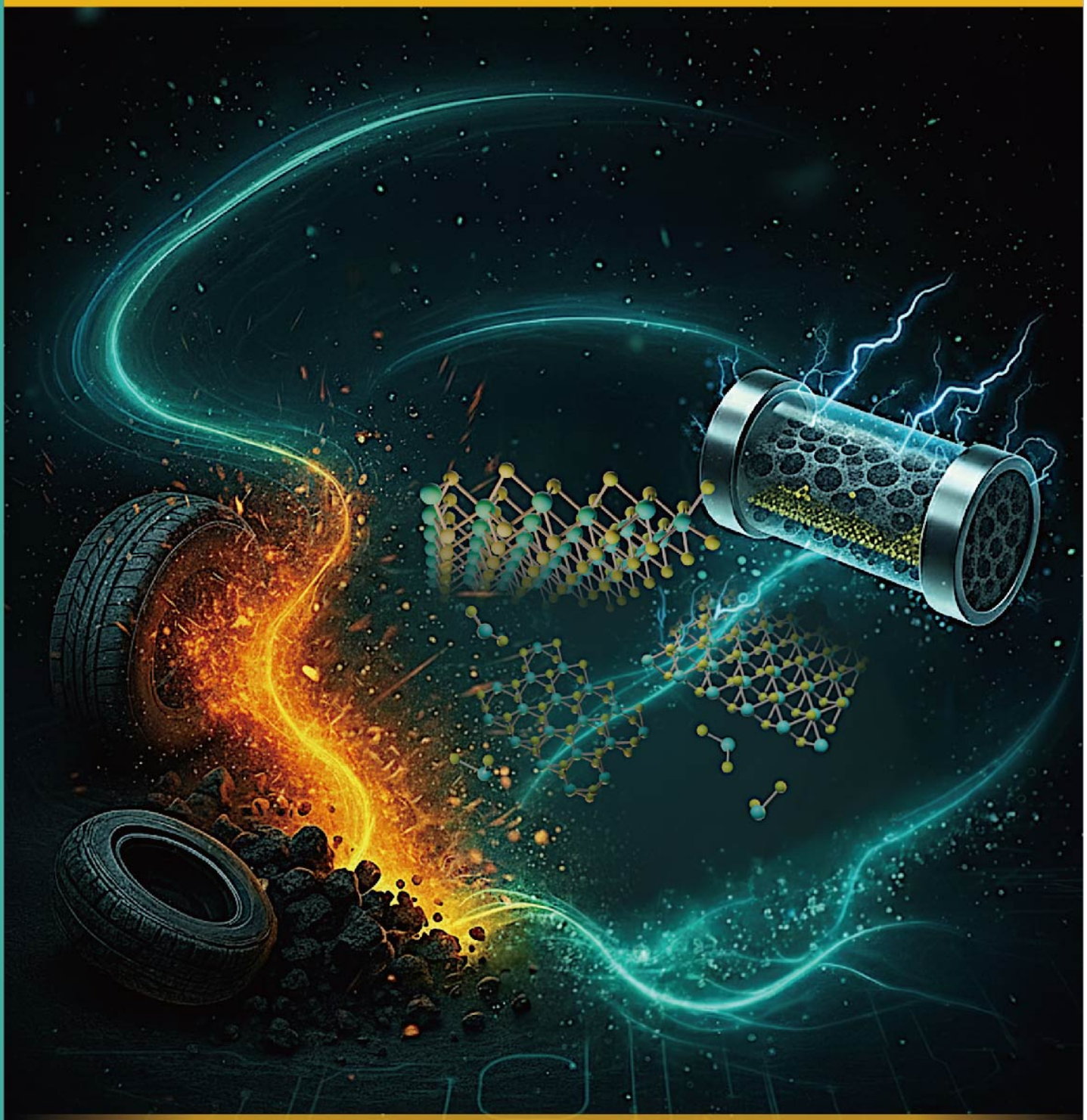
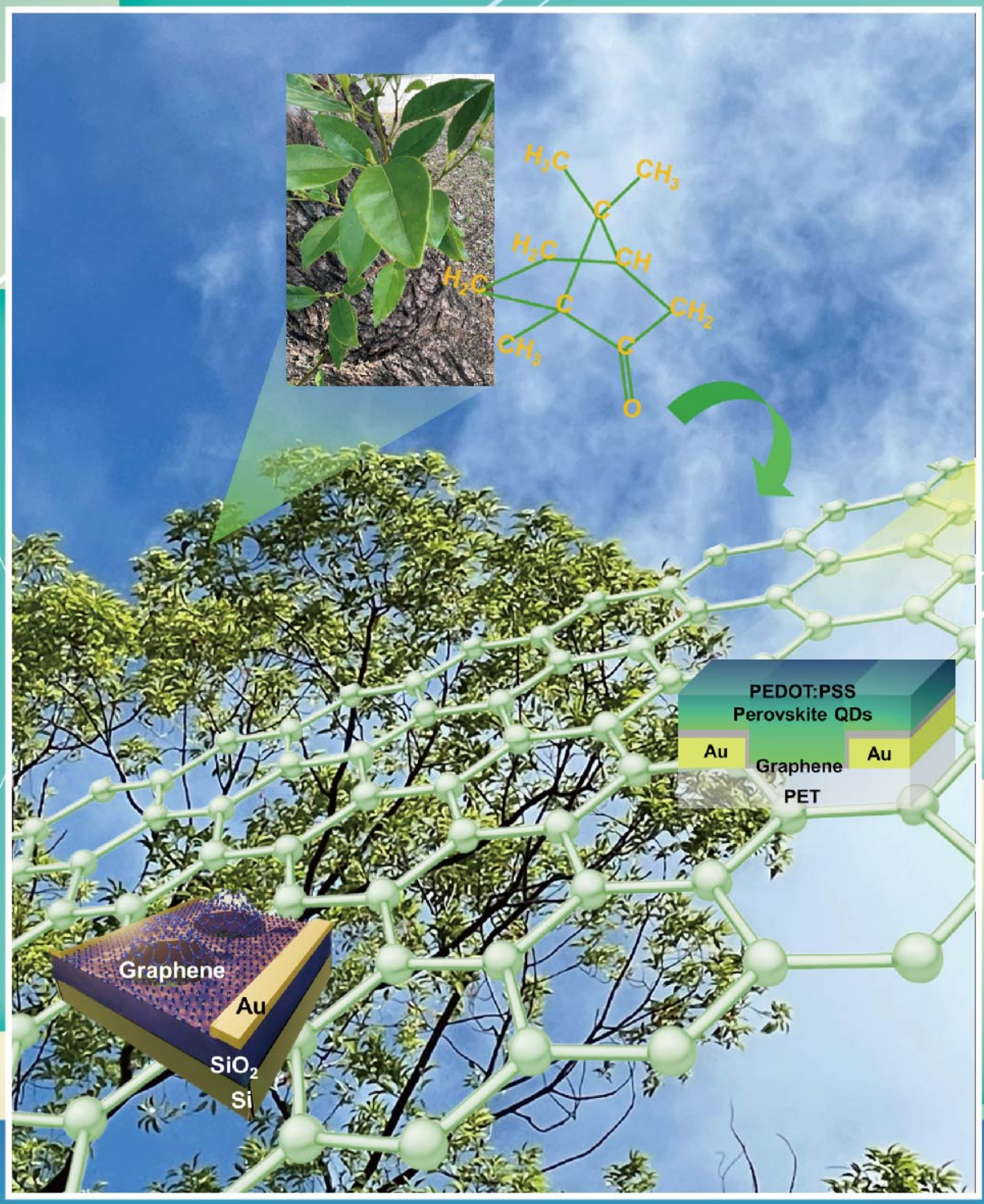
臺灣碳材料學會
Carbon Society of Taiwan

臺灣碳材料學會會誌

Journal of Taiwan Carbon Society (JTCS)

第 2 期
中華民國114年12月




PEDOT:PSS
Perovskite QDs
Au
Graphene
Au
PET
Graphene
Au
SiO_2
Si

臺灣碳材料學會會誌

Journal of Taiwan Carbon Society (JTCS)

第二期 114.12

目錄 Contents

臺灣碳材料學會
Carbon Society of Taiwan

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/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
印刷廠/震華彩印科技有限公司

封面故事

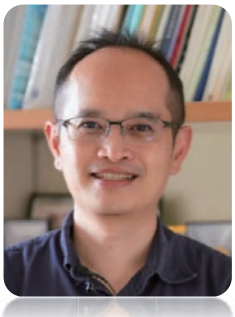
封面外頁：廢棄輪胎回收於活性碳製備以及超電容應用

封面裡頁：綠色石墨烯的合成與應用

封底外頁：生質碳多孔材料於鋰硫電池中正極之應用

封底裡頁：三津科技股份有限公司贊助

理事長的話



感謝副理事長黃啓賢教授、秘書長蒲盈志教授以及各位理監事、各位會員、長久的支持，學會持續在碳材料工作坊、碳材料學術研討會、國際碳材料研討會乃至於碳材料學會中文刊物的出版慢慢奠定臺灣碳材料學會的定位，未來學會也將走出臺灣，與日本炭素材料學會(The Carbon Society of Japan)、韓國碳材料學會 (Korea Carbon Society)有更多的互動與合作。臺灣碳材料學會希望提供一個學術與產業平台，讓臺灣從事碳材料工作的學者們以及碳材料相關的廠商透過此平台有更多互相交流與合作的機會，我們也希望藉由每一年舉辦的碳材料學術研討會與碳材料國際研討會來挖掘更多具研究潛力的臺灣碳材料學者並進行國際學術交流；每年所舉辦的碳材料工作坊更會以主題性的方式邀請專界講者針對青年學子進行碳材料教育的推廣，而這些博、碩士或大學部專題生也可以藉由參與碳材料研討會的英語口頭競賽或海報比賽展現自己的研究成果並培養未來奈米材料科技的專業人才。

本次碳材料學會第二期很榮幸邀請到臺南大學邱聖貴教授與明志科技大學賴怡廷教授擔任客座主編，內容相當豐富，涵蓋了綠色石墨烯合成與應用技術、原子級氣相沉積技術於碳材料表面工程的創新整合、廢棄輪胎回收於活性碳應用、中碳鋰離子電池快充負極材料之開發、金屬有機框架及其衍生碳複合材料於鈉金屬沉積與剝離之應用、生質碳多孔材料於鋰硫電池中正極之應用；本期也針對今年兩位碳材料年輕學者得主中興大學材料系賴盈至老師、清華大學化工系周鶴修老師進行專訪；今年 1 月在明志科大舉辦的第二屆臺灣碳材料國際研討會(ISCM-2)以及 9 月在臺南大學舉辦的碳材料工作坊也都順利圓滿，會刊中也將呈現ISCM-2 以及碳材料工作坊的精彩回顧，本期內容精彩可期!

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

臺灣碳材料學會第三屆組織成員
理事代表

臺灣碳材料學會第四屆組織成員

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	明志科大 材料工程系 教授兼系主任	chhuang@mail.mcut.edu.tw
3	常務理事	胡啓章	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	明志科大 材料工程系 程學系特聘教授	tyliu0322@gmail.com
6	常務理事	林建宏	清華大學 永續學院教授 兼任永續科技學位學程主任	janusjhlin@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@e-cscc.com.tw
10	理事	陳翰儀	清華大學 材料科學工程學系 副教授兼副系主任	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	明志科大 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

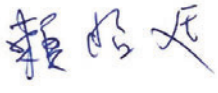
監事代表

序號	職別	姓名	現任本職	信箱
1	監事	謝建國	明志科大 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 系教授	yhliu@ncu.edu.tw
3	監事	林進榮	中央大學 環境工程學系教授	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	pingyenhsieh@mx.nthu.edu.tw
5	監事	吳子和	雲林科大 化學工程與材料工程學 系 副教授兼副系主任	wutzu@yuntech.edu.tw

客座主編的話

賴怡廷 助理教授
明志科技大學 材料工程系

十分榮幸能擔任本期臺灣碳材料學會會誌的客座編輯，並有機會與各位讀者分享當前碳材料製備技術與永續領域的最新研究進展與應用。隨著全球對「淨零碳排」的高度重視，本期精選了國內產學界的優秀論文，並聚焦於新穎碳材料開發在綠色能源、環境永續及高效製程等面向的關鍵角色。首先抱樸科技股份有限公司介紹了原子層氣相沉積（Atomic Layer Deposition, ALD）技術，如何突破碳材料的固有限制，使其在能源、感測、催化和柔性電子等領域開創新的應用契機。的功用。而明志科技大學綠色能源電池研究中心的洪太峰教授則以金屬有機框架衍生之碳複合材料，建構兼具親鈉與電子傳導之新型複合陽極集電層，並探討其對鹼金屬電池應用前瞻性。我們團隊則是與環拓科技合作，利 用廢棄輪胎作為原料，開發出多孔結構活性碳，並探討其於超電容材料之應用。本期論文不僅關注實驗方法的創新與循環經濟探討，也展現了技術在實際應用端的潛力，期盼本期內容能激發更多跨領域的研究靈感，並持續促進碳材料與環境永續領域的交流與研究進展。



邱聖貴 副教授
國立臺南大學 材料科學系

本人深感榮幸能擔任本期《臺灣碳材料學會會誌》客座編輯，本期《臺灣碳材料學會會誌》特刊聚焦於先進碳材料在實現「淨零碳排」目標下的關鍵角色。我們精選了臺灣產學界的前瞻研究，內容涵蓋綠色能源、環境永續與高效製程等面向。本期收錄的研究亮點包括：中鋼碳素化學公司許凱智博士開發了具備獨特表面改質技術的快充負極材料，可生產不同尺寸的片狀石墨以增強鋰離子電池性能。中原大學化工系張恕豪教授團隊利用生質多孔碳的優異電化學特性，開發用於鋰硫電池的新型正極材料，並建構兼具親鈉性與導電性的複合集電層，展現其在鹼金屬電池的應用潛力。中原大學電子系蔡東昇教授則以天然樟腦為碳源，透過常壓化學氣相沉積法實現石墨烯的綠色合成。本編輯團隊與光泰環能合作，將具歐洲認證的生質炭作為多功能填料，探索其在碳纖維強化複合材料中的加值應用。本特刊收錄的論文不僅展現了實驗方法的創新，更彰顯了碳材料技術的應用潛力。我們期望這些成果能激發更多跨領域對話，持續推動碳材料科學與永續發展的進步。

年輕學者專訪

2024 年臺灣碳材料學會優秀年輕學者獎

國立中興大學材料科學與工程學系 賴盈至教授

賴盈至 Ying-Chih Lai
國立中興大學 材料科學與工程學系 特聘教授

學歷

1. 國立臺灣大學 物理系 博士(2014)
2. 國立臺灣大學 電子工程所 碩士(2007)

經歷與獲獎

1. 國立中興大學**特聘教授**(2024/8~迄今)
2. 2025 年國科會**傑出研究獎**
3. 2024 年國科會 **2030 國際年輕傑出學者**
4. 2018, 2019, 2020, 2022, 2024 年國科會**未來科技突破獎**
5. 2022 年第二十屆**有庠科技論文獎**
6. **材料學會、真空學會、鍍膜學會、碳材學會 - 傑出年輕學者獎**
7. 2022 榮獲 **TEDxTaichung** 邀請演講**奈米發電機實現未來機器人電子皮膚**
8. 2023 研究成果**摩擦奈米發電機於電動車應用**獲國際 **Advanced Science News** 報導
9. **美國喬治亞理工學院**材料系**王中林教授實驗室博士後研究員** (2015~2016)
10. **史丹佛大學**化工系**鮑哲南教授實驗室博士後研究員** (2013~2014)

以創新物理與材料為基石，開發下世代軟性電子、智慧感測與奈米發電機之應用研究

國立中興大學材料科學與工程學系賴盈至特聘教授，為國際知名之「柔性電子」領域專家，致力於軟性電子、電子皮膚、奈米發電機及軟性機器人等前瞻領域之跨域整合研究，成功建立臺灣少數能從材料開發、元件設計到系統級應用的頂尖實驗室。賴盈至特聘教授曾在美國史丹佛大學、比利時微電子研究中心及喬治亞理工學院等世界頂尖學術機構擔任訪問學者及博士後研究員，師從鮑哲南院士、王中林院士等國際級大師，奠定其深厚的學術根基與國際視野。2016 年，賴教授返台任教於中興大學材料系，旋即展現其驚人的研究能量。在學術表現方面，賴盈至教授的研究成果斐然，屢屢發表於**《Advanced Materials》(10 篇)**、**《Advanced Energy Materials》(4 篇)**、**《Advanced Functional Materials》(12 篇)**、**《Nature Communications》(2 篇)**等國際頂尖期刊，平均影響係數（Impact Factor, IF）影響因子高於 **17** 分的頂尖期刊中，已累積發表超過 **45** 篇論文，展現其研究的高度創新性與影響力。他的代表性研究包括：開發出具自主感知功能的軟性機器人、可自我修復且無需電池的電子皮膚、以及能收集環境能源的奈米發電衣物等，多項突破性技術備受國際矚目，更曾獲《MIT Technology Review》中文版頭版專訪。賴盈至特聘教授傑出的學術貢獻，使其獲獎無數，包

括：2025 年榮獲國科會「傑出研究獎」，此為臺灣學術界的崇高榮譽。此外，他亦曾獲頒財團法人傑出人才發展基金會「年輕學者創新獎」、有庠科技論文獎，並多次榮獲國科會「未來科技獎」，肯定其研究成果的前瞻性與產業應用潛力。

賴盈至特聘教授研究成果榮獲刊登在當季國際知名期刊(IF>20)之封面。

獲得 2024 年臺灣碳材料學會優秀年輕學者獎之得獎感言

這份榮譽，對我而言意義非凡。它不僅是肯定了我與我的研究團隊在中興大學材料系這片沃土上的努力，也象徵著台灣在軟性碳材料與電子皮膚領域的研究潛力，正受到學術界的重視。我很感謝家人給予最溫暖的支持，也特別感謝指導教授的啟蒙與提攜，以及研究團隊（包含博士後研究員與碩博士班學生）的辛勤付出與腦力激盪。科學研究的道路從非一人獨行，今日的成果是眾人智慧與汗水的結晶。

認為研究團隊對於碳材料未來研究想法

團隊將持續開發如同真實皮膚般、具備超高靈敏度與自我修復能力的軟性電子與機器人，並透過整合摩擦電奈米發電機技術，讓這些穿戴裝置能從人體動作中擷取能量，實現「自我驅動」。團隊更將此技術藍圖拓展至全球永續議題，一方面探索用於收集海洋波浪能源的大型系統，另一方面也投入可生物降解的綠色電子研究，打造一個更智慧、更人性化，且對環境更負責的科技。

2024 年臺灣碳材料學會優秀年輕學者獎

國立清華大學化學工程學系 周鶴修教授

周鶴修 Ho-Hsiu Chou
國立清華大學 化學工程學系 教授

學歷

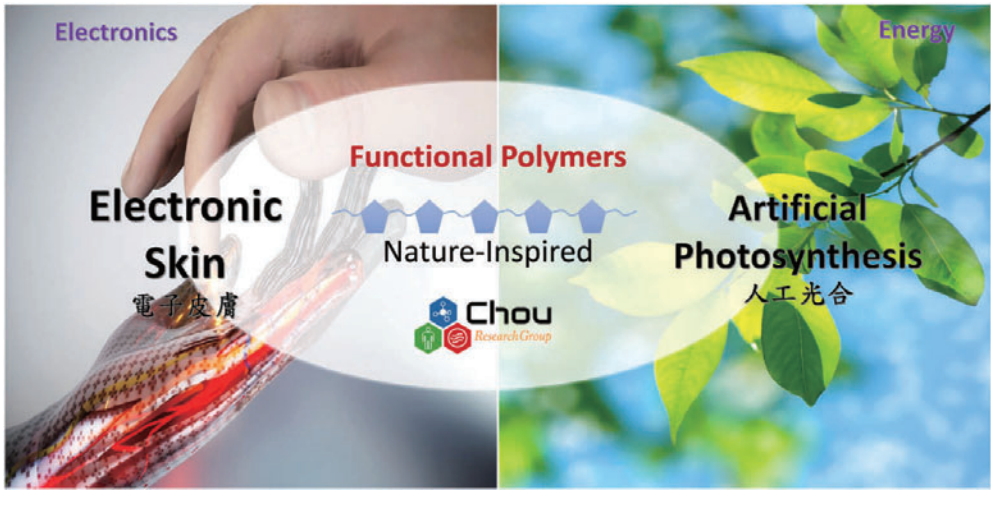
1. 國立清華大學 化學系 博士(2010)
2. 國立清華大學 化學系 碩士(2005)

經歷

1. 國立清華大學 教授(2023/8~迄今)
2. 國立清華大學 國際產學營運總中心 行政組組長(2022/8~迄今)
3. 史丹佛大學 化學工程學系 博士後研究員(2013/10~2016/02)

碳基高分子材料的分子工程設計與其於仿生能源與仿生電子之應用研究

我所領導的團隊研究核心著重於設計與合成功能性碳基高分子材料，及透過分子工程技術來了解對其性質和界面現象的影響，並應用仿生能源-人工光合-與仿生電子-電子皮膚-元件應用領域，其研究在能源、電子及環境永續性等高影響力的領域中有所貢獻。我們致力於碳基高分子材料的開發與應用，並成功將其導入能源轉換與仿生感測領域，特別是在人工光合作用與電子皮膚元件上的創新應用，顯示出碳基高分子材料於高效能源轉換與軟性電子裝置中的關鍵角色。在近五年內，我以通訊作者身份發表逾 60 篇 SCI 論文，其中超過半數刊登於高影響力期刊（包含 9 篇 IF＞20 與 30 篇 IF＞10），逾 1/3 發表於所屬領域前 5%期刊，顯示研究成果具高度學術影響力。代表性研究發表於《J. Am. Chem. Soc.》、2 篇《Nat. Commun.》、



《Angew. Chem. Int. Ed.》、《Adv. Energy Mater.》與 7 篇《Appl. Catal. B Environ.》等國際頂尖期刊，反映研究具高度學術創新性與應用價值，研究成果質量並重。

獲得 2024 年臺灣碳材料學會優秀年輕學者獎之得獎感言

非常榮幸能獲得此項殊榮，不僅是對我個人研究的鼓勵，更是對我們整個團隊長期努力的肯定。我們致力於從碳基的分子結構設計出發，以及人工光合作用與軟性電子裝置等關鍵應用領域，發展具能源轉換效能與環境永續潛力之創新材料。未來我將持續推動碳材料科學之理論創新與應用深化，展現其多重價值與未來潛力。

認為研究團隊對於碳材料未來研究想法

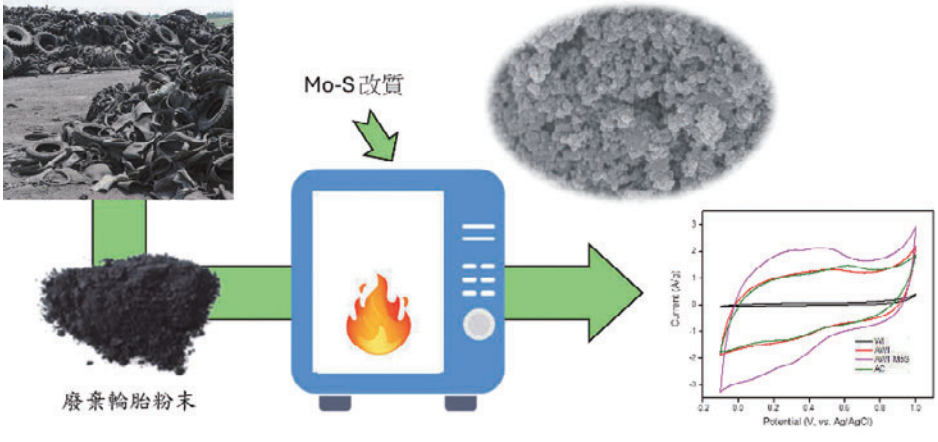
團隊將持續深化碳基高分子材料之分子設計原理，開發對環境友善、永續能源和循環經濟的碳材料，並強化其於人工光合作用、與智慧穿戴裝置的應用潛力。並擴大跨領域與產業鏈合作，強化從基礎研究至應用落實之整合能力，以推動碳材料科技之高值化與永續發展。

廢棄輪胎回收於活性碳製備以及超電容應用

孫翊宸 [1] 張愉智 [1,2] 帕亨普 [1] 廖晨杰 [1] 吳祐增 [1] 賴怡廷 [1,2,3]*
[1] 明志科技大學材料工程系
[2] 明志科技大學電漿與薄膜科技中心
[3] 明志科技大學生化工程技術研發中心
*Email: laieating@mail.mcut.edu.tw

摘要

全球每年產生超過 3.3 億個廢棄輪胎，由於其成分和結構複雜且無法透過自然分解，若沒有經過妥善處理，將對環境造成嚴重影響。有鑒於此，如何妥善回收並高值化再利用廢棄輪胎，已成為當前重要的環保與循環永續議題。本研究報告和環拓科技股份有限公司，透過其獨家創新的熱裂解技術專利，將廢棄輪胎再生成環保碳黑之後，再由本團隊進行同步活化與硫化鉬改質後，藉由各種材料分析儀器，來檢測與評估其微結構、表面積、及電化學性能等材料性質，並開發具有高比表面積之新型活性碳，探討其應用於超級電容器等儲能設備中的電極材料。本研究成果不僅能實現廢棄物的循環再利用，降低對環境的衝擊，同時也能開發出具商業潛力的新型儲能材料，提供綠色科技與永續發展的創新研究可行性。



關鍵詞:廢棄輪胎、環保碳黑、活性碳、硫化鉬、超級電容器

Activated Carbon Derived from Waste Tire for Supercapacitor Application

Yi-Chen Sun[1], Yu-Jr Chang[1], Dhanaprabhu Pattappan[1], Chen-Chieh Liao[1], You-Zheng Wu[1], Yi-Ting Lai[1,2,3*]

[1] Department of Materials Engineering, Ming Chi University of Technology.

[2]Center For Plasma and Thin Film Technologies, Ming Chi University of Technology.

[3]R&D Center of Biochemical Engineering Technology, Ming Chi University of Technology

*Email: laieating@mail.mcut.edu.tw

ABSTRACT

Over 330 million waste tires are generated globally each year. Due to their complex composition and non-biodegradable nature, improper disposal poses a serious threat to the environment. Consequently, how to efficiently recycle waste tires and transform them into high-value products has become a critical issue in environmental protection and circular sustainability. In this report, we collaborated with ENRESTEC Inc., which utilized an innovative pyrolysis technology to convert waste tires into environmentally friendly carbon black. Subsequently, we simultaneously activated and modified the carbon black with molybdenum sulfide (MoS_2) through a thermal treatment for supercapacitor application. With various materials characterization techniques, we evaluated its microstructure, specific surface area, and electrochemical properties. The proposed novel activated carbon shows high specific surface area and enhanced electrochemical properties, which facilitates its application in energy storage devices. This work not only demonstrates a practical approach for waste tires recycling and reduction of environmental pollutants but also highlights the potential for energy storage materials application, offering innovative strategy for green technology and sustainable management for waste tires.

Key words: waste tire, green carbon black, activated carbon, MoS_2, supercapacitor

一、前言

隨著科技的進步和汽車工業的發展，全球汽車的產量逐年增加，然而輪胎的預期壽命大約為 80,000 英里，伴隨而來的是世界各地每年皆會產生大量報廢輪胎，[1] 根據報導，全球每年需要處理的廢棄輪胎數量超過 3.3 億個，[2] 因此廢棄輪胎的管理成為了重要的研究課題。然而輪胎的成分和結構複雜且穩定性高，無法透過自然分解，若以掩埋方式處理，可能導致輪胎中的塑膠微粒滲入土壤與地下水系統，造成土地與水源的持續性污染；[1] 而若以焚燒方式處理，則可能產生多種有毒氣體與懸浮微粒，危害空氣品質及人體健康 [2]，由此可知，廢棄輪胎若是未妥善處理，將對環境造成嚴重影響，甚至對生態系統造成長期累積性的破壞。有鑒於此，尋求更具環保效益的廢棄輪胎回收與再利用技術，以降低其對環境造成的破壞，已成為當前急需解決的關鍵課題。

因此，如何妥善回收並高值化再利用廢輪胎，已成為當前重要的環保與資源議題，而常見廢棄輪胎處理的回收方法主要有三種，其中第一種是舊輪胎翻新，翻新輪胎使用的材料成本僅佔新胎的 25%左右，在製造過程中的能源消耗減少到約 30%，此方法不但節省橡膠、石油原料成本，更改善空氣品質，降低廢棄物處理費用，[3] 然後消費者對於輪胎翻新的安全仍抱有很大的疑慮，此外，此方法也只能是用在舊輪胎品質較佳的狀況下進行處理；第二種方法是熱能利用，此方法主要是將無法再利用的廢舊輪胎單獨作為燃料處理或與其他可燃材料混合，輪胎衍生的燃料（Tyre derived fuels, TDF）其能量密度為 32 GJ/ton，而碳排放為 2270 kg-CO_2/ton。[4] 儘管 TDF 具有高能量密度以及和煤炭差不多的碳排放係數，其製造過程便需要超過 200 GJ/ton 的能源消耗，[3] 可見熱能利用對於輪胎回收並不是有效且永續的方式；第三個是材料裂解以及回收，例如熱裂解通過在負壓或常壓下進行高溫反應，可將廢棄輪胎分解為炭黑、燃料油和少量不凝性氣體，是將廢輪胎回收成增值材料的最實用、最具成本效益和最環保的方法。而由於廢輪胎的碳含量高，本研究計畫旨在將廢棄輪胎透過熱裂解得到的碳黑，將其加工成高價值的活性碳並應用於儲能材料的使用。[3]

本研究和環拓科技股份有限公司合作，透過其獨家創新的熱裂解技術專利，將廢棄輪胎再生成環保碳黑（waste tire pyrolysis carbon, WTPC），其製程如圖 1 所示，[5] 接著我們利用高溫活化法對 WTPC 改質成活性碳（activated waste tire pyrolysis carbon, AWTPC），並探討不同活化過程中不同添加物對於其物理、化學和電化學性質的影響。研究結果顯示在同時添加硫和鉬的前驅物於活化反應中，可大幅提升改質活性碳的孔隙率並進一步提升其比表面積。[6] 此研究報告中利用硫和鉬改質之 AWTPC-MoS，大幅提高其具比表面積以及電化學性能，並探討應用於超級電容器等儲能設備中的電極元件。[7] 在合成 MoS_2 的製程設計部分參考了前人對檸檬酸應用的相關研究。已有文獻指出，檸檬酸是一種常見的有機酸，經常被用作配位劑或封端劑。例如，Deorsola 等人利用水熱法合成 MoS_2，並加入檸檬酸作為還原劑/配位劑以獲得可應用於潤滑劑的 MoS_2 奈米粒子；Zheng 等人則在製備 MoS_2時使用檸檬酸作為表面活性劑，獲得花狀中空微球與塊狀結構的 MoS_2。[8]

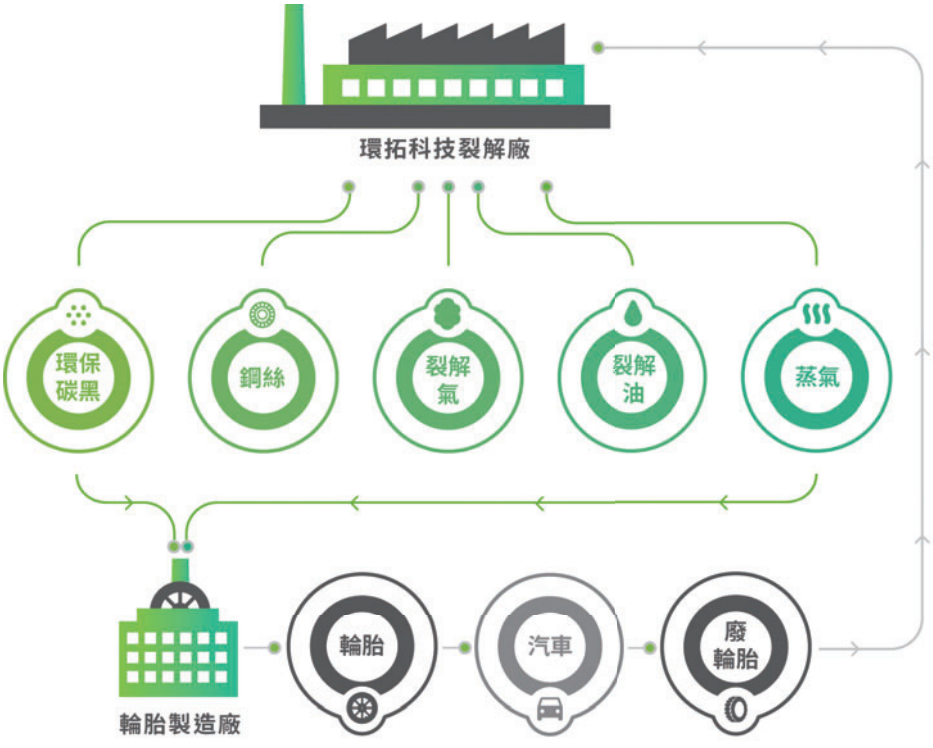


圖 1 環拓科技開發出獨家的熱裂解技術，可產生出環保碳黑。資料來源：環拓科技官網。[5]

本研究成果不僅能實現廢棄輪胎的循環再利用，降低對環境的衝擊，同時也能開發出具商業潛力的新型活性碳於超電容電極應用，兼顧綠色能源科技與永續發展的研究成果。透過對廢輪胎的資源化處理，不僅可減少對掩埋與焚化處理的依賴，降低碳排放與二次污染風險，也能進一步將這些原本無用的材料轉化為具高附加價值的活性碳，有助於創造環保與經濟效益兼具的雙贏局面。我們並能進一步添加硫跟鉬於活化製程中，不但大幅優化材料性能，並比市售活性碳具有更高的電化學特性，為再生能源與永續科技的發展注入新動能。

二、實驗或研究方法

2-1 材料

WTPC 由環拓科技提供（型號：P），氫氧化鉀、鹽酸、鉬酸胺、檸檬酸、以及硫代乙醯胺、聚偏二氟乙烯(Polyvinylidene Fluoride, PVDF)、N-甲基吡咯烷酮(N-Methyl-2-pyrrolidone, NMP)、硫酸，購買自友和貿易股份有限公司，無需進一步純化即可使用。

2-2 活化過程於活性碳製備

在此研究之活化過程中，將 WTPC 與 KOH 按 1:1 的重量比於 50 mL 水中均勻攪拌混合 24 小時，接著在 60℃的烘箱中乾燥。此乾燥的 WTPC 樣品隨後置於管式高溫爐內，在流動氬氣下進行高溫活化反應。過程分兩階段高溫活化處理，首先從室溫以 5℃/min 的速度升溫

至 700°C，並在 700°C保持 2 小時後，並冷卻至室溫。冷卻的樣品浸泡在 10 wt%的 HCl 裡以去除殘留的金屬雜質等不純物，隨後用去離子水徹底洗滌數次直至濾液的 pH 達到中性，然後將樣品在於烘箱中以 60°C 乾燥 24 小時，得到活化的產物取名為 AWTPC。

而為了進一步優化 AWTPC 的性能，另一組實驗為在混合 1 g 的 WTPC 與 KOH 時，加入鉬酸胺 0.3 g、檸檬酸 0.29 g，以及硫代乙醯胺 0.7 g，在進行與上述同樣的活化反應後，得到的產物為 AWTPC-MoS，其反應過程如圖 2 所示。

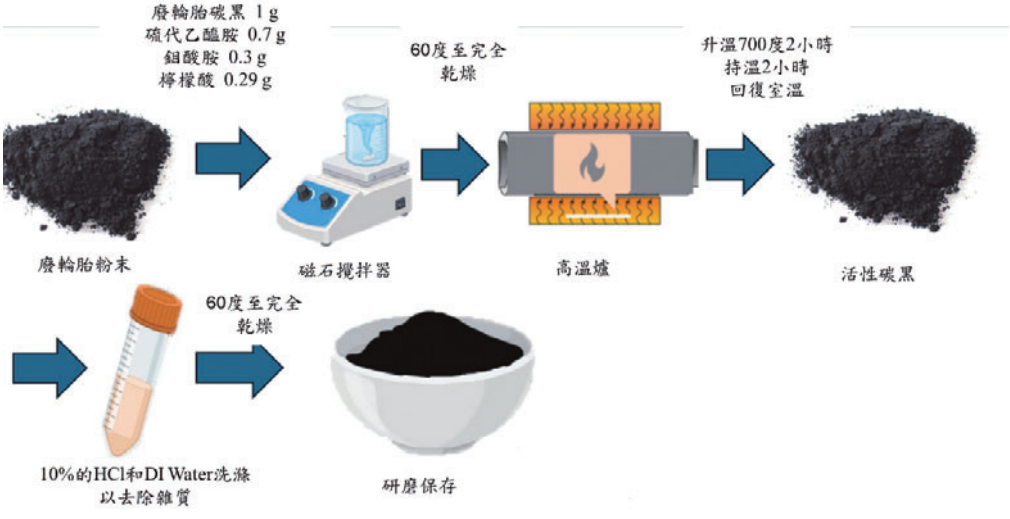


圖 2 利用 WTPC 製備活性碳之過程。

2-3 儀器與分析

傅立葉轉換紅外光譜（Fourier-transform infrared spectroscopy, FTIR, SPECTRUM-ONE, PerkinElmer）使用穿透模組進行，是將樣品與 KBr 壓成透明錠片，掃描範圍為 500–4000 cm^{-1}。X 射線繞射（X-ray diffractometer, XRD, PANalytical X'Pert PRO MPD, Malvern Panalytical）以 Cu $K\alpha_1$ 輻射（$\lambda = 1.540598$ Å）、45 kV 和 40 mA 的條件記錄圖譜，用於分析材料的形貌與結晶性。樣品的表面形貌與微觀結構分析採用掃描式電子顯微鏡（Scanning Electron Microscope, SEM, S-3400N, Hitachi），在 ITO 上塗佈後，鍍白金 3 分鐘，加速電壓，15 kV ，放大倍率範圍為 5000 倍。拉曼光譜儀（Raman spectroscopy, inVia Qontor, Renishaw）以 633 nm 激發波長測試，用以研究樣品的化學與結構特性。X 射線光電子能譜（X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, PHI 5000 VersaProbe III, ULVAC-PHI. Inc.）用於分析複合材料的鍵結資訊與氧化態。

2-4 電極製作

電極樣品是使用塗佈的方法製作。使用的電極材料有 WTPC、AWTPC、AWTPC-MoS、市售活性碳 (activated carbon, AC)、碳黑、PVDF 與 NMP，電極基板為不鏽鋼片，面積切割為 1×3 cm^2，切割後用乙醇清洗乾燥保存，以材料 0.08 g、碳黑 0.01 g、PVDF 0.005 g、NMP 0.005 g 混和，塗佈於電極一端面積約 1×1 cm^2 後，60 度乾燥保存。

2-5 電化學測試與分析

在電化學測試中，並使用電位儀/恒電流儀（Autolab AUT302N, Metrohm）測量。循環伏安（CV）測試採三電極系統，對電極為石墨片（20×20×2 mm^3），參考電極為 Ag/AgCl。電解液為 H_2SO_4 溶液，30 ml 濃度 1 M，施加電壓範圍為 -0.1 至 1 V，掃描速率為 0.1 V/s，共掃描 3 圈，結果取自第 2 個循環。電化學阻抗分析（EIS）一樣採三電極系統，對電極為白金片，參考電極為 Ag/AgCl，電解液為 H_2SO_4 溶液，30 ml 濃度 1 M，EIS 在開路電位下進行，頻率範圍為 0.01 至 100,000 Hz，振幅為 10 mV。在 EIS 測試中，我們施加了 10 mV 的交流擾動電壓。此工作電壓下，足以讓系統保持近似線性反應（pseudo-linear response），避免非線性行為導致阻抗數據失真，[9] 並且在降低雜訊干擾與維持訊號解析度之間取得良好平衡。[10, 11]

三、結果與討論

3-1 表面形貌與元素成分分析

由 SEM 影像分析可以得知（圖 3a），WTPC 多為細碎的粉末顆粒，透過 EDS 元素分析顯示，除了在高溫裂解下得到的碳和氧成分外，可以發現有硫跟矽的成分存在，這跟許多文獻報導的結果相似，廢棄輪胎製備出的碳材料，會因為製程還有輪胎種類以及裂解條件，殘留不同比例的非碳雜質，包括 Zn、Ca、S 以及 Si 等。[6] 如圖 3b 所示，經過 KOH 高溫活化之 AWTPC，可發現其表面形貌形成了球形團簇，並且表面上可觀察到具有許多大小不等的孔隙，將有利於電化學活性表面積的增加。而 EDS 元素分布圖可觀察到鉀元素的殘留，這是由於利用 KOH 進行活動處理所殘留導致。除此之外，氧元素的訊號跟活化前的 WTPC 相比也明顯變強，代表了活化過程成功將 AWTPC 改質上含氧官能基，此研究結果跟許多文獻利用廢棄輪胎回收再生成碳材料的結果吻合。[12, 13]

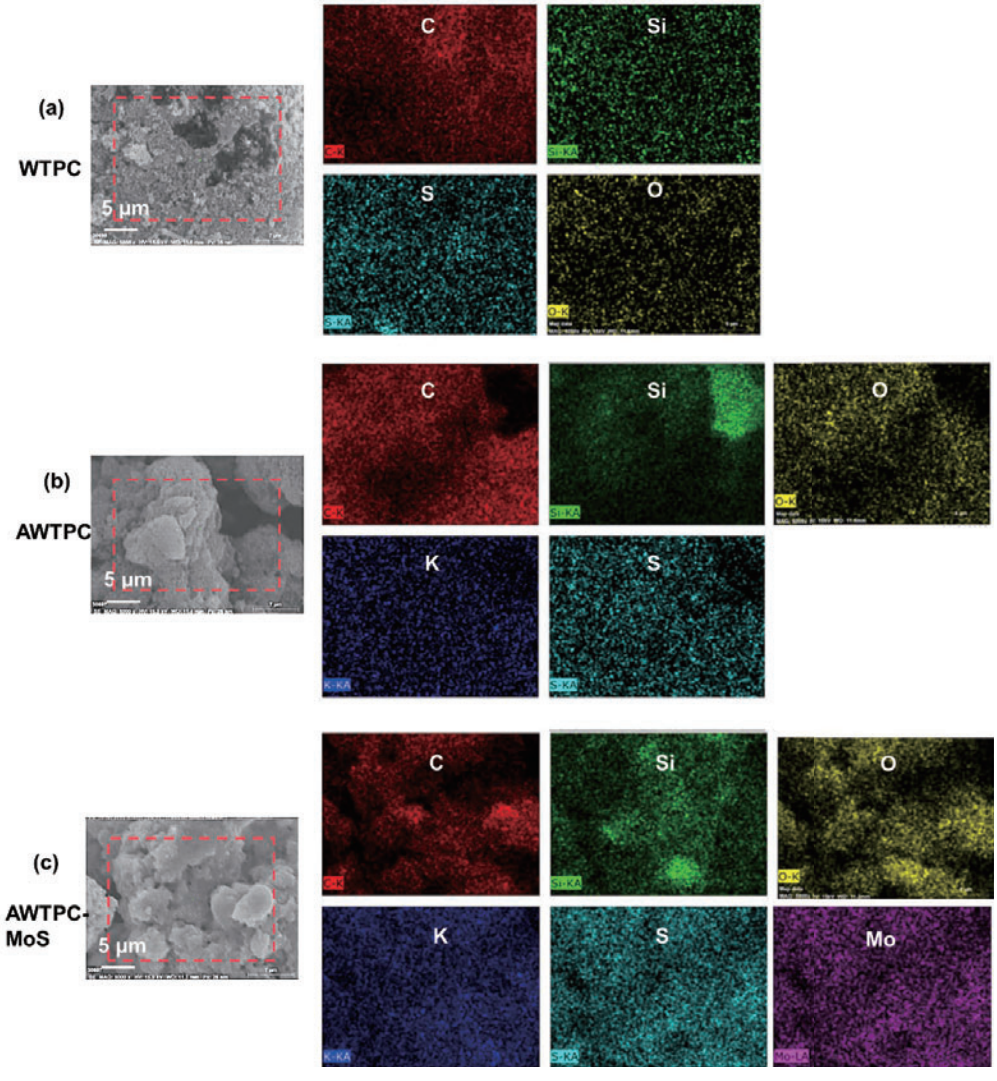


圖 3 SEM 表面形貌分析以及其 EDS 元素分布圖。(a) WTPC、(b) AWTPC、(c) AWTPC-MoS。

而圖 3c 顯示出 AWTPC-MoS 的表面形貌和 AWTPC 並沒有顯著的變化，但是卻可以發現硫和氧元素的訊號又近一步增強，此外，也可以觀察到均勻分布的鉬訊號，表示我們將硫和鉬的前驅物加入到活化製程裡，他們在高溫活化過程中有效改質活性碳的表面，其對電化學性質的影響將會在後續進行分析。

由 XPS 圖分析可以得知(圖 4)，元素與鍵結的比例，通常在碳黑與活性碳的差別在於含氧量，通常為活化前的碳黑含氧量較低，而活性碳表面通常含有較多氧含量，因為活性碳經過活化處理，表面孔洞多，氧化功能團豐富。在我們的測試中，雖然因為圖 4a 與圖 4b 中經過活化過程加入 KOH，所以圖中在的鉀元素相關比例增加，我們認為是 KOH 的殘留，這樣的狀態也符合文獻中的情況，[13] 但還是分別在圖 4a 中的 284.8 eV、286 eV、288.5 eV 等位置

掃瞄出，可以透過峰值的比例來比較 C-C、C-O 與 C=O 的比例來得知含氧量提升，也是碳材在 C1s 會較明顯的峰，[14] 而在圖 4c 中 $K2p_{1/2}$、$K2p_{3/2}$ 的峰值中可看出加入用來活化用的 KOH，在 O1s 中也可以看到鉀元素的存在，而在 284.3 eV 的 Mo-C 的峰值可能表示我們的碳材料與鉬元素結合，[15] 在圖 4c 的 ATPS-Mo 圖中可以得知加入的硫元素增加並且在 168.8 eV 的 C-SO_2 和 166.5 eV 的 S=O 的峰值看出有和碳元素與氧元素結合。[16] 在約在 161.7 eV 的 $S2p_{3/2}$，可以看在三張圖都找到對應的峰值，我們認為原本輪胎中就有 $S2p_{3/2}$ 但因為加熱活化有所降低，可以在 AWTPC 圖中，但因為製程中額外加入硫所以在圖中有比例增加的狀況。168.5 eV 的金屬硫酸鹽（metal sulfate, M–SO_4）也因為加入的硫元素反應，因此比例改變。

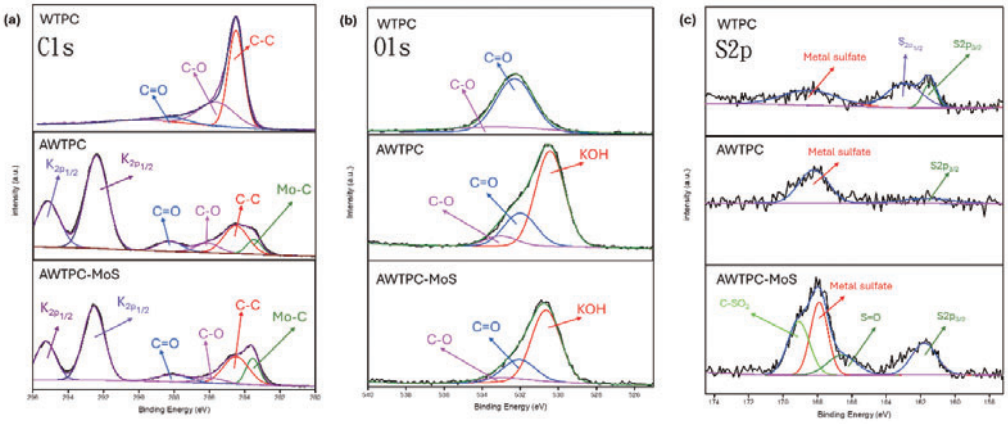


圖 4 材料的 XPS 曲線，以及元素鍵結分布資訊。

3-2 材料比表面積以及結構分析

材料的比表面積還有結構中的孔洞分布對於電化學性質的影響至關重要。此研究中，我們利用 BET 分析材料的比表面積以及結構尺寸等資訊。如圖 5 所示，WTPC 原本的比表面積為 58.8 m^2/g，再經過活化反應形成 AWTPC 後，其比表面積大幅提升到 118.2 m^2/g，並且可以發現其在孔洞尺寸 50 nm 以下（微孔到介孔之間）的比例大幅增加，顯示活化反應成功在材料表面形成許多孔隙，有效提高其比表面積，並有利於後續的電化學儲能應用。然而 AWTPC-MoS 的比表面積卻稍微下降到 91.6 m^2/g，這可能是由於添加的 Mo 和 S 元素有可能擋住活性孔洞附近，導致其比表面積稍微下降。

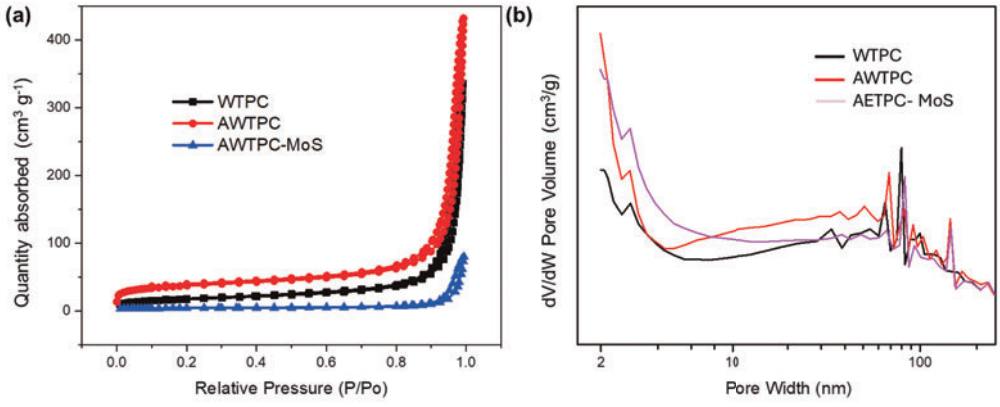


圖 5 材料的氮氣吸脫附曲線，以及孔洞分布資訊。

3-3 材料結構以及鍵結組成分析

我們利用 XRD 進行材料的結構分析，如圖 6a 所示。在 WTPC 上可以觀察到兩個主要的寬廣的峰，他們分別對應到石墨結構的（002）還有（100）面，顯示出熱裂解出來的碳黑之無序的石墨結構。[17] 而其他的峰值可能為廢棄輪胎回收過程殘留的不純物，可以解釋 EDS 偵測到的其他不純物質。而經過活化處理的 AWTPC 可以發現只留下碳的訊號，表示其他成分可能被 KOH 蝕刻，並在高溫活化的過程被移除。而在活化過程添加 Mo 和 S 前驅物的 AWTPC-MoS 則可以在其 XRD 訊號上發現 MoS_2、MoO_3 以及硫的訊號，[18-27] 顯示出在高溫活化的過程可以協助此形成多種的鉬化物以及硫化物在活性碳上，有利於其電化學性質的提升。

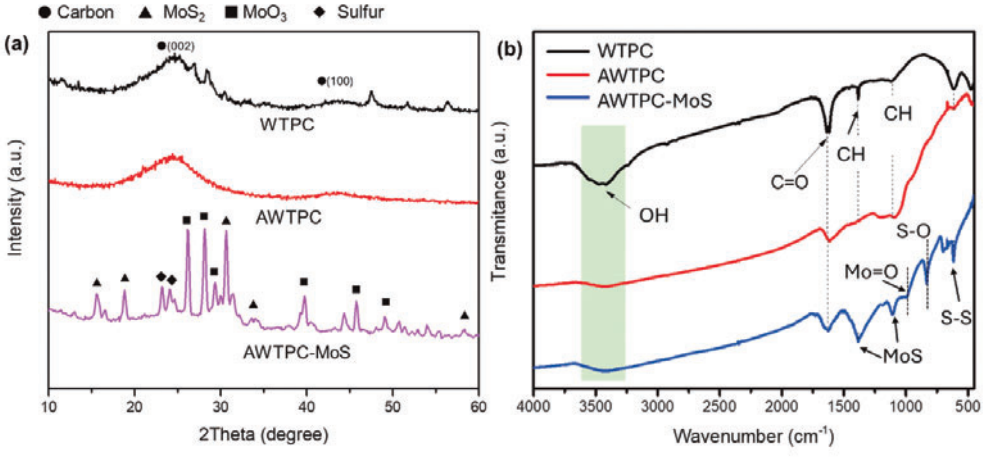


圖 6 材料之(a) XRD 以及 (b) FTIR 分析結果。

圖 6b 的 FTIR 結果顯示出 WTPT 在 3450 cm^{-1} 以及 1620 cm^{-1} 具有較強烈的 OH 還有 C=O 的訊號，這是由於其表面吸附的水氣所導致，[28] 而在經過高溫活化的過程後並被移除，也導

致這些訊號在 AWTPC 上強度大幅下降。另外在 1440 cm^{-1} 以及 1040 cm^{-1} 則是 C-H 或是 CH_2 所導致之訊號。[29] 而 AWTPC-MoS 的 FTIR 量測圖譜上則新增了在 1401 cm^{-1} 以及 1140 cm^{-1} 之訊號，這可以證明在高溫活化的過程上形成了 MoS_2 結構。此外在約 908 cm^{-1} 的訊號則是由 Mo=O 的訊號，[29] 和 XRD 上量測出的 MoO_3 訊號吻合。而在 850 cm^{-1} 以及 650 cm^{-1} 的訊號則是 S-O 以及 S-S 所貢獻。這些結果顯示了本研究提出的高溫活化方式不但可以將 WTPC 改質成活性碳，甚至可以在其表和合成出不同的 Mo 或是 S 化合物，有利於其後續電化學除能之相關應用。

3-4. 電化學性質分析

在本實驗中我們使用廢輪胎衍伸的碳材料、碳黑、PVDF 進行混合，重量比例為 8:1:1，並以 NMP 作為溶劑，塗布在不銹鋼基板上並乾燥以製備電極。在我們測得的 CV 圖中（圖 7a），可以看到經過活化製程的 AWTPC 其 CV 曲線面積變大，代表在同樣電壓掃描範圍內，材料能夠儲存與釋放更多電荷，表示材料儲能能力增加。其電容值由 0.65 上升到 10.77 F/g，並且和市售的活性碳相比（AC），甚至超越電容值 9.11 F/g，顯示了經過我們的活化製程，不但提升了材料比表面積以及活性位點，MoS_2 也有助於我們將導電性進一步獲得改善。而 AWTPC-MoS 的電容值更進一步提升到 15.52 F/g，研究結果表明活化過程提供了 WTPC 大量比表面積與孔隙結構，有助於形成穩定的電雙層結構（Electric Double Layer Capacitor，EDLC），可以儲存更多電荷。而 Mo 以及 S 的加入可在碳材料表面形成多種硫、鉬複合物，進一部貢獻其於擬電容的電容值。

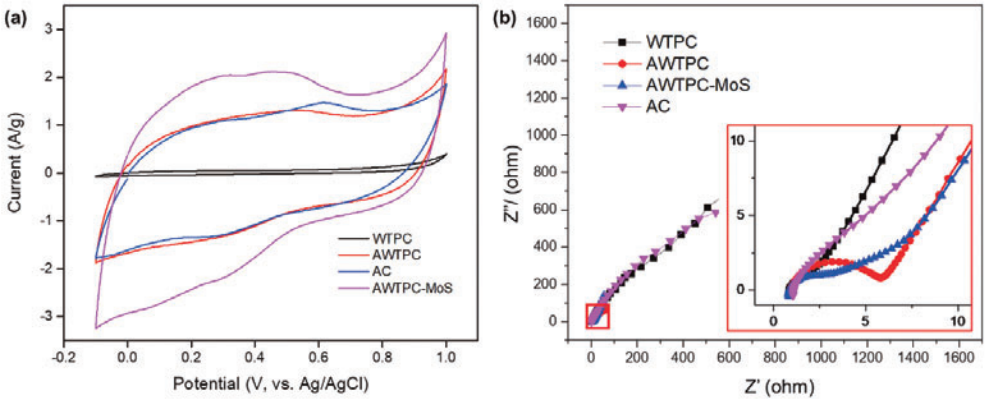


圖 7 此研究製備電極材料之 (a) CV 以及 (b) EIS 分析結果。

而我們進一步利用 EIS 分析其電化學反應下的阻抗大小。從圖 7b 可以發現，市售 AC 以及 WTPC 在 Nyquist plot 上具有非常大的半圓，表示其具有很大的電賀轉移阻抗（charge transfer resistance，R_{ct}），而圖 7b 的內嵌圖顯示經過 KOH 活化後的 AWTPC 其半圓的直徑大幅下降，這是因為活化過程可以增加碳黑的表面積、孔隙度和表面官能團，進而提升其電化學活性並促進電荷傳輸。而 AWTPC-MoS 的 R_{ct} 進一步下降，這是由於其形成之 MoS_2 等複合材料，可提供導電的二維電荷傳輸路徑，可大幅減少電荷轉移所需的阻抗。此外，電化學活性表面積

（electrochemical active surface area）也是分析電極材料很重要的分析方式，我們在固定的電位窗下以不同掃速進行 CV 測試(圖 8)，再利用根據公式：ECSA = Cdl / K 計算。[30] 計算結果顯示各電極材料 ECSA 如下：WTPC = 4.28 x 10^{-3} cm^2；AWTPC = 0.1184 cm^2；而 AWTPC-MoS = 0.1703 cm^2。依據量測結果可以發現 AWTPC-MoS 具有最高的 ECSA，結果和 BET 以及 CV 還有 EIS 吻合，顯示廢棄輪胎於活化過程中原位形成 MoS_2 並改質，大幅提升電極材料之電化學性質。

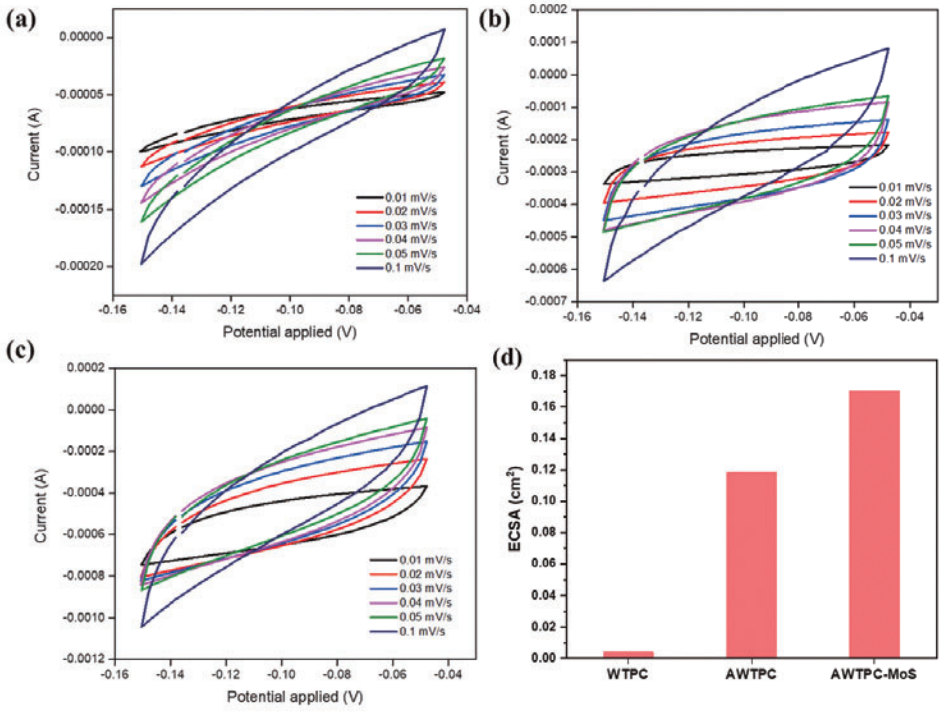


圖 8 此研究製備電極材料之 ECSA 圖 (a)WTPC (b)AWTPC (c) AWTPC-MoS 以及(d)整理之 ECSA 柱狀圖。

四、結論

本研究報告和環拓科技合作，將他們以專利獨創技術熱裂解之 WTPC 作為碳材料電極基底，並透過活化處理與 Mo、S 修飾進行材料改質，提升其結構與電化學性能。經過一般活化處理的 AWTPC，其結構因為石墨化而提升其導電度，並且利用 KOH 的蝕刻，形成許多孔隙在其表面，此結構上的變化有助於提供更穩定與快速的電荷傳遞通道於電化學儲能應用上。為了提升其電化學性能，我們在活化過程中添加 Mo 和 S 之前驅物，並觀察到明顯的繞射峰形成，經由分析得知此變化來自於 Mo 氧化物以及 MoS_2 的形成。此結構特徵有助於提升材料的電子傳導能力與活性位點分佈，進而增進其電化學反應表現。從電化學行為來看，改質後的材料於循環伏安測試中展現出更大的反應面積與更明顯的電流響應，顯示其具有良好的電

荷儲存能力與快速反應性，符合儲能材料所需之條件。整體而言，透過簡單的回收與改質過程，即可賦予廢輪胎碳黑新的功能性，展現其在能源材料應用上的潛力。

參考文獻

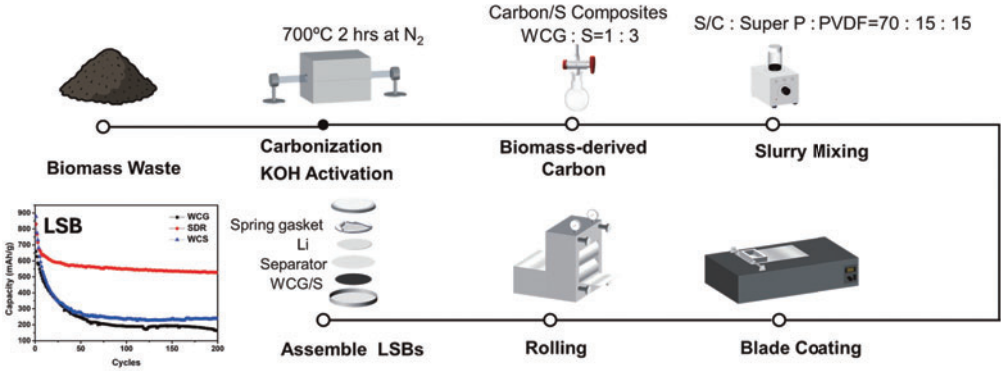
1. Fazli, A.; Rodrigue, D. Recycling Waste Tires into Ground Tire Rubber (GTR)/Rubber Compounds: A Review. *J. Compos. Sci.* **2020**, *4* (3), 103.
2. Sienkiewicz, M.; Kucinska-Lipka, J.; Janik, H.; Balas, A. Progress in used tyres management in the European Union: A review. *Waste Manage.* **2012**, *32* (10), 1742–1751.
3. Valentini, F.; Pegoretti, A. End-of-life options of tyres. A review. *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.* **2022**, *5* (4), 203–213.
4. Pipilikaki, P.; Katsioti, M.; Papageorgiou, D.; Fragoulis, D.; Chaniotakis, E. Use of tire derived fuel in clinker burning. *Cement Concrete Comp.* **2005**, *27* (7-8), 843–847.
5. 環拓科技提供.
6. Alsaleh, A.; Sattler, M. L. Waste tire pyrolysis: influential parameters and product properties. *Curr. Sustain./Renew. Energy Rep.* **2014**, *1* (4), 129–135.
7. Frikha, K.; Limousy, L.; Pons Claret, J.; Vaulot, C.; Pérez, K. F.; Garcia, B. C.; Bennici, S. Potential Valorization of Waste Tires as Activated Carbon-Based Adsorbent for Organic Contaminants Removal. *Materials* **2022**, *15* (3), 1099.
8. Bai, M.; Li, W.; Yang, H.; Dong, W.; Wang, Q.; Chang, Q. Morphology-controlled synthesis of MoS 2 using citric acid as a complexing agent and self-assembly inducer for high electrochemical performance. *RSC Adv.* **2022**, *12* (44), 28463–28472.
9. Victoria, S. N.; Ramanathan, S. Effect of potential drifts and ac amplitude on the electrochemical impedance spectra. *Electrochim. Acta* **2011**, *56* (5), 2606–2615.
10. Instruments, G. Basics of electrochemical impedance spectroscopy. *G. instruments, complex impedance in corrosion* **2007**, *1*, 1–30.
11. Giner-Sanz, J. J.; Ortega, E.; Pérez-Herranz, V. Harmonic analysis based method for perturbation amplitude optimization for EIS measurements. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164* (13), H918.
12. Gan, Y.; Deng, Q.; Li, C.; Li, Y.; Chen, A.; Wu, D.; Zhu, S.; Liu, F. Activation preparation of waste tire pyrolytic carbon black and its reinforcing application in modified asphalt. *Constr. Build. Mater.* **2025**, *478*, 141440.
13. Zhao, Q.; Zheng, Q.; Li, S.; He, B.; Wu, X.; Wang, Y.; Wang, Q.; Meng, Y.; Xiao, D. Nitrogen/oxygen/sulfur tri-doped hard carbon nanospheres derived from waste tires with high sodium and potassium anodic performances. *Inorg. Chem. Front.* **2023**, *10* (9), 2574–2585.
14. Chaisit, S.; Chanlek, N.; Khajonrit, J.; Sichumsaeng, T.; Maensiri, S. Preparation, characterization, and electrochemical properties of KOH-activated carbon from cassava root. *Mater. Res. Express.* **2020**, *7* (10), 105605.
15. Zhang, Y.; Li, C.; Chen, Z.; Ni, Y.; Kong, F.; Kong, A.; Shan, Y. Ionic liquid-derived MoC nanocomposites with ordered mesoporosity as efficient Pt-free electrocatalyst for hydrogen evolution and oxygen reduction. *Catal. Lett.* **2017**, *147* (1), 253–260.
16. Li, B.; Jiang, L.; Li, X.; Ran, P.; Zuo, P.; Wang, A.; Qu, L.; Zhao, Y.; Cheng, Z.; Lu, Y. Preparation of monolayer MoS_2 quantum dots using temporally shaped femtosecond laser ablation of bulk MoS_2 targets in water. *Sci. Rep.* **2017**, *7* (1), 11182.
17. Lai, Y. T.; Liu, W. T.; Chung, L. C.; Liu, P. I.; Chang, M. C.; Horng, R. Y.; Chen, L. J.; Lee, C. Y.; Tai, N. H. A facile microwave-assisted method to prepare highly electrosorptive reduced graphene oxide/activated carbon composite electrode for capacitive deionization. *Adv. Mater. Technol.* **2019**, *4* (9), 1900213.
18. Wu, W.; Zhang, L.; Wang, C.; Wang, J.; Qian, J.; Song, S.; Yue, Z. Effect of activation ratio on the characteristics of AC derived from anaerobic digester residue and its applications in supercapacitors. *RSC Adv.* **2020**, *10* (9), 5436–5442.
19. Lin, Q.; Dong, X.; Wang, Y.; Zheng, N.; Zhao, Y.; Xu, W.; Ding, T. Molybdenum disulfide with enlarged interlayer spacing decorated on reduced graphene oxide for efficient electrocatalytic hydrogen evolution. *J. Mater. Sci.* **2020**, *55* (15), 6637–6647.
20. Xu, Z.; Fang, J.; Lu, J.; He, D.; He, S.; Luo, Y. The nature of K-induced 2H and 1T'-MoS2 species and their phase transition behavior for the synthesis of methanethiol (CH3SH). *Iscience* **2022**, *25* (9).
21. Guan, X.; Ren, Y.; Chen, S.; Yan, J.; Wang, G.; Zhao, H.; Zhao, W.; Zhang, Z.; Deng, Z.; Zhang, Y. Charge separation and strong adsorption-enhanced MoO_3 visible light photocatalytic performance. *J. Mater. Sci.* **2020**, *55* (14), 5808–5822.
22. Rathi, K.; Kumar, A. N.; Pal, K. Fabrication of flexible La-MoS2 hybrid-heterostructure based sensor for NO_2 gas sensing at room temperature. *Nanotechnology* **2020**, *31* (39), 395504.
23. Ya-Dong, L.; Wei-Ping, L.; Qin, W.; Dao-Guang, Z.; Jian-Xin, W. Flexible Carbon-fiber Supported Carbon-sulfur Electrode: Preparation, Physical Property and Electrochemical Performance. *J. Inorg. Mater.* **2019**, *34* (4), 373–378.
24. Li, L.; Lu, Z.; Pu, J.; Hou, B. Investigating the tribological and corrosive properties of MoS_2/Zr coatings with the continuous evolution of structure for high-humidity application. *Appl. Surf. Sci.* **2021**, *541*, 148453.
25. Halawy, S. A.; Osman, A. I.; Abdelkader, A.; Nasr, M.; Rooney, D. W. Assessment of Lewis-Acidic Surface Sites Using Tetrahydrofuran as a Suitable and Smart Probe Molecule. *ChemistryOpen* **2022**, *11* (3), e202200021.
26. Wang, J.; Wang, X.; Yang, J.; Dong, X.; Chen, X.; Zhang, Y.; Zeng, W.; Xu, J.; Wang, J.; Huang, G. Core-shell CuS@ MoS_2 cathodes for high-performance hybrid Mg-Li ion batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2022**, *169* (7), 073502.
27. Hussain, N.; Abdelkareem, M. A.; Alawadhi, H.; Alami, A. H.; Elsaid, K. Cu_2O nanoparticles decorated with MoS2 sheets for electrochemical reduction of CO_2 with enhanced efficiency. *Appl. Phys. A* **2022**, *128* (2), 131.
28. Mojoudi, N.; Mirghaffari, N.; Soleimani, M.; Shariatmadari, H.; Belver, C.; Bedia, J. Phenol adsorption on high microporous activated carbons prepared from oily sludge: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Sci. Rep.* **2019**, *9* (1), 19352.
29. Han, S.; Liu, K.; Hu, L.; Teng, F.; Yu, P.; Zhu, Y. Superior adsorption and regenerable dye adsorbent based on flower-like molybdenum disulfide nanostructure. *Sci. Rep.* **2017**, *7* (1), 43599.
30. Gasteiger, H. A.; Kocha, S. S.; Sompalli, B.; Wagner, F. T. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. *Appl. Catal. B: Environ.* **2005**, *56* (1-2), 9–35.

生質碳多孔材料於鋰硫電池中正極之應用

朱詠勳, 陳昊賢, 謝秉威, 張恕豪*
中原大學化工系
*Email: changsh@cycu.edu.tw

摘要

本研究探討以農業廢棄物為前驅物，經碳化與 KOH 活化後所得之多孔生質碳材料應用於鋰硫電池正極之可行性。選用高粱酒糟（SDR）、廢咖啡渣（WCG）與菱角殼（WCS）為原料，調控製程條件以製備具微孔與介孔結構的高比表面積碳材。結果顯示，SDR 樣品具有最優異的孔洞結構與電化學表現，初始比容量可達 880 mAh/g，經 200 圈循環後仍維持 526 mAh/g，展現良好穩定性與可逆性。其優異性能歸因於中空多孔結構有效固定硫活性物質與鋰離子傳輸路徑，並抑制多硫化鋰的穿梭效應。此研究驗證生質碳材料具備高效能、低成本與環境永續等優勢，為鋰硫電池正極設計提供可行方案。



關鍵詞：生質碳、鋰硫電池、多孔碳材料、活化、硫穿梭效應

Application of Biomass-Derived Porous Carbon in Li–S Battery Cathodes

Yung-Hsun Chu, Hao-Hsien Chen, Bing-Wei Xie, Shu-Hao Chang*
Department of Chemical Engineering, Chung Yuan Christian University, Taoyuan 320314, Taiwan

*Email: changsh@cycu.edu.tw

ABSTRACT

This study investigates the feasibility of utilizing porous carbon materials derived from agricultural waste as sulfur hosts in lithium–sulfur (Li–S) battery cathodes. Sorghum Distilled Residues (SDR), Waste Coffee Grounds (WCG), and Water Chestnut Shells (WCS) were carbonized and chemically activated with KOH to form high surface area carbon structures with micro- and mesoporous features. Among them, SDR–derived carbon exhibited the most favorable electrochemical performance, delivering an initial discharge capacity of 880 mAh/g and retaining 526 mAh/g after 200 cycles at 0.1 C, demonstrating excellent stability and reversibility. The superior behavior is attributed to its hollow porous structure, which enhances sulfur confinement, facilitates electrolyte infiltration, and suppresses polysulfide shuttling. These results highlight the potential of biomass-derived porous carbons as sustainable, cost-effective, and high-performance materials for next-generation Li–S battery cathodes.

Key words: Biomass carbon, Lithium–sulfur battery, Porous carbon materials, Activation, Polysulfide shuttle effect

一、生質碳簡介

1.1 生質碳材料(Biomass-derived Carbon，BDC)

生質碳材料是由天然有機生質資源(如農業副產物、動物廢棄物等)經熱處理或碳化程序製得的碳材料。生質碳材料的開發能夠將大量的生質廢棄物轉化為有價值的功能性碳材料，可助於解決資源浪費與環境污染問題[1]。生質廢棄資源常含有大量纖維素與半纖維素，經過專門設計的處理方法，轉化為有價值的碳材料，進一步提升其回收價值[2]。這些生質廢棄物普遍取得容易且成本低廉，使其成為製備碳材料的理想綠色原料。**圖 1** 中展示了生質碳材料的整體概念架構。其來源包括常見的天然廢棄物如菱角殼、咖啡渣與高粱殼，這些生質資源經適當處理後可轉化為具高附加價值的碳材料。根據不同的材料本質特性與製備方式，可設計出多樣化的結構形式，包括零維奈米粒子 (0D Nanoparticle)、一維奈米線 (1D Nanowires)、二維奈米片 (2D Nanosheet)與三維多孔結構(3D Porous Structure)，以對應不同應用需求。其加工技術主要分為物理法與化學法[2,3]，前者常以水蒸氣或二氧化碳作為活化劑，後者則採用化學物質如氫氧化鉀或氯化鋅進行活化。這些多孔生質碳材料在電子裝置、儲能系統以及電動車等領域皆展現出良好應用潛力，是永續材料發展的重要方向。

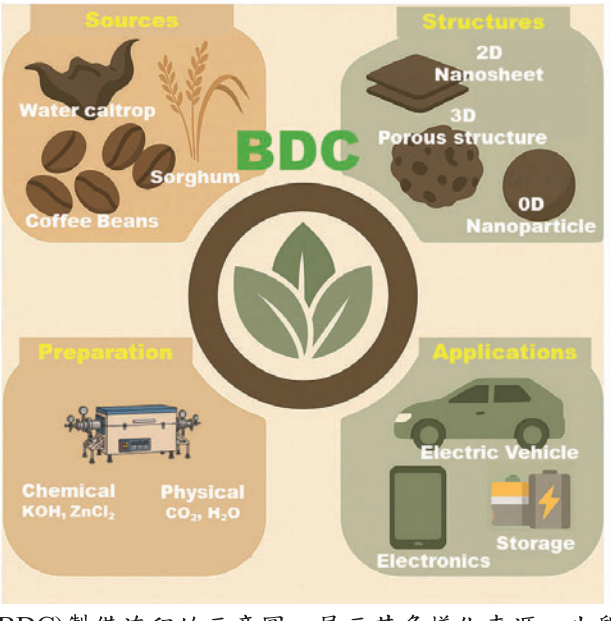


圖 1、生質碳材料(BDC)製備流程的示意圖，展示其多樣化來源、生質碳的結構、製備方法，以及能源相關應用。

1.2 生質碳材料加工方式

生質碳材料的製備與活化方式處理流程[4]如**圖 2** 所示。首先從生質廢棄物出發，需判斷其孔隙是否已充分發展。若孔隙結構已建立，可透過冷凍乾燥方式穩定其形貌，接續進行碳化處理；若孔隙尚未發展，則需先經過前處理步驟，再進行碳化。前處理方法包括水熱處理與熱解兩種途

徑。水熱處理溫度約介於 150 至 400 °C 之間，具備操作簡便、環境友善與能耗低等優點，但石墨化程度有限。熱裂解處理則在 300 至 1000 °C 高溫下進行，雖同樣具備環保性，且可提升石墨化程度，但相對需消耗更多能源。完成碳化後可獲得生物碳，接續可進行活化處理以提升其比表面積與孔隙率。活化方式分為物理活化(Physical Activation)與化學活化(Chemical Activation)[1]。物理活化是一種廣泛使用的二步驟碳材活化程序，首先是對原料進行 1000 K 以下的熱解碳化，接著在高於 1150 K 下，於二氧化碳、水蒸氣、空氣或其混合氣等氧化性氣體的存在下，進行氣化反應[5]。物理活化具有環保且不腐蝕設備的優點，但需較高能耗，且所得材料的孔隙度與比表面積偏低。

化學活化是一種已被廣泛建立的技術，通常在約 700 K 至 1200 K 的單一步驟中同時進行碳化與活化。該過程將前驅物與化學活化劑(如氫氧化鉀)混合處理[6-8]。經由化學活化所製得的多孔碳材料通常具有高比表面積(>2000 m^2/g)與大孔體積。相較於物理活化，化學活化具有多項優勢，如較低的轉換溫度、更短的活化時間、更高的碳產率、更大的比表面積與孔隙率。此方法常製備出具有高比表面積與明確孔洞結構的碳材料。化學活化可製得具高孔隙率與可控孔結構的材料，能耗也較低，但需使用化學試劑，須兼顧其安全性與環境影響。經由適當活化後，最終可獲得具高度孔隙結構的多孔生物碳，展現優異的應用潛力，尤其適合用於能源儲存、催化反應與環境淨化等領域。值得注意的是，許多生質材料本身具有複雜的組織與微觀結構，透過冷凍乾燥與碳化，可將這些特性保留下來，製造出精細且高性能的碳結構。

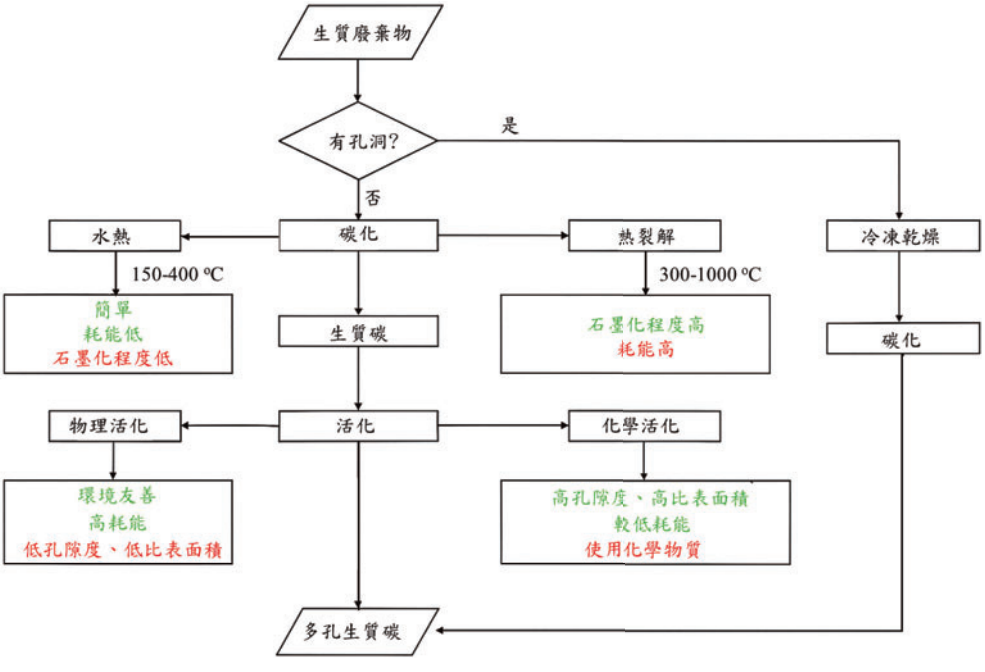


圖 2、生質碳材料製備與活化的流程圖。從生質廢棄物出發，選擇合適的前處理方式，再進行後續的活化程序，最終製得具高孔隙性之多孔生質碳材料。

1.3 生質碳材料優勢

與傳統化石燃料，如石油焦、煤製備的碳材料相比，生質碳材料展現出多項關鍵優勢。首先，生質碳材料以自然界中豐富且可回收的生質廢棄物為原料，具有高度永續性與經濟效益，不僅成本低廉，亦有助於推動循環經濟發展。其次，許多生質原料本身具備獨特的天然微觀結構，如階層排列、特殊形貌或奈米結構，透過適當的碳化與活化方法，這些結構能被完整保留與轉化，獲得具可調控孔隙與形貌的碳材，這是在多數人工合成碳材中難以達成的。再者，生質材料天然含有氮、氧、硼、磷與硫等雜原子，可在碳化過程中實現元素摻雜[9]，進一步改善碳材的導電性與表面特性，可提升其電化學性能。最後，生質碳材料可透過多樣化的合成方式製備，例如物理活化與化學活化等技術，得以精準調控其比表面積、孔徑分布與表面化學性質，使其在能源儲存與轉換領域中展現出廣泛的應用潛力。

1.4 生質碳材料形狀與結構

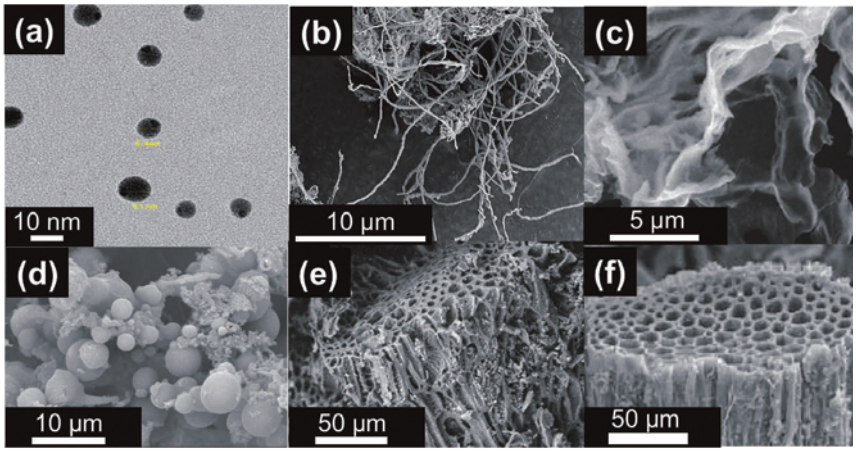


圖 3、(a) 稻草作為前驅物，透過萃取與水熱法製備出 0 D 碳點[10]。(b)熱解生質油副產物生質碳轉化為 1 D 多壁碳奈米管，可生成長度超過 30 μm[11]。(c)玉米芯透過預處理、氮氣熱解及高溫熱化學剝離策略，製備出具有層狀奈米片結構的 2 D 剝離型生質碳[12, 13]。(d) 桉木鋸屑生質材料轉化為 3 D 微米碳球[14]。(e) 榛果外殼經過 600 °C 熱解溫度生成之 3 D 孔洞結構[15]。(f) 單子葉植物生質碳之 3 D 孔洞結構[16]。

碳材料的性能在很大程度上取決於其結構[17]，而不同的製備方法會誘導出各種內部結構。由於生質分子的多樣性，生質碳材料可以被設計成具有不同維度的結構。憑藉這些多樣化的結構，生質碳材料能夠應用於各種領域。

0D 生質碳材料如碳點[10]，具高親水性與螢光性，常應用於生物感測與環境檢測。以稻草為例，可經水熱處理製得粒徑約 8-10 nm 的非晶球形碳點，表面富含羥基與胺基等官能團，具激發波長依賴性與螢光穩定性，適用於生物成像與奈米醫學領域[10]。1D 材料如碳奈米管與碳鏈[18]，具有良好導電性與機械強度，常用於超級電容器[11]。松子殼與鎳催化劑於 600 °C 處理可得多壁

碳奈米管，具堆疊杯狀結構；碳鏈則由金屬液滴催化形成，具有介孔特性與高比表面積，適用於導電複材與電極材料。2D 碳材料如石墨烯狀碳片[12]，具片狀結構與高導電性，常應用於儲能電池電極中[18]。舉例來說，粗糙的花生外殼材料經過水熱處理，隨後在氬氣氣氛中進行 KOH 化學活化，可以合成花生殼衍生碳奈米片，可用於高效儲能裝置之電極中[19]。3D 碳材料常為多孔材料，作為其他活性物質的載體。例如猴頭菇碳化後生成的 3D 孔洞碳材料可作為 CoP 顆粒的載體，並用於鋰離子電池的負極材料，達到高電容量與高庫倫效率[20]。綜合而言，0D 至 3D 生質碳材料可藉由原料選擇、熱解與後處理技術進行結構調控，展現優異的環境與能源應用潛力，為永續材料開發與循環經濟實踐提供關鍵解方。

二、生質碳材料於鋰硫電池之應用

2.1 鋰硫電池(Li-S battery, LSB)簡介

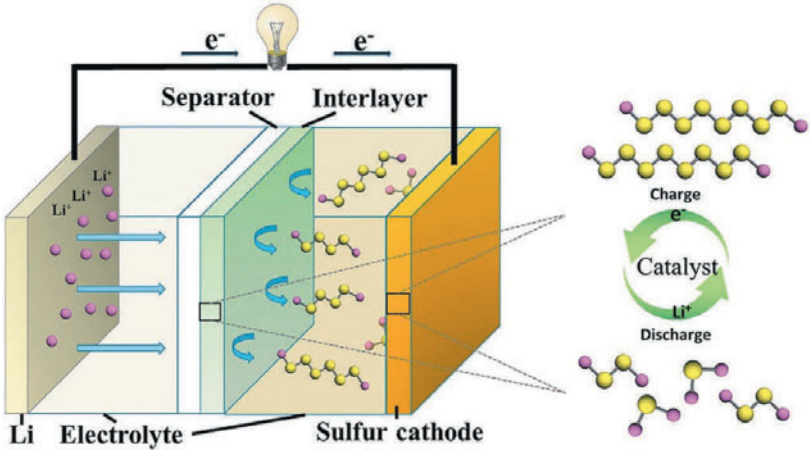


圖 4、鋰硫電池的工作原理與結構示意圖[19]。

鋰硫電池是一種高潛力的次世代儲能技術，其理論比容量高達 1650 mAh/g，能量密度可達 2600 Wh/kg，遠優於傳統鋰離子電池。其基本結構如**圖 4** 所示，由金屬鋰負極、液態電解質、隔離膜、中介層、以及負載硫的正極所組成。電池在放電過程中，鋰離子自鋰負極釋出，通過電解質與隔離膜遷移至硫正極，與硫反應生成鋰多硫化物；同時電子經由外部電路流動，驅動負載完成放電過程。充電過程則為其逆反應，多硫化鋰氧化回 S_8。然而，儘管 LSB 具備極高的理論性能，其商業化進程卻受到兩大挑戰所限制：一是多硫化鋰的穿梭效應，即反應中間產物(如 Li_2S_4、Li_2S_6)會溶於電解液並來回穿梭於兩極，導致容量衰退與庫倫效率降低[21]；二是硫在充放電過程中約 80%的體積膨脹，容易導致電極結構崩壞與導電網路斷路[17]。為解決上述問題，許多方法被提出。以下將介紹以多孔碳材料為載體在鋰硫電池正極的應用。

2.2 正極材料

硫作為鋰硫電池正極的活性物質，面臨多重挑戰。硫本身是電絕緣體，導致電子傳導性差。

在充放電過程中，硫體積會膨脹和收縮，這會破壞電極結構並導致活性物質流失。此外，充放電過程中生成的可溶性多硫化鋰中間產物會從正極擴散到負極，與鋰金屬反應形成不可逆的硫化合物，進一步消耗活性物質並降低庫侖效率，這被稱為「穿梭效應」。

2.3 各種碳材料於正極之應用

碳材料在鋰硫電池正極中扮演著不可或缺的角色，其重要性體現在克服硫本身的電絕緣性、劇烈的體積變化以及多硫化鋰穿梭效應等挑戰，進而顯著提升電池的快速充電性能和循環穩定性，**表 1** 統整了各種型態的碳材料於鋰硫電池中的應用[22]。奈米碳管(CNTs)具有高導電性，能將硫儲存在其管內，並透過多孔或排列結構提升鋰離子擴散效率。其可由微波或雷射熱解製備，實現永續且低成本的生產方式。石墨烯、氧化石墨烯(GO)與還原氧化石墨烯(rGO)則具更高導電性，其表面官能基可有效捕捉多硫化鋰並抑制穿梭效應，常用於製作多孔支架或電極。食物與昆蟲廢棄物亦可轉化為高品質石墨烯。相較之下，碳黑(CB)雖具有高比表面積，但導電性偏低，故常與一維或二維碳材料混用。

生質碳材料為永續且成本效益高之多孔碳來源，來源如松子殼、稻稈、玉米等，經活化可調控孔徑、提升比表面積與導電性，進而強化離子傳輸與多硫化鋰吸附。綜上所述，這些碳材料透過高孔隙率、大比表面積、優異導電性與可調化學吸附性，為鋰硫電池提供高效硫載體與催化環境，有效提升其快速充電能力、容量利用率與循環壽命，有望突破 LSB 發展的技術瓶頸。

表 1、碳材料在鋰硫電池快速充電中的挑戰與影響，涵蓋其導電性、孔隙結構、硫儲存能力及鋰多硫化物抑制效果[22]。

材料	挑戰	對鋰硫電池的影響
碳奈米管(CNTs)	確保鋰離子能有效地沿著奈米管長度擴散	具有高導電性，可將硫儲存在管內，亦可製成多孔或排列結構以提升鋰離子擴散效率
石墨烯、氧化石墨烯(GO)、還原氧化石墨烯(rGO)	疊層現象會限制鋰離子擴散	具有更高的電子導電性，表面官能基可捕捉多硫化鋰，可用來製作多孔支架或直接形成電極結構
碳黑(CB)、Ketjen black(KB)	相較於一維與二維碳材料，導電性較低	擁有大表面積可儲存硫，但導電性低，常與一維或二維碳材料結合以提升整體導電性
生質碳材料	天然材料具變異性，可能影響性能穩定性	為具永續性且具成本效益的多孔碳來源，可透過改質提升離子擴散與多硫化鋰吸附能力

2.4 多孔生質碳作為硫載體

生質碳材料，特別是具備三維階層孔洞結構的生質碳材料，成為理想的硫主體材料。碳材料提供了一個導電骨架，顯著提高硫的電子傳導性。其多孔結構能夠容納硫在充放電過程中的體積變化，維持電極的結構完整性。更重要的是，碳材料的孔隙能夠物理限制多硫化鋰，有效抑制其溶解和穿梭，從而提高活性物質的利用率和電池的循環穩定性。這類材料常兼具微孔、

中孔與大孔結構，可有效提升比表面積與硫負載量。多孔結構對於高效的硫載體至關重要。生質碳材料具有天然多孔結構的優勢，可以通過調節其孔徑分佈來優化性能。高孔隙容積的碳材料能承載更多的硫活性物質，從而提高電池的能量密度。根據孔洞大小，可以進行分類，如**表 2** 所示。

表 2、不同孔徑碳材料在鋰硫電池中的功能分類。

孔洞分類	孔徑分佈	特性
微孔 (Micropores)	< 2 nm	能夠將多硫化鋰分子物理限制在狹小空間內，有效抑制其擴散。
介孔 (Mesopores)	2-50 nm	提供硫的儲存空間，並允許電解質快速滲透和離子傳輸。
大孔 (Macropores)	> 50 nm	作為離子傳輸的通道使電解液能更容易滲透，加速整體反應動力學。

三、多孔生質碳之於鋰硫電池之實驗步驟

3.1 生質碳製備

清洗並乾燥後的高粱酒糟(Sorghum Distilled Residues, SDR)、廢咖啡渣(Waste Coffee Ground, WCG)、菱角殼(Water Chestnut Shell, WCS)在氮氣保護下於管式爐中於 300 °C 碳化 2 小時。碳化後樣品以去離子水洗淨並乾燥，其後與 KOH 以 1:1 重量比混合並乾燥，再在氮氣氛圍下於 700°C 下活化 2 小時。經鹽酸酸洗與水洗後乾燥，分別命名為 SDR、WCG、WCS。

3.2 硫碳複合正極製備

將各生質碳材 (SDR, WCG, WCS) 與硫以 1:3 重量比混合磨均後，於 155 °C 真空加熱 12 小時進行熔融滲透，生成 S/SDR、S/WCG、S/WCS 複合材料。

3.3 鋰硫電池電化學測試

電極以 S/C 複合材料、Super P、PVDF 依 70:15:15 重量比混合製備。鈕扣型電池(CR2032)在氬氣手套箱中組裝，電解液為 1 M LiTFSI(溶於 1:1 DOL/DME)並添加 1 wt% $LiNO_3$。使用 Neware 系統進行充放電測試(1.7-2.8 V)，其充放電速率為 0.1 C。

四、多孔生質碳之形貌與其於鋰硫電池之電化學表現

4.1 電極製備與電池組裝流程總覽

圖 5 說明了由生質碳粉製備電極片的完整製程流程。首先，以乾燥生質廢棄物為原料，這些生質廢棄物來源可為 SDR、WCG、WCS 等經碳化與活化處理後所得之多孔碳材料。接續進行硫碳複合並進行均質化混漿，將活性物質與導電碳黑(Super P)及黏著劑(PVDF)按比例混合，並加入適量 N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶劑混合分散，使其形成均勻的漿料。製得的漿料會於自動塗佈設備，將漿料均勻地塗佈於導電鋁箔表面，形成均勻的濕膜，乾燥後的電極片以壓片機進行輥壓，使活性材料與集流體密合，並調整厚度與密度，以提升其電化學性能穩定性。最後，電極片會以精密裁切機切割成所需尺寸極片，以供後續電池組裝與性能測試使用。

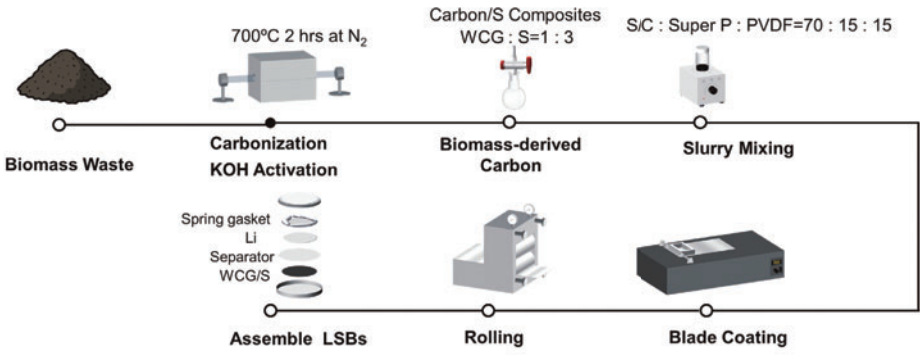


圖 5、生質碳電極製備流程示意圖，包含生質廢棄物碳化、活化、硫碳複合、漿料製備、塗佈、乾燥、輾壓與裁切等步驟，用於製作鋰硫電池正極片。

4.2 SDR、WCG 與 WCS **活化後的形貌比較**

高粱酒糟為釀酒工業的副產物；咖啡渣與菱角殼為生活廢棄物，三種生質廢棄物經過碳化與活化後可成為多孔活性碳材料。**圖 6**(a-c)展示了三種生質廢棄物在經過碳化與活化後的外觀與微觀結構特徵，分別為 SDR、WCG 與 WCS 原料經過碳化與活化後形成生質碳材的照片。經碳化與活化處理後，三種原料皆轉化為顏色均一、質地細緻的黑色碳粉，其結構經過高溫熱解與化學活化後，有利於後續電化學應用。**圖 6**(d-f)為上述三種碳材的場發射掃描式電子顯微鏡影像，放大倍數皆對應於 500 奈米尺度。SDR 碳材料(**圖 6**(d))展現出中空多孔

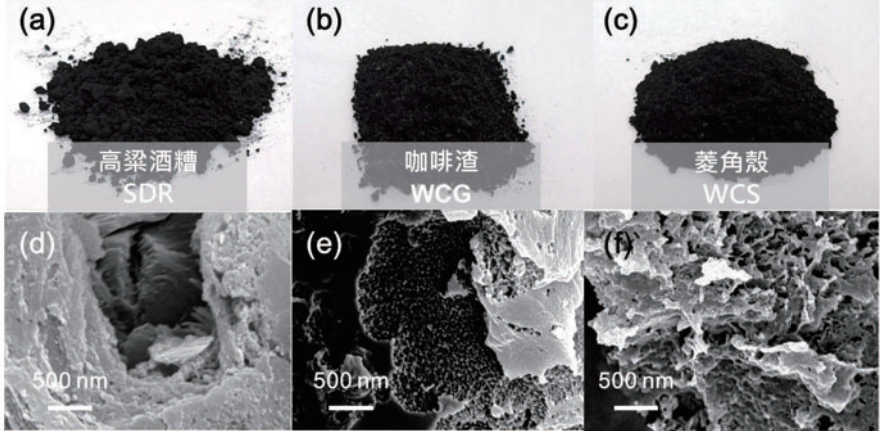


圖 6、(a-c) 不同生質碳材料(SDR：高粱酒糟，WCG：廢咖啡渣，WCS：菱角殼)碳化活化後之產物照片與其相對應(d-f) SEM 影像。

的結構，具有良好的離子擴散空間；WCG 碳材料(**圖 6**(e))則呈現緻密孔洞微結構，有助於提供高比表面積；WCS 碳材料(**圖 6**(f))則具有發達的網狀孔隙與皺摺結構，可能有利於提升導電性與材料的機械穩定性。整體而言，三種不同來源的生質材料在經過相同製程處理後，皆可

轉化為具有應用潛力的多孔碳材，且其微觀結構特徵因原料本身組成與形貌的差異而呈現不同，這些結構特性將在後續性能測試中扮演關鍵角色。

4.3 菱角殼、咖啡渣、與高粱酒糟活化後的電化學表現

硫粉經過融融擴散法可擴散進入生質碳之孔洞中。以 WCG 為例，硫粉於 155 °C 成功與 WCG 形成複合材料。**圖 7(a-b)**顯示了硫粉與生質碳 WCG 複合後的結構之 SEM 影像與相對應之硫元素的 EDS 元素分佈影像。本研究將 SDR、WCG 與 WCS 三種生質碳與硫形成之複合材料做成電極，應用於鋰硫電池正極材料中。**圖 7(c)**呈現三種生質碳/硫粉複合材料製作電極與鋰金屬組裝成為全電池，於 0.1 C 電流密度下進行 200 次充放電循環的電化學性能。從圖中可觀察到，SDR 樣品展現出明顯優於其他兩者的循環穩定性與容量保持率，初始比容量達約 880 mAh/g，經過 200 次循環後仍能維持在約 526 mAh/g，顯示其優異的結構可逆性與穩定性。相較之下，WCG 與 WCS 樣品在初始循環後容量迅速衰退，最終分別降至約 162 mAh/g 與 235 mAh/g。造成 SDR 具備較佳電化學穩定性的關鍵因素，可能來自其碳化後所形成的優異孔洞結構。SDR 本身富含纖維素與無機成分，經 KOH 活化處理後可產生大量均勻分布的微孔與介孔，進一步提升比表面積與孔體積，有助於提升硫的負載能力與緩衝其體積膨脹，並促進電解液滲透與鋰離子的有效擴散。此外，這些多級孔洞也能提供足夠空間儲存多硫化鋰中間體，有效抑制穿梭效應。相對地，WCG 與 WCS 由於含有較多油脂或具高密度硬殼結構，在高溫活化過程中容易形成塌陷或不連續的孔隙結構，造成硫負載與反應活性區域受限，並抑制電子與離子在電極中的傳輸，進而導致容量快速下降與循環壽命縮短。

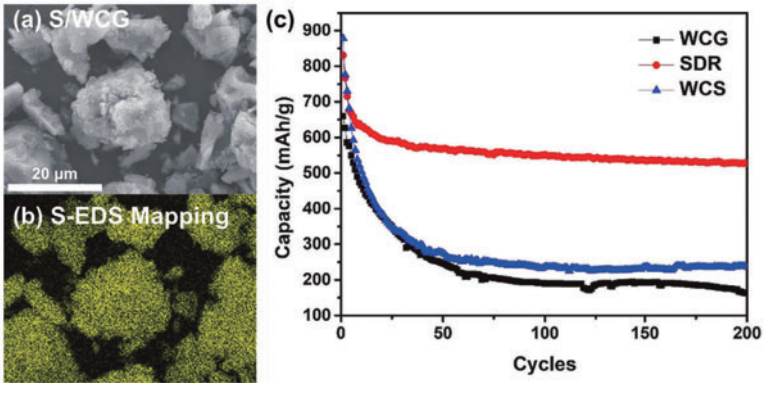


圖 7、(a) 硫粉與生質碳 WCG 複合後之 SEM 影像與相對應(b)硫元素的 EDS 元素分佈影像。(c)不同生質碳材料(SDR：高粱酒糟，WCG：廢咖啡渣，WCS：菱角殼)於鋰硫電池中的充放電循環性能比較，顯示電容量為放電數據。

五、結論

總體而言，生質碳材料作為可持續、低成本且性能優異的選擇，為鋰硫電池的發展提供了廣闊的前景。其可控的多孔結構、可調節的表面化學性質以及作為催化劑載體的能力，使

其成為未來高性能鋰硫電池的關鍵組件。

參考文獻

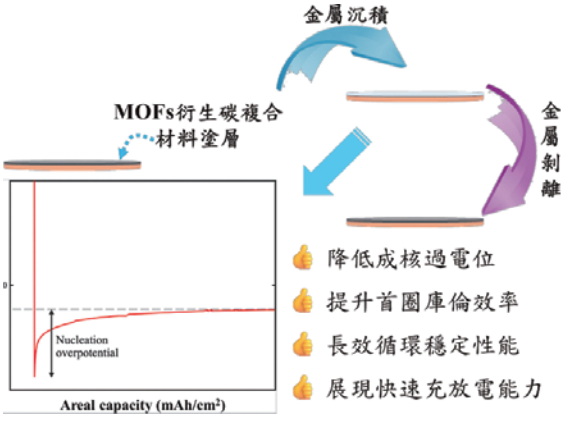
1. Gao, Z.; Zhang, Y.; Song, N.; Li, X. Biomass-Derived Renewable Carbon Materials for Electrochemical Energy Storage. *Mater. Res. Lett.* **2017,** *5* (2), 69–88.
2. He, H.; Zhang, R.; Zhang, P.; Wang, P.; Chen, N.; Qian, B.; Zhang, L.; Yu, J.; Dai, B. Functional Carbon from Nature: Biomass-Derived Carbon Materials and the Recent Progress of Their Applications. *Adv. Sci.* **2023,** *10* (16), 2205557.
3. Wang, J.; Nie, P.; Ding, B.; Dong, S.; Hao, X.; Dou, H.; Zhang, X. Biomass-Derived Carbon for Energy Storage Devices. *J. Mater. Chem. A* **2017,** *5* (6), 2411–2428.
4. Sun, M.; Wang, Q.; Di, H. A Review of Lignocellulosic Biomass-Based Shape-Stable Composite Phase Change Materials. *J. Energy Storage* **2023,** *73,* 109114.
5. El-Hendawy, A.-N. A.; Samra, S.; Girgis, B. Adsorption Characteristics of Activated Carbons Obtained from Corncobs. *Colloids Surf., A* **2001,** *180* (3), 209–221.
6. Caturla, F.; Molina-Sabio, M.; Rodriguez-Reinoso, F. Preparation of Activated Carbon by Chemical Activation with $ZnCl_2$. *Carbon* **1991,** *29* (7), 999–1007.
7. Lillo-Ródenas, M.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A. Understanding Chemical Reactions between Carbons and NaOH and KOH: An Insight into the Chemical Activation Mechanism. *Carbon* **2003,** *41* (2), 267–275.
8. Prahas, D.; Kartika, Y.; Indraswati, N.; Ismadji, S. Activated Carbon from Jackfruit Peel Waste by H_3PO_4 Chemical Activation: Pore Structure and Surface Chemistry Characterization. *Chem. Eng. J.* **2008,** *140* (1–3), 32–42.
9. Zhang, J.; Gu, J.; Shan, R.; Yuan, H.; Chen, Y. Advances in Thermochemical Valorization of Biomass towards Carbon Neutrality. *Resour., Conserv. Recycl.* **2025,** *212,* 107905.
10. Singh, J.; Bhattu, M.; Verma, M.; Bechelany, M.; Brar, S. K.; Jadeja, R. Sustainable Valorization of Rice Straw into Biochar and Carbon Dots Using a Novel One-Pot Approach for Dual Applications in Detection and Removal of Lead Ions. *Nanomaterials* **2025,** *15* (1), 66.
11. McKenzie, K. R., Jr.; Banek, N. A.; Wagner, M. J. Sustainable Conversion of Biomass to Multiwalled Carbon Nanotubes and Carbon Nanochains. *Materials* **2025,** *18* (5), 1022.
12. Genovese, M.; Jiang, J.; Lian, K.; Holm, N. High Capacitive Performance of Exfoliated Biochar Nanosheets from Biomass Waste Corn Cob. *J. Mater. Chem. A* **2015,** *3* (6), 2903–2913.
13. Feng, A.; Zhu, X.; Chen, Y.; Liu, P.; Han, F.; Zu, Y.; Li, X.; Bi, P. Functional Biomass-Derived Materials for the Development of Sustainable Batteries. *ChemElectroChem* **2024,** *11* (13), e202400086.
14. Sevilla, M.; Maciá-Agulló, J. A.; Fuertes, A. B. Hydrothermal Carbonization of Biomass as a Route for the Sequestration of CO_2: Chemical and Structural Properties of the Carbonized Products. *Biomass Bioenergy* **2011,** *35* (7), 3152–3159.
15. Hidalgo, P.; Navia, R.; Hunter, R.; Coronado, G.; Gonzalez, M. Synthesis of Carbon Nanotubes Using Biochar as Precursor Material under Microwave Irradiation. *J. Environ. Manage.* **2019,** *244,* 83–91.
16. Liou, Y.-J.; Huang, W.-J. A Process for Preparing High Graphene Sheet Content. In *Electroplating of Nanostructures*; IntechOpen: London, 2015; p 175.
17. Zhu, Z.; Men, Y.; Zhang, W.; Yang, W.; Wang, F.; Zhang, Y.; Zhang, Y.; Zeng, X.; Xiao, J.; Tang, C. Versatile Carbon-Based Materials from Biomass for Advanced Electrochemical Energy Storage Systems. *ESci.* **2024,** *4* (5), 100249.
18. Sun, Y.; Shi, X. L.; Yang, Y. L.; Suo, G.; Zhang, L.; Lu, S.; Chen, Z. G. Biomass-Derived Carbon for High-Performance Batteries: From Structure to Properties. *Adv. Funct. Mater.* **2022,** *32* (24), 2201584.
19. Ding, J.; Wang, H.; Li, Z.; Cui, K.; Karpuzov, D.; Tan, X.; Kohandehghan, A.; Mitlin, D. Peanut Shell Hybrid Sodium Ion Capacitor with Extreme Energy–Power Rivals Lithium Ion Capacitors. *Energy Environ. Sci.* **2015,** *8* (3), 941–955.
20. Jiang, J.; Zhu, K.; Fang, Y.; Wang, H.; Ye, K.; Yan, J.; Wang, G.; Cheng, K.; Cao, D. Coralloidal Carbon-Encapsulated CoP Nanoparticles Generated on Biomass Carbon as a High-Rate and Stable Electrode Material for Lithium-Ion Batteries. *J. Colloid Interface Sci.* **2018,** *530,* 579–585.
21. He, J.; Manthiram, A. A Review on the Status and Challenges of Electrocatalysts in Lithium–Sulfur Batteries. *Energy Storage Mater.* **2019,** *20,* 55–70.
22. Offermann, J.; Ul Haq, S. N.; Wang, K. X.; Adelung, R.; Chang, S. H.; Babu, B.; Abdollahifar, M. Fast-Charging Lithium–Sulfur Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2025,** 2404383.

金屬有機框架及其衍生碳複合材料於鈉金屬沉積與剝離之應用

洪太峰 [1,2,3,*]
[1] 明志科技大學綠色能源電池研究中心暨能源電池科技博士學位學程
[2] 明志科技大學化學工程系
[3] 長庚大學永續發展與能源科技研究中心
*Email: taifeng@mail.mcut.edu.tw

摘要

因應 2050 淨零碳排議題與電動車市場蓬勃發展，開發具長效循環穩定、高重量/體積能量密度及可快速充/放電之低成本電化學儲能技術已成為全球重點發展項目。無陽極式鹼金屬電池因無活性物質存在於陽極，使其整體重量與體積可大幅地降低，被視為極具潛力之下世代電化學儲能元件。本文依序說明習用金屬基材於金屬沉積與剝離時所遭遇之挑戰及相應改善之策略。最終，以金屬有機框架衍生之碳複合材料建構兼具親鈉與電子傳導之新型複合陽極集電層，提升可逆且長效之金屬沉積與剝離性能。透過本文之介紹，預期可對無陽極式鹼金屬電池研究議題感興趣之研究人員提供不同思路。



關鍵詞: 金屬有機框架、碳複合材料、親鈉位點、電子傳導、無陽極式鈉金屬電池

Metal-Organic Frameworks and Their Derived Carbon Composites toward Sodium Plating and Stripping Applications

Tai-Feng Hung[1,2,3,*]

[1]Ph.D. Program of Energy and Battery Technology and Battery Research Center of Green Energy, Ming Chi University of Technology, New Taipei City 24301, Taiwan

[2]Department of Chemical Engineering, Ming Chi University of Technology, New Taipei City 24301, Taiwan

[3]Center for Sustainability and Energy Technologies, Chang Gung University, Taoyuan 33302, Taiwan

[*]Email: taifeng@mail.mcut.edu.tw

ABSTRACT

In response to the issue of 2050 net-zero carbon emission and the rapid growth of the electric vehicle market, developing low-cost electrochemical energy storage (EES) technologies with long lifespans, high gravimetric/volumetric energy densities, and fast charge/discharge capabilities has become a key target globally. Compared to conventional alkali metal ion batteries, the weight and volume of anode-free alkali metal batteries are significantly reduced since there are no active materials existing in the anode. Therefore, they have been regarded as promising devices for the next EES generation. Herein, the challenges faced by conventional metal substrates during metal plating and stripping were introduced. Subsequently, the possible strategies for improving the corresponding challenges were also addressed. Lastly, employing MOFs-derived carbon composites to construct an alternative composite anode current collector with sodiophilicity and electronic conductivity for enhancing the reversibility and cyclability was highlighted. Accordingly, it is expected to provide insights to the researchers who are interested in the topic of anode-free alkali metal batteries.

Key words: Metal-Organic Frameworks, carbon composites, sodiophilic sites, electronic conductivity, anode-free sodium metal batteries

一、前言

隨著科技迅速地發展與電子化程度的普及，全球對於電力需求持續地攀升，使得碳排放量、平均氣溫等環境議題倍受矚目。因應 2050 淨零碳排議題與電動車市場蓬勃發展，開發具長效循環穩定、高重量/體積能量密度及可快速充/放電之低成本電化學儲能技術已成為全球研究團隊重點發展項目。搭配液態電解液之鋰離子電池為當前最為廣泛使用之電池技術，然而其最大重量及體積能量密度分別約為 260 Wh/Kg 與 500 Wh/L。為了有效且大幅地提升此兩項指標，一種新型電池組態，即『無陽極式鋰金屬電池』進而被提出。圖 1 為傳統鋰離子電池與無陽極式鋰金屬電池之結構示意圖，後者因無活性物質存在於陽極，整體重量與體積便可大幅地降低，使其重量及體積能量密度分別可提升至 380 Wh/Kg 和 940 Wh/L [1]。

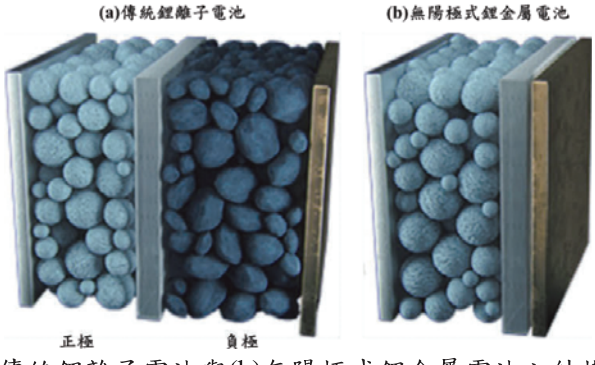


圖 1、(a)傳統鋰離子電池與(b)無陽極式鋰金屬電池之結構示意圖 [1]

由於鋰離子電池市占率快速地增長，造成其主要化學品－碳酸鋰之價格極不穩定。綜觀非鋰離子之電化學儲能技術，過去十年鈉離子電池研發熱度不減且穩定成長 [2]。主要可歸因於：(1)碳酸鈉價格遠低於碳酸鋰，(2)可使用鋁箔作為集電層與(3)生產設備可直接沿用鋰離子電池。截至目前，已有六間電池公司如英國 Faradion、法國 Tiamat、中國中科海鈉、中國寧德時代、瑞典 Altris 與美國 Natron Energy 積極投入鈉離子電池產業化之進程 [2-4]。即便鈉離子電池具有商業競爭優勢，然而本質上仍存在挑戰有待克服。其中，儘管硬碳材料已被視為習用之鈉離子電池負極(可逆儲鈉容量約 300 mAh/g [5])，但也面臨初始庫倫效率低、倍率性能差及與正極材料之間存在反應動力學不匹配等問題 [6]。受無陽極式鋰金屬電池於重量及體積能量密度提升之啟發，近年來亦有不少研究團隊投入無陽極式鈉金屬電池之研究。圖 2 為無陽極式鈉金屬電池之組成與充/放電反應示意圖，陽極側之充、放電反應過程為鈉離子於集電層表面之沉積(Plating，還原反應)與剝離(Stripping，氧化反應)，如式(1)、(2)所述 [7]。

充電：$Na^+ + e^- \rightarrow Na$ ・・・(1)

放電：$Na \rightarrow Na^+ + e^-$ ・・・(2)

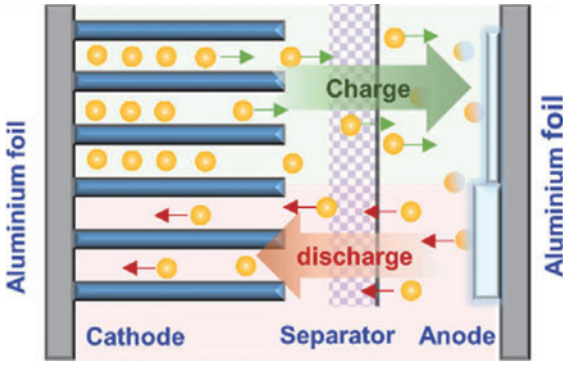


圖 2、無陽極式鈉金屬電池組成及充/放電反應示意圖 [7]

根據文獻研析可知：當鹼金屬(Li、Na、K)沉積於銅箔集電層，將面臨三大主要問題：(1)不均勻的沉積、(2)不穩定的界面化學特性與(3)因不可逆反應造成活性物質損失，如圖 3 [8]。首先，因銅箔表面與鹼金屬親和性不佳，造成不均勻的金屬沉積。隨著循環次數增加，將影響庫倫效率並生成枝晶。其次，所沉積的金屬具高活性且有體積膨脹與應力變化的現象，進而產生固體電解質界面層(Solid Electrolyte Interphase，SEI)重組或增生。綜合上述因素，使得可參與反應之活性物質耗損，逐步地引發電池容量衰退及安全性隱憂。因此，以不改變電解液種類/配方為前提，無陽極式鈉金屬電池用之陽極集電層已由下述四大方向著手改善其整體性能：(1)選用非銅/鋁箔作為集電層、(2)三維孔洞式集電層開發、(3)導入親鈉界面層與(4)碳複合界面層 [1, 7, 9-11]。本文將介紹金屬有機框架及其衍生碳材之開發，並將其應用於無陽極金屬電池之研發概況。

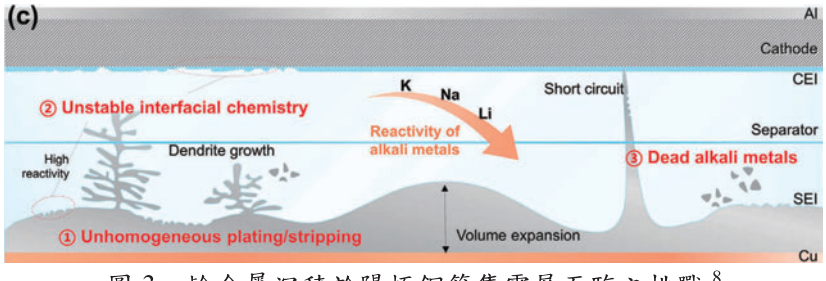


圖 3、鹼金屬沉積於陽極銅箔集電層面臨之挑戰 [8]

二、金屬有機框架合成及其衍生碳複合材料製備

金屬有機框架(Metal-Organic Frameworks，MOFs)為一種配位高分子，顧名思義係由金屬離子及有機配位基經自組裝反應而成，如圖 4 [12]。其中，金屬離子包含鋁、鎳、鈦，鋅、銅等過渡金屬元素，而配位基如對苯二甲酸、2-甲基咪唑等。因其不同金屬離子之配位數及配位基之價數與結構，可形成各式網狀結構及晶相。如此一來，改變配位基長度及晶相便可調整所合成 MOFs 之孔徑大小、孔隙度與功能性。鑒於此類材料具結構多樣性、形貌與孔洞可調控性、高比表面積等特性，其應用範圍涵蓋氣體儲存/分離、感測器、藥物釋放等領域。此外，

透過於惰性氣氛下熱裂解程序，可製得由 MOFs 衍生之碳材。無論是否將金屬或其氧化物移除，MOFs 衍生碳材亦廣泛地做為電化學催化(如氧氣還原、產氫反應)、儲能(如金屬離子/空氣電池、超級電容)等應用之關鍵材料[13-15]。

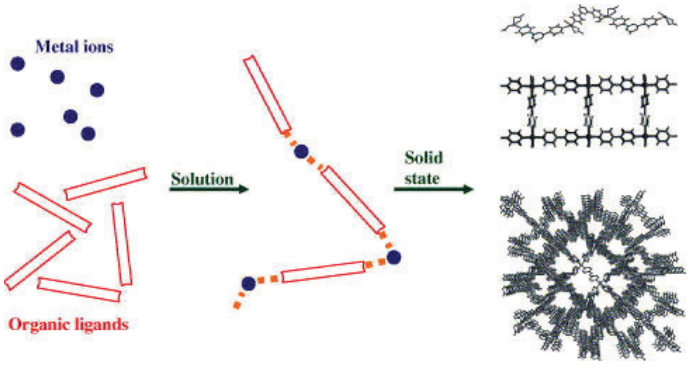


圖 4、金屬有機框架合成示意圖[12]

MOFs 之合成關鍵取決於是否營造出合適的反應條件，使金屬離子與配位基形成健全的重複單元，進而成核與結晶。簡言之，改變前驅物種類與濃度、溶劑、反應溫度、降溫速率、合成方法等參數，均可能影響 MOFs 晶相與形貌。常見用於合成 MOFs 之策略如溶劑熱/水熱、室溫沉澱、微波加熱、電化學、機械研磨化學等方法[15]。前三者屬於傳統濕式化學製程，需較長反應時間(>12 小時)方能得到高結晶性之產物。使用微波加熱不僅可大幅縮短反應時間至數分鐘且可同時控制顆粒尺寸，唯其產量受制於反應器規模。電化學之優勢在於將配位基溶解於電解液中，而金屬離子由工作電極持續供應，免除金屬鹽類陰離子衍生之問題。此外，更可直接沉積於導電基材表面以便後續應用。機械研磨化學法可於室溫下進行反應且不須外加溶劑，是相對環保之製程。根據所使用方法之差異，其產物便有粉末、薄膜等樣態。MOFs 合成方法、相對應反應溫度與產物之尺寸/型態如圖 5 所示[16]。

如上所述，MOFs 之組成除了金屬離子外，其餘僅由配位基之碳、氫、氧、氮、硫等輕元素構成。因此，將 MOFs 置於氮、氬或氫/氬混合氣氛下，經高溫(500 ~ 1,000°C)裂解即可獲得各式金屬或其氧/硫化物之碳複合材料[17]。圖 6 為以雙金屬 Zn/Co-MOFs 為例，於不同氣氛與溫度裂解後所得產物之示意圖[18]。使用 MOFs 為前驅物所製得之碳複合材料，優點涵蓋：(1)碳化後仍維持多孔性，展現高度結構可控性。(2)當配位基含有氮、硫原子時，碳化後可實現原位異原子摻雜，利於電子傳導、提供額外反應位點等性能。(3)MOFs 中之金屬離子可轉化為金屬或其氧、硫化物，提供多功能協同作用。(4)形成導電骨架，建立連續且多維度之電子傳導網絡。值得一提的是，若需要進一步調控 MOFs 衍生碳複合材料之物理/化學、結構等特性時，可藉由下述策略：(1)調整裂解溫度，可影響碳材結晶性與金屬粒子尺寸。(2)改變配位基組成，所摻雜原子之類型與分布隨之變化。(3)選擇性酸洗或蝕刻，以調節金屬含量或孔隙率。(4)與不同維度碳材(如石墨烯、碳管)複合，提升導電與結構穩定性。

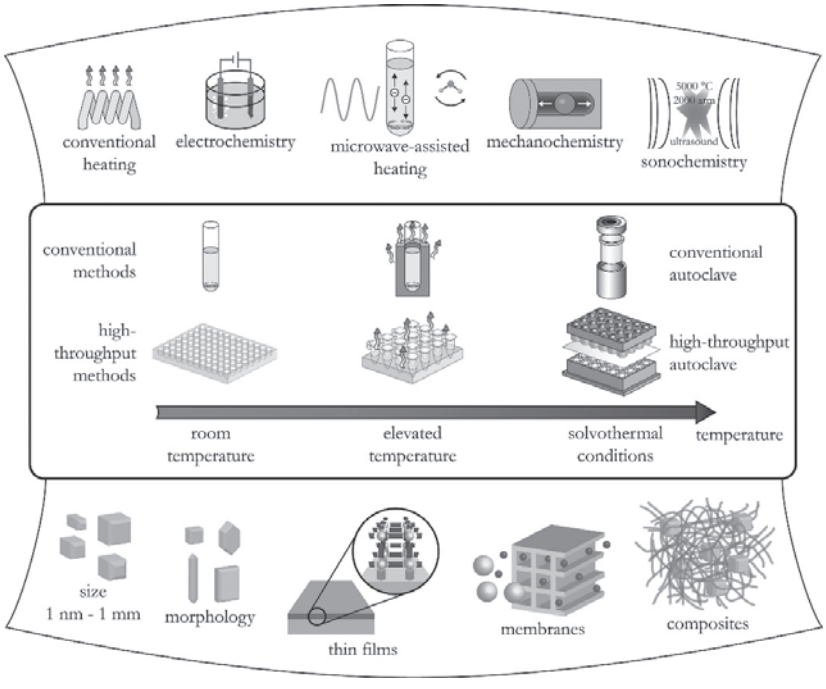


圖 5、金屬有機框架合成方法、相對應反應溫度與產物之尺寸/型態 [16]

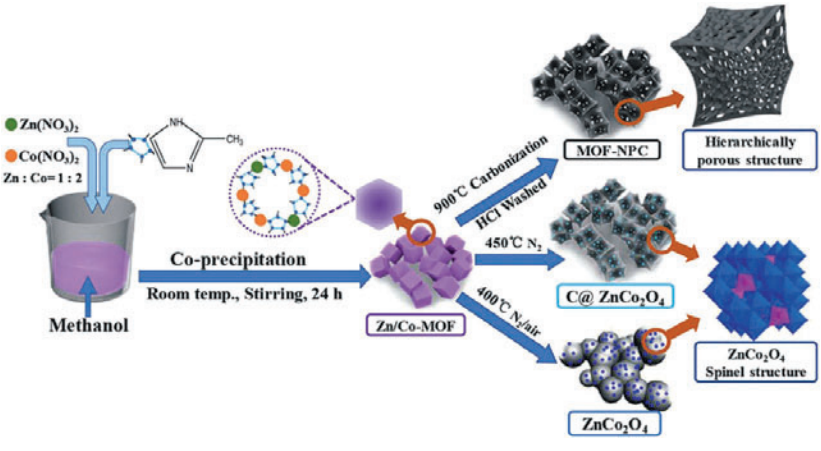


圖 6、Zn/Co-MOFs 之合成與其於不同氣氛與溫度裂解後所得產物之示意圖 [18]

三、兼具親鈉與電子傳導之新型陽極集電層開發

由於鈉金屬會優先沉積於具較低成核電位及較高結合能之金屬集電層表面，然而習用銅/鋁箔與鈉金屬之結合能較低，使其不適合作為無陽極式鈉金屬電池之陽極集電層 [9]。圖 7 探討不同金屬基材於電流密度為 1 mA/cm^2 及面電容值為 1 mAh/cm^2 條件下之鈉金屬沉積曲線和成核電位差異。其中，鋅金屬因易與鈉形成合金($NaZn_{13}$)並作為親鈉位點(Sodiophilic sites)，有效地降低成核過電位且調節鈉離子均勻分布於鋅箔表面，免於產生枝晶與死鈉 [19]。

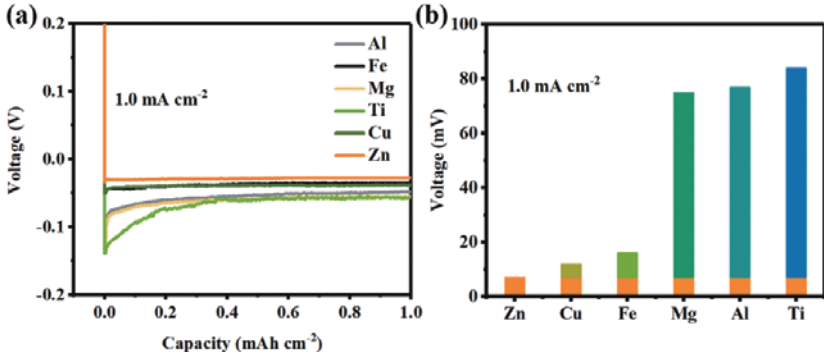


圖 7、不同金屬基材於 1 mA/cm^2 及 1 mAh/cm^2 條件下之鈉金屬沉積曲線和成核電位差異 [19]

受非銅/鋁箔集電層於降低成核電位及提升循環壽命之啟發，具親鈉特性或可與鈉產生合金之物質透過原位成長、刮刀塗布、原子層沉積、磁控濺鍍等方式所製備之複合陽極集電層已被廣泛地研究。上述具親鈉特性或可與鈉產生合金之物質包含：Ag [20,21]、Zn [22]、Bi [23]、Bi⊂CNs [24]、ZnO [25]、Oxygen-doped carbon foam (OCF) [26]、Red P/C [27]、MOF-derived carbon (Cu@C [28], ZnO@NC [29], CoNC [30])、$ZnIn_2S_4$/CNT [31]、C@Sb [32] 等，其相關電化學性能統整於表 1。整體而言，此類具親鈉界面層之複合陽極集電層可展現低成核電位、承受大電流沉積/剝離之可逆性能、優異循環穩定等特性。然而，以可與鈉產生合金之物質為例：於第一圈時，鈉金屬沉積之前必須先經歷合金化反應，而鈉金屬剝離過程也會有去合金化的反應發生，如圖 8 [23]。上述現象會影響首圈及整體庫倫效率，對於全電池應用而言，將必須先執行預鈉化程序，免除因首圈不可逆容量過高所造成循環壽命衰退之結果。綜上所述，開發兼具親鈉、電子傳導且無合金化反應之新型複合陽極集電層對於無陽極式鈉金屬電池之進程至關重要。

表 1、各式具親鈉界面層複合陽極集電層之相關電化學性能

親鈉界面層	製備方法	集電層	電解液	測試條件 (mA cm^{-2} / mAh cm^{-2})	循環圈數	Ref.
Ag	熱蒸鍍	碳布	A	2 / 2	500	20
	磁控濺鍍	鋅箔	B	0.5 / 0.5 1 / 1	500 200	21
Zn	磁控濺鍍	鋁箔	C	0.5 / 0.5 2 / 2	1,200 500	22
Bi	刮刀塗布	銅箔	B	1 / 1	2,700	23
Bi⊂CNs	刮刀塗布	銅箔	D	1 / 1 1 / 4	1,287 853	24
ZnO	化學沉澱	泡沫銅	D	1 / 1 3 / 1	300 150	25

OCF	刮刀塗布	銅箔	E	0.5 / 1 10 / 1	2,000 2,500	26
Red P/C	刮刀塗布	鋁箔	B	1 / 1	100	27
MOF-derived C	刮刀塗布	銅箔	B	1 / 1 3 / 3	600 180	28
	刮刀塗布	銅箔	B	3 / 3 5 / 5	1,000 700	29
	刮刀塗布	銅箔	F	1 / 1 3 / 1	400 200	30
$ZnIn_2S_4$/CNT	刮刀塗布	銅箔	C	1 / 1 1 / 2	1,050 420	31
C@Sb	刮刀塗布	銅箔	D	1 @ 1 1 @ 4	900 738	32

Note: A = 1 M $NaClO_4$ in EC/PC + 5 wt. % FEC, B = 1 M $NaPF_6$ in diglyme, C = 1 M $NaPF_6$ in DME, D = 1 M $NaSO_3CF_3$ in diglyme, E = 0.01 M NaTFSI + 1 M $NaSO_3CF_3$ in diglyme, F = 1 M $NaSO_3CF_3$ in DME.

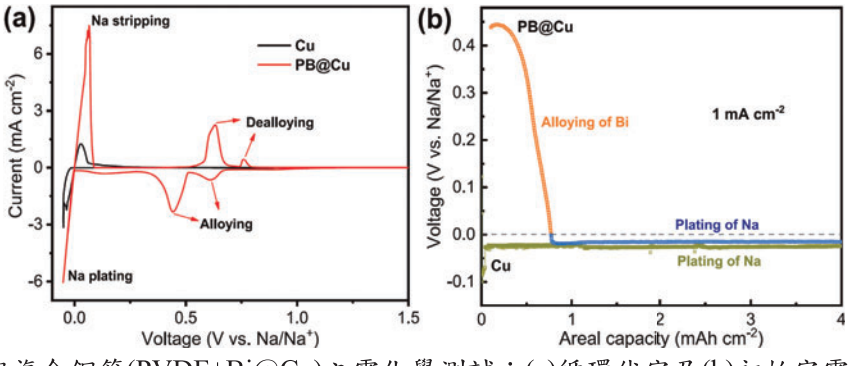


圖 8、銅箔與複合銅箔(PVDF+Bi@Cu)之電化學測試：(a)循環伏安及(b)初始定電流放電曲線[23]

Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8)為一種 MOFs，由 Zn^{2+}為金屬離子與 2-甲基咪唑為配位基組合而成。廈門大學之研究團隊於室溫環境合成 ZIF-8 奈米立方體，並將其於氬氣及 700°C ~ 900°C之熱裂解條件製備具氮摻雜碳包覆氧化鋅(ZnO@NC)之奈米複合材料[29]。隨後將所製得之 ZnO@NC 搭配水溶性黏著劑均勻塗覆於銅箔基材，評估相對應之複合陽極集電層於鈉金屬沉積與剝離等電化學性能。圖 9 (a)比較透過不同裂解溫度所製得之 ZnO@NC 於電流密度為 0.5 mA/cm^2 及面容量為 1 mAh/cm^2 之初始成核過電位差異。結果顯示：ZnO@NC-800 展現最低之成核過電位(7.6 mV *vs.* Na/Na$^+$)，約為純銅箔所得值之 1/3。隨著電流密度逐步地提升至 10 mA/cm^2 (圖 9 (b))，ZnO@NC-800 之成核過電位亦無顯著增加。此外，將預先沉積面容量 1 mAh/cm^2 之 ZnO@NC-800 組裝成對稱式元件以驗證其循環穩定性。經 3,000 小時(即 1,500 圈)測試後，鈉金屬於 ZnO@NC-800 之沉積與剝離仍保有優異可逆性，如圖 9 (c)。上述正向之結果可歸因於 ZnO@NC-800 所顯現之相關特性：(1) ZnO 均勻地分布於 ZnO@NC-800，提供有效的親鈉位點。(2)多孔結構利於電解液滲入，提升鈉離子傳導能力。

(3)氮摻雜碳增強電子傳導，實現高速鈉金屬沉積與剝離性能。

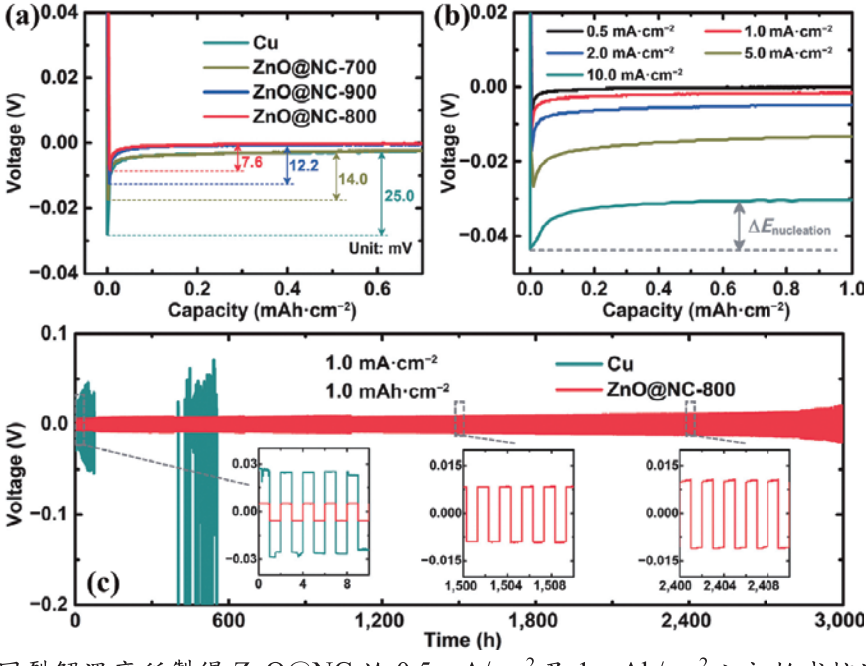


圖 9、(a)不同裂解溫度所製得 ZnO@NC 於 0.5 mA/cm^2 及 1 mAh/cm^2 之初始成核過電位差異，(b) ZnO@NC-800 於 1 mAh/cm^2 但不同電流密度之成核過電位，與(c) ZnO@NC-800 之循環穩定測試 [29]

四、結論

相較於傳統鈉離子電池，無陽極式鈉金屬電池可提升其重量與體積能量密度約兩倍，已被視為極具潛力之下世代電化學儲能元件。現階段，此類新型電化學儲能技術挑戰在於陽極集電層能否可逆且長效地進行金屬之沉積與剝離。再者，優異之首圈庫倫效率(>90 %)更是關鍵指標。以不改變電解液組成與配方之前提下，開發兼具親鈉及電子傳導能力之新型複合陽極集電層無疑將有助於無陽極式鈉金屬電池之發展進程。

參考文獻

1. Yang, T.; Luo, D.; Liu, Y.; Yu, A.; Chen, Z. Anode-free sodium metal batteries as rising stars for lithium-ion alternatives. *iScience* **2023**, *26* (3), 105982.
2. Gao, Y.; Zhang, H.; Peng, J.; Li, L.; Xiao, Y.; Li, L.; Liu, Y.; Qiao, Y.; Chou, S. L. A 30-year overview of sodium-ion batteries. *Carbon Energy* **2024**, *6* (6), e464.
3. Samarin, A. S.; Ivanov, A. V.; Fedotov, S. S. Toward Efficient Recycling of Vanadium Phosphate-Based Sodium-Ion Batteries: A Review. *Clean Technol.* **2023**, *5* (3), 881-900.
4. Sayahpour, B.; Hirsh, H.; Parab, S.; Nguyen, L. H. B.; Zhang, M. H.; Meng, Y. S. Design of cathode materials for sustainable sodium-ion batteries. *MRS Energy Sustain.* **2022**, *9* (2), 183-197, Article.
5. Stevens, D. A.; Dahn, J. R. High Capacity Anode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* **2000**, *147* (4), 1271.
6. Liao, W.-L.; Abdelaal, M. M.; Amirtha, R.-M.; Fang, C.-C.; Yang, C.-C.; Hung, T.-F. In Situ Construction of Nitrogen-Doped and Zinc-Confined Microporous Carbon Enabling Efficient Na^+-Storage Abilities. In *Int. J. Mol. Sci.*, 2023; Vol. 24, p 8777.
7. Chen, Y.; Ye, C.; Zhang, N.; Liu, J.; Li, H.; Davey, K.; Qiao, S.-Z. Prospects for practical anode-free sodium batteries. *Materials Today* **2024**, *73*, 260-274.
8. Xu, P.; Huang, F.; Sun, Y.; Lei, Y.; Cao, X.; Liang, S.; Fang, G. Anode-Free Alkali Metal Batteries: From Laboratory to Practicability. *Adv. Funct. Mater.* **2024**, *34* (44), 2406080.

9. Hu, Z.; Liu, L.; Wang, X.; Zheng, Q.; Han, C.; Li, W. Current Progress of Anode-Free Rechargeable Sodium Metal Batteries: Origin, Challenges, Strategies, and Perspectives. *Adv. Funct. Mater.* **2024**, *34* (22), 2313823.
10. Liu, Y.; Yang, J.; Wang, M.; Sun, Z.; Jiang, C.; Niu, Y.; Chen, W. Recent developments in interface engineering strategies for stabilizing sodium metal anodes. *Cell Reports Physical Science* **2024**, *5* (5), 101965.
11. Yu, Y.; Yang, Y.; Tang, F.; Xu, S.; Liu, L.; Xu, C.; Rui, X. Modified metallic current collectors for sodium metal anodes. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2023**, *27* (6), 1345-1362.
12. Robin, A. Y.; Fromm, K. M. Coordination polymer networks with O- and N-donors: What they are, why and how they are made. *Coordination Chemistry Reviews* **2006**, *250* (15), 2127-2157.
13. Shahzadi, S.; Akhtar, M.; Arshad, M.; Ijaz, M. H.; Janjua, M. R. S. A. A review on synthesis of MOF-derived carbon composites: innovations in electrochemical, environmental and electrocatalytic technologies. *RSC Advances* **2024**, *14* (38), 27575-27607, 10.1039/D4RA05183A.
14. Ni, H.; Fan, Z.; Wang, J.; Wu, Y. Research Progress on the Mechanisms of MOF/COF and Their Derivatives in Zinc–Ion Batteries. *Energy Storage Materials* **2025**, *77*, 104220.
15. Shahid, I.; Solangi, N. H.; Andavar, R.; Ullah, F.; Sun, Y.; Kolachi, U. A.; Xie, J.; Li, X.; Pan, J. The design and structural evolution of MOF-derived composite and the applications for supercapacitors and (Li, Na, K, Zn) ion batteries. *Chem. Eng. J.* **2025**, *514*, 163273.
16. Stock, N.; Biswas, S. Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites. *Chemical Reviews* **2012**, *112* (2), 933-969.
17. Bhoite, A. A.; Patil, K. V.; Redekar, R. S.; Jang, J. H.; Sawant, V. A.; Tarwal, N. L. Recent advances in Metal-Organic Framework (MOF) derived metal oxides and their composites with carbon for energy storage applications. *J. Energy Storage* **2023**, *72*, 108557.
18. He, D.; Gao, Y.; Yao, Y.; Wu, L.; Zhang, J.; Huang, Z.-H.; Wang, M.-X. Asymmetric Supercapacitors Based on Hierarchically Nanoporous Carbon and $ZnCo_2O_4$ From a Single Biometallic Metal-Organic Frameworks (Zn/Co-MOF). *Frontiers in Chemistry* **2020**, *8*, 2020.
19. Liu, C.; Xie, Y.; Li, H.; Xu, J.; Zhang, Z. In Situ Construction of Sodiophilic Alloy Interface Enabled Homogenous Na Nucleation and Deposition for Sodium Metal Anode. *Journal of The Electrochemical Society* **2022**, *169* (8), 080521.
20. Wang, H.; Wu, Y.; Liu, S.; Jiang, Y.; Shen, D.; Kang, T.; Tong, Z.; Wu, D.; Li, X.; Lee, C.-S. 3D Ag@C Cloth for Stable Anode Free Sodium Metal Batteries. *Small Methods* **2021**, *5* (4), 2001050.
21. Chen, X.; Zhou, X.; Yang, Z.; Hao, Z.; Chen, J.; Kuang, W.; Shi, X.; Wu, X.; Li, L.; Chou, S.-L. A conductive and sodiophilic Ag coating layer regulating Na deposition behaviors for highly reversible sodium metal batteries. *Chem. Sci.* **2024**, *15* (13), 4833-4838.
22. Cai, Z.; Tang, F.; Yang, Y.; Xu, S.; Xu, C.; Liu, L.; Rui, X. A multifunctional super-sodiophilic coating on aluminum current collector for high-performance anode-free Na-metal batteries. *Nano Energy* **2023**, *116*, 108814.
23. Zhang, J.; Wang, S.; Wang, W.; Li, B. Stabilizing sodium metal anode through facile construction of organic-metal interface. *J. Energy Chem.* **2022**, *66*, 133-139.
24. Zhang, L.; Zhu, X.; Wang, G.; Xu, G.; Wu, M.; Liu, H.-K.; Dou, S.-X.; Wu, C. Bi Nanoparticles Embedded in 2D Carbon Nanosheets as an Interfacial Layer for Advanced Sodium Metal Anodes. *Small* **2021**, *17* (12), 2007578.
25. Yang, W.; Yang, W.; Dong, L.; Shao, G.; Wang, G.; Peng, X. Hierarchical ZnO nanorod arrays grown on copper foam as an advanced three-dimensional skeleton for dendrite-free sodium metal anodes. *Nano Energy* **2021**, *80*, 105563.
26. Cui, X.-Y.; Wang, Y.-J.; Wu, H.-D.; Lin, X.-D.; Tang, S.; Xu, P.; Liao, H.-G.; Zheng, M.-S.; Dong, Q.-F. A Carbon Foam with Sodiophilic Surface for Highly Reversible, Ultra-Long Cycle Sodium Metal Anode. *Advanced Science* **2021**, *8* (2), 2003178.
27. Yang, H.; Lv, H.; Zhou, E.; Ji, X.; Chen, C.; Yu, H.; Sun, Z.; Zhang, D.; Jin, H.; Kong, X.; et al. Na_3P interphase reduces Na nucleation energy enabling stable anode-less sodium metal batteries. *J. Energy Chem.* **2024**, *96*, 448-455.
28. Li, H.; Zhang, H.; Wu, F.; Zarrabeitia, M.; Geiger, D.; Kaiser, U.; Varzi, A.; Passerini, S. Sodiophilic Current Collectors Based on MOF-Derived Nanocomposites for Anode-Less Na-Metal Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2022**, *12* (43), 2202293.
29. Li, Y.; Xu, P.; Ni, H.; Mou, J.; Xie, T.; Xiao, H.; Zhu, H.; Dong, Q.; Huang, S. N-doped carbon nanocube with zinc oxide sodiophilic sites enables a superior sodium metal anode. *Nano Research* **2023**, *16* (1), 411-419.
30. Xie, Y.; Hu, J.; Han, Z.; Wang, T.; Zheng, J.; Gan, L.; Lai, Y.; Zhang, Z. Encapsulating sodium deposition into carbon rhombic dodecahedron guided by sodiophilic sites for dendrite-free Na metal batteries. *Energy Storage Materials* **2020**, *30*, 1-8.
31. Yao, Y.; Yang, Y.; Wang, Z.; Guo, M.; Liu, P.; Xing, Z. Regulating sodium deposition by specific surface area composite ratio for anode-free Na metal batteries. *Journal of Power Sources* **2024**, *613*, 234917.
32. Wang, G.; Zhang, Y.; Guo, B.; Tang, L.; Xu, G.; Zhang, Y.; Wu, M.; Liu, H.-K.; Dou, S.-X.; Wu, C. Core–Shell C@Sb Nanoparticles as a Nucleation Layer for High-Performance Sodium Metal Anodes. *Nano Lett.* **2020**, *20* (6), 4464-4471.

國際碳移除技術之生質炭的製造與應用

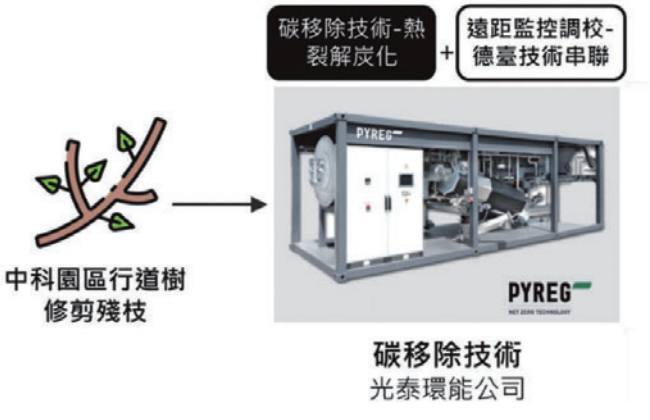
彭俊明 [1] 李雨燕 [1] 賴奇厚 [2,*] 邱聖貴 [3,*]
[1] 光泰環能股份有限公司
[2] 逢甲大學綠能科技暨生技產業發展研究中心
[3] 國立臺南大學材料科學系
***Email: chlay@mail.fcu.edu.tw, shengkuei@mail.nutn.edu.tw**

摘要

在全球淨零排放的迫切需求下，經國際認證且具備多元應用潛力的負碳排技術成為關鍵。生質炭碳移除(Biochar Carbon Removal, BCR)因其技術成熟度與可驗證性，被視為當前最具可行性的方案之一。本研究聚焦於德國 PYREG 熱裂解技術，該技術遵循歐洲生質炭證書(European Biochar Certificate, EBC)的嚴格規範，涵蓋永續原料、低排製程至終端應用，並藉由數位化監測、報告與驗證(digital Monitoring, Reporting, and Verification, dMRV)機制確保其碳匯效益的公信力。探討此國際標準在臺灣產業供應鏈的在地化實踐，以中部科學園區的都市林永續管理為例，將園區修剪枝條透過 PYREG 系統轉化為 EBC 認證生質炭。此實踐不僅成功將生質炭應用於園區土壤，取得了臺灣首筆經國際驗證的自然碳匯(2.65 公噸 CO_{2e}，更為都市生物質廢棄物的資源化建立了標準作業程序。 除了土壤碳匯應用，本研究進一步拓展生質炭的加值路徑，探索其作為多功能填料在碳纖維強化高分子基複合材料(Carbon Fiber Reinforced Polymers, CFRPs)中的創新應用。研究旨在將高品質生質炭導入碳纖維/環氧-酚醛共混基材中，評估其對材料界面行為、機械韌性及多功能性的提升潛力，並探討其作為傳統工業碳黑永續替代品的可能性。

關鍵詞 :生質炭，熱裂解技術，碳移除，碳纖維，複合材料

TOC graphic



Global Carbon Dioxide Removal: Production and Applications of Biochar

Chun-Ming Peng [1], Yuyan Li [1], Chyi-How Lay [2],* Sheng-Kuei Chiu [3],*
[1] TCHAR CO., LTD., Taichung City 407102, Taiwan
Green Energy Technology and Biotechnology Industry Development Research Center, Feng Chia [2] University
[3] Department of Materials Science, National University of Tainan
*Email: chlay@mail.fcu.edu.tw, shengkuei@mail.nutn.edu.tw

ABSTRACT

In light of the pressing worldwide need for net-zero emissions, globally recognized Negative Emission Technologies (NETs) with diverse application possibilities have become essential. Owing to its technological maturity and verifiability, Biochar Carbon Removal (BCR) is regarded as one of the most viable solutions currently available. This study focuses on the German PYREG pyrolysis technology, which operates under the stringent specifications of the European Biochar Certificate (EBC), covering sustainable feedstock, low-emission processes, and end-use applications. A digital Monitoring, Reporting, and Verification (dMRV) system ensures the credibility of its carbon sink efficacy. The localized implementation of this international standard within Taiwans in dustrial supply chain is investigated, using sustainable urban forestry management at the Central Taiwan Science Park as a case study where pruned branches are converted into EBC-certified biochar via the PYREG system. This practice has not only resulted in the successful application of biochar to the parks soil, securing Taiwans first internationally verified soil carbon sink (2.65 tons CO_2e), but has also established a Standard Operating Procedure (SOP) for the valorization of urban biomass waste. Beyond its application as a soil carbon sink, this research further explores value-added pathways for biochar, investigating its innovative use as a multi-functional filler in Carbon Fiber Reinforced Polymers (CFRPs). The research aims to incorporate high-quality biochar into a carbon fiber/epoxy-phenolic blend matrix to evaluate its potential for enhancing material interfacial behavior, mechanical toughness, and multi-functionality, while also exploring its viability as a sustainable alternative to conventional industrial carbon black.

Key words: Biochar, Pyrolysis, Carbon Removal, Carbon Fiber, Composite Materials

一、前言

聯合國跨政府氣候變遷專家小組(Intergovernmental. Panel on Climate Change of the UN, IPCC)於 2023 年頒布第六次評估報告(AR6 Synthesis Report)[1]，全球暖化已逐漸靠近不可逆的時間點，為了將全球氣溫控制在工業革命前升溫 1.5 度，需在 2030 年之前達到溫室氣體排放減 50%。聯合國秘書長古特瑞斯(Antonio Guterres)稱此報告為對抗極端氣候的「人類求生指南」，面對極端氣候威脅與其急迫性，古特瑞斯提到「Everything, Everywhere, All at Once」，意謂需要立即在全球各地展開全方位的氣候行動。為實現《巴黎協定》「將全球平均氣溫較工業化前水準升幅控制在遠低於 2°C，並努力將氣溫升幅控制在較工業化前水準 1.5°C 以內」的目標[2]，我們必須迅速邁向淨零排放。這意味著須持續大幅減少排放「碳源」並平衡任何殘留的排放與設法移除「碳匯，carbon sink」[3]。依據《氣候變遷因應法》第三條定義，碳匯是指將二氧化碳或其他溫室氣體自排放源或大氣中持續移除後，吸收或儲存之樹木、森林、土壤、海洋、地層、設施或場所。碳移除(carbon removal)為二氧化碳移除(Carbon dioxide removal, CDR)之簡稱[4]。IPCC 將 CDR 定義為”從大氣中移除並持久儲存二氧化碳的技術、實踐和方法”。CDR 是實現二氧化碳和溫室氣體(GHG)淨零排放的全球和國家目標所必需的。生質炭是一種碳移除技術之衍生材料，在農業、環境工程和基礎工業的應用越來越多，每種應用都需要特定的品質標準，應用程序都需要控制和保證適當的認證參數。國際生質炭產業最高標準─歐洲生質炭驗證(European biochar certificate, EBC)[5] 目標是鼓勵並確保基於經過充分研究、法律支援、經濟可行且實際適用的製程對生質炭生產和品質進行控制，生質炭和生質炭基產品的使用者應受益於透明且可驗證的監控和品質保證，其應用方式是作為長期碳匯(C-sink)儲存或在工業製造中替代化石碳(fossil carbon)，特點是具有附加的永續環境生產、高品質和使用特性[6]。

本研究所採用之生質炭碳移除技術，係經考量國內農業剩餘資材每年約 500 萬噸 需要高值化，並具備純熟技術和國際方法學標準。唯須因應臺灣產業鏈特色建構相關機制，以擴大規模，並建構新興商業模式及產業生態系。 臺灣生質炭碳移除(biochar carbon removal, BCR)的機制，藉由收集中科園區內的行道樹修剪枝條，經過德國 PYREG GmbH 公司開發的熱裂解（Pyrolysis）技術，產製可取得歐洲生質炭驗證(European biochar certificate, EBC)的生質炭，將其施用於中科園區土壤，產生高品質並具長久儲存價值的自然碳匯(carbon sink)，不僅實現了能源的自給自足，更將生物質中的碳穩定封存於「生質炭」（Biochar）中，構成了一種經驗證的「負碳排技術」（Negative Emission Technology, NET），如圖一所示。

圖一、光泰環能之碳吸附、碳移除、生質炭製造之永續共生圖

本研究亦利用光泰公司引進之德國 PYREG GmbH 公司開發的熱裂解(Pyrolysis)技術所產生的生質炭來開發碳纖維複合材料與所需生質炭特性進行深入分析。基於生質炭的製備原理，我們將評估並篩選合適的生物質來源，進行系統性開發。透過在無氧或低氧環境下對選定木質原料進行精密控制的炭化處理，生產生質炭，並實施嚴謹的品質檢測。選擇最適化的製程與設備，將生質炭作為功能性添加劑(如填料或增強相)導入碳纖維系統，開發碳纖維複合材料的製造。基於環氧-酚醛共混基材、生質炭填料與碳纖維增強體的混合複合材料系統，提出了一種旨在克服傳統環氧基 CFRPs 在韌性及功能性方面局限性的創新策略，並引入生質炭作為多功能填料，以期透過各組分間的協同交互作用，實現機械性能提升，用生質炭取代工業碳黑以尋求生質炭永久取代工業碳黑的可能性，來達到真正淨零減碳，拯救地球的終極目標。

二、研究方法

2-1 生質炭的製造-臺灣山椒魚號 (Formosan Salamander)

本研究所採用之生物質原料為源自中部科學園區之行道樹枝條，其修剪時間約於本年度四至五月間，該批原料至九月份進行破碎處理時，已歷經超過三個月之自然風乾，經量測其平均含水率已降至 20%以下。考量本計畫之生質炭產製目標，原料尺寸需控制於約 3 公分，且為確保最佳熱裂解品質，尺寸均一度之嚴格管控至關重要。由於中科園區內缺乏針對行道樹枝條之破碎與篩分設備，本計畫委託具備木材削片及篩分專業技術之介興綠能國際股份有限公司，於園區內原料堆置地點進行現場破碎作業。在正式進行破碎作業前，已先期完成現場勘查，以評估原料數量與作業範疇。破碎作業流程涵蓋動用配備吊掛機具、削片機、挖土機及噸袋之車輛至現場。破碎後之枝條以噸袋盛裝，運至經認證之地磅站進行重量量測，最終再運送至如圖二所示之「臺灣山椒魚號」設施。原料運抵設施後，裝有原料之噸袋會被置於棧板上，以利後續

之搬運與投料作業。在將原料投入熱裂解系統前，需進行含水率檢測，目標入料含水率控制於15%至20%之間。為符合熱裂解系統之進料要求並確保生質炭品質，合格原料尺寸限制於3公分以下。若破碎作業過程中無法進行現場篩分，則必須增加額外的人工篩分程序，然此舉將顯著降低投料與生產之整體效率。

圖二、光泰環能股份有限公司之臺灣椒魚號熱裂解設備。

2-2 生質炭複合碳纖維/環氧酚醛複合材料的製備

酚醛樹脂與生質炭粉末置於燒杯中進行初步混合。混合物中，添加3 wt%的六次甲基四胺作為固化劑，以及3 wt%的分散潤滑劑。隨後，加入2-4 wt%的二乙二醇單丁醚溶劑，並持續攪拌直至形成均勻之棉絮狀顆粒。接著，將雙酚A型環氧樹脂緩慢傾倒入燒杯中，並使用玻璃棒或刮刀進行充分攪拌，直至混合物達到均質狀態。若配方中需導入碳纖維，則應於環氧樹脂完全混合均勻後再行添加。為移除混合過程中包覆的空氣，需將盛有樹脂混合物之燒杯置於真空脫氣室中進行一小時的靜置除泡。完成樹脂混合物的製備後，即進入模製與固化階段。首先將金屬模具於90-100°C下預熱10-20分鐘。預熱完成後，對模具施以脫模劑，並重複此步驟三次，以確保後續成品能順利脫模。將已備妥之樹脂混合物謹慎地澆注入預熱後的模具中，過程中需特別注意避免引入氣泡。隨後，將填充完畢的模具轉移至烘箱中，以每分鐘5°C的升溫速率加熱至180°C，並於此溫度下持溫30分鐘進行完全固化。在此過程中，樹脂混合物約於120°C開始凝固，因此，初期的慢速升溫對於讓樹脂內部殘留氣體逸出至關重要，此舉可有效防止最終樣品發生膨脹或生成內部孔洞。此外，針對幾何外型較薄之拉伸測試試片，其成品易於發生彎曲與變形，故於澆注過程中務必確保模具完全填充。

三、結果與討論

3-1 光泰生質炭之中科園區生質炭料源收集機制

EBC 生質炭的原料相當重視永續及循環價值，中科園區的料源來自於例行性景觀維養和防災疏伐的行道樹(圖三)，按EBC正面表列允收生物質料源清單，及第三方機構CERES-CERT AG

資深現場查核員 Philipp Seitz 建議，可列以景觀管理類別中一般景觀剩餘資材(General landscaping residues)品項進行原料申請，同時因凱米颱風吹倒大量中科園區內的行道樹，使得短時間有大量風倒木需處理，但風倒木不在現有 EBC 正面表列允收生物質料源清單內，本計畫特向 CSI 公司申請風倒木作為原料來源，經提供颱風與風倒木之相關佐證後，已獲得認可。故本計畫所使用之中科園區生物質包含例行性疏伐行道樹枝條和風倒木。

一般料源與中科園區料源、破碎及運輸機制作業項目流程比較如表一，中科園區由一品景造園有限公司固定修整園區內行道樹，並於科園路工務所後方空地擺放堆置。本次計畫所使用的樹木枝條，修整時間約為今年四、五月份左右，據離九月破碎已放置超過三個月，濕度經測量平均<20%。

表一、一般料源與中科園區料源、破碎及運輸機制作業項目流程

一般料源收集作業項目流程	中科園區料源收集作業項目流程
1. 例行性枝條修整	1. 例行性枝條修整
2. 集中置放	2. 集中置放
3. 自然風乾（監測濕度<20%）	3. 自然風乾
4. 移動式破碎機破碎	4. 移動式破碎機破碎
5. 篩料機篩料（尺寸小於 3mm）	5. 噸袋包裝(90cm*90cm*100cm)
6. 噸袋包裝(90cm*90cm*100cm)	6. 地磅站秤重
7. 運送至臺灣山椒魚號	7. 運送至臺灣山椒魚號
8. 集中置放（破碎完一個月內需使用完畢）	8. 集中置放
9. 測量重量	9. 測量重量
10. 濕度控制	10. 濕度控制
11. 進料	11. 人工篩料
	12. 進料
	13. 二次破碎

因本計畫產製生質炭所需的生物質原料尺寸約為 3cm 左右，考量生質炭之熱裂解品質，尺寸變化不能過大及過小，因中科園區內的行道樹並未建置破碎所需的破碎機及篩選設備，故委請有碎木及篩選經驗的捷新綠能國際有限公司，協助於中科園區料源置放處進行現地破碎。爾後將碎木運送至臺灣山椒魚號後，會將噸袋放置於棧板上，便於後續搬運及料源投放，再進料前會進行濕度檢測，進料濕度介於 15%到 20%。因應熱裂解系統及生質炭品質需求，可進入料源尺寸限制為 3 公分以下。按現有破碎經驗，1 m 左右長度的短枝條，破碎時會因機器咬合不易，而在尾端產生大量大尺寸木屑。目前會先朝向多利用長枝條進行破碎，減少大尺寸木屑(大於 3 cm)產生的機率，而過小尺寸木屑(小於 1 cm)則評估園區內多元應用可行性，另會整體評估於目前集中置放區建置破碎機及篩料機之可行性。本研究之熱裂解炭化系統產製生質炭以常見之噸袋(90cmx90cm x 100cm)裝置(圖四)，方便後續儲存與運搬。

圖三、中科園區例行性枝條修整作業。

圖四、生質炭噸袋包裝(左)、生質炭(右)

3-2 生物炭-碳纖維環氧/酚醛複合材料之機械性質分析

本研究旨在探討不同比例的酚醛樹脂及不同生質炭對環氧樹脂複合材料的熱壓成型性及其 Izod 衝擊韌性之影響如表二所示。78%wt 環氧樹脂與 19%wt 酚醛樹脂組成的基礎共混體系，經熱成型後，其 Izod 衝擊強度僅為 0.0046 kgf-m/mm^2，能量吸收值為 0.37648 kgf-m。此特定比例的共混並未改善材料的韌性，反而呈現出典型的脆性斷裂行為。將生質炭引入 74%/19% 的環氧/酚醛體系中(樣品 74%/19%/1%)，即使僅添加 1%wt，衝擊強度也顯著提升至 0.05496 kgf-m/mm^2，能量吸收達 4.50677 kgf-m，證明生質炭具有明顯的增韌效果。進一步調整環氧/酚醛/生質炭的比例為 74%/15%/5%，74%/5%/15%，69%/10%/15%，69%/15%/10%，衝擊強度分別為 0.03214 kgf-m/mm^2，0.02756 kgf-m/mm^2，0.03672 kgf-m/mm^2，0.02985 kgf-m/mm^2。固定的 74%/19%wt 氧樹脂/酚醛樹脂基體中，生質炭能顯著提高該環氧/酚醛複合材料的衝擊強度，但存在明顯的最佳添

加量，生質炭的最佳添加量約為 5%wt (峰值 0.7756 kgf-m/mm^2)。

成分	比例(wt%)	吸收能量(kgf-m)	衝擊值(kgf-m/mm^2)
環氧樹脂/酚醛樹脂	78%/19%	0.38	0.0046
環氧樹脂/酚醛樹脂/生質炭	74%/19%/1%	4.51	0.0550
環氧樹脂/酚醛樹脂/生質炭	74%/15%/5%	2.64	0.0321
環氧樹脂/酚醛樹脂/生質炭	74%/5%/15%	2.26	0.0276
環氧樹脂/酚醛樹脂/生質炭	69%/15%/10%	3.01	0.0367
環氧樹脂/酚醛樹脂/生質炭	69%/10%/15%	2.45	0.0299

表二、環氧樹脂，酚醛樹脂，與生質炭共混體系之成分配比與相對應之 Izod 衝擊試驗分析表

其增韌機制主要源於生質炭粒子的微裂紋引發、偏轉及促進基體屈服，而過量添加則因團聚效應導致性能下降。在已含有 5%wt 生質炭的該樹脂基體中，繼續添加 1–20%wt 的 6 mm 碳纖維如表三所示，反而導致 Izod 衝擊強度下降。這可能與碳纖維在該特定多相體系中分散不佳、界面結合不良或對基體變形的阻礙有關。理論上，碳纖維可以通過橋聯裂紋、拔出和斷裂等機制吸收能量，從而提高複合材料的韌性。但在本研究的特定體系(5% 生質炭)中觀察到相反效果，可能的原因包括纖維與已被碳黑填充的環氧/酚醛基體之間可能未能形成良好的界面結合，弱界面無法有效傳遞應力，纖維容易從基體拔脫，甚至成為裂紋擴展的通路，還有 6 mm 長度的碳纖維在含有生質炭粒子的黏性樹脂中可能難以均勻分散，易形成纖維束或團塊，這些區域會成為應力集中點和材料弱點。而剛性的碳纖維可能會限制其周圍基體的塑性變形能力，而基體變形是吸收衝擊能量的重要途徑之一，在生質炭已提供一定增韌效果的情況下，碳纖維的引入可能反而抑制了基體的延展性，碳纖維的存在亦可能干擾了碳黑粒子原本形成的有效增韌網絡。

表三、在固定環氧樹脂/酚醛樹脂成分比例為 74%/19%下，不同 wt%生質炭與不同 wt%的碳纖維 6mm 之 Izod 衝擊試驗比較表

生質炭 (wt%)	碳纖維 mm (wt%)	吸收能量 (kgf-m)	衝擊值 (kgf-m/mm^2)
1	0	4.5068	0.0545
5	0	6.3602	0. 7756
5	5	4.1337	0.0504
5	10	5.0650	0.0618
5	15	4.1337	0.0504
5	20	8.7311	0.0648

四、結論

本研究整合了從都市林廢棄物管理到國際認證碳匯生成，再到前瞻複合材料開發的全鏈路實踐。結果表明，光泰環能成功將此一國際先進技術在地化，以 PYREG 技術為核心的生物炭系統，不僅為臺灣提供了一條經過國際驗證、可信賴的負碳排路徑，也為本地農業、林業廢棄物的資源化利用開闢了新局。中科園區的成功案例證實，透過建立標準化的永續供應鏈，可將城市變為有效的「碳匯產地」。由優化的 74%/19%/5%wt 環氧/酚醛基體/生質炭，進一步添加不同含量的 6mm 短切碳纖維反而導致複合材料衝擊強度的下降。儘管觀察到纖維拔出，但潔淨的纖維表面表明界面粘附力差，其能量吸收貢獻有限。這些由於高含量碳纖維引入的微觀結構缺陷(團聚、孔隙、弱界面)成為材料的薄弱點，其負面影響超過了碳纖維自身的增強效果。

參考文獻

1. H. Lee, J. R. Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change IPCC, Geneva, Switzerland, 2023.
2. Paris Agreement to the United Nations Framework Convention on Climate Change. T.I.A.S, 2015; pp 16-1104.
3. Barel, J. M.; Robroek, B. J. M. Protecting natures most effective carbon sink: an important role for fungi in peatlands. New Phytologist 2023, 238 (1), 5-7.
4. Weng, Z. H.; Cowie, A. L. Estimates vary but credible evidence points to gigaton-scale climate change mitigation potential of biochar. Communications Earth & Environment 2025, 6 (1), 259.
5. Abenavoli, L. M.; Longo, L.; Proto, A. R.; Gallucci, F.; Ghignoli, A.; Zimbalatti, G.; Russo, D.; Colantoni, A. Characterization of Biochar Obtained from Olive and Hazelnut Prunings and Comparison with the Standards of European Biochar Certificate (E.B.C.). Procedia - Social and Behavioral Sciences 2016, 223, 698-705.
6. Yaashikaa, P. R.; Kumar, P. S.; Varjani, S.; Saravanan, A. A critical review on the biochar production techniques, characterization, stability and applications for circular bioeconomy. Biotechnology Reports 2020, 28, e00570.

綠色石墨烯的合成與應用

張文栩[1] 鄭伊珈[1] 胡彧齊[2] 林姮邑[2] 陳珈萱[2] 吳坤恆[2] 王崇安[2] 邱聖貴[3]
蔡孟霖[4] 康振方[2] 莊家翔[2] 温武義[2] 蔡東昇[2,*]
[1]中原大學電機資訊學院學士班
[2]中原大學電子工程學系
[3]國立臺南大學材料科學系
[4]國立臺灣科技大學材料科學與工程系
*Email: dungsheng@cycu.edu.tw

摘要

為了有效減少甲烷(溫室氣體之一)的排放，本研究提出以樟腦為碳源，透過常壓化學氣相沉積(atmospheric pressure chemical vapor deposition, APCVD)的方式成長綠色石墨烯，透過調變樟腦用量、退火條件與載氣比例等參數進行優化，並利用拉曼光譜與成像技術進行綠色石墨烯之分析，不管是須轉移或是免轉移的製程，都可以成功獲得具高均勻性與低缺陷的綠色石墨烯。

在須轉移製程的應用上，我們將石墨烯轉移至可撓式基板上並結合 PEDOT:PSS 與 $CsPbBr_3$ 鈣鈦礦量子點(quantum dots, QDs)製作可撓式光感測元件。其結果顯示，EDOT:PSS/$CsPbBr_3$ QDs/綠色石墨烯異質結構之光偵測器，在白光照射（112 mW/cm^2、3V）其光暗電流比(photo-to-dark current, PDCR)約 30，顯示了穩定與良好的光電表現。

另一方面，在免轉移製程之石墨烯的應用方面，我們將免轉移石墨烯直接合成在具有微孔洞 (直徑: 3 μm, 深度: ~100 nm)陣列的矽基板上並加以製作成氣壓感測器。在不同氣壓變化中進行電性量測，可以發現隨氣壓與石墨烯的電阻變化具線性正比的關係並具有快速響應的特性。

以上結果展示了利用樟腦成長綠色石墨烯之可行性，除了低成本以外也兼顧了環保製程的需求，同時也體現了綠色石墨烯在光電元件與氣體感測器上之應用潛力，相信可以加速綠色石墨烯在消費性電子與光電元件上的應用。

關鍵詞：綠色石墨烯、樟腦、常壓化學氣相沉積、鈣鈦礦量子點、光偵測器、氣壓感測器。

Synthesis and Applications of Green Graphene

Wen-Hsu Chang[1], Yi-Chia Cheng[1], Yu-Chi Hu[2], Heng-Yi Lin[2], Jia Shiuan Chen[2], Kun-Heng Wu[2], Chong-An Wang[2], Sheng-Kuei Chiu[3], Meng-Lin Tsai[4], Chen-Fang Kang[2], Chiashain Chuang[2], Wu-Yih Uen[2] and Dung-Sheng Tsai [2,*]

[1]Undergraduate Program in the College of Electrical Engineering of Computer, Chung Yuan Christian University, Taoyuan City 32023, Taiwan

[2]Department of Electronic Engineering, Chung Yuan Christian University, Taoyuan City 32023, Taiwan

[3]Department of Materials Science, National University of Tainan, Tainan City 700301, Taiwan

[4]Department of Materials Science and Engineering, National Taiwan University of Science and Technology, Taipei 10607, Taiwan

*Email: dungsheng@cycu.edu.tw

ABSTRACT

To effectively reduce emissions of methane, a potent greenhouse gas, this study proposes using camphor as a carbon source to grow green graphene via atmospheric pressure chemical vapor deposition (APCVD). Optimization of the growth process is achieved by tuning parameters such as camphor weight, annealing conditions, and carrier gas ratios. Raman spectroscopy and imaging techniques are employed to characterize the properties of the green graphene. Regardless of whether a transfer or transfer-free process is used, green graphene with high uniformity and low defect density can be successfully obtained.

For applications involving transferred processes, green graphene is transferred onto a flexible substrate and integrated with PEDOT:PSS and $CsPbBr_3$ perovskite quantum dots (QDs) to fabricate a flexible photodetector (PD). The results show that the PD based on the PEDOT:PSS/$CsPbBr_3$ QDs/green graphene heterostructure exhibits a photo-to-dark current ratio (PDCR) of approximately 30 under white light illumination (112 mW/cm^2, 3 V), demonstrating stable and favorable optoelectronic performance.

On the other hand, for transfer-free graphene applications, green graphene is directly synthesized on a silicon substrate with an array of micro-holes (diameter: 3 μm, depth: ~100 nm), followed by the fabrication of an air pressure sensor. Electrical measurements under varying air pressures reveal a linear correlation between pressure and the resistance of graphene, along with a fast response time.

These results demonstrate the feasibility of using camphor as a carbon source for green graphene growth, offering a fabrication process that is not only low-cost but also environmentally friendly. Furthermore, the potential of green graphene in optoelectronic and gas sensing applications is showcased, which may accelerate its adoption in consumer electronics and photonic devices.

Keywords: green graphene, camphor, atmospheric pressure chemical vapor deposition, perovskite quantum dot, photodetector, air pressure sensor.

一、前言

石墨烯(graphene)是世上首先被發表的二維材料，它在結構上是透過單層碳原子以 sp^2 鍵結所形成的蜂巢結構，因此具有原子級超薄的厚度且可撓曲的特性，也因此產生獨特的物理與機械性質，例如高載子遷移率(10,000—200,000 cm^2/Vs)、高楊氏模量和半整數量子霍爾效應等，故引起許多科學家的關注[1-3]。在消費性電子/光電元件對於輕薄可撓的需求日益增加的今日，憑藉上述優異的材料特性，讓石墨烯成為發展新世代高靈敏之奈米感測器的理想材料[4,5]。此外，石墨烯對光的吸收範圍甚廣(紫外線至太赫茲波段)，因而也被認為是極具潛力的二維光電材料[6]。

目前在許多製備石墨烯的技術中，由於化學氣相沉積法(chemical vapor deposition, CVD)可合成出具高均勻性、低缺陷率且層數可控的大面積石墨烯薄膜，所以被廣為採用[5]。在一般 CVD 製程中，通常採用如甲烷(CH_4)或乙炔(C_2H_2)等高純度氣體作為製備石墨烯的碳源，但這些氣體除了成本高昂以外，對於環境也容易造成負面影響，例如甲烷造成溫室效應的能力為二氧化碳的 28 倍[5]，而乙炔燃燒容易產生一氧化碳與二氧化碳等溫室氣體，因此使用此類氣體制備石墨烯是不利於發展綠色永續的製程[5]。所以尋找更環保的替代碳源將是發展石墨烯永續製程的手段之一。而天然的「樟腦」曾經是台灣在 19 世紀時的主要經濟產物，不僅是方便取得、成本低廉，更具備良好的環境相容性。加上其分子結構中具有六角形碳環，也與石墨烯的結構相似，所以它們之間具有良好的配位性。因此使用樟腦來成長石墨烯除了有機會提升石墨烯的成長效率更可以降低造成溫室效應氣體的使用量[5,7]，因此我們也稱以樟腦為碳源所成長的石墨烯稱為「綠色石墨烯」。

一般的石墨烯 CVD 製備方式，都是先在催化金屬基板上(銅或鎳金屬)利用 CVD 成長石墨烯，接著將高分子聚合物(如聚甲基丙烯酸甲酯(polymethyl methacrylate, PMMA))塗布於石墨烯表面做為支撐層，之後會再將最底層的催化金屬去除掉，接著才將石墨烯轉移至目標基板[5]。然而，這樣轉移過程，時常會產生石墨烯層的破裂或結構缺陷，進而影響石墨烯的品質與製程良率。因此，為了解決此問題，發展免轉移製程生長石墨烯也是一個重要製程方向，例如將石墨烯層直接成長於目標基板上，以簡化製程步驟並降低缺陷[2,8]。

本文除了展示利用樟腦成長石墨烯的方法之外，也將分別介紹(1)綠色石墨烯/鈣鈦礦量子點異質結構之可撓式光偵測器、與(2)免轉移綠色石墨烯之大氣壓力感測。期望此一製程技術的發展可以加速發展永續環保的石墨烯製程，同時也希望透過大面積與低成本的製程促進綠色石墨烯在商用光電/電子元件的相關應用。

二、研究方法及步驟

2-1 轉移綠色石墨烯製程

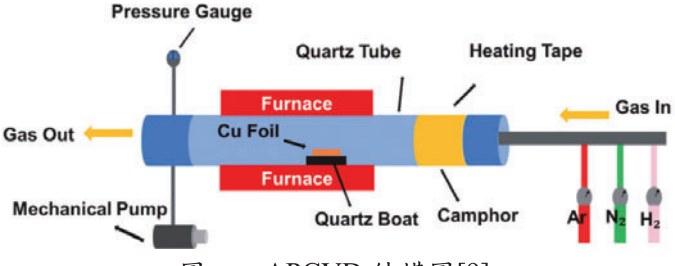
2-1-1 金屬催化物前置處理

將裁剪並壓平後的 1 cm × 1 cm 之銅箔放入燒杯後，加入丙酮(acetone)並進行超音波震洗五分鐘，其目的是溶解並清除銅箔表面之有機雜質與油脂。震洗後將銅箔取出並放入異丙醇

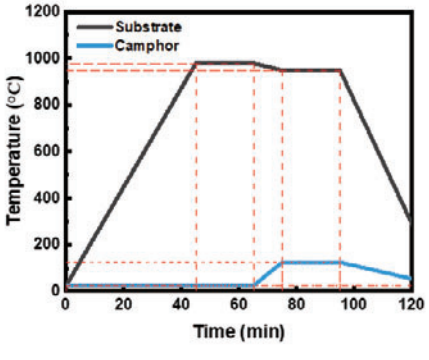
(isopropanol)溶液中五分鐘震洗，此步驟為了要將丙酮與有機物質溶解去除。為了清洗殘餘的有機溶液，再將銅箔取出並放入去離子水(DI water)中震洗三分鐘。將銅箔拿出去離子水後，為了將銅箔表面氧化層去除，需放入濃度 10 M 之鹽酸稀釋液五分鐘，再將銅箔拿出，利用去離子水將殘餘鹽酸稀釋液洗淨，最後再利用氮氣槍將表面殘餘液體去除[9]。

2-1-2 APCVD 成長綠色石墨烯流程

將完成前處理的銅箔與 3 mg 樟腦分別放置於 CVD 系統石英管中的石英載台與石英舟中，如圖一所示。首先利用真空機械幫浦將石英管壓力抽至 8×10^{-3} Torr 以下，之後以 200 sccm 的氬氣(Ar)將管內壓力回升至一大氣壓。設定機台溫度時間參數後，並通入 200 sccm 的氬氣(Ar)以每分鐘 20°C 的速度將溫度上升至 970°C。升溫步驟結束後將溫度保持 970°C，將氬氣(Ar)關閉後並通入 100 sccm 的氫氣(H_2)至石英管且進行退火 20 分鐘。待退火完成後，將氫氣(H_2)與氬氣(Ar)比例調為 20：80 (sccm)並在 10 分鐘內將降溫至 950°C。待溫度穩定後，開啟加熱帶將樟腦加熱至 80°C，而 CVD 石英管的溫度保持 950°C 維持 20 分鐘進行石墨烯成長，成長完成後再自然降溫至室溫以下後，如圖二所示。



圖一、APCVD 結構圖[9]。



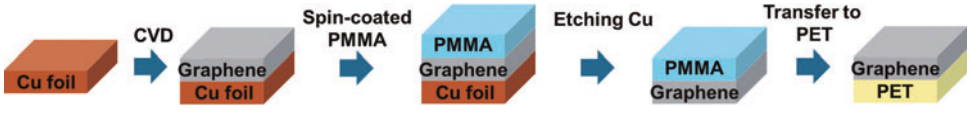
圖二、成長綠色石墨烯於銅箔之升溫與降溫流程圖[9]。

2-1-2 綠色石墨烯轉移至 PET 基板上

利用旋塗機將 PMMA (polymethyl methacrylate) 均勻旋塗在其在具有石墨烯之銅箔基板上，其目的是支撐與保護石墨烯，之後將其浸泡漂浮在 0.5 M 的過硫酸銨 (ammonium persulfate) 蝕刻液表面，將銅金屬層去除而只留下石墨烯。等待至少八小時的蝕刻時間完成後，利用載玻片將塗有 PMMA 之石墨烯層撈起，并在將其浸泡漂浮在去離子水(DI water)中，將殘餘蝕

刻液清除[5,9]。

將聚對苯二甲酸乙二酯(polyethylene terephthalate, PET)基板(10 mm × 10 mm)洗淨後，以 PET 基板將有 PMMA 之石墨烯從去離子水(DI water)上方撈起，放入烤箱 75°C 烘烤 30 分鐘，此步驟是為了將水分蒸發排除，同時增加石墨烯與 PET 基板的附著度。隨後為了將 PMMA 去除，將烘烤過後的樣品放入燒杯中，防止石墨烯因碰到丙酮(acetone)瞬間分散剝離，因此需將丙酮(acetone)沿著杯緣緩慢加入燒杯中，隨後等待一小時的 PMMA 溶解時間[9]。泡完丙酮(acetone)之後，將樣品從其中拿出並放入其他燒杯之中，將異丙醇(isopropanol)沿著杯緣緩慢加入燒杯，其目的是將丙酮去除，等待一小時的作用時間後，在將樣品取出用氮氣槍將表面吹乾，其轉移步驟簡圖如圖三所示。



圖三、綠色石墨烯轉移步驟示意圖。

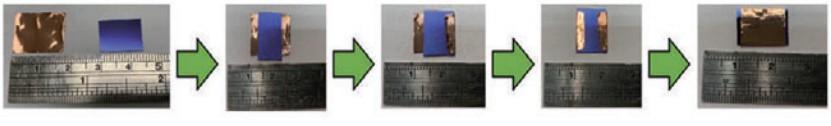
2-2 銅箔包覆法直接合成免轉移石墨烯

2-2-1 基板與銅箔清洗

將 SiO_2(300 nm) / Si 基板與銅箔，以丙酮(acetone)在超音波震洗機震洗五分鐘，以去除有機物或油脂。之後再將其放置到異丙醇(isopropanol)中震洗五分鐘，此步驟用意是清除基板表面的丙酮及殘留的有機物質，再以去離子水(DI Water)震洗五分鐘，最後以氮氣槍吹乾基板表面殘餘水分，送入烘箱內將基板烘至乾燥[8,10]。

2-2-2 CVD 免轉移綠色石墨烯成長流程

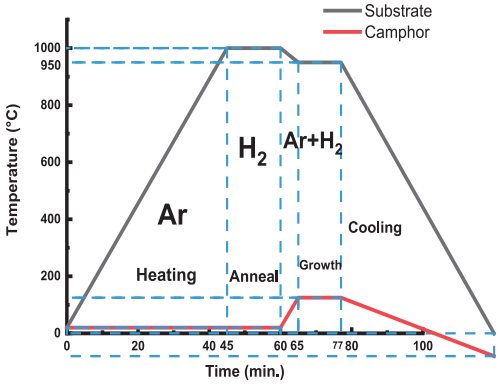
將已做完清洗處理的 SiO_2 基板，使用乾淨的銅箔直接包覆，步驟如圖四所示，並盡可能的將銅箔與 SiO_2 基板的表面貼合，基板與銅箔之間的間距越近越好。



圖四、銅箔直接包覆基板流程圖[10]。

之後將包覆完畢的 SiO_2 基板及樟腦砂分別放入石英載台與石英舟中,先使用機械真空幫浦將管內壓力抽至 2×10^{-2} Torr 以下，待管內壓力值到達所設目標後，通入 400 sccm 氬氣(Ar)使其壓力回升至一大氣壓。後續，將石英管內環境維持在 200 sccm 的氬氣(Ar)下，以每分鐘 19.5 °C 上升速率將爐管從室溫(23 °C)開始先加熱到 1000 °C。之後持溫 1000 °C 約 15 分鐘 ，將包覆銅箔的基板做退火處理(1000 °C， 15 分鐘)，退火期間關閉氬氣(Ar)，並開啟氫氣(H_2)，氫氣流量維持 100 sccm。之後降溫至 950 °C。在降溫至 950 °C 期間也會一併開啟加熱帶，加熱石英管前段的樟腦砂，使其汽化，當降溫至 950 °C 後就會進行綠色石墨烯的成長，成長時間為 7 分鐘，在成長時間結束後將管內溫度降至 700 °C，再持續降溫至室溫，降溫期間持續

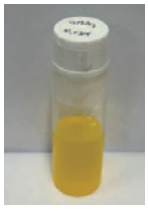
通氫氣(H_2) 80 sccm、氬氣(Ar) 20 sccm，其升降溫流程如圖五所示[8,10]。



圖五、直接成長綠色石墨烯於 SiO_2 之升溫與降溫流程圖[10]。

2-3 $CsPbBr_3$ 鈣鈦礦量子點製備

為了製作 $CsPbBr_3$ 鈣鈦礦量子點前驅液，我們利用配體輔助沉澱法需將 CsBr 與 $PbBr_2$ 粉末以 1:1 莫爾比加入 2 ml 的 DMF (dimethylformamide)或 DMSO (dimethyl sulfoxide)有機溶劑之中，攪拌 10 分鐘將粉末溶解，再加入 200 μL 油酸 (oleic acid, OA)與 40 μL 油胺 (oleylamine, OAm)作為表面配體，其目的是為防止晶體團聚與限制晶體成長[8]。隨後利用反溶液結晶法(anti-solvent)，再將 $CsPbBr_3$ 鈣鈦礦量子點前驅液緩慢滴入 10 ml 作為反溶液的甲苯(toluene)中快速攪拌，$CsPbBr_3$ 鈣鈦礦量子點瞬間形成，製備完成後的照片如圖六所示。



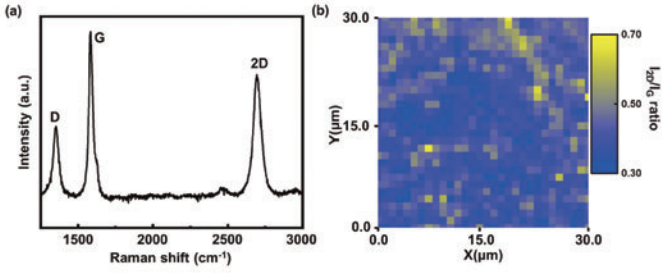
圖六、$CsPbBr_3$ QDs 膠體溶液。

三、研究分析與討論

3-1 $CsPbBr_3$/綠色石墨烯異質結構之光偵測器

3-1-1 綠色石墨烯/PET 基板之拉曼光譜與拉曼成像

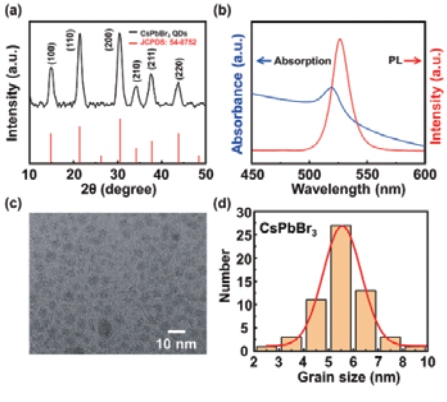
透過優化後 APCVD 製程參數，我們不僅成功製備了綠色石墨烯並且將其轉移至 PET 基板上。我們也進一步以拉曼光譜與拉曼影像分析綠色石墨烯的層數與結構均勻度，如圖七所示。我們可從拉曼光譜中 2D 與 G 峰強度比得知石墨烯的層數(I_{2D}/I_G >1.3 為單層; 0.7<I_{2D}/I_G <1.3 為雙層; I_{2D}/I_G <0.7 為多層)。在圖七(a)中顯示出綠色石墨烯的 I_{2D}/I_G 拉曼峰值比約 0.7，代表其層數偏向多層。且透過大面積的拉曼成像(30 μm × 30 μm)分析也可以進一步確認其多層且均勻的結構，如圖七(b)所示。



圖七、綠色石墨烯之(a)拉曼光譜與(b)拉曼影像圖。

3-1-2 $CsPbBr_3$ QDs 之材料特性分析

為了檢測鈣鈦礦晶體結構，確保材料具有所需的結構與品質，本研究利用 X 光繞射儀進行分析，如圖八(a)所示。黑色曲線代表測量的實驗數據，紅色垂線則對應 JCPDS 標準卡片(No. 54-0752)的參考數據。實驗結果中，樣品的主要繞射峰如(100)、(110)、(200)、(211)、(220)等與標準數據的峰位高度吻合，證明了樣品具有典型的 $CsPbBr_3$ 鈣鈦礦相結構。為評估鈣鈦礦量子點的光學帶隙、吸收能力及輻射效率，同時探討其結晶品質、缺陷密度與尺寸均勻性，本研究進行吸收與放射光譜分析。圖八(b)中，吸收光譜於約 520 nm 處出現明顯吸收邊，對應材料的能隙，顯示其在可見光範圍內具有優異的光吸收能力。放射光譜於約 525 nm 處呈現強烈且尖銳的發射峰，反映材料具高輻射復合效率。透過穿透式電子顯微鏡(transmission electron microscopy, TEM)可以發現 $CsPbBr_3$ QDs 普遍的晶粒大小分布為 4-7 nm，中間值為 5.5 nm，如圖八(c)與(d)所示。



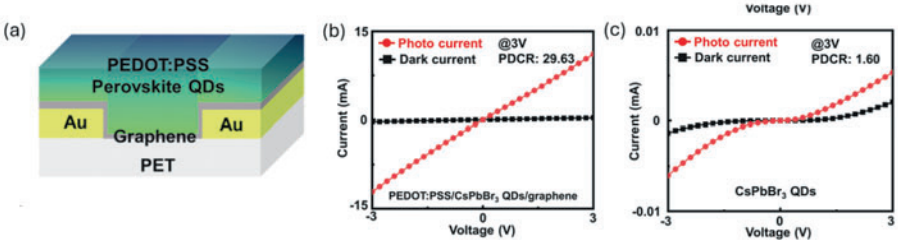
圖八、$CsPbBr_3$ QDs(a)XRD 分析，(b)PL 與吸收光譜，(c)TEM 與(d)粒徑分布圖。

3-1-3 $CsPbBr_3$/綠色石墨烯之光偵測器

確認石墨烯層轉移至 PET 基板的品質以及 $CsPbBr_3$ QDs 的材料特性後，緊接著在石墨烯層/PET 表面液滴塗佈 $CsPbBr_3$ QDs 及旋塗 PEDOT:PSS，其最後結構示意圖如圖九(a)所示。並量測之光電特性變化。在有無照光條件下的 I-V 電性測量。黑線表示為 PEDOT:PSS/$CsPbBr_3$ QDs/綠色石墨烯光偵測器之暗電流，紅線表示為在強度 112 mW/cm^2 白光照射下產生之光電流。由測量結果顯示，在固定+3 伏特電壓的情況下，PEDOT:PSS/ $CsPbBr_3$ QDs/綠色石墨烯光

偵測器之光暗電流比值(PDCR)接近~30(圖九(b)所示)，於純 $CsPbBr_3$QDs 光偵測器之 PDCR 約~1.6(圖九(c)所示)。PDCR 的提升表明 PEDOT:PSS/ $CsPbBr_3$ QDs/綠色石墨烯光偵測器結構能夠有效增強光生載流子的傳輸與分離能力，顯示出該異質結構在提升光電轉換效率具有顯著優勢。而光暗電流比的計算公式如下[11]:

$$\mathbf{PDCR} = \frac{I_{Photo} - I_{Dark}}{I_{Dark}} \quad (I_{Photo}\text{: Photo current, } I_{Dark}\text{: Dark current})$$



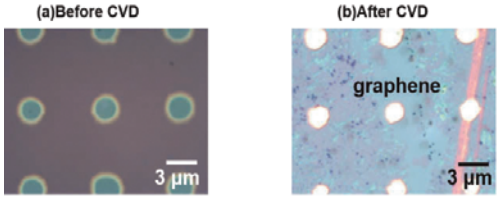
圖九、(a) PEDOT:PSS/ $CsPbBr_3$ QDs/綠色石墨烯光偵測器結構圖。在有/無照射白光(112 mW/cm^2)的光暗電流曲線(b) PEDOT:PSS/ $CsPbBr_3$ QDs/綠色石墨烯光偵測器與(c)純 $CsPbBr_3$ 量子點光偵測器。

對比本實驗室之前發表於 Nanotechnology 的期刊文獻 [8]，當添加 PEDOT:PSS 可以進一步提升 $CsPbBr_3$ QDs/綠色石墨烯異質結構之 PDCR 約兩倍，可見除了石墨烯可以改善載子傳輸效率以外，PEDOT:PSS 可進一步提升整體異質結構的載子傳輸效率。

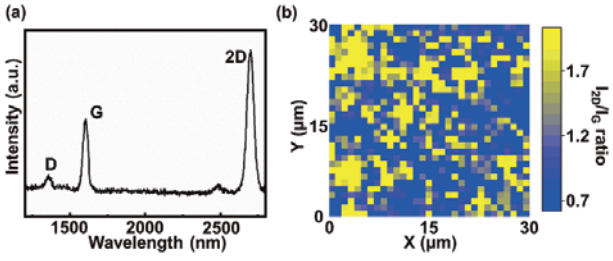
3-2. 免轉移綠色石墨烯之大氣壓力感測

3-2-1 免轉移綠色石墨烯/SiO_2 基板之光學影像與拉曼光譜分析

我們利用銅箔包覆法與 APCVD 直接將綠色石墨烯成長於具有微米孔洞的 SiO_2 基板，其光學影像如圖十所示。圖十(a)為顯微鏡下具有微米孔洞的 SiO_2 基板(尚未進行綠色石墨烯 CVD 製程)之影像，其孔洞大小為 3 μm。在經過以銅箔包覆法與 APCVD 製程之後，我們可以發現石墨烯層直接成長於基板上，如圖十(b)所示，此時石墨烯會覆蓋微米孔洞以形成空腔[10]。緊接著我們利用拉曼光譜與拉曼成像分析此綠色石墨烯，可以發現利用此方法所製備的綠色石墨烯缺陷較低且具單層結構，在大範圍的拉曼成像分析中(30 μm × 30 μm)，我們得知石墨烯的層數一樣約介在多層到單層之間，其中單層與雙層佔大多數如圖十一(a)與(b)所示。

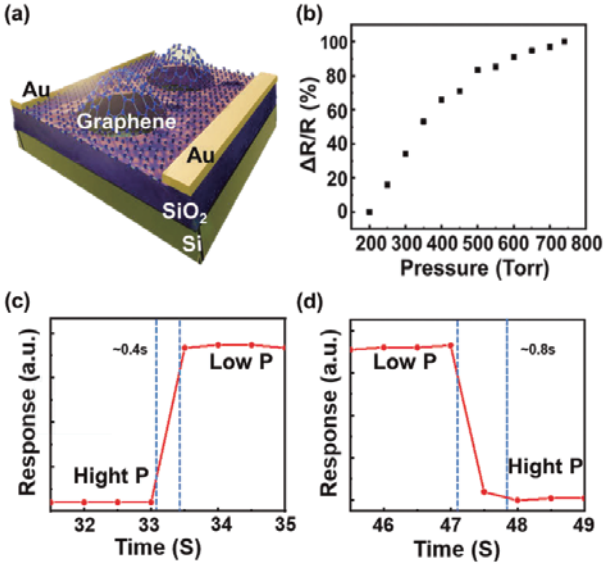


圖十，(a) CVD 製程前，(b) CVD 製程後之光學影像[10]。



圖十一，免轉移綠色石墨烯之(a)拉曼光譜與(b)拉曼成像圖[10]。

為了測試在不同壓力下免轉移綠色石墨/微米孔洞之電性表現，我們會在石墨烯表面製作約 100 nm 厚的 Au 金屬電極，其元件結構示意圖如圖十二(a)所示。圖十二(b)為在不同大氣壓力下與外加 2 伏特的偏壓下的綠色石墨烯之阻值變化圖，在相對低壓情況下(200 ~500 Torr)其阻值變化較明顯(斜率大)，在 500 至 760 Torr 的範圍，其阻值變化較小(斜率小)，如圖十二(b)所示，這主要是因為免轉移綠色石墨烯在微米孔洞處會隨著壓力改變而形變，進而產生石墨烯阻值的變化。在響應時間上，我們透過高低壓變化，可以發覺此元件反應速度都在 1 秒以下，顯示其快速響應的特性。



圖十二 (a)免轉移綠色石墨烯之壓力感測元件結構示意圖，(b)在外加電壓 2 V 的情況下，石墨烯氣壓與電阻變化圖。石墨烯壓力感測元件之反應時間 (c)壓力從高壓快速下降至低壓，(d)壓力從低壓快速上升至高壓。

四、結論

由以上結果顯示，透過以樟腦為碳源並以 APCVD 的方式是可以成功製備綠色石墨烯，

藉由拉曼光譜與成像技術對綠色石墨烯分析，也驗證了不管是須轉移或是免轉移的製程，其石墨烯皆具高均勻性與低缺陷的特性。

透過轉移製程，我們也成功將綠色石墨烯轉移至 PET 基板上，並且結合 PEDOT:PSS 與 $CsPbBr_3$ QDs 以形成的異質結構。透過照光的有無，對其電學特性進行分析顯示 EDOT:PSS/$CsPbBr_3$ QDs/綠色石墨烯異質結構具有良好的光響應特性，在 3 V 的偏壓下，其 PDCR 約 30。

在免轉移製程方面，我們在具有微孔洞 (直徑: 3 μm, 深度: ~100 nm)陣列的 SiO_2 基板上直接成長綠色石墨烯，藉此形空封閉空腔陣列。在不同氣壓下對其進行電性量測，發現當氣壓變化時，石墨烯的電阻也會隨之變化，呈現線性正比的關係且響應時間約在 1 秒以內。

本研究展示了低成本的樟腦可以達成大面積且高品質製備綠色石墨烯的目標，同時也證明了此方式兼具環保性、經濟性與高性能的潛力。可望為石墨烯材料的大規模製造提供可行的途徑，更有望加速未來綠色光電元件的設計與應用，因此深具有高度發展價值與產業應用前景。

參考文獻

1. Papageorgiou, D. G.; Kinloch, I. A.; Young, R. J. Mechanical Properties of Graphene and Graphene-Based Nanocomposites. *Prog. Mater. Sci.* **2017**, *90*, 75-127.
2. Chen, B. Y.; Chen, B. W.; Uen, W. Y.; Chen, C.; Chuang, C.; Tsai, D. S. Magnetoresistance Properties in Nickel-Catalyzed, Air-Stable, Uniform, and Transfer-Free Graphene, *Nanotechnology* **2024**, *35*, 205706.
3. Lee, H. C. et al. Review of the Synthesis, Transfer, Characterization and Growth Mechanisms of Single and Multilayer Graphene, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 15644-15693.
4. Aftab, S. et al. Laser-Induced Graphene for Advanced Sensing: Comprehensive Review of Applications, *ACS Sens.* **2024**, *9*, 4536-4554.
5. Tsai, D. S. et al. Camphor-Based CVD Bilayer Graphene/Si Heterostructures for Self-Powered and Broadband Photodetection, *Micromachines* **2020**, *11*, 812.
6. Cao, Y. et al. Ultra-Broadband Photodetector for the Visible to Terahertz Range by Self-Assembling Reduced Graphene Oxide-Silicon Nanowire Array Heterojunctions, *Small* **2014**, *10*, 2345.
7. Chaliyawala, H. A. Controlled Island Formation of Large-Area Graphene Sheets by Atmospheric Chemical Vapor Deposition: Role of Natural Camphor, *ACS Omega* **2019**, *4*, 8758.
8. Cheng, Y.-C. et al. A Low-Cost Broadband Photodetector Based on $CsPbBr_3$ Quantum Dots/Transfer-Free Eco-Friendly Graphene Heterostructures for Fast Photoresponse, *Nanotechnology* **2025**, *36*, 235202.
9. 胡彧齊，$CsPbBr_3$ 鈣鈦礦量子點/樟腦源基 CVD 石墨烯異質結構於高溫且快速光響應應用，中原大學碩士論文，西元 2025 年。
10. 吳坤恆，利用樟腦合成免轉移石墨烯之氣壓感測應用，中原大學碩士論文，西元 2023 年。
11. Tsai, D. S. et al. All-Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Flexible Photodetectors for Use in Low-Light Environments, *IEEE Electron Device Lett.* **2023**, *44*, 999-1002.

原子級氣相沉積技術於碳材料表面工程的創新整合

許義龍、王祥任、藍文正、李裕安*
抱樸科技股份有限公司
*Email: Ryan_Li@puremetallica.com

摘要

隨著高性能材料技術的快速發展，碳材料因其優異的導電性、化學穩定性與機械強度，在能源儲存、電子元件、感測與催化等領域日益受到重視。雖然碳材料本身具備出色性能，然而在部份應用中仍需進一步強化其表面反應活性、界面穩定性或電解質兼容性。為此，引入高精度且具選擇性的表面修飾技術，以賦予碳材料更佳的應用適應性與穩定表現。原子層氣相沉積（Atomic Layer Deposition, ALD）技術透過獨特的自我限制反應機制，能夠在各種碳材料表面形成原子級厚度且高度均勻的薄膜，即使面對高比表面積和複雜三維結構，也能實現出色的共形化（Conformality）與階梯覆蓋性 (Step Coverage)。本文將簡述 ALD 在碳材料表面改質方面的關鍵影響，包括：(1)提供界面調控與表面保護功能，例如在電池電極上沉積氧化物薄膜以穩定固態電解質介面層(SEI, Solid Electrolyte Interface)來抑制副反應並提升耐久性；(2)導入功能性膜層以提升材料活性，例如沉積具假電容或催化特性的金屬氧化物，以增強儲能容量或反應選擇性；(3)實現三維滲透覆蓋與多孔結構相容性，確保複雜碳骨架的均勻成膜；(4)具備低溫沉積能力與柔性基材整合性，使其適用於熱敏感的柔性電子元件、導電織物等。透過對上述影響的探討，本文將介紹 ALD 如何有效補足碳材料的固有限制，使其在能源、感測、催化和柔性電子等領域開創新的應用契機。

關鍵詞：原子層氣相沉積、碳材料、表面工程、能源儲存、電子元件

Innovative Integration of Atomic Layer Deposition in Carbon Material Surface Engineering

Yi-Long Hsu, Hsiang-Jen Wang, Wen-Jeng Lan, Yu-An Li*
Pure Metallica Co., Ltd.
*Email: Ryan_Li@puremetallica.com

ABSTRACT

With the rapid advancement of high-performance material technologies, carbon materials have gained increasing attention in energy storage, electronic devices, sensing, and catalysis due to their excellent conductivity, chemical stability, and mechanical strength. However, practical applications are still limited by insufficient surface reactivity, poor chemical stability, and electrolyte corrosion. Atomic Layer Deposition (ALD), utilizing a unique self-limiting reaction mechanism, enables the Conformality of atomically thin and highly uniform films on various carbon surfaces, even those with high surface areas and complex 3D structures.

This article highlights the key impacts of ALD in modifying carbon material surfaces:

- Provides interfacial control and surface protection, such as depositing oxide films on battery electrodes to stabilize the SEI (Solid Electrolyte Interface) layer, suppress side reactions, and enhance durability.
- Introduces functional coatings to boost material activity, for example, depositing metal oxides with pseudocapacitive or catalytic properties to improve energy storage capacity or reaction selectivity.
- Achieves 3D conformal coverage and compatibility with porous structures, ensuring uniform coating on complex carbon frameworks, maintaining channel permeability, and enhancing power output.
- Offers low-temperature deposition and integration with flexible substrates, making it suitable for heat-sensitive flexible electronics and conductive fabrics.

By exploring these impacts, the article demonstrates how ALD effectively overcomes the limitations of carbon materials, paving the way for new applications in energy, sensing, catalysis, and flexible electronics.

Keywords: Atomic layer vapor deposition, carbon materials, surface engineering, energy storage, electronic components

一、前言

隨著高性能材料技術快速發展，碳材料因其優異的導電性、化學穩定性與機械強度，在能源儲存、電子元件、感測與催化等領域日益受到重視。從石墨烯、奈米碳管到活性碳與硬碳，這些具備多樣結構與功能的碳材料，為高效元件設計帶來新契機。雖然碳材料本身具備出色性能，然而在部份應用中仍需進一步強化其表面反應活性、界面穩定性或電解質兼容性。為此，極需引入高精度且具選擇性的表面修飾技術，以賦予碳材料更佳的應用適應性與穩定表現。

原子層氣相沉積(Atomic Layer Deposition, ALD)是一種具奈米精度的薄膜沉積技術，具備優異的薄層均勻性與三維的階梯覆蓋能力，特別適用於高比表面積與複雜形貌的碳材料上。透過交替注入反應物進行自我限制反應，ALD 能在低溫條件下精準控制薄膜厚度與組成，改善碳材料的功能表現。

目前，ALD 已廣泛應用於碳材料相關技術，如於鋰離子電池中沉積保護層以提升循環壽命、於超級電容器引入金屬氧化物以增強能量密度，或於石墨烯場效應電晶體製作高介電常數薄層等。ALD 的導入有效補足碳材料的固有限制，提升其於高性能元件中的應用價值。

本文將系統性探討 ALD 技術於碳材料的應用現況、優勢、代表實例與未來潛力，期望為學術與產業界提供更清晰的理解與發展方向，促進兩者的創新融合。

二、ALD 技術原理簡介

ALD 技術於早期亦稱為原子層磊晶（Atomic Layer Epitaxy）或分子分層法（Molecule Layering），是一種將材料以原子或分子尺寸逐層沉積的薄膜製程，可實現原子級厚度控制與高度均勻覆蓋。早在 1974 年，Tuomo Suntola 博士即利用 ALD 製作薄膜式電激發光顯示器，並於 1983 年應用於 Helsinki-Vantaa 機場的大型訊息顯示板，開啟其商品化應用 [1]。但早期 ALD 成長速率慢，表面反應複雜，限制了其廣泛發展。

進入 1990 年代，隨著 IC 元件微縮與深寬比提高，對薄膜品質與覆蓋能力要求提升，ALD 的優勢逐漸突顯，包括幾乎無針孔與缺陷、低雜質、厚度可控、高階共形化（Conformality）階梯覆蓋性（Step Coverage）與優異的均勻性。這些特性使 ALD 成為滿足細線寬與高精度需求的半導體關鍵鍍膜技術，如圖 1 所示 [2]。ALD 的反應是透過前驅物（Precursor）與反應氣體，它們被依次引入到反應室的基材表面;透過基材表面前驅體的飽和化學吸附和自限性化學反應，逐層堆疊原子而形成薄膜的製程。

每一個沉積循環（Cycle）由四個步驟組成，反覆進行直到所需厚度，如圖 2 所示 [3]：

1. **Step 1 前驅物曝氣**：藉由載氣（如 Ar 或 N_2）將前驅物導入反應腔，使其吸附於具有 OH 基的基材表面。

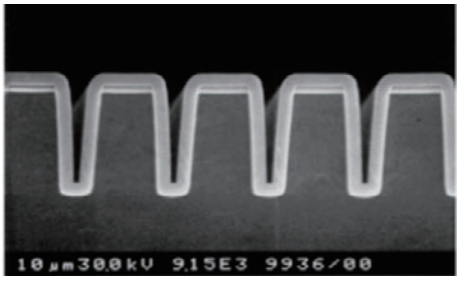


圖 1. 以 ALD 製作 300 nm 的 Al_2O_3 薄膜於 Si 晶圓上溝槽內之截面影像[2]。

2. **Step 2 移除多餘 Precursor**：以惰性氣體（如 N_2、He 或 Ar）沖洗，去除未反應的 Precursor 與副產物。
3. **Step 3 通入反應氣體**：注入反應氣體（如 O_2或 H_2O），經能量（例如:熱能或電漿…等等）裂解後，與吸附的前驅物產生化學反應，形成薄膜。
4. **Step 4 移除多餘反應氣體**：再次以惰性氣體移除殘餘反應氣體與副產物，完成一次 Cycle。

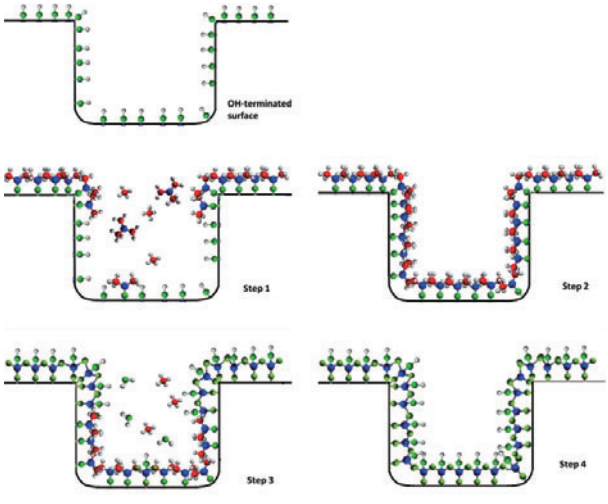


圖 2. ALD 反應程序示意圖[3]。

ALD 可視為化學氣相沉積（Chemical Vapor Deposition, CVD）的一種，但兩者在機制上有明顯差異。CVD 是同時反應氣體通入反應腔體，經由擴散與吸附的等程序在基材表面成核、長晶至薄膜成長，具備較快沉積速率與較厚膜層（數百至千奈米），適合製作 500~1000 nm 的薄膜。然而，因沉積過程中粒子較大，容易形成 Pin Hole 且在高深寬比結構中的共形化與階梯覆蓋性較差。相較之下，ALD 是在基材表面上進行逐層反應，具備高覆蓋率、低缺陷與極佳厚度控制，適合複雜結構與超薄膜製作。此外，物理氣相沉積（Physical Vapor Deposition, PVD）是將單一材料氣化為粒子直接沉積，沉積速度更快，但粒徑較大，薄膜均

勻性與溝槽覆蓋率皆不如 ALD。三者比較如表 1 所示。

表 1. 各類氣相沉積製程比較（資料來源：抱樸科技整理）。

	ALD	CVD	PVD
沉積原理	化學氣相反應	化學氣相反應	物理氣相反應
沉積過程	被鍍物表面化學反應	氣相中成核成長	氣相中成核成長
鍍膜速度	慢	快	快
表面粗糙度	0.7~1 Å	1~10 Å	~50 Å
溝槽覆蓋性	60:1 的深寬比下，約有 100%的覆蓋能力	10:1 的深寬比下，約有 100%的覆蓋能力	10:1 的深寬比下，約有 50%的覆蓋能力
Pin Hole 數量	幾乎沒有	少	多
真空度要求	10^{-2}~10^{-3} torr	10^{-2}~10^{-3} torr	< 10^{-5} torr
薄膜適用厚度範圍	0.1~100 nm	10~1000 nm	> 100 nm

三、ALD 於碳材料上的應用

碳材料是由碳元素組成，結構多樣且物理化學性質可調的材料體系。其從零維（如碳點）到一維（如奈米碳管）、二維（如石墨烯）、乃至三維多孔結構（如活性碳、泡沫碳）皆具有廣泛應用潛力。

3-1 石墨烯（Graphene）

石墨烯具備高電子遷移率、機械穩定性與高比表面積，廣泛應用於儲能、感測與微電子元件。然而，其表面缺乏垂直鍵結與反應性官能團，導致 ALD 難以形成均勻連續的薄膜，成為一大技術障礙。傳統官能化方法（如氧電漿、臭氧）雖能提供反應位點，卻會破壞石墨烯的 sp^2結構，降低載子遷移率，影響元件性能。為解決此問題，René H. J. Vervuurt 等人[4]提出以氫電漿（H_2 plasma）官能化石墨烯表面，有效克服傳統 ALD 難以於表面成核的問題。石墨烯表面缺乏懸掛鍵（Dangling Bond）與高化學惰性，導致常規 ALD 難以沉積均勻緻密的介電層。傳統如臭氧或氧電漿處理雖能引入反應位點，但常造成不可逆損傷，嚴重降低載子遷移率。該研究以 H_2 plasma 引入 C–H 官能基，提供有效成核點，並於 100 °C 成功沉積 7.8 nm 無針孔 Al_2O_3薄膜，如圖 3 所示。經 400 °C 退火後，石墨烯原有結構與電性可恢復，載子遷移率甚至提升至原始值的 152%（圖 4）。經 H_2或 O_2 plasma 功能化後，石墨烯表面能夠形成均勻且緻密的 Al_2O_3鍍層，而未處理的石墨烯則呈現不連續顆粒狀成核。這種差異可解釋圖 4 的霍爾遷移率結果：雖然電漿處理初期導致載子遷移率顯著下降，但隨後的 ALD 沉積與熱退火能移除或鈍化部分缺陷，其中 H_2電漿因可逆氫化特性，最終使石墨烯的遷移率完全恢復甚至提升。因此，圖 3 中表面平整且無針孔的覆蓋結構，正是圖 4

所示遷移率回復與改善的關鍵結構證據。此技術具高均勻性、低損傷與製程相容性，展現其作為高介電常數絕緣層或功能性界面層的潛力，未來亦可延伸應用於 MoS_2、h-BN 等低維材料或柔性／低溫製程平台，並為區域選擇性沉積與界面調控等高階 ALD 應用提供理論依據與設計策略。

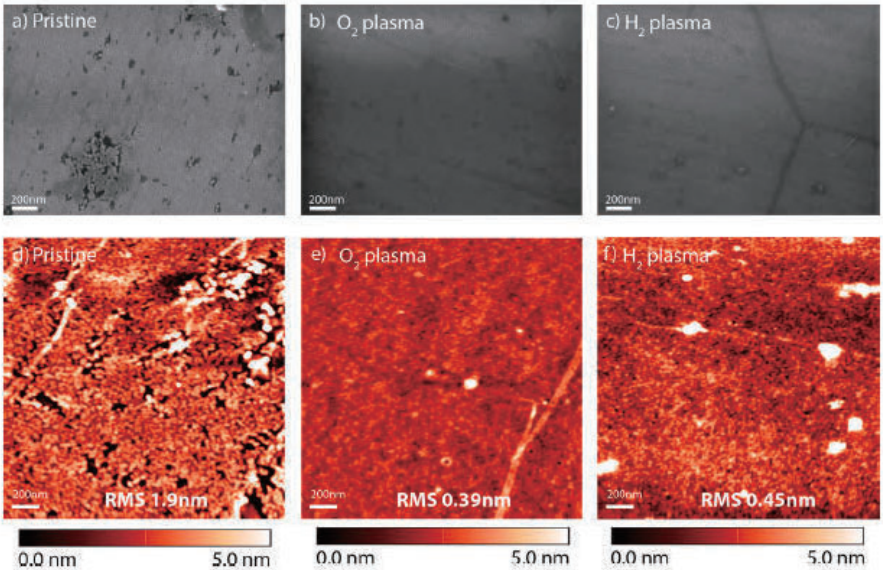


圖 3. 以 100℃的 ALD 製作 100 Cycles Al_2O_3薄膜於 Graphene 表面上之 SEM 與 AFM 影像，其中(a,d)為未 ALD 處理；(b,e)為使用 30 s O_2 plasma 與(c,f) 35 s H_2 plasma 之 ALD 製程處理[4]。

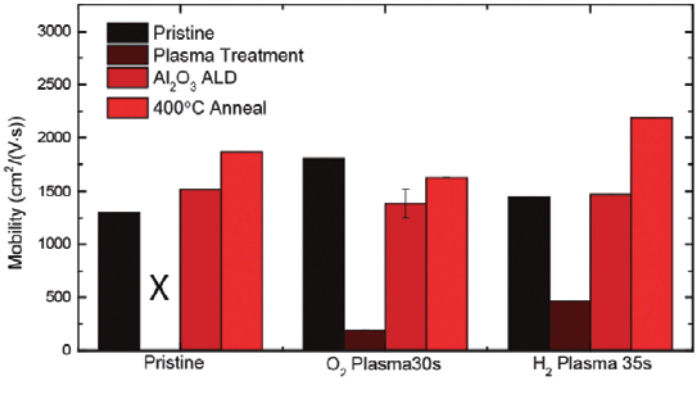


圖 4. 石墨烯的遷移率由霍爾量測決定，分別在轉移後、電漿處理後、經過 100 Cycles ALD Al_2O_3，以及於 400 °C 退火後進行測量，包含了未處理（pristine）、O_2電漿處理與 H_2電漿處理的石墨烯樣品[4]。

3-2 奈米管材料（Nanotubes）

奈米管材料(如氧化鈦 (TiO_2) 奈米管或奈米碳管(Carbon Nanotubes, CNTs))具高長徑比、一維孔道與良好導電性，廣泛應用於鋰電池、超電容器、感測器與可撓式電子元件等。雖具高比表面積與優異離子通道特性，但其中空結構對包覆均勻性與界面品質提出挑戰，傳統濕式塗佈與氣相沉積在高深寬比結構中常出現覆蓋不足與膜厚不均。相比之下，ALD 以自我限制反應機制，實現原子級厚度控制與三維完整覆蓋，成為功能化奈米管的關鍵製程。

Sopha 等人[5]研究利用 ALD 技術於垂直排列的 TiO_2奈米管陣列表面沉積 0.2–10 nm 厚度的 Al_2O_3薄膜（如圖 5），並探討其在鋰離子電池陽極中的電化學表現。實驗結果顯示當膜厚約為 1 nm 時，在長循環測試中保持超過兩倍的放電容量（如圖 6），並可在不阻礙鋰離子擴散的情況下發揮優異的介面調節功能。此薄膜一方面提供緩衝與機械支撐，降低體積膨脹導致的結構崩解；另一方面作為化學保護層，有效抑制電解液副反應與 SEI（Solid Electrolyte Interface）層異常生成。此外，Al_2O_3在嵌鋰過程中可能與鋰離子反應生成導電性的 Li–Al–O 中間相，有助於提升界面導電性與容量維持能力，顯示 ALD 不僅在機構保護，亦於電化學活性調控上具關鍵角色。

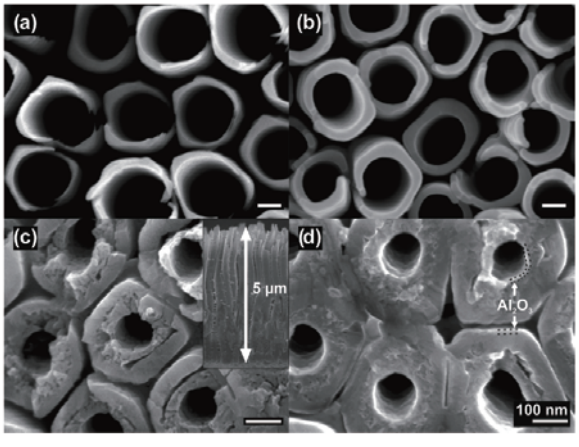


圖 5. SEM 影像顯示未鍍膜的 TiO_2奈米管(a,c)與鍍有 10 nm ALD Al_2O_3的 TiO_2奈米管(b,d)之上表面(a,b)與下表面(c,d)。(c)中的插圖為 TiO_2奈米管整體的影像，其厚度約為 5 μm[5]。

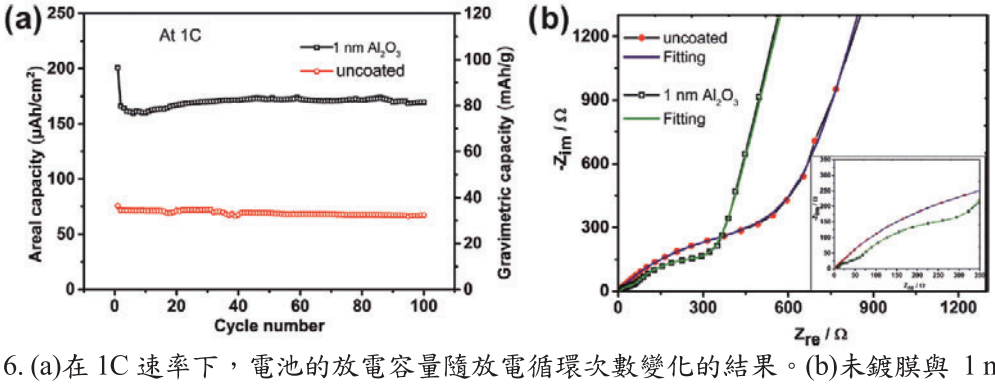


圖 6. (a)在 1C 速率下，電池的放電容量隨放電循環次數變化的結果。(b)未鍍膜與 1 nm ALD Al_2O_3鍍膜之 TiO_2奈米管在開路電壓（OCP, 相對於 Li/Li^+）下的 Nyquist 曲線。(b)插圖顯示了第一個半圓的高倍放大影像[5]。

ALD 在 CNTs 應用上展現高度靈活性與整合潛力。由於 CNTs 結構具彎曲性與三維網絡形態，傳統沉積方法難以形成連續且均勻的薄膜層；ALD 則可沉積如 TiO_2、MnO_2、ZnO、SnO_2等金屬氧化物，實現高黏附性與厚度可控的功能薄膜，進一步提升其在微型儲能元件、氣體感測器與可撓式電子裝置中的穩定性與靈敏度 [6,7]，例如 ZnO ALD 薄膜可提升 NH_3偵測器之選擇性 [8]；SnO_2則被用於改善 CNTs 電極之導電路徑與反應效率 [2]。

此外，ALD 技術亦可進一步功能化 CNTs 的內部孔道，製備中空異質結構或限域反應區，用於離子篩選、催化載體或藥物釋放平台。結合多循環成膜與後續膜板剝離策略，亦可構築中空金屬氧化物結構體 [9]。ALD 的成膜均勻性與品質深受基材表面化學影響，例如 Graphene 需經 H_2 plasma 處理以引入 C–H 鍵做為成核位點，並較 O_2處理更能維持材料完整性與導電性 [4]。類似策略亦適用於 CNTs，利於實現低缺陷、高均勻性的界面修飾設計 [10]。

總結而言，ALD 提供一套兼具原子級控制與三維包覆能力的表面工程平台，能顯著提升奈米碳管的電化學穩定性與功能多樣性。未來若結合低溫製程與選擇性沉積技術，將進一步拓展其於儲能、感測與柔性電子中的應用潛力，成為推動碳材料實用化的關鍵製程。

3-3. 活性碳與多孔碳

活性碳與多孔碳材料因高比表面積與豐富孔結構，廣泛應用於儲能、吸附與氣體分離，特別是作為超級電容器（Electrostatic Double-Layer Capacitor, EDLC）與鋰電池的電極材料。然而因能量密度低、孔徑分布不均與高電壓下界面不穩定，限制其高性能發展。

ALD 技術可實現奈米級厚度控制與三維孔壁均勻覆蓋，有助於提升碳材穩定性並引入反應活性點。Gandla 等人 [11] 以 20 Cycles 沉積 Al_2O_3薄膜於活性碳電極（如圖 7 所示），成功使 EDLC 在 4 V 進行 1000 次充放電循環後，仍具 84%電容維持率，遠優於未處理樣品的 48%，並展現高庫倫效率與低自放電表現。研究指出，Al_2O_3薄膜可厚化 Stern 電雙層，減少電解液與活性碳表面的副反應，並提供介電屏障以穩定高電壓操作、降低能量損耗。然而過厚膜層（如 100 Cycles）易阻塞孔道、減少活性面積，反而降低電容。因此，建議控制在 10–50 Cycles 內，以兼顧穩定性與孔道通透性。

此外 ALD 所覆膜層亦能顯著提升碳材的自放電抵抗能力，於 12 小時開路電壓測試中，具有 20 Cycles ALD 處理的樣品仍保有 53%的初始電壓，顯著優於未處理碳材之 2 倍以上（圖 8），該現象歸因於 ALD 增加了離子脫附所需的自由能障，延緩離子逸散並提升充電保持能力 [11]。

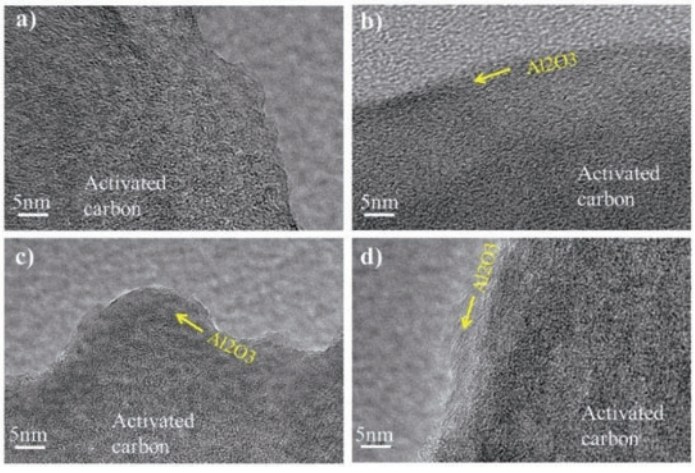


圖 7. TEM 影像顯示於活性碳電極表面上，以 ALD 鍍上不同厚度的 Al_2O_3 薄膜，分別為 a) 2 Cycles、b) 20 Cycles、c) 100 Cycles。d) 顯示較厚且不均勻的 100 Cycles Al_2O_3 層[11]。

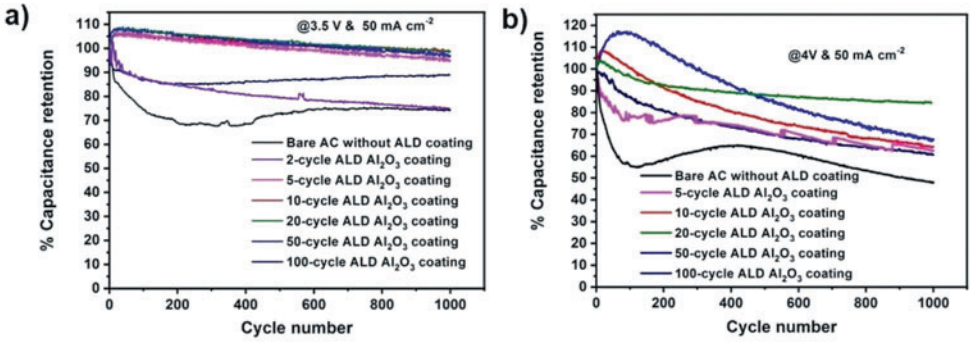


圖 8. (a)與(b)分別為在 3.5 V 與 4 V 下，以電流密度 50 mA/cm²測量未鍍膜活性碳與不同 ALD Cycle 鍍覆 Al_2O_3之活性碳的電容保持率 [11]。

整體而言，ALD 為活性碳與多孔碳材料提供具策略性的表面工程解決方案，特別在高比表面積與多孔結構中展現明顯優勢。其特點包含：

1. **原子級厚度控制**：逐層反應機制可精準控制膜厚，避免阻塞孔道，適用於微/中孔碳材。
2. **三維均勻覆蓋**：可在複雜形貌（如管狀、網狀）實現高度一致沉積，提升界面穩定與抑制副反應。
3. **機能性氧化物導入**：可沉積多種金屬氧化物，引入假電容、催化或離子選擇性功能，擴展其於儲能與感測領域的應用。
4. **自放電與壽命調控**：有效調整離子脫附能障，降低自放電速率、提升高電壓操作穩定性。

此外 ALD 亦可與柔性基材（如高分子薄膜、導電織物）整合，實現低溫沉積於可撓性裝置上，應用於穿戴式儲能與生醫感測器。同時透過選擇性官能化與區域成核技術，ALD 有望實現具功能分區或梯度組成的智慧電極結構，進一步結合生質碳源與低污染前驅物，亦能推動綠色製程與永續碳材開發。整體而言，ALD 不僅提升碳材表面功能性，更將成為未來高整合、智慧化與永續化碳材料設計的核心技術。

3-4 硬碳與石墨

硬碳與石墨為鋰離子與鈉離子電池常用的碳基負極材料。石墨具層狀結構，適用於鋰離子儲存；硬碳則因非晶結構與孔隙特性，更適合儲存鈉離子，並具優異體積穩定性，廣泛應用於鈉離子電池、固態電池及新型儲能系統。然而這些碳材常面臨 SEI 層不穩定、初始庫倫效率低、電解液分解與與固態電解質不相容等問題，限制其高電壓與高功率條件下的表現，尤其在固態與鈉電系統中更易出現鋰枝晶與容量衰退。

ALD 技術能精準沉積 1–5 nm 的 Al_2O_3[12]、$LiAlO_2$[13]、TiO_2[14]、$LiNbO_3$[15] 等保護層，有效抑制副反應、穩定 SEI 結構並提升離子傳輸效率。例如，Chen 等人 [16] TiO_2–Al_2O_3雙層結構提升正極穩定性，類似設計亦可應用於負極；Koshtyal 等人 [17] 亦證實 ALD 能在具孔隙與高曲率的碳材上形成均勻界面膜，有助於提升初始庫倫效率與鋰沉積均勻性。Lin 團隊[18]進一步指出，ALD 於碳載硫材料中可抑制多硫穿梭效應，延長鋰硫電池壽命。

ALD 可作為固態電池中鋰導體塗層（如 $LiNbO_3$[15]、Li_3PO_4[19]），降低碳材與固態電解質間的界面阻抗，提升穩定性並抑制枝晶生成；在鈉與多價離子系統中，則可調控孔道與膜厚，對應不同離子傳輸需求。進一步地結合區域成核與選擇性官能化策略，能設計出具梯度或局部功能區的智慧型碳電極，並與低溫製程、生質碳整合，實現永續化與高性能並存的綠色製程。整體而言，ALD 不僅優化碳材界面，更將硬碳與石墨轉化為具高度模組化與功能調控潛力的次世代儲能平台，拓展其於鋰硫、鈉離子、固態與鋰金屬電池等領域的應用深度。

四、ALD 賦予碳材料的功能效益與應用優勢

先前文章已簡介 Graphene、CNTs、活性碳到硬碳與石墨等不同形貌的碳材料，將 ALD 技術應用於不同碳材料中的實例與技術成效。為進一步介紹 ALD 在碳材料中的實際功能與跨領域共通特性，本章以各 ALD 設備角度出發，介紹目前應用於碳材料中的角色與製程優勢，並聚焦於能源儲存、感測、催化與電子元件等應用領域中，ALD 所提供的精密包覆與界面調控功能，用以強化碳材料性能與促進裝置整合。

4-1 界面調控與表面保護功能

ALD 可在碳材料表面沉積超薄氧化物膜，形成穩定界面層，有效抑制副反應並提升材料耐久性。例如鋰離子電池負極上沉積 Al_2O_3[12] 或 $LiNbO_3$[15] 可穩定 SEI 層、降低電解液分解速率；於鈉離子與固態電池中則有助於提升離子傳輸與界面黏附性，延長循環壽命。

Forge Nano（美國）：開發的 Atomic Armor™ ALD 技術應用於 NMC、NCA 正極與石墨、矽碳負極材料，提升循環穩定與高溫耐受性，並已應用於模組與儲能系統中。ALD 塗層技術不僅提高能量密度與充電速度，亦改善電池安全性，並具備推動固態電池與鋰金屬電池等未來電池化學體系商業化的潛力 [20]。

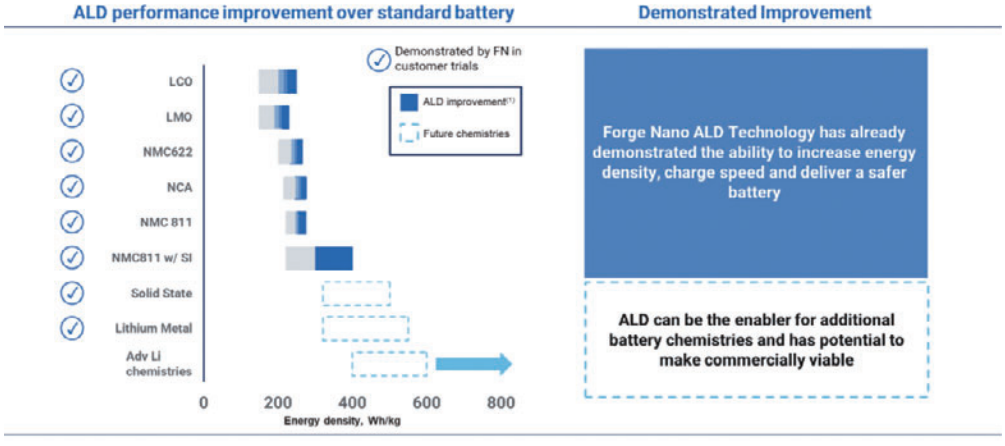


圖 9. Forge Nano 的 ALD 技術已於多種電池材料中展示顯著的能量密度提升效果，包含 LCO、LMO、NMC 622、NCA、NMC 811 與含矽 NMC 811 系統 [20]。

4-2 功能性膜層導入與活性提升

ALD 可沉積具假電容（pseudocapacitance）、催化或儲能特性的金屬氧化物（如 MnO_2、TiO_2、ZnO），賦予碳材額外功能。這類膜層能在超級電容器與催化平台中提供氧化還原活性位點，提升容量與反應選擇性。

Beneq（芬蘭）：推出的模組化 ALD 系統 Beneq R2，支援多孔碳材與導電骨架的功能膜沉積，已廣泛應用於製備 MnO_2@C 電極，實現 3.5–4 V 對稱式超級電容器與柔性儲能元件。其沉積層展現良好假電容特性，有效提升能量密度與循環壽命 [21]。

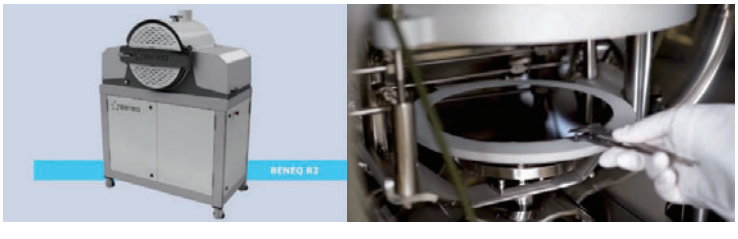


圖 10. Beneq R2 為一套模組化 ALD 系統，支援多孔碳材料（如活性碳、碳奈米管、泡沫碳）之表面功能化應用。圖中顯示其高靈活性反應腔體設計與粉體樣品裝載模組，能進行高度均勻的 MnO_2 薄膜沉積 [21]。

4-3 三維滲透覆蓋與多孔結構相容性

ALD 的自我限制反應機制可實現原子級的三維階梯覆蓋，即使於高深寬比與多孔碳結構中亦能均勻成膜，特別適用於奈米碳管陣列、活性碳與泡沫碳等導電骨架。此特性有助於維持孔道通透性、離子可及性與導電連續性，進而提升功率與穩定輸出。

Fraunhofer IKTS（德國）：ALD 應用於硬碳與活性碳網架，設計 Al_2O_3/TiO_2雙層包覆，成功提升固態鋰電池陽極的初始庫倫效率逾 20%。該機構亦於無塵室建置 300 mm ALD 設備，用於開發高介電常數材料（如 HfO_2、ZrO_2）[22]。

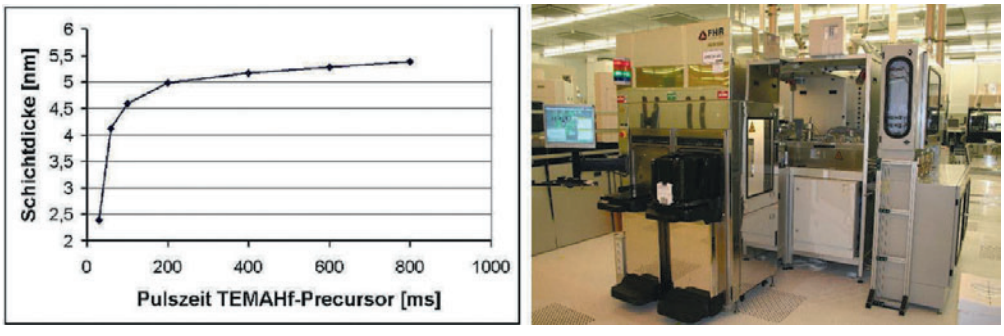


圖 11. (左) HfO_2原子層沉積中，TEMAHf 前驅物脈衝時間與膜厚關係圖，顯示脈衝時間需超過 250 ms 才能形成完整原子層；(右) Fraunhofer ALD Cluster 300（FHR Anlagenbau），用於 300 mm 矽晶圓上製備高介電材料，搭配多腔體設計進行 ZrO_2、HfO_2等材料沉積與參數優化[22]。

Picosun（瑞典）（Applied Materials 子公司）：推出多款 ALD 系統，應用於多孔碳材與 MEMS 裝置的高均勻沉積。其中 Applied Sprinter™系統支援 200–300 mm 晶圓製造，具備快速成膜、低污染、高產能與高度自動化，特別適合物聯網、5G、LED 與感測器等先進製程需求。其三維成膜能力與溫度相容性，展現 ALD 在多孔結構材料功能化上的顯著優勢[23]。

圖 12. Applied Picosun Sprinter™ 單晶圓 ALD 系統，其層流式反應腔設計有效避免副反應生成，即使於 90 °C 低溫條件下沉積 Al_2O_3亦可保持均勻性，顯示其優異之薄膜一致性與穩定性，適用於高介電膜層及多孔碳基電極材料修飾[23]。

4-4 低溫沉積與柔性基材整合能力

ALD 具備高製程彈性，能在低於 200 °C 的條件下沉積高品質薄膜，展現出優異的基材相容性。特別適用於柔性電子、導電布、聚合物、奈米纖維與奈米碳材(如 CNT 氣凝膠、Graphene、活性碳薄膜）等熱敏感結構。ALD 可在不破壞材料柔性的情況下形成功能性介面層、阻障層與保護膜，提升其機械穩定性與電化學性能。

SALD B.V.（荷蘭）：在空間式原子層沉積（Spatial ALD, sALD），成功拓展至大面積製程平台，包括 Sheet-to-Sheet（S2S）與 Roll-to-Roll（R2R）技術。於低於 150 °C 條件下，將 Al_2O_3/HfO_2 多層膜沉積於導電布與奈米纖維基材，可應用於智慧衣、柔性電容器與感測模組。其 R2R sALD 系統沉積速率達 1 nm/s，具高度均勻性，已應用於固態電池、OLED 照明與微流體裝置的量產流程。SALD B.V.為與 Holst Centre 合作之 sALD 技術的公司，支援塑膠膜、金屬箔等柔性基材高速沉積的 R2R 與 S2S 設備，並成功試產超過 2.5 公里長的連續柔性模組[24]。

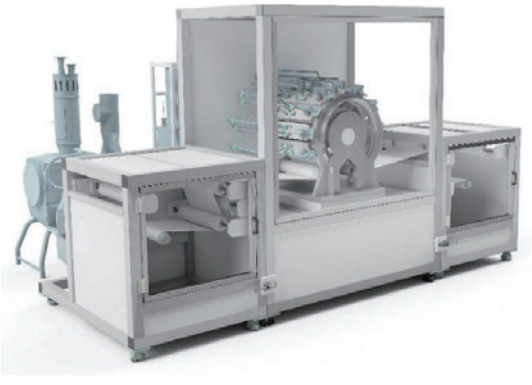


圖 13. SALD 設計之 R2R ALD 概念圖，可以每秒 3 公尺的速度進行 ALD 鍍膜[24]。

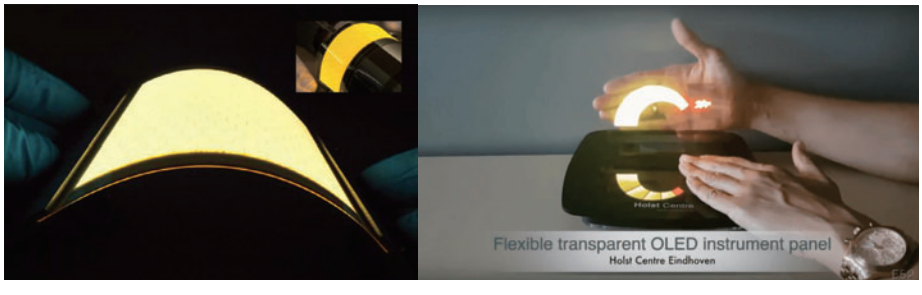


圖 14. 左：展示使用 PET 薄膜為基底之柔性 OLED 模組，透過 SALD R2R 製作之照明膜片[25]。
右：汽車展中出現的透明、可彎曲 OLED 儀表板樣品[26]。

綜上所述，多孔碳材、三維結構與柔性膜材等基材，均凸顯 ALD 在碳材料功能化上的關鍵優勢。憑藉自我限制反應與原子級厚度控制，ALD 可實現高均勻性、選擇性與製程相容性，廣泛應用於儲能電極、感測模組與穿戴裝置等領域，並可有效強化材料穩定性與裝置整合性。隨著設備與系統整合技術成熟，ALD 已由半導體應用延伸為次世代碳材料與電子系統設計的

重要支撐平台。

五、結論

ALD 以其原子級厚度控制、三維階梯覆蓋能力與高度製程相容性，已成為碳材料功能化與界面工程的關鍵手段。本文探討 ALD 於 Graphene、奈米管、活性碳、多孔碳與硬碳等不同類型碳材上的應用實例，並從界面保護、功能膜層導入、結構相容性與低溫製程整合等層面，分析其在能源儲存、感測、催化與柔性電子等領域的潛力與效益。

研究顯示，ALD 能克服傳統沉積技術於高深寬比與化學惰性碳材上的侷限，透過選擇性官能化與低損傷處理，有效提升薄膜均勻性與界面穩定性。於鋰離子、鈉離子與固態電池等儲能系統中，ALD 不僅可作為 SEI 穩定層與鋰枝晶抑制機制，更可導入假電容或催化性薄膜以提升反應效率與循環壽命。在感測與電子元件應用中，ALD 提供均一性、高整合度的成膜平台，有助於實現微型化與智慧功能設計。

未來 ALD 可進一步與區域選擇性沉積、低溫製程與生質碳整合，發展具梯度組成、分區功能與永續性之碳材料元件。隨著 S2S 或 R2R sALD、空間式沉積與模組化設備技術成熟，ALD 有望實現碳材從實驗室開發至量產製程的全流程支持，成為推動次世代碳材料應用落地的關鍵推手。

抱樸科技專注以 ALD 製程整合能力技術為核心，透過前驅物材料的選擇與被鍍物的形式，設計出因應不同應用、支持低溫沉積或是複雜三維結構的 ALD 國產化設備機台，作為碳材料功能化與多元應用推手，成為碳材料產業升級的新穎工具。

參考文獻

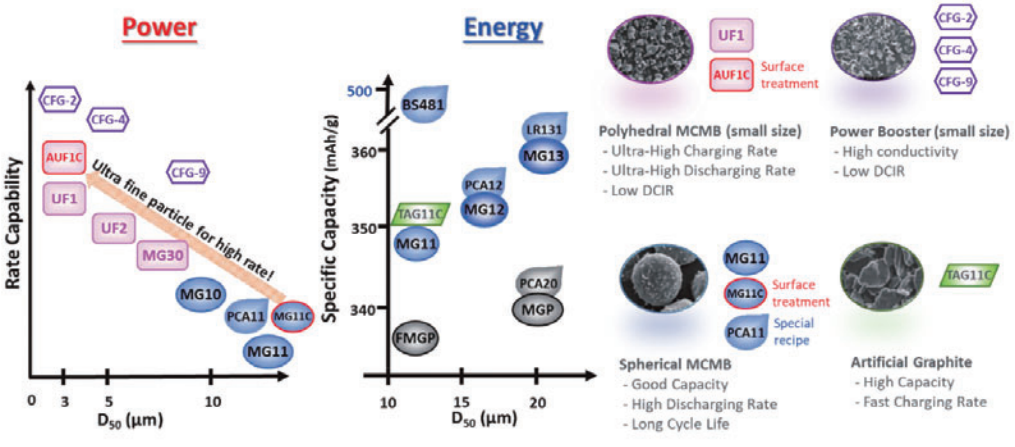
1. Puurunen, R. L. A Short History of Atomic Layer Deposition: Tuomo Suntola's Atomic Layer Epitaxy. *Chem. Vap. Deposition* 2014, *20,* 332.
2. George, S. M. Atomic Layer Deposition: An Overview. *Chem. Rev.* 2010, *110,* 111.
3. Cremers, V.; Puurunen, R. L.; Dendooven, J. Conformality in Atomic Layer Deposition: Current Status Overview of Analysis and Modelling. *Appl. Phys. Rev.* 2019, *6,* 021302.
4. Vervuurt, R. H. J.; Karasulu, B.; Verheijen, M. A.; Kessels, W. M. M.; Bol, A. A. Uniform Atomic Layer Deposition of Al_2O_3 on Graphene by Reversible Hydrogen Plasma Functionalization. *Chem. Mater.* 2017, *29,* 2090.
5. Sopha, H.; Salian, G. D.; Zazpe, R.; Prikryl, J.; Hromadko, L.; Djenizian, T.; Macak, J. M. ALD Al_2O_3-Coated TiO_2 Nanotube Layers as Anodes for Lithium-Ion Batteries. *ACS Omega* 2017, *2,* 2749.
6. Lee, S. W.; Yabuuchi, N.; Gallant, B. M.; Chen, S.; Kim, B.-S.; Hammond, P. T.; Shao-Horn, Y. High-power lithium batteries from functionalized carbon-nanotube electrodes using atomic layer deposition. *Nat. Nanotechnol.* 2010, *5*, 531.
7. Jiang, Y., et al. (2017). Atomic layer deposition of metal oxides on carbon nanotubes for gas sensing applications. Sensors and Actuators B: Chemical, 253, 1076–1082.
8. Kang, C. Y., et al. (2011). ZnO-coated carbon nanotube sensors with enhanced NH_3 sensing performance. Sensors and Actuators B: Chemical, 160(1), 554–559.
9. Liu, H., et al. (2014). Hollow metal oxide nanostructures via ALD on carbon nanotube templates. Journal of Materials Chemistry A, 2(5), 1239–1246.
10. Kim, D. H., et al. (2018). Defect-passivated carbon nanotube arrays via plasma-assisted ALD for improved electrochemical performance. ACS Applied Materials & Interfaces, 10(32), 27038–27045.
11. Gandla, D.; Song, G.; Wu, C.; Ein-Eli, Y.; Tan, D. Q. Atomic Layer Deposition (ALD) of Alumina over Activated Carbon Electrodes Enabling a Stable 4 V Supercapacitor Operation. *ChemistryOpen* 2021, *10,* 402.
12. Wang, H.-Y.; Wang, F.-M. Electrochemical Investigation of an Artificial Solid Electrolyte Interface for Improving the Cycle-Ability of Lithium Ion Batteries Using an Atomic Layer Deposition on a Graphite Electrode. *J. Power Sources* 2013, *233,* 1.
13. Comstock, D. J.; Elam, J. W. Mechanistic Study of Lithium Aluminum Oxide Atomic Layer Deposition. *J. Phys. Chem. C* 2013, *117,* 1677.
14. Ban, C.; Xie, M.; Sun, X.; Travis, J. J.; Wang, G.; Sun, H.; Dillon, A. C.; Lian, J.; George, S. M. Atomic Layer Deposition of Amorphous TiO_2 on Graphene as an Anode for Li-Ion Batteries. *Nanotechnology* 2013, *24,* 424002.
15. Østreng, E.; Sønsteby, H. H.; Sajavaara, T.; Nilsen, O.; Fjellvåg, H. Atomic Layer Deposition of Ferroelectric $LiNbO_3$. *J. Mater. Chem. C* 2013, *1,* 4283.
16. Chen, W.-M.; Hsieh, H.-Y.; Wu, D.-Z.; Tang, H.-Y.; Chang-Liao, K.-S.; Chi, P.-W.; Wu, P. M.; Wu, M.-K. Advanced TiO_2/Al_2O_3 Bilayer ALD Coatings for Improved Lithium-Rich Layered Oxide Electrodes. ACS *Appl. Mater. Interfaces* 2024, *16,* 13029.

17. Koshtyal, Y.; Nazarov, D.; Ezhov, I.; Mitrofanov, I.; Kim, A.; Rymyantsev, A.; Lyutakov, O.; Popovich, A.; Maximov, M. Atomic Layer Deposition of NiO to Produce Active Material for Thin-Film Lithium-Ion Batteries. *Coatings* 2019, *9,* 301.
18. Lin, Q.; Ding, B.; Chen, S.; Li, P.; Li, Z. Shi, Y.; Dou, H.; Zhang, X. Atomic Layer Deposition of Single Atomic Cobalt as a Catalytic Interlayer for Lithium–Sulfur Batteries. *ACS Appl. Energy Mater.* 2020, *3,* 11206.
19. Hamalainen, J.; Holopainen, J.; Munnik, F.; Hatanpaa, T.; Heikkila, M.; Ritala, M.; Leskela, M. Lithium Phosphate Thin Films Grown by Atomic Layer Deposition. *J. Electrochem. Soc.* 2012, *159,* A259.
20. https://www.forgenano.com/batteries/
21. https://www.atomiclayerdeposition.com/products/beneq-r2
22. https://www.ikts.fraunhofer.de/en/departments/energy_systems/system_integration_technology_transfer/thin-film_technology/nanoskaligealdsolgel.html?utm_source=chatgpt.com
23. https://www.appliedmaterials.com/us/en/semiconductor/products/semiconductor-products/picosun-sprinter.html
24. https://spatialald.com/solutions/high-volume-production-systems/
25. https://www.led-professional.com/technology/light-generation/holst-centre-and-flex-o-fab-take-the-first-step-towards-lighting-by-the-mile/?utm_source=chatgpt.com
26. https://innovationorigins.com/en/holst-uses-automotive-expo-to-show-flexible-electronics/?utm_source=chatgpt.com

中碳鋰離子電池快充負極材料之開發

許凱智*
中鋼碳素化學股份有限公司 研究發展處
*Email: 03520@e-cscc.com.tw

中鋼碳素化學股份有限公司（中碳）是全球主要的介相碳微球（MCMB）供應商。在鋰離子電池負極材料領域，MCMB 因其獨特的性質而具有倍率性能和循環性能的優勢，因此中碳擁有許多動力和儲能系統應用的客戶。近幾年來對於鋰離子電池的快速充放電能力、低溫性能等要求越來越高，為了滿足這些日益增長的需求，中碳開發了自有的表面改質技術與小粒徑多面體材料，並已可生產出不同尺寸的片狀石墨材料，可用於增進材料導電性。表面改質技術可以明顯地提高材料的充放電能力。另一方面，UF 系列材料已成功開發為市場上最小的負極材料，以 UF1 為例，其典型 d50 值約為 3 μm。根據客戶的回饋，UF1 系列可以滿足超過 100C 的充電和放電需求，這對於鋰離子電池來說是一個相當大的突破，此外，中碳片狀導電石墨材料(CFG 系列)可提升電池的充電與放電能力。中碳現已開發出各種快充負極材料與片狀導電石墨材料以滿足不同客戶的需求，並期許該領域可做為利基市場長期耕耘。



關鍵詞 :鋰離子電池負極材料、表面改質技術、小粒徑負極材料、片狀導電石墨材料、快速充放電。

Development of Fast-Charging Anode Materials for Lithium-Ion Batteries by China Steel Chemical Corporation

Kai-Chih Hsu*
Research and Development Department, Advanced Materials Section
China Steel Chemical Corporation
*Email: 03520@e-cscc.com.tw

ABSTRACT

China Steel Chemical Corporation (CSCC) is the major mesophase carbon micro beads (MCMB) supplier in the world. In lithium ion batteries anode materials field, MCMB has strengths for power capability and cyclability owing to its unique nature, so CSCC has many customers for power and energy storage system applications. Nowadays, the fast charging and discharging, and low temperature demands of lithium ion batteries are getting more and more. To meet these increasing requirements, CSCC has developed proprietary surface modification techniques, polygonal and flaky materials with small particle size. The flaky graphite materials can be applied to improve the conductivity of materials. The surface modification can apparently enhance the charge and discharge capability of raw materials. On the other hand, UF series materials have been successfully developed as the smallest commercial anode materials in the market, and the typical d50 value of UF1 is around 3 μm. Based on the feedbacks from our customers, UF1 series can fulfill over 100C charge and discharge demands, it is quite a breakthrough for lithium ion batteries. Moreover, CSCC's conductive flaky graphite materials (CFG series) are able to enhance the fast charging and discharging capacity of batteries. Now, CSCC has developed various kinds of high-power polygonal materials and conductive flaky graphite materials with small particle size for many customers' demands. This field is expected to be regarded as a key niche market for CSCC.

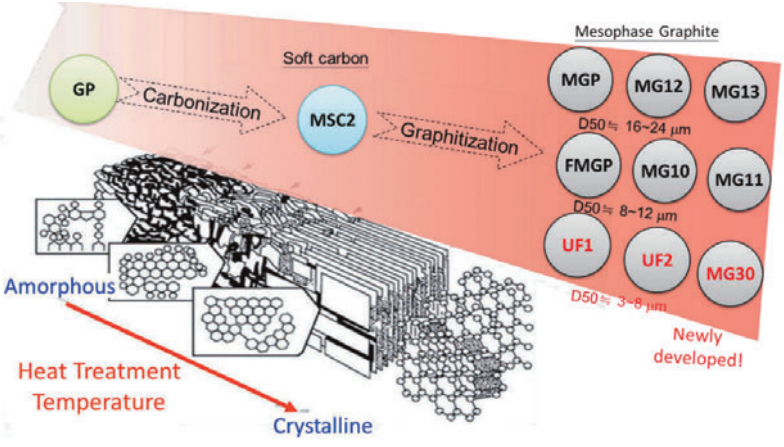
Key words: LIB anode materials, surface modification techniques, polygonal materials with small particle size, conductive flaky graphite materials, fast charging and discharging

一、前言

電池是日常生活中最常見的儲能裝置，可區分為物理電池和化學電池。物理電池是利用光、熱等能量轉換為電能使用，可依放電原理的不同而分類，例如太陽能電池、溫差發電器等；化學電池則是藉由氧化還原反應來放出能量，例如鎳鎘電池、鉛酸電池、鎳氫電池及鋰離子電池等。而化學電池又依據可否重複使用，區分為一次電池與二次電池兩類。一次電池包括常見的碳鋅電池、鹼性電池、鋰電池等；二次電池則有鉛酸電池與鋰離子電池等。二次電池的發電原理是利用氧化還原反應，將活性物內化學能轉換成電能，且電池內所發生的化學反應為可逆反應，放完電後給予電池系統進行充電，即可恢復電容量。不同種類的二次電池有不同特點，如鉛酸電池具有瞬間放電強、使用溫度範圍廣的特點，然而，鉛酸電池能量密度、體積、重量和循環壽命等性能表現不佳，同時也因電極材料存在環保的問題，目前主要應用在汽機車及工業設備的蓄電系統。鋰離子電池則為重量輕、體積小、高儲能容量、安全性佳、高功率的儲電裝置，因此成為電子產品不可或缺的配備，另外具有循環壽命長、輸出功率大、能量密度高等特性，亦可應用來作為交通、娛樂、計算和通信設備。因此鋰離子電池近十年來已被廣泛應用在人類生活中[1]。

二、中碳鋰離子電池負極材料

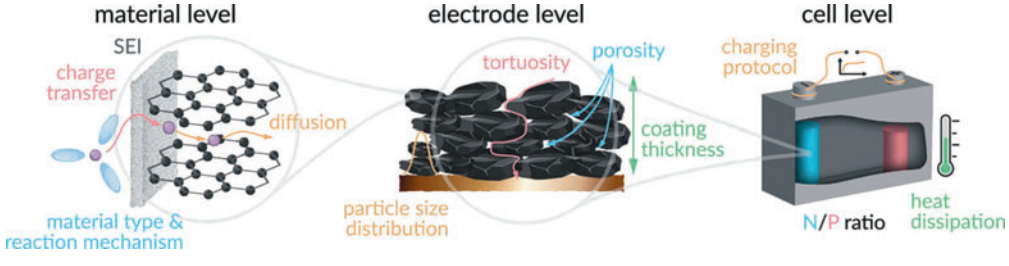
石墨類碳材料是最早用於鋰離子電池的碳負極材料，其導電性佳，結晶度高，具有良好之層狀結構，有利於鋰離子之嵌入與嵌出，一般而言以石墨類碳負極材料來說，克電容量理論值為 372 mAh/g，且充放電時電壓變化平穩。目前鋰離子電池負極材料以性能穩定的人造石墨為主，天然石墨的價格相對低，但因產地不同，品質與純度皆會有所差異，不可逆容量高且循環特性不佳等限制了其應用，而目前人造石墨主要以石油瀝青或煤焦油瀝青作為原料來生產[2]。中鋼碳素化學股份有限公司深耕碳材料領域多年，原料來自中鋼與中龍公司所產煤焦油，透過自有技術將煤焦油製成煤焦油瀝青，再以煤焦油瀝青為原料，經過熱處理製程，原料產生熱分解、脫氫、聚縮合等化學反應，形成分子量大、熱力學穩定的縮合芳香族化合物。接著進行化工製程，在分子間相互作用與表面張力作用下，形成層間結構緊密、表面積小、粒徑可調控，具有等方性的介相碳微球（GP：Green Mesophase Powder），後續再進行碳化、石墨化處理製程，即得介相石墨碳微球系列產品（MGP ： Mesophase Graphite Powder），整體流程如圖一[3]，中碳更在 2018 年正式啟用台灣第一座石墨化工廠，自此之後可在國內由原料至產品一條龍生產負極材料。中碳開發的介相石墨碳微球為良好的鋰離子電池負極材料，可配合不同應用產出不同品級之材料，其性能優異且穩定，外型為球狀微米粒子，內部經石墨化後則為高度有序的層狀結構，已在鋰離子電池市場行銷多年。



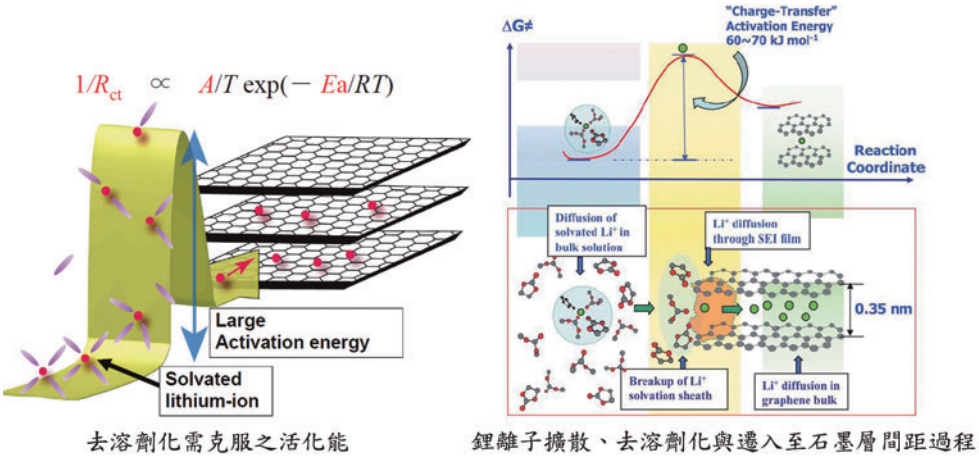
圖一、介相石墨碳微球的生產流程與產品。

三、鋰離子電池快充需求與原理

隨著智慧型手機、電動工具、電動運輸載具以及其他高需求電子設備的普及，鋰離子電池的快充需求變得越來越迫切。以電動車為例，電池快充技術與快充設備一直都是近幾年非常熱門的話題之一，傳統燃油車僅需數分鐘即可完成加油，而電動車相對長的充電時間，數量有限的超充站與伴隨而來的里程焦慮一直都是消費者購置電動車的主要阻力之一。電池的快充能力受眾多因素影響，如圖二所示[4]，可分別由材料層面、極片層面與電池層面進行探討，因中碳公司為負極材料供應商，將著重在材料層面的探討。在鋰離子電池首次進行充電行為時，會在負極材料的表面形成一層固態薄膜，該層被稱為固態電解質介面(Solid Electrolyte Interface, SEI)，該介面對於電池的充放電性能、循環壽命、庫侖效率與安全性等有非常直接的影響，SEI 層對於鋰離子有良好的傳導性，並可穩定負極材料的結構，減少因為循環過程中的體積膨脹與收縮而導致的結構變化而造成循環壽命下降。鋰離子電池中鋰離子在充電過程中如圖三所示[5,6]，鋰離子須先進行去溶劑化(desolvation)並克服表面的活化能之後才能嵌入石墨層間距中，若可將表面的活化能降低，則可提升電池的充電能力，表面改質技術常被應用在負極材料中以降低表面活化能，進而增進材料的充電能力，除此之外，表面改質層也可改善 SEI 層的結構與性質，並減少負極材料的副反應，進而提升電池的循環壽命，為了滿足鋰離子電池日漸增長的快充需求，各種表面改質技術也持續優化中。

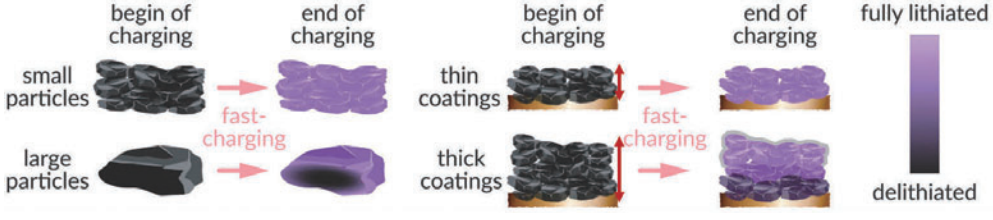


圖二、材料、極片與電池層面下影響快充能力的各個因素。



圖三、鋰離子去溶劑化、嵌入與擴散過程和表面活化能。

此外，由圖四所示[7]，以鋰離子電池之負極來說，越小的材料尺寸與越薄的極片厚度，於快充的過程當中越容易達到完整的鋰嵌入，意即具有更優秀的快充能力

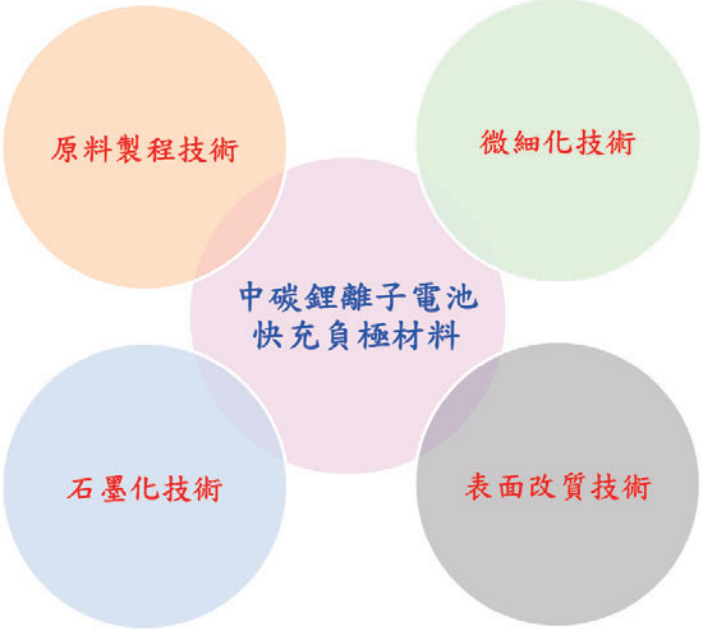


圖四、小/大尺寸活性材料和薄/厚負極塗層厚度於快充過程中的鋰化程度。

四、中碳快充負極材料之開發

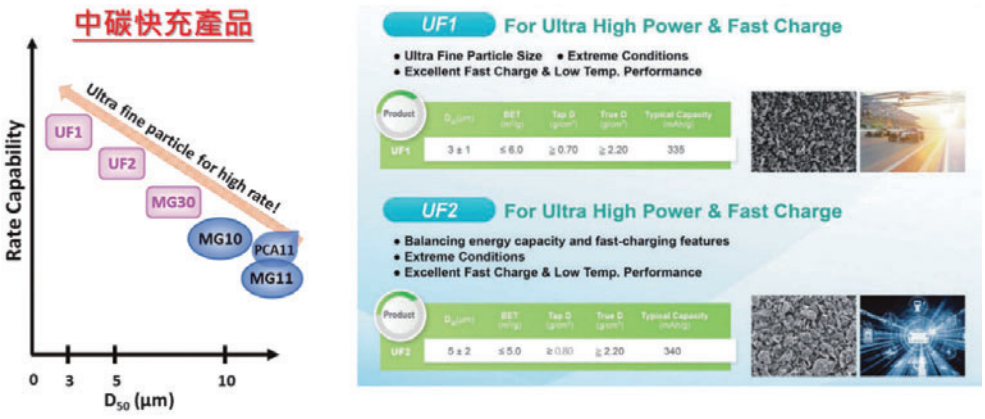
為了滿足市場上的快充材料需求，中碳開發出圖五中的四大技術以達到該目標。中碳熟知瀝青與碳材料等相關特性和許多關鍵技術，有各式產品以符合不同客戶之需求，現今中碳介相碳微球具有高首次庫侖效率、長壽命、高倍率性能與安全性等特性，為全球第一大介相碳微球廠商。介相碳微球生粉係使用煤焦油產出的瀝青為原料，進行熱反應、化學萃取、清洗、過濾、乾燥等製程，製作出高性能介相碳微球粉末，利用此方法所製造之碳微球生球又可稱為介相碳微球(MesoCarbon MicroBeads, MCMB)。在極限快充需求的應用場景下，材料的純度亦會影響到材料性能，特別是在安全性上，中碳透過自有的研發技術，開發出一款專用於快充負極材料的高純度生球。在微細化技術中，根據粉體微細化原理與設計不同，在業界有許多選擇，更需同時兼具可行性與量產性，根據介質與材料特性等都會影響結果，藉由不同的微細化技術，迄今中碳已開發出多款不同尺寸的負極材料以滿足市場上不同客戶需求。此外，石墨化過程是利用極高溫(>3000°C)將熱力學不穩定的碳原子由亂層結構向石墨晶體有序結構的轉化，透過在石墨化的過程各種條件的優化如升溫曲線、持溫時間調整、石墨化爐氣氛控制與坩堝擺放方式等以達到最有效率的石墨化，藉此可找出最適合應用於快充型高倍率負極材料的石墨化度。如上述，目前已有許多表面改質技術被發展用來改善材料的性質，

如：(1)減少材料與電解液反應之比表面積；(2)降低材料與電解液之界面電化學阻抗(Interfacial charge-transfer resistance)；(3)提升低溫性能、快充、降低 DCIR 等。表面改質之方法與原料等有非常多種類與來源，造成之效果亦不同，通常係根據技術之難易度、量產性與客戶需求等來做出選擇。以現今被大量販售之天然石墨為例，天然石墨在球型化後皆有進行表面改質以改善原本天然石墨倍率性能低下與比表面積過高之特性。中碳已針對各項產品進行表面改質技術的開發，亦已可透過自有表面改質技術進一步提升各項負極材料的充、放電性能。



圖五、中碳開發快充負極材料之四大關鍵技術。

在鋰離子電池的領域，C-rate（充放電速率）是一個非常重要的參數，用來衡量電池充放電的速率。舉例來說，1 安時(Ah)容量的電池在 1 小時以 1 安培(A)的電流進行完整充電或放電，是為 1C；1 安時(Ah)容量的電池在 0.5 小時以 2 安培(A)的電流進行完整充電或放電，是為 2C；1 安時(Ah)容量的電池在 2 小時以 0.5 安培(A)的電流進行完整充電或放電，是為 0.5C。中碳為滿足不同客戶的快充需求開發出一系列產品如圖六所示，MG10 與 MG11 系列為圓球狀產品，主要可滿足 3C-5C 快充需求，而 MG30、UF2 與 UF1 系列為多面體材料，可分別滿足 5C-10C 以上的充電需求，其中 UF1 系列為全球負極材料市場中尺寸最小的材料，在特別的設計下甚至可達到 100C 以上的超高倍率充電與放電能力。根據客戶的回饋，UF 系列產品可應用在跑車、賽車與數碼類等產品上。中碳快充負極材料於市場上具有優異低溫特性、超高倍率性能與低膨脹特性等獨特性質，並藉此特性於利基市場中應用與推廣。此外，中碳已可生產出不同尺寸的片狀石墨材料，用於增進材料導電性，無論添加於正極或負極中均可提升電池之充放電能力。



圖六、中碳快充負極材料與 UF 系列產品特性。

五、結論

中碳為鋰離子負極材料供應商，經由多年的耕耘已可在台灣國內由最初的瀝青原料生產各種不同品級的石墨負極材料，藉由獨特的原料製程技術、微細化技術、石墨化技術與表面改質技術已開發出各種快充負極材料與片狀導電石墨材料以滿足客戶需求。

參考文獻

1. Winter, M.; Brodd, R. J. What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4245.
2. Marom, R.; Amalraj, S. F.; Leifer, N.; Jacob, D.; Aurbach, D. A Review of Advanced and Practical Lithium Battery Materials. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 9938.
3. Marsh, H. Structural Characterization of Carbons. *Chemistry and Physics of Carbon* **1991**, 24, 1–71.
4. Weiss, M.; Ruess, R.; Kasnatscheew, J.; Levartovsky, Y.; Levy, N. R.; Minnmann, P.; Stolz, L.; Waldmann, T.; Wohlfahrt-Mehrens, M.; Aurbach, D.; Winter, M.; Ein-Eli, Y.; Janek, J. Fast Charging of Lithium-Ion Batteries: A Review of Materials Aspects. *Adv. Energy Mater.* **2021**, 11, 2101126.
5. Abe, T.; Fukuda, H.; Iriyama, Y.; Ogumi, Z. Solvated Li-Ion Transfer at Interface Between Graphite and Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, 151, A1120.
6. Wu, N. L.; Weng, Y. T.; Li, F. S.; Yang, N. H.; Kuo, C. L. Polymeric Artificial Solid/Electrolyte Interphases for Li-Ion Batteries. *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.* **2015**, 25, 559.
7. Colclasure, A. M.; Dunlop, A. R.; Trask, S. E.; Polzin, B. J.; Jansen, A. N.; Smith, K. Requirements for Enabling Extreme Fast Charging of High Energy Density Li-Ion Cells While Avoiding Lithium Plating. *J. Electrochem. Soc.* **2019**, 166, A2832.

2025 臺灣碳材料學會學術研討會紀要與回顧:第二屆國際碳材料學術研討會 (2025 ISCM-1)暨第八屆臺灣碳材料學術研討會

明志科技大學材料工程學系 黃啟賢教授

第二屆國際碳材料學術研討會 2nd International Symposium on Carbon Materials (ISCM-2) 暨第八屆臺灣碳材料大會於 2024 年 1 月 13 至 16 日在明志科技大學校園內盛大舉行。本次研討會聚焦於碳材料在能源、永續發展、環境及生醫領域之應用，吸引了來自全球各地的學術專家、研究人員及學生們參與，舉會者國家涵蓋日本、韓國、新加坡、菲律賓、沙烏地阿拉伯、香港、泰國、馬來西亞、越南、印尼、印度、中國等 12 個國家，特別值得一提的是日本碳材料學會和韓國碳材料學會皆有重要成員前來參加本次大會。為期四天的國際會議內容豐富，包含了「大會特邀演講」、「專題演講」、「優秀年輕學者得獎者演講」、「學生口頭論文發表和海報競賽」、「專題教學工作坊」和「廠商展示」等。

大會首日下午由臺灣碳材料學會安排了專題教學工作妨，邀請了學術與產業專家針對碳材料的分類、特性及應用進行詳細解說，也介紹了如何利用比表面積/孔隙度分析儀(BET)和 X 射線光電子能譜學(XPS)鑑定碳材料，此工作坊提供了學生與會者一個很好的學習機會，可使他們對於碳材料有更進一步的認識，未來對於碳材料應用的推廣相當有助益。

大會的第二天舉行了正式的開幕儀式，由臺灣碳材料學會理事長劉偉仁教授和明志科技大學校長劉祖華教授，歡迎來自世界各地的與會者，隨後由韓國碳材料學會代表 Prof. Yoong Ahm Kim 和日本碳材學會代表 Prof. Hirotomo Nishihara 致詞，對於本次大會表達祝賀之意，並期待未來和臺灣碳材料學會有更多的互動與合作。隨後大會公布了「2024 年臺灣碳材料學會優秀年輕學者獎」得主，該獎項旨在表彰在碳材料研究領域中展現出卓越研究潛力的年輕學者，而本屆獲獎者為中興大學材料科學與工程系賴盈至教授和清華大學化學工程系周鶴修教授。之後邀請貴賓和所有與會者一同合影留念，便開始接下來一連串的精彩議程。首先是大會 3 場的大會特邀演講：

- Prof. Yoong Ahm Kim, Chonnam National University, Korea (Jan. 13th)
  "Carbon Nanotubes in Electric Vehicle Batteries: Enhancing Performance and Exploring Future Potential"
- Prof. Jackie Yi-Ru Ying, King Faisal Specialist Hospital & Research Center, Saudi Aribia (Jan. 13th)
  "Design and Synthesis of Nanomaterials for Energy and Green Chemistry Applications"
- Prof. Chun-Chen Yang, Ming Chi University of Technology, Taiwan (Jan. 13th)
  "Role of Carbon Materials on Li-ion Battery Applications - Comprehensive Review"

下午開始則是碳材料在各領域應用的專題演講，包含了能源、環境與永續、奈米碳材/複合材料和 CO_2 還原/中和/再利用，共進行了 28 場專題演講。也於傍晚時段進行了第一場次的海報發表及評分，提供了與會者可以更近距離的學術交流與互動的絕佳場域。

大會的第三天上午則是進行了 2 場大會特邀演講：

- Prof. Jiaxing Huang, School of Science, Westlake University, China (online) (Jan. 1tth)
  "Soft Carbon Sheets: Some New Insights into an Old Material"
- Prof. Pooi See Lee, Nanyang Technological University, Singapore ((Jan. 14th)
  "Carbon based nanomaterials for soft electronics and energy conversion applications"

接下來則是在能源、生醫、環境與永續、二維材料和奈米碳材/複合材料各應用領域進行了共 41 場的專題演講，接著於傍晚時間也進行了第二場次的海報發表及評分。而在中午時段則是舉行了臺灣碳材料學會第三屆第二次會員大會暨第六次理監事會議，會議由蒲盈志秘書長(臺南大學材料科學系)主持，詳細報告了 113 年度的經費收支狀況，並提 114 年度的工作計畫進行提案討論。大會於晚間在新北市麗京棧酒店舉行盛大晚宴，晚宴現場氣氛歡欣愉快，與會者交流熱絡，在一邊享用美食佳餚中，也加深了不同國家未來在碳材料領域合作的任何可能性。席間也進行了「優秀年經學者獎」的頒獎儀式，以表彰賴盈至教授和周鶴修在碳材料領域之傑出研究表現，另外也頒發「傑出服務獎」給中央大學化學工程與材料工程學系劉奕宏教授，以感謝他舉辦第七屆臺灣碳材料學術研討會的辛勞與奉獻。

大會第四天則是先進行了學生口頭論文發表競賽和評分作業，隨後進行了兩場優秀年輕學者得獎者演講，在最後閉幕典禮中表彰在口頭論文發表和海報發表競賽表現優的學生，為本次大會畫下完美的句點。

本次大會結合了 SCIE 期刊 Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 和 Journal of the Chinese Chemical Society 舉辦特刊 Special Issue，由中山大學化學系陳軍互教授、清華大學材料科學與工程系陳翰儀教授、明志科技大學材料工程系劉定宇教授、臺南大學材料科學系蒲盈志教授和中央大學機械工程系擔任客座主編，邀請與會者針對文獻綜述和研究成果投稿至特刊。經過嚴謹的同儕審查後，總計於 Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 刊登 36 文章，並統整在 2026 年 3 月刊登；總計於 Journal of the Chinese Chemical Society 刊登 12 篇文章，並統整在 2025 年 11 月刊登。所發表之研究內容相當充實和精彩，歡迎各界專家學者讀取並引用。

總結來說，臺南大學材料科學系林建宏教授於 2023 年舉辦了第一屆國際碳材料學術研討會，開創了由臺灣碳材料學會在臺灣舉辦了以碳材料為主軸的國際研討會，並打響了臺灣在碳材料研究的知名度，使得本屆的國際碳材料學術研討會得以順利進行並擴大規模。非常感謝國內外各界的熱烈參與，使得本次大會順利進行並圓滿成功，感謝明志科大共同協辦及經費支持，銘謝各家參展廠商的贊助：北極光科技有限公司、永發興業有限公司、Rigaku 益弘儀器、勝博國際股份有限公司、台灣美創股份有限公司、台灣安東帕、明技科學儀器有限公司、原子精製有限公司、俊尚科技股份有限公司、捷東股份有限公司、昇航股份有限公司、利泓科技股份有限公司、台灣百思吉 Malvern Panalytical、新國科技股份有限公司、昭地科技有限公司；銘謝各家廠商贊助廣告頁面：台灣塑膠工業股份有限公司、明志科技大學環境資源學院、台灣默克股份有限公司、尚偉股份有限公司、博精儀器股份有限公司、景鴻科技股份有限公司、新元鋒精密股份有限公司、廣繼科技有限公司。特別感謝辛苦籌備 2025 ISCM-2 的明志科技大學所有工作人員，期待各位在 ISCM-3 再相見。

開幕典禮 - 劉偉仁理事長、劉祖華校長、日本碳材學會代表 Prof. Hirotomo Nishihara、韓國碳材學會代表 Prof. Yoong Ahm Kim 致詞

大會特邀演講-Prof. Yoong Ahm Kim

大會特邀演講-Prof. Jackie Yi-Ru Ying

大會特邀演講-Prof.Chun-Chen Yang

大會特邀演講-Prof. Jiaxing Huang

大會特邀演講-Prof. Pooi See Lee

2025 ISCM-2 會議剪影

2025 ISCM-2 會議剪影

2025 ISCM-2 晚宴剪影暨優秀年輕學者及傑出服務獎頒獎

ISCM-2 頒獎剪影

2025 臺灣碳材料學會學術研討會紀要與回顧: 碳材料工作坊

國立臺南大學材料科學系 邱聖貴副教授

「2025 碳材料工作坊」於臺南大學圓滿落幕，播下產學連結的未來種子 為縮短學術理論與產業實務的距離，並深化在地高科技人才的培育，台灣碳材料學會近日與國立臺南大學材料科學系暨創新育成中心攜手合作，成功舉辦「碳材料工作坊」。此次活動邀集了國內頂尖學者與產業前線專家共襄盛舉，吸引了來自全台多所大專院校近五十位師生熱情參與，共同深入探討碳材料從前瞻科研到落地應用的完整光譜。此次工作坊的議程設計別出心裁，完美融合了「前瞻學術研究」與「精準產業實務」兩大主軸，為學子擘劃出清晰的未來學習與職涯藍圖。在學術前瞻部分，工作坊邀請了清華大學葉哲寧教授、成功大學林弘萍教授、中山大學陳軍互教授，以及明志科技大學黃啟賢教授等頂尖學者。演講內容緊扣全球永續發展與潔淨能源的迫切需求：從將農業廢棄物轉化為高價值生物炭（循環經濟與環境修復），到石墨烯、奈米碳材在鋰電池、超級電容器、海水製氫，乃至可撓式光電與生物感測器上的突破性進展。學者們的引導，讓學生深刻認識到碳材料如何引領下一波的綠色科技革命。然而，新材料的成功不僅在於實驗室的突破，更仰賴於精準的產業化技術。為此，工作坊的下半場聚焦於「產業分析與應用」，特別邀請了新國科技的許立昇應用副理與分析儀器大廠 Bruker AXS 的楊雅晴博士。兩位專家從產業第一線的角度，分享了如何透過高階儀器檢測石墨烯的層數與缺陷，以及如何確保碳纖維複合材料的均一性。這些業界實務經驗，正是課堂理論與產業需求之間的關鍵橋樑，讓學生體會到品質管控與結構分析的絕對重要性。此次活動的成功舉辦，不僅是台灣碳材料學會推動產學合作的具體實踐，更在學子心中播下了理論與實踐結合的種子。與會學生紛紛表示，能同時與頂尖學者和業界專家互動，獲得了許多書本上學不到的寶貴知識與產業洞見，對碳材料的應用前景感到無比興奮，這場深度的產學饗宴，已為他們未來投身材料科技產業奠定了堅實的基礎。

2025 碳材料工作坊活動剪影

第 51 回炭素材料学会年会 日本九州 2024

國立臺南大學材料科學系 邱聖貴教授、蒲盈志教授

日本碳素材料學會在 2024 年 11/27 至 11/29 於九州大學舉辦第 51 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，碳材料應用於儲能、減碳或碳捕捉議題皆探討。臺灣碳材料學會由理事長 中原大學化學工程科學系 劉偉仁教授、秘書長 國立臺南大學材料科學系 蒲盈志教授及理監事 國立中山大學化學系 陳軍互 教授、明志科技大學材料科學與工程系 賴怡廷教授與國立臺南大學材料科學系 邱聖貴教授代表前往參加。會議中，除了與日本學者們熱絡交流之外，特別邀請日本碳素材料學會 理事長 Dr. Yasushi Soneda 、委員長 Dr. Yoshiaki Matsuo 及副委員長 Dr. Jin Miyawaki 進行午餐交流會議，討論臺灣碳材料學會與日本碳素材料學會合作交流事宜，會議中討論項目包含臺灣碳材料學會發展歷史、組織結構與現況介紹、建立亞洲碳材料研究交流圈、促進雙方學生交流意願、強化研究交流與連結與未來交流合作方式。討論會中特別介紹本會於 2025 年 1/13 至 1/16 舉辦之第二屆國際碳材料學術研討會(2025 ISCM-2) ，並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，期望未來能加深本會與日本碳素材料學會之間的合作，建立雙方學會的友誼關係，形成雙方學會每年交流互訪的慣例。

第 51 回炭素材料学会年会活動剪影

第 52 回炭素材料学会年会 日本長野 2025

國立清華大學化學工程學系 周鶴修教授

日本碳素材料學會於 2025 年 11 月 26 日至 11 月 28 日在日本長野舉辦「第 52 回炭素材料學會年會」，會議議題橫跨碳材料基礎科學、先進能源材料、電池與儲能技術、永續材料設計、減碳策略與碳捕捉轉化（CCUS）等多元領域，充分展現碳材料研究在國際上的重要性與跨領域影響力。臺灣碳材料學會高度重視本次交流，由理監事 國立中山大學化學系 陳軍互 教授與國立清華大學化學工程學系 周鶴修 教授代表參加，展現臺灣在碳材料科技與能源應用上的研究成果與國際能量。

會議期間，陳軍互教授與周鶴修教授受邀進行專題演講，內容涵蓋先進碳材料的界面設計、功能化技術、能源製造與儲存元件之材料創新，以及應用於電池、超級電容、觸媒與感測的最新研究成果，獲得與會者高度關注與肯定。兩位教授也與多位日本研究者深入交流，討論如何在電池材料創新、儲能系統提升、碳材料的環境永續應用，以及碳基功能材料的開發等方向展開更多合作。

特別值得一提的是，臺灣代表團與日本產業技術綜合研究所（AIST）陳仕元博士共進晚宴，雙方針對跨組織合作、碳材料科研布局與未來國際合作模式進行深度討論。由於 AIST 多位主管同時是日本碳素材料學會的重要成員，這次交流不僅涉及科學議題，也涵蓋組織面、策略面與長期合作機制的探索。討論內容包括兩國學會的組織架構分享、學生與青年學者的交流計畫、能源材料與碳功能材料的合作研究方向、以及如何建立常態化互訪與協作平台。

此外，臺灣碳材料學會也於會中介紹將於 2026 年 1 月 13 日至 16 日在臺灣成功大學舉辦的第九屆臺灣碳材料學術研討會，並正式邀請日本碳素材料學會及 AIST 參與。雙方皆期待透過此國際會議深化科研交流，不僅在淨零轉型議題上合作，更在電池材料、能源儲存、碳基先進功能材料與次世代新材料等領域，共同推動跨國研究與科技進步。

此次赴日交流不僅展現臺灣在國際碳材料領域的研究實力，更成功促成臺日雙方之間的合作契機。臺灣碳材料學會將持續強化國際連結，推動跨國協作網絡，促進碳材料科學在能源科技、永續發展以及高科技應用上的全面發展，期盼與日本相關社群攜手，共同為未來科技創新奠定更深厚的基礎。

第 52 回炭素材料学会年会活動剪影

2026

1月19日(一) - 1月20日(二)
暨國科會化學工程學門成果發表會

永續循環 • 碳恆久

2026第9屆臺灣碳材料學術研討會

特邀演講、能源/環境/複材/觸媒/生醫/碳中和等專題演講、女科學家論壇、國際論壇、學生海報/口頭競賽

重要日期

- 摘要投稿截止日 **2025/09/30**
- 論文摘要接受通知 **2025/10/15**
- 早鳥報名截止日 **2025/10/31**
- 網站註冊截止日 **2025/11/15**

地點

成大
工程科學系
系館
(大學路1號)

主辦 指導 協辦

SHIMADZU
Excellence in Science

碳材料研究分析設備
詳細目錄備索　敬請來電洽詢

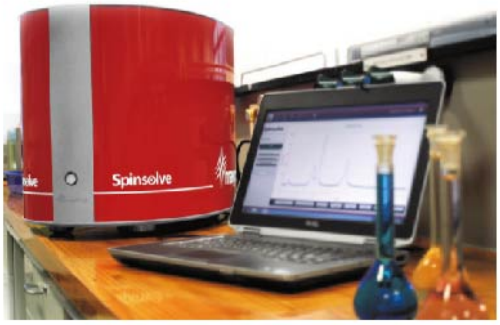
三重四極桿液相層析串聯式質譜儀 LCMS-8050
超高效率串聯式液相層析質譜儀 LCMS-8045
高效率液相層析質譜儀 LCMS-2050
液相層析儀 LC-40 series / LC-2050 / LC-2060

串聯式氣相層析質譜儀 GCMS-TQ8050NX
氣相層析質譜儀 GCMS-QP2020NX
氣相層析儀 Nexis GC-2030 / GC-2014

電漿耦合發光質譜儀 ICPMS-2030

傅立葉轉換紅外線光譜儀 IRXross
顯微紅外線光譜儀 AIMsight

magritek



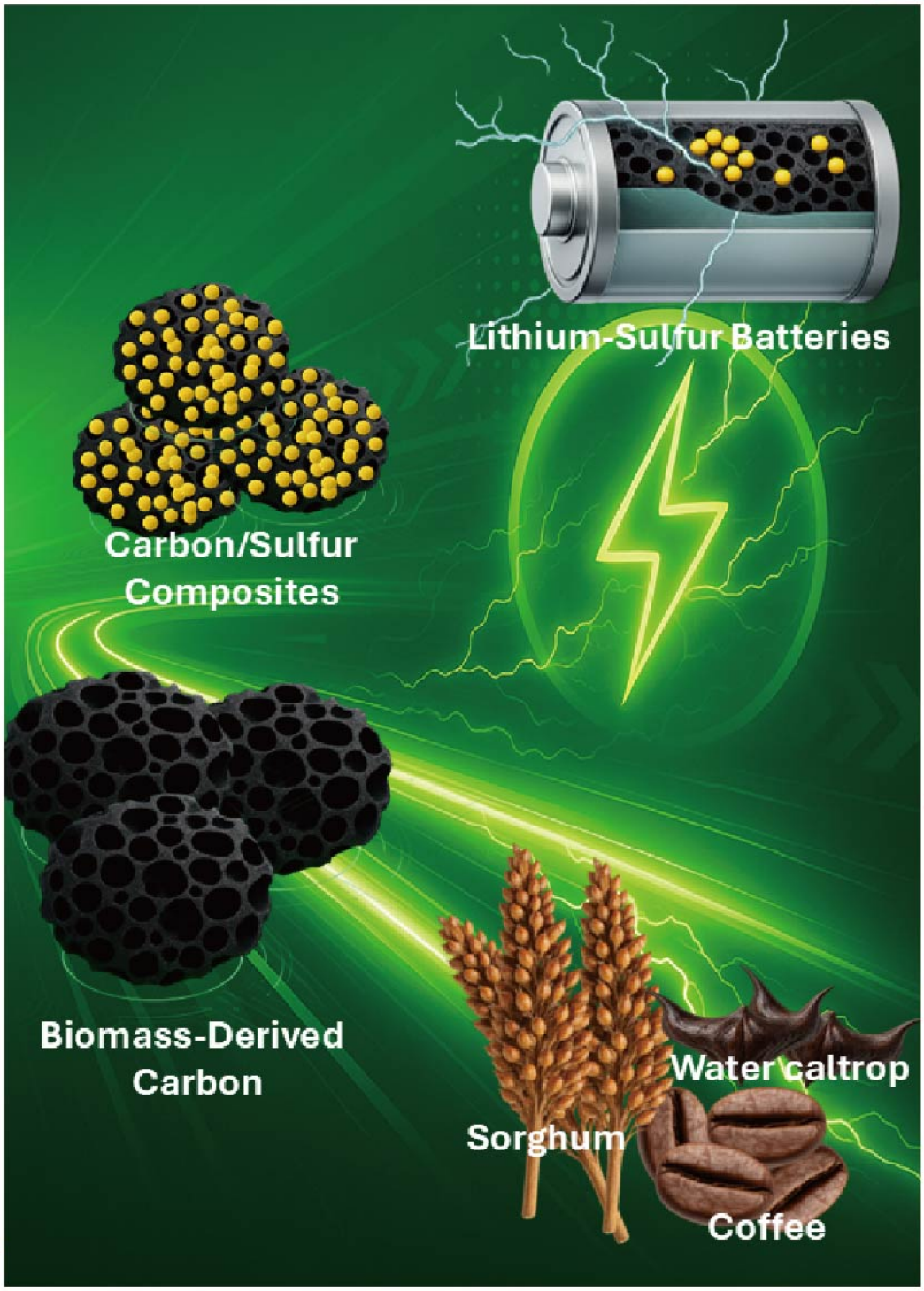
Spinsolve桌上型核磁共振光譜儀
Spinsolve 60 / Spinsolve 80 / Spinsolve 90

TRAJAN　SGE Analytical Science　crs

層析儀管柱/注射針及耗材

三光儀器關係企業
三津科技股份有限公司
台北市 100407 忠孝東路一段 112 號 7 樓
Http://www.sanking.com.tw　E-mail:sanking@sanking.com.tw
台北總公司 TEL:(02)2358-2668　台中辦事處 TEL:(04)2407-5251
台南辦事處 TEL:(06)267-1660　高雄辦事處 TEL:(07)216-5512

SAN KING TECHNOLOGY



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