碳材料領域最新研究成果的分享與知識傳播。大會還特別設置了廠商攤位展覽區，吸引了多家企業參與，展示了碳材料在製造、分析



以及應用方面的最新技術和設備。這些展示不僅展示了前沿科技的發展，也為學術研究與產業應用之間搭建了交流的橋樑。參與者可以藉此機會與廠商直接對接，深入了解碳材料開發過程中的技術需求與挑戰，從而推動研發成果的實際應用。

在大會的首日下午，臺灣碳材料學會舉辦了專業的工作坊，邀請了來自產官學研界的專家學者進行分享，內容涵蓋碳材料鑑定分析技術，以及電化學和光譜應用相關技術。此外，工作坊還就碳材料在能源、環境與永續發展中的應用進行了深入探討。這些活動為與會者提供了寶貴的學習機會，進一步深化了他們對碳材料應用技術的理解。

大會的第二天，開幕典禮在隆重的氣氛中舉行。臺灣碳材料學會理事長戴念華教授與國立臺南大學校長黃宗顯教授分別致詞，歡迎來自世界各地的與會者並對本次大會的順利舉行表示祝賀。隨後，大會公布了「2022年臺灣碳材料學會優秀年輕學者獎」的得獎者，該獎項旨在表彰在碳材料研究領域中展現卓越潛力的年輕學者。此次獲獎的學者包括明志科技大學材料科學與工程系的劉定宇教授以及國立中央大學能源工程研究所的蘇清源教授。這兩位傑出的學者在其研究領域內取得了顯著的成就，為碳材料的發展做出了重要貢獻。頒獎儀式後，與會貴賓和全體參與者進行了合影留念，為大會揭開了序幕。大會講者與演講主題分別為：

1. 中國院士成會明教授 「Carbon-based Materials for Thermal Management」
2. 日本東北大學 Prof. Hirotomo Nishihara 「Graphene mesosponge: graphitized and highly mesoporous graphene with high durability and sponge-like flexibility」
3. 美國加州大學聖塔克魯茲分校 Prof. Jin Z. Zhang 「Synthesis and Novel Properties of Metal Halide Perovskites: From Quantum Dots to Magic Sized Clusters and Molecular Clusters」
4. 中央研究院張煥正教授 「Nanodiamonds with Fluorescent Quantum Defects for Bioimaging and Biosensing Applications」
5. 國立清華大學胡啟章教授 「Electrochemical Activation and Capacitance Enhancement of Carbons for High-Voltage Supercapacitors」
6. 國立成功大學鄧熙聖教授 「Carbon-Based Photocatalysts for H<sub>2</sub> Production and CO<sub>2</sub> Conversion」

本次大會以碳材料應用為主題，邀請了 30 位來自各領域的專家進行專題演講，涵蓋了碳材料於能源、環境、生醫感測、永續應用及奈米碳材料等多個領域。與會者積極參與，並在專家的精彩分享後與講者進行了深入討論與互動，展現了高度的專業熱情。在專題演講結束後，大會主會場隨即舉行了臺灣碳材料學會第二屆第 1 次會員大會暨第 11 次理監事會議。會議由劉偉仁秘書長主持，詳細報告了 111 及 112 年度的經費收支狀況，並對 113 年度的工作計畫進行討論。晚間，大會於臺南台糖長榮酒店舉行盛大晚宴，席間頒發了「優秀年輕學者獎」給予劉定宇教授和蘇清源教授，以表彰他們在學術研究上

的卓越表現。同時，「傑出服務獎」則頒給了國立中央大學的林進榮教授，感謝他舉辦第五屆臺灣碳材料學術研討會的奉獻與辛勞。與會者在寬敞舒適的環境中享用美食，熱烈交流，促進了彼此的情感，現場氣氛歡欣愉快。大會的最後一天，展開了兩場優秀年輕學者特邀演講、學生口頭論文競賽及海報競賽。各場次的評審委員針對論文內容和臨場表現進行提問並綜合評分，最終選出表現優異的學生論文及海報競賽作品，為本次大會劃下圓滿的句點。

本次大會也結合國際 SCI 期刊 Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 及 Journal of the Chinese Chemical Society 舉辦特刊，由中山大學化學系陳軍互教授與國立臺南大學材料科學系蒲盈志教授擔任客座主編，邀請與會的知名專家學者於碳材料領域的文獻綜述、研究成果與內容投稿至特刊。經過嚴謹的同儕審查後，總計於 Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 發表 19 篇文章，並統整在 2024 一月，第 154 期 (<https://www.sciencedirect.com/journal/journal-of-the-taiwan-institute-of-chemical-engineers/vol/154/suppl/C>)。於 Journal of the Chinese Chemical Society 發表 7 篇文章，並統整在 2023 八月第 70 期 (<https://onlinelibrary.wiley.com/toc/21926549/2023/70/8>)。內容充實精彩，歡迎各界的專家學者讀取並引用。

總結來說，本次「第一屆國際碳材料學術研討會 (ISCM-1)」成功地為全球碳材料領域的專家學者提供了一個高效的交流平台。在為期四天的會議中，來自世界各地的學者不僅分享了最新的研究成果，還在熱烈的討論中激發了更多新的研究思路。透過這樣的國際學術交流活動，碳材料研究領域得以不斷向前推進，為臺灣碳材料學會在國際學術舞台奠定了堅實的基礎。

最後再次感謝各界的熱烈參與，特別感謝國立臺南大學的共同協辦與經費贊助，以及贊助廠商：中鋼碳素化學股份有限公司、紅巖科科技股份有限公司、中原大學、清華大學、臺灣塑膠工業股份有限公司、奇翼創新科技股份有限公司、臺灣先進碳材料有限公司、三福化工股份有限公司、新國科技股份有限公司、昇航股份有限公司、北極光科技有限公司、TA instruments、捷東股份有限公司、勝博國際股份有限公司與中鋼碳素化學股份有限公司的大力支持。同時，也特別感謝辛苦籌備 2023 ISCM-1 的所有工作人員以及國立臺南大學林建宏教授與其研究室團隊的參與，使大會得以順利進行。



2023 ISCM-1 場佈



2023 ISCM-1 大會合照



2023 ISCM-1 開幕典禮-戴念華理事長與黃宗顯校長致詞





特邀演講-Prof. Hirotomoto Nishihara



特邀演講-Prof. Jin Z. Zhang



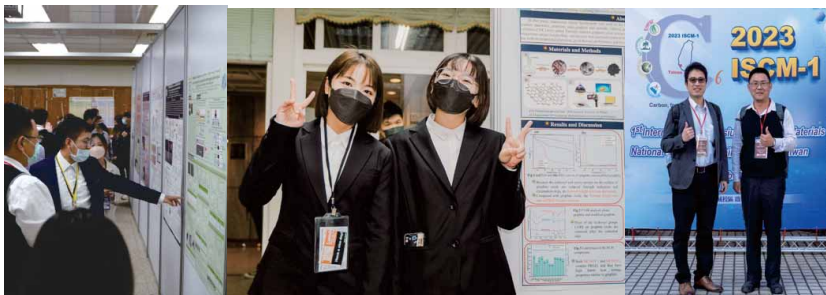
特邀演講-胡啟章教授



特邀演講-張煥正教授



2023 ISCM-1 會議剪影



2023 ISCM-1 會議剪影



2023 ISCM-1 晚宴剪影



2023 ISCM-1 晚宴剪影



2023 ISCM-1 頒獎剪影

### ● 第七屆臺灣碳材料學術研討會

2023年11月3-4日於桃園市國立中央大學舉行「2023 第七屆臺灣碳材料學術研討會」。本會議屬於臺灣碳材料學會的年度會議，而會議宗旨在整合國內外碳材料相關領域的學者專家，提供一學術交流平台，促進產官學研各界的合作研究，帶動碳材料相關產業發展。大會主題豐富多元，涵蓋碳材料(如石墨烯、氧化石墨烯、奈米碳管、碳量子點、奈米鑽石、石墨、碳黑、生物炭、活性碳等)及其在儲能、觸媒、生醫、保健、感測、環境、散熱、電磁波屏蔽、複材等應用領域。同時，面對全球氣候快速變遷，此次也特別追加「碳中和」主題，響應全球「淨零排放」的目標，致力於共同解決氣候變遷問題。

大會的活動包括「臺灣碳材料學會年會」、「大會特邀演講」、「大會專題演講」、「優秀年輕學者獎演講」以及「學生口頭論文競賽與海報競賽」。此外，更特別籌劃「先進綠色氫能與碳中和技術論壇」，討論潔淨氫能源的製造、運輸、儲藏、應用以及碳捕捉、封存、轉化等相關議題，希望藉此拉近我國與淨零排放目標的距離。此次會議共有7場特邀演講、24場專題演講、3場技術論壇演講，論文發表總共有114篇，口頭論文有27篇、海報論文87篇，透過實體口頭簡報或壁報展示解說的方式，與會者於會議中熱烈地討論與溝通交流。報名參加的人員除了有來自學術界大專院校相關系所，如化工、材



料、環工等系所的教授與研究生 165 人之外，也包括產業界 32 人以及研究機構 11 人，共計 208 人。

此外，大會也在主會場的附近安排了廠商攤位展覽區，邀請多個學研機構以及企業展示分享碳材料在製造、分析以及應用各層面最新穎的製程技術與儀器設備產品，讓與會者可以直接與廠商對接，了解彼此在碳材料開發上的問題與需求，並藉此串聯研發成果與產業應用。展出的單位有育亨科技有限公司、昇航股份有限公司、昭地科技有限公司、捷東股份有限公司、勝博國際股份有限公司、國立中山大學全球產學營運及推廣處。

此次研討會活動於 11 月 3 日上午 9 點半，在主會場：國立中央大學教研大樓的羅家倫講堂正式開始。開幕典禮邀請臺灣碳材料學會戴念華理事長、臺灣精碳產業協會吳玉祥理事長以及國立中央大學工學院蕭述三院長三位貴賓致詞，並於隨後公布「2023 年臺灣碳材料學會優秀年輕學者獎」，得獎者為國立臺南大學的蒲盈志教授和國立臺灣科技大學的王復民教授，最後貴賓以及所有與會者合影留念，為大會揭開序幕。

七場大會特邀演講分別於第一日上午(3 場)、下午(2 場)以及第二日上午(2 場)舉行，講者與主題分別為：

- I. 國立臺灣大學化學工程學系顏溪成教授 「矽碳粉體材料在鋰電池的應用」
- II. 中立新能源有限公司李桐進總裁 「碳在鈉離子/高鎳鋰離子電池的研究與應用」
- III. 中鋼碳素化學股份有限公司董健光研發處長 「台灣精碳材料相關產業鏈及開發」
- IV. 國家中山科學研究院張信評博士 「軌道車輛集電弓/靴之接觸片研究與開發」
- V. 韓國全南大學 Insu Jeon 教授 「Stretchable Gel Supercapacitor with Stable Performance」
- VI. 中鼎集團高新事業發展暨策略管理委員會陳振欽執行長 「能源轉型下的零碳能源應用-以碳捕存為例」
- VII. 國立臺灣大學化學工程學系吳嘉文教授 「Conversion of Waste Biomass and Plastics to Functional Carbon Materials (Carbon Dots & Carbon Nanotubes)」

第一日下午在羅家倫講堂進行特邀演講的同時，也在工學院工程五館的 E6-A111 會議室進行「先進綠色氫能與碳中和技術論壇」，該論壇匯集來自全球領先的氫能和碳中和領域的專家，共同討論、分享氫能/碳中和議題的最新技術、政策法規與未來趨勢。而大會特邀演講結束後，緊接著是大會專題演講，總共邀請了 24 位講者，分為能源/觸媒、環境/生醫、複材/碳中和/其他三個領域，同步進行研究成果的報告分享，其中能源以及觸媒領域的第一場演講特別安排了優秀年輕學者獎得獎者的研究報告。在不同領域專家的精彩演講下，與會者反應熱烈，並與講者有實質的討論互動。

專題演講結束後，緊接著於主會場召開臺灣碳材料學會第二屆第 2 次會員大會暨第 12 次理監事會議，並宣布第三屆理監事改選之結果。而第一日晚宴於古華花園飯店舉

行，晚宴中首先公布第三屆理事長為中原大學的劉偉仁教授，接下來頒發「優秀年輕學者獎」給蒲盈志教授和王復民教授，以及「傑出服務獎」給得獎人國立臺南大學的林建宏教授。與會者在舒適寬敞的用餐環境下，享受美味佳餚的同時，盡情地互動交流，增進彼此情感，場面十分熱絡歡欣。最後由國立中央大學學生帶來精彩的歌曲演唱以及吉他伴奏表演，為第一日活動畫下完美句點。

第二日上午展開了大會最後的兩場特邀演講，結束後，在 TR-A202、TR-A204、TR-A206 教室以及 B1 廣場分別進行學生口頭論文競賽和海報競賽。評審委員於各論文發表場次現場提問，針對發表論文的內容與臨場表現進行整體評分，並評選出本次大會表現優異的學生口頭論文與海報競賽作品。兩天的研討會活動圓滿充實，在理事長以及主辦人的閉幕致詞後，由明志科技大學的黃啓賢教授宣傳下一屆碳材料學術研討會「第二屆國際碳材料學術研討會(2025 ISCM-2)」的相關資訊，期待大家踴躍出席，共襄盛舉，同時本次大會所有活動也在此告一段落。

最後學會再次感謝各界的熱烈參與，特別感謝國立中央大學、國立中山大學綠色氢能整合研究中心、臺灣精碳產業協會和中原大學的共同協辦與經費贊助，以及贊助廠商：中鋼碳素化學股份有限公司、育亨科技有限公司、昇航股份有限公司、昭地科技有限公司、益勵科學有限公司、國立中山大學全球產學營運及推廣處、捷東股份有限公司、連翔綠能科技股份有限公司、勝博國際股份有限公司的大力支持。同時，也特別感謝辛苦籌備 2023 第七屆臺灣碳材料學術研討會的所有工作人員以及國立中央大學劉奕宏教授研究室團隊的參與，使大會得以順利進行。有關本次大會相關成果及照片可至學會網站(<https://carboncst.com/>)或大會網站(<https://2023cst.conf.tw/>)瀏覽查詢。



場佈



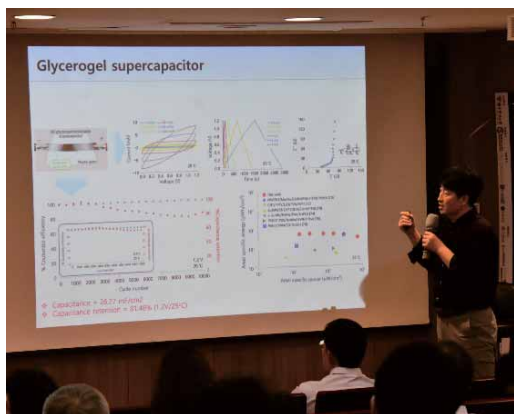
報到



開幕典禮-理事長致詞



大合照



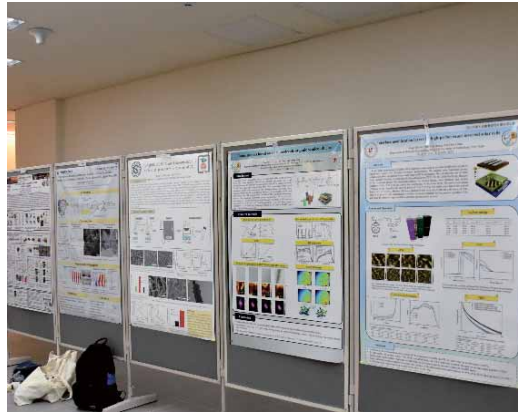
特邀演講- Insu Jeon 教授



特邀演講-顏溪成教授



晚宴



海報展示



頒獎



閉幕

## 第 50 回炭素材料学会年会 日本仙台 2023

國立臺南大學材料科學系 蒲盈志教授

日本碳素材料學會在 2023 年 11/29 至 12/1 於仙台市東京電子館宮城舉辦第 50 回炭素材料學會年會，會中針對碳材料發展，碳材料基礎科學，碳材料應用與減碳或碳捕捉皆有探討，會中並舉辦一個國際論壇，邀請臺灣碳材料學會的專家學者與會。臺灣碳材料學會由副理事長 明志科技大學材料科學與工程系 黃啟賢教授、秘書長 國立臺南大學材料科學系 蒲盈志教授及理監事 明志科技大學材料科學與工程系 劉定宇教授、國立臺南大學材料科學系 林建宏教授與國立中山大學化學系 陳軍互 教授 代表前往參加。會議中，黃啟賢教授也介紹臺灣碳材料學會的發展歷史、目前組織成員、與 2025 年一月即將於明志科技大學舉辦之第二屆國際碳材料學術研討會(2025 ISCM-2)，邀請日本碳素材料學會之成員及現場與會之學者專家來台參加。此次會議主辦人日本東北大學 Prof. Hiroto Nishihara 於會後組織了晚宴邀請日本碳素材料學會之成員與此次前往之臺灣碳材料學會成員參加，晚宴中雙方學者間進行了熱烈交流，期望未來能加深本會與日本碳素材料學會之間的合作交流，建立雙方每年國際交流的慣例。



臺灣碳材料學會代表團參與日本第 50 屆碳素學會年會並與日本學者們交流





臺灣碳材料學會代表團參與日本第 50 屆碳素學會年會並與日本學者們交流



### LMPZD Safety Additive Slurry



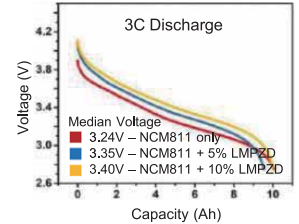
LMPZD Slurry is an additive used to improve the safety of batteries.

Produced by SiAT using a unique dispersion technique and a proprietary LMPZD formula that combines LMFP, phosphazene and MWCNT. This not only enhances the performance of LMFP but also significantly increases the safety of the main active materials

#### Key Benefits

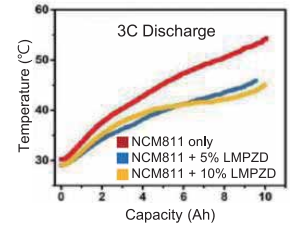
- Mitigates exothermic reactions and prevents thermal runaway
- Small percentage of LMPZD is sufficient to significantly enhance battery safety without compromising energy density
- Nano-sized to ensure a tight coating on the surface of high-nickel (nickel-rich) and LCO materials, among others

#### High C-Rate Discharge Curve



Comparison	NCM811	LMFP	LMPZD 10% NCM 90%
Safety	Low	Good	Good
Raw Material Cost	High	Low	Lower than NCM
Energy (Wh/kg)	250	215	246
Cycle life (>80%)	2,500	3,000	2,500

#### Temperature vs Capacity Curve



### Carbon Nanotube Coated Aluminum Foil



CNT Coated Aluminum Foil is designed to replace conventional current collectors.

The product features an even coating of proprietary dispersed carbon nanotube conductive material on aluminum foil, markedly enhancing conductivity.

#### Key Benefits

- Excellent conductivity
- Substantially reduces the interface impedance between the current collector foil and the active material.
- Enhances the adhesion between the cathode and the current collector, contributing to overall battery efficiency.

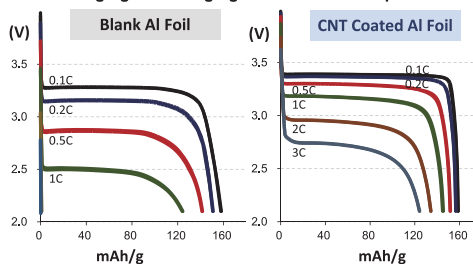


SIAT sources Aluminum Foil from Taiwan CSAC Group

- SIAT can supply customers blank Aluminum Foil featuring the dimensions & characteristics below
- SIAT can also provide customization depending on customer requests

Product Property	
Appearance	Black
Binder	Water-based
Sheet resistance	<30 Ω.cm
Wipe Test	
Alcohol	Can not be wiped off
NMP	Can not be wiped off
Electrolyte	Can not be wiped off
Adhesion 3M Tape	No peeling

#### Charging / Discharging Performance Comparison



Aluminum Foil	
Alloy	CSM2403
Temper	H18
Thickness (um)	12
Width (mm)	600/300
Tensile Stress (N/mm <sup>2</sup> )	240
Elongation (%)	3
Wettability (dyne)	>32

### SWCNT/MWCNT Conductive Paste



SW/MWCNT Conductive Paste helps to reduce additive usage and enable higher active material loading in both anode and cathode electrodes.

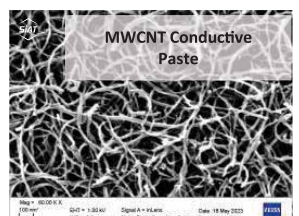
Applicable to all current cathode formulation (LFP, NCA, NMC, LMO)

Applicable to current graphite anode and next gen silicon-based anode

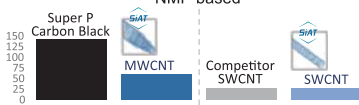
Available in both NMP and Water based paste

#### Key Benefits

- Excellent conductivity
- Significantly reduce the use of carbon black and binders
- Increases the percentage of active materials in cathode and anode formulations
- Enhances battery energy density
- CNT sourced from Japan & Korea



#### LFP Sheet Resistance (Ω · cm) NMP based



#### Water based



Slurry Composition			
SWCNT (NMP)	SWCNT 0.4 wt. %	Dispersant 2.0 wt. %	NMP 97.6 wt. %
SWCNT (Water)	SWCNT 0.4 wt. %	Dispersant 0.8 wt. %	Water 98.8 wt. %
MWCNT (NMP)	MWCNT 4.0 wt. %	Dispersant 1.0 wt. %	NMP 95.0 wt. %
MWCNT (Water)	MWCNT 4.0 wt. %	Dispersant 1.0 wt. %	Water 95.0 wt. %



**LabRAM Odyssey Nano**



**LabRAM Soleil**

**Combined Solution for:**

- ✚ Atomic Force Microscopy: SPM Measuring Modes
- ✚ Raman Spectroscopy
- ✚ Combined AFM and Raman Spectroscopy
- TERS investigations for near field Raman measurements

**Leading in Single Photon Counting Applications**

**Time-resolved Fluorescence 時間解析光激光譜儀及週邊設備**



**Picosecond Spectrometers**



**Fluorescence Spectrometers**



**PICOQUANT**

- ✚ An all-in-one solution for time-resolved confocal microscopy
- ✚ Super-resolution add-on for the confocal time-resolved microscopy platform (STED)

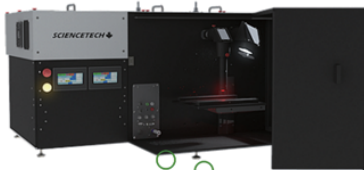
**The World's Most Sensitive Spectrofluorometer**



**HORIBA**  
Scientific

- ✚ Water Raman S/N: 10000:1 以上 (FSD Method)
- ✚ 16000:1 以上 (RMS Method)
- ✚ 高光譜解析力  $\leq 0.3\text{nm}$
- ✚ Fluorescence & Absorbance Spectrometer
- ✚ UV-Vis-NIR from 250~1100nm
- ✚ Water Raman S/N:6000:1 以上 (FSD Method)

**Quantum Efficiency/IPCE System**



**SCIENTECH**

- ✚ Wavelength from 250~2500nm
- ✚ I-V measurement
- ✚ EQE/IEQ measurement
- ✚  $V_{oc}$  /  $I_{sc}$  /  $R_{shunt}$  /  $P_{max}$  Efficiency% Fill Factor
- ✚ Keithley2400
- ✚ Stanford SR800
- ✚ ASTM E1021, ASTM E948, IEC60904-8, IEC60904-1

**AST 昇航股份有限公司**

台北市 115 南港區南港路三段 50 巷 13 號 3 樓  
 TEL : 02-27881778 FAX : 02-27864538  
 聯絡信箱 : ast@astcorp.com.tw  
 網址 : http://www.astcorp.com.tw



官方網址

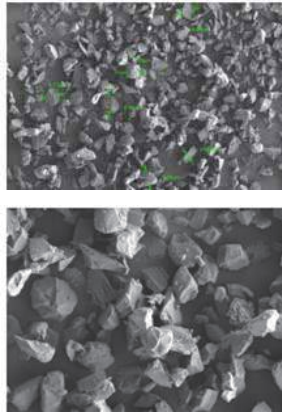


line@網址

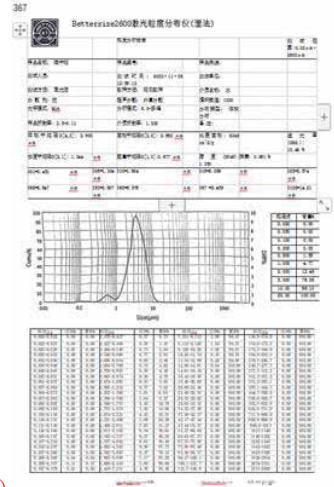


### 產品應用

#### ▼汽車(消費性電子產品)鋰離子電池矽碳負極材料



SEM  
(可選粒徑範圍: 2-14 μm)



#### ▼導電材料

### 高溫導電銀漿

High temperature conductive ink

產品特點

一種是通用型高溫導電銀漿，適用於玻璃、陶瓷、LED、車載等，代表型號為SF-2985 / 2995。另一種是適用於5G濾波器的導電銀漿，代表型號SF-3090/3300，SF-3400。

This is a universal high-temperature conductive silver paste, which is suitable for glass, ceramics, LED, automotive, etc. The representative model is SF-2985 / 2995. The other is conductive silver ink suitable for 5G filters, representative models SF-3090 / 3300, SF-3400.

### 柔性線路板銀漿

Polymer conductive silver ink

產品特點

柔性線路板銀漿廣泛應用於線路板製造工藝中，比如電子電路、電路連接行業。隨著終端手機市場近幾年需求量的不斷增加，對柔性線路板銀漿需求量也不斷攀升。貝特利順應市場需求，推出無鹵低溫固化的SF-2196和無鹵快速固化的SF-1288K兩大系列。

Flexible circuit board silver ink is widely used in circuit board manufacturing processes, such as electronic circuits and circuit connection industries. With the continuous increase in demand in the terminal mobile phone market in recent years, the demand for silver paste for flexible circuit boards has also continued to rise. In response to market demand, Betely has launched two series model, halogen-free low-temperature curing SF-2196 and halogen-free fast curing SF-1288K..

### 終端天線銀漿

Terminal antenna silver ink

產品特點

SF-8100、8300等系列屬於低溫快速固化型漿料，廣泛應用於移動終端、智能穿戴、衛星通信、太陽能電池、RFID、汽車等天線設計。

SF-8100, 8300 and other series are low-temperature fast-curing ink, which are widely used in antenna design of mobile terminals, smart wearables, satellite communications, solar cells, RFID, and automobiles.

### 醫療器械銀漿

Medical equipment silver ink

產品特點

本產品是一款無鹵低溫快速固化型導電銀漿，適用於玻璃基板導電線路的製作。其中由高性能樹脂和導電性能極佳的銀粉製作而成的SF-1266-C系列產品，與玻璃的附着力、可焊性和印刷性良好，在醫療衛生、電子電器、汽車等行業領域有著廣泛的應用。

This is a halogen-free low-temperature fast-curing conductive silver ink, suitable for the conductive lines on glass substrates. SF-1266-C series products are made of high-performance resin and silver powder with excellent conductivity, with good adhesion, solderability and printability to glass. They are widely used in the fields of medical and health, electronic appliances, and automobiles.



陽田生物科技股份有限公司  
Yanten Biotechnology Co., Ltd.

# 動植物益生菌發酵代工

Specialization OEM of liquid fermentation

**讓我們的發酵代工技術幫助您的品牌在市場中脫穎而出**

**我們的服務優勢：**

**1. 高效專業的發酵技術**

用最新的發酵技術和設備，確保產品在安全、高效的條件下生產。

**2. 專業研發團隊和量產技術團隊**

提供完善的量產計畫與嚴格的品質把關，創造出客戶最大的品牌價值。

**3. 穩定的品質控制**

從原料選擇到成品檢驗，層層把關，讓每一批次的產品符合高品質標準。

**合作流程：**

**- 產品研發 -**

根據您的需求定制發酵產品配方並進行測試。

**- 試產及調整 -**

通過試產反饋進行細節調整，確保產品完美。

**- 批量生產 -**

最終定案後投入生產，並定期更新生產狀態。

**發酵設備：100公升、2噸和6噸。**



電話：05-2213338

傳真：05-2213329

嘉義縣民雄鄉工業三路9-2號

E-mail：kevinchou@yanten.com.tw

NANPAO 

# 南寶樹脂

## 接著、塗料、特殊化學品

專業特用製造商

南寶樹脂致力於化學品的綠色升級，減少對環境和人體的影響，同時縮短客戶製造流程創造雙贏，尤其水性PU、Acrylic 樹脂在鞋材紡織及塗料建材產業應用具

全球及台灣領導地位，藉深厚經驗與材料研究，可將產品應用拓展至更多電子光電產業領域。

**領先 × 誠信 × 團結 × 效率**

擁有廣闊的銷售與服務通路，以先進的技術與穩定的品質，提供安全並符合之產品服務。

**技術  
創新**

**環保  
永續**

**合作  
交流**



 **南寶樹脂化學工廠股份有限公司**  
NAN PAO RESINS CHEMICAL CO., LTD.

 台南市西港區中山路519號  06-7965888

 南寶漆

 Aftek

 itls

 RLA



進入官網

# MEMO



# MEMO





# MEMO



# MEMO



# MEMO



# MEMO



# MEMO



# MEMO



# MEMO



# MEMO





# MEMO



# MEMO



# ISCM-2 2025

New Taipei City, Taiwan  
January 13 ~16, 2025

## 2<sup>nd</sup> International Symposium on Carbon Materials

For Energy, Environment, Sustainability, and Bio-applications

with 8<sup>th</sup> Taiwan Carbon Conference



# CALL FOR ABSTRACTS



## Venue

Innovation Building, Ming Chi Uni. Tech. (MCUT)  
New Taipei City, Taiwan

## Important Dates

**August 15, 2024**

Short abstract submission deadline

**September 15, 2024**

Confirmation of Acceptance

**October 15, 2024**

Early-bird registration deadline

**Students from Foreign Countries:  
Buy One, Get One Free**

**December 15, 2024**

Full manuscript submission open (special issue)

**February 28, 2025**

Full manuscript submission deadline (special issue)

## Contact

Email : [iscm2025@gmail.com](mailto:iscm2025@gmail.com)

**Organizing Chair :**

Prof. Chi-Hsien Huang & Prof. Ting-Yu Liu



Visit the website for  
more information

**ISCM-2 2025**

It is our great pleasure to welcome you to participate 2<sup>nd</sup> International Symposium on Carbon Materials (2025 ISCM-2) for Energy, Environment, Sustainability, and Bio-applications in *Ming Chi University of Technology, New Taipei City, Taiwan, from Jan. 13 to Jan. 16, 2025.*

As the theme of "Carbon, for a better world", we have given our all to prepare for this event. The famous plenary, keynote, and invited speeches will provide an excellent platform for sharing cutting-edge knowledge, recent research results and advanced technologies in the diverse areas of carbon materials.

A special session discussing the CO<sub>2</sub> Reduction/Utilization/Neutralization will be included as well. Stimulating social programs have been planned to convey extensive networking chances with worldwid brilliant scholars, researchers, and young generation.

*Once again, welcome to 2025 ISCM-2 and New Taipei City, Taiwan.*

## Research Topics

- Carbon for Energy
- Carbon for Environment
- Carbon for Sustainability
- Carbon for Bio-applications
- Nano Carbon & Composites
- CO<sub>2</sub> Reduction/Utilization/Neutralization

## Special Issue

- *J. the Taiwan Institute of Chemical Engineers (Elsevier, IF 5.5)*
- *Journal of the Chinese Chemical Society (Wiley, IF 1.6)*

## Awards

- *Student Oral Presentation Awards*
- *Poster Presentation Awards*
- *Outstanding Young Scientist Award*
- *Distinguished Service Award*

## Submission

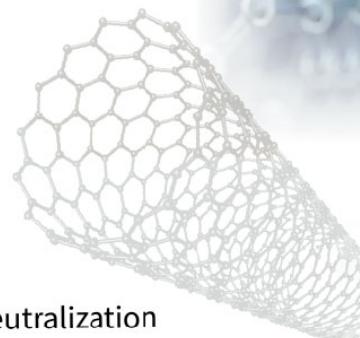
Abstract Submission Deadline : **August 15, 2024**

Abstract Template : <https://2025-iscm-2.conf.tw>

Organizer



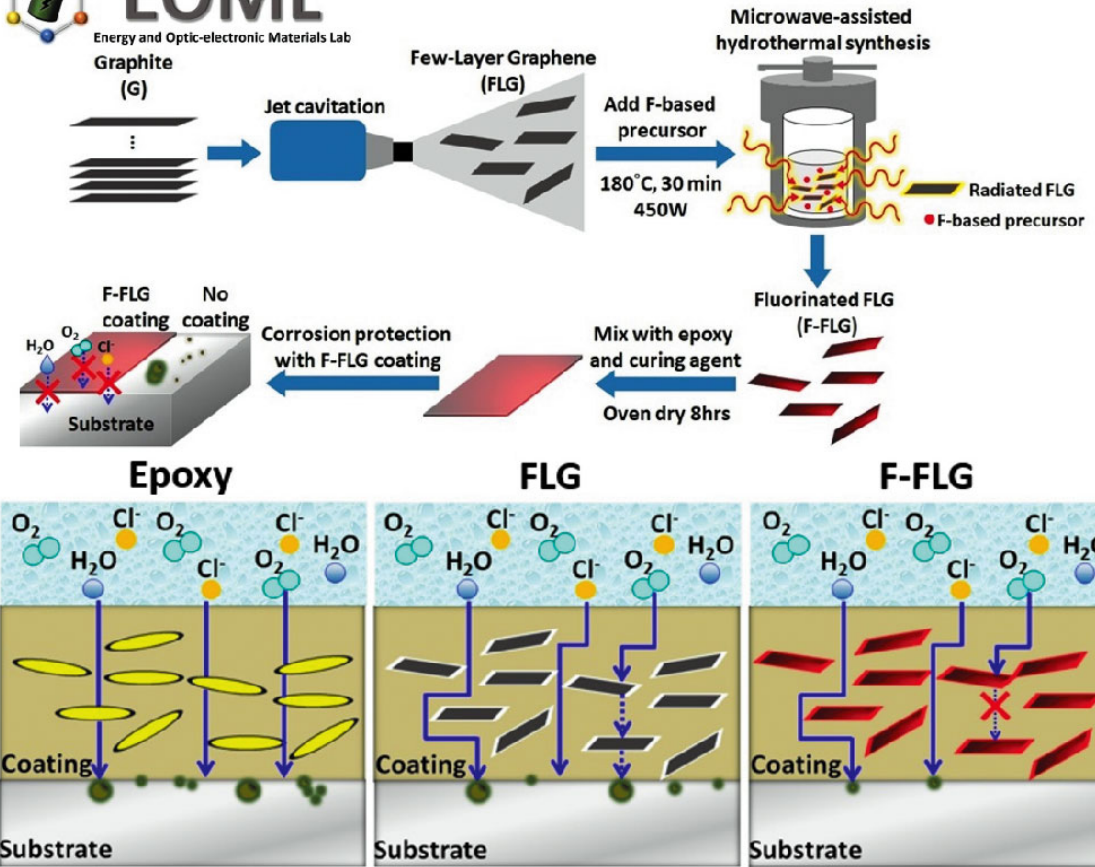
Co-organizer





# EOML

Energy and Optic-electronic Materials Lab



臺灣碳材料學會  
Carbon Society of Taiwan

會 址：新竹市東區光復路2段101號 材料實驗館209室

聯絡電話：03-265-5401

電子信箱：carbon.cst@gmail.com

學會網址：https://carboncst.com