

## 科技部補助專題研究計畫報告

導電奈米纖維複合碳黑/石墨烯應用於具三維電極之鋁離子電池  
研製

報告類別：精簡報告  
計畫類別：個別型計畫  
計畫編號：MOST 109-2221-E-003-001-  
執行期間：109年08月01日至110年07月31日  
執行單位：國立臺灣師範大學機電工程學系（所）

計畫主持人：楊啟榮

計畫參與人員：此計畫無其他參與人員

本研究具有政策應用參考價值：否 是，建議提供機關  
（勾選「是」者，請列舉建議可提供施政參考之業務主管機關）  
本研究具影響公共利益之重大發現：否 是

中華民國 110 年 10 月 26 日

中文摘要：開發具有高能量密度、長循環壽命、低成本且高安全性的新型儲能裝置，已是現今研究重點之一。其中，鋁離子電池具有低成本、安全性高，低污染等優勢，並在性能方面有望超越鋰離子電池的工作電壓(3 V)及其循環壽命(< 1000次)，成為下世代新型電池。然而，目前鋁離子電池仍有一些瓶頸存在，如電容量大約僅落在80-150 mA h g<sup>-1</sup>，壽命則僅約1000次左右。因此，本研究將致力於改進上述的缺點以提升鋁離子電池性能。本計畫將使用碳-微機電製程並結合微奈米碳材，開發特殊的三維陰極結構。以SU-8厚膜光阻作為材料基底，使用黃光微影技術製作圓柱陣列，並以靜電紡絲技術製備奈米纖維。再高溫碳化形成碳圓柱陣列及碳奈米纖維，並結合高導電性、高比表面積的石墨烯/碳黑及碳圓柱陣列的立體結構，使氯鋁酸根離子(AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>)能快速的嵌入嵌出，以提高電池的充電速度、循環壽命、放電電壓。預期電容量可達200 mA h g<sup>-1</sup>、2000次壽命及3.5 V以上之放電電壓，可超越市售鋰離子電池性能。整體計畫的執行要點與工作要項包括：

1. 碳圓柱陣列之三維陰極結構製備：利用SU-8厚膜光阻其優異的材料性質，以黃光微影的方式在鋁箔上形成圓柱陣列，再高溫碳化成直徑30 -50 μm、深寬比5、間距80-100 μm的導電碳圓柱陣列三維結構。
2. 碳奈米纖維/石墨烯/碳黑之複合漿料製備：以靜電紡絲技術製備SU-8奈米纖維，並同樣高溫碳化形成導電碳奈米纖維，再將其以均質機進行強力破碎與細小化，並摻入石墨烯與碳黑等材料，配製成複合漿料，最後滴塗於圓柱結構電極板中，以提升整體比表面積及導電性。
3. 鋁離子電池之陰陽極封裝：本研究以 [EMIM]Cl與AlCl<sub>3</sub>之混合溶液作為鋁電池的電解液，由於電解液不可有水氣滲入，因此全程須在氬氣氛保護之手套箱中作業。使用鋁箔做為陽極，三維圓柱陣列結構做為陰極，兩極中間夾一層隔離膜防止短路並封裝於鋁箔袋中。最後以熱封機密封即可完成。
4. 鋁離子電池性能評估：將使用恆電位儀，進行循環伏安、定電流充放電、能量密度、循環壽命之電化學量測，預期電容量將達200 mA h g<sup>-1</sup>及2000次以上之壽命，達成超越市售鋰離子電池的性能。
5. 電池的實務應用與效能評估：本計畫完成的鋁離子電池，將進行一些實務應用的評估。例如，對電池進行充電，並將其與多顆LED (> 50顆)相連，計算點燈時間。

中文關鍵詞：鋁離子電池、靜電紡絲技術、碳-微機電、石墨烯

英文摘要：The development of new rechargeable safe battery with high energy density, low cost, long cycle life and stable is one of the most desirable goals for research. Aluminum ion batteries (AIBs) are expected to exceed the operating voltage (3 V) and its lifecycle (<1000) of the lithium-ion battery, chance to become as a new type battery for the next generation. However, there are still some bottlenecks in AIBs, including the capacity of AIBs is about only 80-150 mAh/g and their lifecycles lower than 1000. In this study, a special 3D cathode structure will be formed using

a C-MEMS process combined with carbon materials. This project will use SU-8 photoresist as the initial material, making cylindrical arrayed structure on molybdenum foil and producing nanofibers by electrostatic spinning, and add the graphene/carbon black as hybrid slurry to form a new 3D structure cathode. It is expected that the capacity can reach 200 mAh g<sup>-1</sup>, 2000 lifecycles and a higher discharge voltage than 3.5 V, which will exceed the performance of commercially available Li-ion batteries. The main points of implementation and work of the overall plan include:

1. Production of 3D cathode structure of carbon cylinder array: Using the lithography process of SU-8 thick film photoresist, a conductive carbon structure was formed by high-temperature carbonization to form an arrayed 3D cylindrical structure with a diameter of 30-50 μm, aspect ratio of 5, and a pitch of 80-100 μm.

2. Preparation of carbon nanofiber/graphene/carbon black hybrid slurry: The nanofibers were prepared by electrostatic spinning and similarly carbonized as carbon nanofibers. The homogenizer was used for strong crushing carbon nanofibers, and then mixed with graphene, carbon black, and binder as a hybrid slurry. Finally, such slurry is drip-coated into a cylindrical electrode plate and dried to form an electrode structure with high specific surface area.

3. Cathode and anode packaged as AIBs: [EMIM]Cl and AlCl<sub>3</sub> will be used as the electrolyte. Since the electrolyte must be kept dry, it must be operated in a glove box protected by an argon atmosphere. The aluminum foil is used as the anode, and the 3D cylindrical arrayed structure is used as the cathode. And an insulation film is sandwiched between them to prevent short circuit and is packaged in the aluminum foil bag.

4. Performance evaluation of AIBs: A potentiostat will be used for electrochemical measurements of cyclic voltammetry, constant current charge and discharge, energy density, and cycle life. It is expected that the capacity will reach a life of 200 mA h g<sup>-1</sup> and more than 2000 times, reaching beyond the performance of commercially available lithium ion batteries.

5. Performance evaluation of practical application: The aluminum ion battery completed in this project will be evaluated for some practical applications. For example, charge the battery and connect it to multiple LEDs (> 50) to calculate the lighting time. Even a series of experiments on battery strength, such as drilling, underwater lighting, and high and low temperature tests, to ensure that aluminum ion batteries can operate normally in

extremely harsh environments, proving its safety and reliability.

英文關鍵詞：Aluminum-ion batteries, Electrospinning, C-MEMS, Graphene

# 科技部補助專題研究計畫成果報告

(期中進度報告/期末報告)

計畫名稱:導電奈米纖維複合碳黑/石墨烯應用於  
具三維電極之鋁離子電池研製

Development of aluminum-ion batteries with 3D  
electrode using  
conductive nanofibers compounded with carbon  
black/graphene

計畫類別：個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：MOST 109-2221-E-003-001-

執行期間：2020年8月1日至2021年7月31日

執行機構及系所：國立臺灣師範大學機電工程學系

計畫主持人：楊啟榮

計畫參與人員：碩士班研究生-兼任助理人員：洪敬庭

碩士班研究生-兼任助理人員：黃兆漑

中 華 民 國 110 年 10 月 31 日

# 導電奈米纖維複合碳黑/石墨烯應用於鋁離子電池之研製

## Development of aluminum-ion batteries using conductive nanofibers compounded with carbon black/graphene

### 摘要

本論文以 SU-8 2050 厚膜光阻為材料，使用黃光微影技術於尺寸  $2 \times 2 \text{ cm}^2$  之鋁箔上製作 SU-8 圓柱陣列結構，並以靜電紡絲技術製備 SU-8 紡絲奈米纖維。接著透過靜電紡絲技術製備 SU-8 紡絲奈米纖維。再以兩段式升溫之高溫碳化製程將 SU-8 光阻轉變為類玻璃碳材料(Glassy carbon)，完成直徑  $32 \mu\text{m}$ 、深寬比 5、間距  $80 \mu\text{m}$  之導電圓柱陣列結構以及線徑  $910 \text{ nm}$  之碳奈米纖維(Carbon nanofiber)之製備。後續將碳奈米纖維以均質機破碎後，與石墨烯(Graphene)和碳黑(Carbon black)藉由 NMP@PVDF 黏著劑複合形成鋁離子電池陰極之電極漿料，並滴塗於導電圓柱陣列電極中，完成全碳之鋁離子電池陰極之製作。本論文選擇 8 組不同漿料用於製備鋁離子電池的陰極，包括未添加碳奈米纖維的漿料，以石墨烯：碳黑=1:0、1:1、1:5、1:8 之比例製備四組電極，並於相同之石墨烯與碳黑比例下額外添加碳奈米纖維，再製備出石墨烯:碳黑:碳奈米纖維=1:0:0.5、1:1:0.5、1:5:0.5、1:8:0.5 等四組電極。將電極均組裝成鋁離子電池元件後，透過恆電位儀進行循環伏安曲線(Cyclic voltammetry curve, C-V curve)測試以及恆電流充放電(Galvanostatic charge/discharge, GCD)

之測試，評估電池之性能。量測結果發現，添加碳奈米纖維之四組電極的 C-V 曲線面積，分別比未添加纖維之四組提升了 660%、57%、-17%、314%。除石墨烯:碳黑:碳奈米纖維=1:5:0.5 電極之 C-V 曲線面積有小幅下降外，其餘電極之 C-V 曲線面積均有大幅度提升，說明添加碳奈米纖維能夠提供更多比表面積供鋁離子嵌入與嵌出，進而提升電池效能。將上述 8 組電極所組裝而成之鋁離子電池中，選取性能較好之石墨烯:碳黑=1:1、1:5 與石墨烯:碳黑:碳奈米纖維=1:0:0.5、1:1:0.5、1:5:0.5、1:8:0.5 六組電極，以  $100 \text{ mA/g}$  之電流密度進行恆電流充放電測試，並計算其比電容值，分別得到 3.5、2.5、8.25、14、5、4 mAh/g 的結果。其中，石墨烯:碳黑:碳奈米纖維=1:1:0.5 之電極具有最高的充電比電容值  $12 \text{ mAh/g}$ ，以及放電比電容值  $14 \text{ mAh/g}$ ，並且具有 85.7% 之庫倫效率。此外，石墨烯:碳黑:碳奈米纖維=1:1:0.5 與 1:5:0.5 兩組電極之比電容值，分別達到未添加碳奈米纖維電極的 4 倍與 2 倍。

關鍵字：鋁離子電池、靜電紡絲技術、碳-微機電、石墨烯

### 1. 緒論

近年來，隨著石化燃料逐漸枯竭，能源的需求卻是不減反增，加上工業發展所帶來的環境汙染與全球暖化，

也促進了環保意識的提升。世界各國紛紛開始研究對環境友善、可再生及碳排放量低之新興綠色能源。雖然水力、風力、地熱、潮汐及生質能等再生能源技術蓬勃發展，然而這些再生能源往往受到環境與氣候限制，無法連續性提供能源。因此，如何快速高效的儲存並分配這些再生能源，使其確實緩解電力需求，成為重要的課題。透過資訊及通訊科技來達到有效分配能源，且可導入再生能源的智慧電網技術應運而生。其中，「儲能系統」能夠提前儲備能源，補足再生能源無法連續供電之缺陷，且能做為緊急之備用電源，提升電網穩定性，具有不可或缺的地位，使得電池、超級電容等技術隨之發展。

鋰離子電池具有高能量密度(Power density)、體積小以及高比電容值(Specific capacitance)等優勢，因此備受各方重視，為近年來電池發展最為成熟之技術。然而電極所用之鋰金屬氧化物價格昂貴、地殼中存量有限，且使用可燃之有機物作為電解液，安全性堪憂，難以永續發展。因此，學者轉而研究其他種類之金屬離子電池。其中，鋁離子電池使用地殼中存量豐富且價格低廉之鋁金屬作為電極材料，並使用不可燃之離子液體作為電解液，有著優異的安全性及穩定性。加上  $Al^{3+}$  離子於電化學反應時可以一次轉移 3 個電子，此電荷轉移機制使得鋁離子電池具有很高的理論比電容值，可達  $2976 \text{ mAh g}^{-1}$ ，在常見金屬中僅次於鋰金屬的  $3860 \text{ mAh g}^{-1}$ 。這些優點也使得鋁離子電池被認為具有取代鋰離子電池之潛力【1】。因此，本研究將利用 SU-8 厚膜光阻製作高深寬比結構，並搭配靜電紡絲技術(Electrospinning)，以碳-微機電系統(Carbon microelectromechanical systems, C-MEMS)製程實現導電性 3D 微電極與碳纖維薄膜複合的多孔結構，並投入導電碳黑、石墨烯等材料以提升電化學性能，製作

具有高導電性與高比表面積之電極結構，並利用此特殊電極結構，進行鋁離子電池開發【2-4】。

## 2. 實驗方法

### 2.1 實驗設計

本研究為有效利用 SU-8 光阻其優異的材料性質，故規劃全 SU-8 圓柱結構與紡絲纖維燒結成玻璃碳，再複合石墨烯與碳黑完成鋁離子電池之製作開發，其主要建立於黃光微影製程與靜電紡絲技術基礎上，再配合石墨烯與碳黑等材料之使用。完整實驗程序說明如下，首先製備出 SU-8 圓柱陣列結構，並將其進行兩階段的高溫碳化處理，使其結構擁有較佳之導電性、機械強度與比表面積，形成導電圓柱結構電極。接著以電紡絲技術製備 SU-8 紡絲纖維，同樣地也將其進行兩階段的高溫碳化處理，形成具有良好導電性及高比表面積之碳奈米纖維。將完成後的碳奈米纖維以均質機進行強力破碎與細小化，接著摻入石墨烯與碳黑等材料，並加入 NMP@PVDF 黏著劑中配製成複合漿料，滴塗於圓柱結構電極板中。上述之實驗完成並經過驗證後，即完成鋁離子電池陰極之開發。最後，再將電池於手套箱中完成組裝即可進行鋁離子電池之檢測。圖 3-8 為鋁離子電池製造流程圖，實驗說明可分為以下三個部份。

#### 1 圓柱結構之電極製備

試片清洗：

首先將鈿箔用酒精擦拭，並於熱墊板(Hotplate)上以  $95^{\circ} \text{C}$  進行烤乾，此步驟主要是將基板上的雜質清除乾淨，並去掉多餘的水份，減少後續製程上

不確定的因素，如界面結合性差、產生氣泡等。

旋塗光阻於鉬箔：

將面積  $2 \times 2 \text{ cm}^2$ ，厚度  $0.5 \text{ mm}$  之鉬箔以膠帶貼附於矽晶圓中央，並置於旋塗機上然後以滴定的方式將適量的 SU-8 滴於鉬箔，再以旋塗機使光阻均勻塗佈在鉬箔上。旋塗光阻的過程分為三段，第一段目的在於將光阻緩慢地擴散至鉬箔各處，第二段之目的為拉高轉速並使 SU-8 於鉬箔上形成一均勻厚度之薄膜，第三段目的是使旋塗機的轉速緩慢降低，避免瞬間減速造成光阻內部因慣性作用而產生內應力。本實驗預期製備出高度約  $150 \mu\text{m}$  之圓柱結構，參考廠商提供之資料並經過實驗調整後，將以三段轉速分別為  $500$ 、 $1800$ 、 $500 \text{ rpm}$  且時間分別為  $10$ 、 $25$ 、 $5 \text{ s}$  之參數設定來進行此步驟。

軟烤：

軟烤之目的在於將光阻中多餘的溶劑移除，在進行軟烤過程之前，必須先確保熱墊板為水平狀態，避免在軟烤過程中因光阻的流動而影響到光阻在鉬箔上之均勻性。此外，若直接將完成光阻旋塗之鉬箔以  $95^\circ\text{C}$  加熱，會因升溫速率太快導致光阻出現熱應力。因此此步驟採用三段式升溫，避免光阻層產生過大熱應力。具體流程為先將鉬箔放置於  $65^\circ\text{C}$  之熱墊板上預熱  $10$  分鐘後，再轉移至  $80^\circ\text{C}$  之熱墊板上，同樣經過  $10$  分鐘後再轉移至  $95^\circ\text{C}$  之熱墊板上，放置  $30$  分鐘進行移除溶劑的步驟。完成  $95^\circ\text{C}$  的軟烤後關閉熱墊板之電源，使鉬箔於熱墊板上緩慢降至室溫，將可能殘留之熱應力釋放完畢後再進行下一步驟。

曝光與曝後烤製程：

因 SU-8 光阻為化學增幅型光阻，所以除曝光外還必須進行曝光後烘烤程序。曝光的過程中，曝光劑量依據廠商提供之參數，再依據光阻膜厚設定適當劑量。曝後烤之目的是使光阻內部的光酸產生化學反應，成為高度交聯的微結構，如此便能於顯影時抵抗顯影液的侵蝕，其具體流程為先將鉬箔放置於  $65^\circ\text{C}$  之熱墊板上預熱  $5$  分鐘後，再轉移至  $95^\circ\text{C}$  之熱墊板上進行曝後烤。此過程之烘烤時間長短對光阻之結構強度有很大影響。

顯影：

將完成曝後烤且徐冷後的鉬箔浸泡於 SU-8 專用顯影液 PGMEA 中進行顯影程序，時間約為  $15$  分鐘。接著再浸泡於稀釋液 (GBL thinner) 中約  $30$  秒，以及異丙醇 (Isopropanol, IPA) 中約  $1$  分鐘，去除可能殘留在底部之光阻，最後在溫度  $30^\circ\text{C}$  之熱墊板上緩慢烤乾，完成圓柱陣列結構之製作。

## 2 紡絲奈米纖維之製備

試片清洗：

首先將作為纖維收集器之  $304$  不鏽鋼片浸泡於丙酮溶液中，以超音波震盪器進行約五分鐘的清洗。此步驟目的是將試片上的雜質與油脂清除，以提升後續靜電紡絲製程之纖維附著性。

紡絲溶液配製：

本實驗選用 SU-8 厚膜光阻當作高分子基底，但是 SU-8 2050 光阻過於濃稠，因此需使用稀釋液 (GBL thinner) 以 SU-8:Thinner = 5:1 之比例進行稀釋。收集器之前置作業：

將清洗後之不鏽鋼基板平放於收



集器轉盤上，接著將收集器接上高壓電源供應器之負極，並開啟收集器旋轉馬達維持轉速 100 rpm，完成前置作業。

單通道微量注射泵之前置作業：

以 5 ml 針筒搭配內徑 0.52 mm 的不鏽鋼針頭吸取配製完成之 SU-8 溶液，使溶液充滿針筒並盡可能降低氣泡的產生，避免液體形成紡絲時的不連續性。將完成吸取的針筒固定於微量注射泵，設定進給速率為 10  $\mu$ l/min，並啟動注射泵使液體緩緩擠出。待確認液體擠出穩定，沒有擠出空氣或是不順暢之情形後，將高壓電源供應器之正極接於不鏽鋼針頭上，完成靜電紡絲之整體電氣迴路設置。

高壓電源供應器之前置作業：

由於高壓電源供應器可達 40 kV，具有一定危險性，因此實驗過程須確保機台及迴路正常，並且要配戴絕緣手套後方可進行實驗。設定電壓為 20 kV，限制電流為 300  $\mu$ A，避免瞬間短路導致電流過大使機台或實驗者受傷害，待確定實驗設置安全無虞後方可啟動電源。

靜電紡絲製程：

將高壓電源供應器啟動，由於高分子溶液在高壓靜電場中受到電場力的作用被拉伸，當電場作用力大於高分子液珠之表面張力時，溶液將形成噴射細流，在噴射過程中溶劑快速揮發，隨後高分子由於溫度降低而凝固，進而在收集器上之基板得到高比面積的紡絲纖維。

圓柱結構與奈米紡絲纖維之兩階段熱處理

試片放置：

分別將上述製備之圓柱結構電極

與沉積紡絲纖維之不銹鋼板置於石英晶舟上，並送入高溫熱處理爐中，位置固定後，將爐門關閉。

高溫碳化處理：

將石英管封閉後。開啟機械幫浦將爐管抽真空，待高溫爐管壓力達到  $5 \times 10^{-2}$  torr 時關閉幫浦，並通入氬氫混合氣(Ar:H<sub>2</sub>=9:1)作為保護氣體，同時進行溫度控制設定。以每分鐘 5 °C 之升溫速率從室溫上升到 600 °C，達到 600°C 後持溫 1 個小時進行穩定化處理，目的將結構與纖維透過熱穩定，提升其機械特性，持溫 1 個小時後，以每分鐘 1 °C 之升溫速率將溫度上升至 1000 °C，達到目標溫度後一樣持溫 1 個小時進行碳化處理，將穩定之圓柱結構與纖維碳化，達到提升導電性並產生多孔結構進而增加比表面積之目的，圖 3-9 表示其兩段式之溫控流程。

### 3. 複合碳奈米纖維漿料製備

碳奈米纖維破碎之前置作業：

將碳奈米纖維從不鏽鋼板取下後，置於 100 ml 之燒杯中，並加入 30 ml 的乙醇(Ethanol)進行分散。接著將均質機之刀具組裝完畢並固定於均質機上，刀頭的部分置於玻璃瓶中，且刀具之圓孔需沒入乙醇中，這個步驟的目的在於讓液體經過圓孔而回流，以達到重複循環之目的。實驗設置完畢後啟動電源，其循環示意圖如圖 3-10 所示。圖 3-11 為本研究均質機所使用之刀具，刀具分別為兩個部分所組成：固定不動的定子(Stator)與旋轉的轉子(Rotor)。定子上有圓孔，當轉子轉動時，會帶著溶液流動，定子的孔洞會使溶液流出而重複循環。

碳奈米纖維破碎製程：

將均質機轉速緩慢提高至 10000 rpm 高速攪拌持續 1 hr，利用高速旋轉之剪切力與液體的攪動來達到絞碎碳奈米纖維之目的，完成後將燒杯取下，並將液體倒入乾淨玻璃盤中，將玻璃盤置於熱墊板上進行 100 °C 2 小時的烤乾，最後將完成破碎之碳奈米纖維收集於適當容器中保存備用。

黏著劑配製：

本實驗將聚偏二氟乙烯 (Polyvinylidene fluoride, PVDF) 以 2 wt% 之比例加入 N-甲基吡咯烷酮 (Methylpyrrolidone, NMP) 溶劑中，並以磁石攪拌機攪拌 1 小時，PVDF 完全溶解後即完成比例為 2 wt% 之黏著劑。複合碳奈米纖維漿料配製：

本實驗選用步驟(3)之黏著劑當作漿料基底，並將碳奈米纖維、石墨烯與碳黑，分別加入黏著劑中，配製三種複合漿料，分別為碳奈米纖維漿料、碳奈米纖維複合石墨烯漿料與碳奈米纖維複合石墨烯/碳黑漿料。由於漿料需分散均勻，因此使用強機械力的均質機進行 10000 rpm、1 hr 攪拌，最後使用超音波振盪(37 KHz)持續 1 hr 來達到漿料的配製。

#### 4. 鋁離子電池之製作

全碳三維陰極製備：

將上述配製完成之漿料以不同加入成分與比例分為碳奈米纖維漿料、碳奈米纖維複合石墨烯漿料，以及碳奈米纖維複合石墨烯/碳黑漿料，並利用滴塗法滴置於導電圓柱結構電極板中，最後在熱墊板上(150 °C, 1hr)進行烤乾，完成全碳三維電極之製作。

電解質配製：

將 [EMIM]Cl 與 AlCl<sub>3</sub> 於氫氣氣氛保護之手套箱中以莫爾比 1.2:1 之比例

混和，並緩慢攪拌 5 分鐘使其反應完全之後，即可得到外觀為淡黃色之 [EMIM]Cl-AlCl<sub>3</sub> 離子液體電解液。

鋁離子電池之組裝：

將乾燥後之陰極與鋁箔陽極以抗酸鹼膠帶固定於鋁箔袋中，並分別與鉬線連接，作為電極之導線。兩極中間夾一層 Celgard™ 3501 隔離膜防止因接觸產生短路。最後於手套箱中注入離子液體電解液並以熱封機將鋁箔袋封口後即完成鋁離子電池之組裝。

鋁離子電池性能量測：

將組裝後之鋁離子電池元件放置一天使電極與電解液完全潤濕，再將正負極兩端連接至恆電位儀，進行循環伏安、恆電流充放電 (Galvanostatic charge/discharge, GC)、功率密度、能量密度 (Power density/Energy density) 與循環壽命測試 (Cycle life test) 之電化學量測。

### 3. 結果與討論

#### 3.1 導電碳圓柱結構之製備

本研究使用 SU-8 2050 厚膜光阻，屬於 SU-8 2000 系列。由於使用了新的溶劑，在保持優異的化學穩定性、熱穩定性以及機械特性的前提下，還具有更佳的附著強度，故選用其作為圓柱結構之材料。

##### 3.2.1 不同碳黑比例對於電極影響

碳黑在電極漿料中扮演導電劑之角色，有助於提升電極之導電性，降低電池之內電阻，但碳黑本身並非活性材料，無法供電解液中之陰陽離子進行嵌入與嵌出，因此過度添加可能反而會造成比電容值之減少。本節欲探討碳黑對於電極之影響，為避免變因過多先不加入碳奈米纖維，只選用 GN：CB=1:0、1:1、1:5、1:8 四種不同比例，

於黏著劑中以 4 wt% 之濃度混合製備電極漿料，並觀察導電率之變化，以及利用循環伏安測試初步判斷這四組碳黑比例與電極性能之關聯，而纖維加入後之影響將會於後續的小節進行探討。表 4-6 為不同比例碳黑下之電極漿料導電率。可以看出隨著碳黑的濃度升高，電極之導電率也有升高的趨勢。圖 4-9 為 4 種電極在掃描速率為 0.1V/s 下之循環伏安曲線 (Capacitance-voltage curve, C-V curve)。可以看出 GN:CB 比例為 1:1 跟 1:5 的這兩組具有較大之反應面積，GN:CB 比例為 1:0 與 1:8 之電極反應面積則相對小很多，推斷前者是由於未添加導電劑故導電性較差所導致，而後者則是由於添加過多碳黑，導致供鋁離子嵌入與嵌出之石墨烯濃度過低，影響了電化學反應的進行，而使得性能不佳。

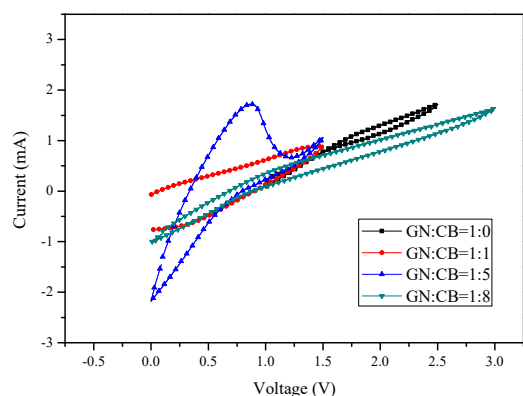


Figure 4-9 C-V curve of different added carbon black concentration.

### 3.2.2 碳奈米纖維對於電極之影響

本節探討添加碳奈米纖維對於電極性能之影響，將碳奈米纖維與石墨烯及碳黑複合，並觀察其 C-V 曲線與未添加碳奈米纖維電極之差異。按照 3.2 節所述之步驟，將碳奈米纖維、石墨烯以及碳黑於黏著劑中強力混拌後滴置

於圓柱之間，完成碳奈米纖維複合石墨烯/碳黑電極。為更清楚的看出纖維對於電極性能之影響，電極漿料中石墨烯與碳黑之比例與 4.3.1 節相同，再額外添加定量之纖維。調製出 GN:CB:CF=1:0:0.5、1:1:0.5、1:5:0.5、1:8:0.5 等 4 組電極漿料。圖 4-10 即為此 4 組電極之 C-V 曲線。可以看出在添加碳奈米纖維之後，添加碳奈米纖維之四組電極的 C-V 曲線面積，分別比未添加纖維之四組提升了 660%、57%、-17%、314%。除 GN:CB:CF=1:5:0.5 的電極未獲提升反而有小幅下降外，其餘電極之 C-V 曲線面積均有大幅度提升，說明添加碳奈米纖維能夠提供更多比表面積供鋁離子電子嵌入與嵌出，進而提升電池效能。

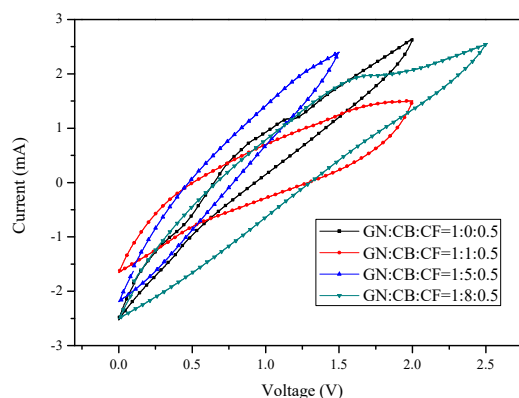


Figure 4-10 C-V curve of electrodes slurry with carbon nanofiber and different carbon black concentration.

### 3.3 鋁離子電池之電化學性能量測

將封裝完成之鋁離子電池利用恆電位儀進行 C-V 曲線 (C-V curve)、恆電流充放電曲線 (Galvanostatic charge-discharge (GCD) curve) 與電荷轉移電阻 (Charge-transfer resistance,  $R_{ct}$ ) 等量測分析，並藉由這些數據評估本研究製備之鋁離子電池的比電容值

(Specific capacitance)、庫倫效率 (Coulombic efficiency)、電容保持率 (Capacitance retention)、循環穩定性 (Cycle stability)、能量/功率密度 (Energy/power density) 等各項性能指標。

本節將探討不同材料配製對於電池性能之影響。以 4.3 節中測得之 C-V 曲線作為判斷，將選用其中性能較好之 GN:CB=1:1、1:5 以及 GN:CB:CF=1:0:0.5、1:1:0.5、1:5:0.5、1:8:0.5 這六組電極進行測量。

圖 4-14 為 GN:CB=1:1、1:5 這兩組未添加碳奈米纖維之電極的恆電流充放電曲線圖，電流密度設定均為 100 mA/g。從放電時間可以看出 GN:CB=1:1 這組具有較高之放電比電容值。藉由恆電流充放電曲線可以得到這兩組電極之比電容值，如 4-15 所示。GN:CB=1:1 具有 3.5 mAh/g 之放電比電容值，高於 GN:CB=1:5 之放電比電容值 2.5 mAh/g。

圖 4-16 為有添加纖維之四種電極製備鋁離子電池元件之充放電曲線，電流密度均設定為 100 mA/g。由充放電時間可以看出，GN:CB:CF=1:1:0.5 之電極放電時間最久，具有較高之比電容值。利用恆電流充放電曲線可以得出電池之比電容值，如圖 4-17 所示。可以看出當電極漿料比例為 GN:CB:CF=1:0:0.5、1:1:0.5、1:5:0.5、1:8:0.5 時，電池分別具有 8.25、14、5、4 mAh/g 之比電容值，其中以 GN:CB:CF=1:1:0.5 這組具有最高之充電比電容值 12 mAh/g 以及放電比電容值 14 mAh/g，而兩者的比值 85.7% 即為電池之庫倫效率。充飽電後約可達到 1.6 V 之電壓。此外，

GN:CB:CF=1:1:0.5 與 1:5:0.5 兩組電極之比電容值，分別達到未添加碳奈米纖維電極的 4 倍與 2 倍。說明添加碳奈米纖維於電極材料中，有助於鋁離子之嵌入與嵌出，然目前所做出之電池性能與第二章文獻回顧之其他鋁離子電池研究約 70-300 mAh/g 之比電容值性能相比之下尚有一段差距，推測可能與電極漿料之配比以及電池之封裝方式有所關聯，還需要進一步的對製程進行優化，以期達到理想之電池性能。

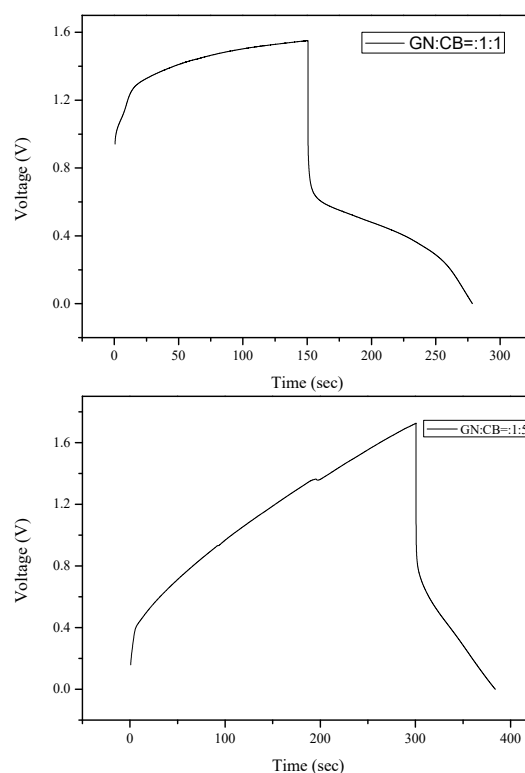


Figure 4-14 Galvanostatic charge-discharge curve of GN:CB=(a) 1:1 and (b) 1:5.

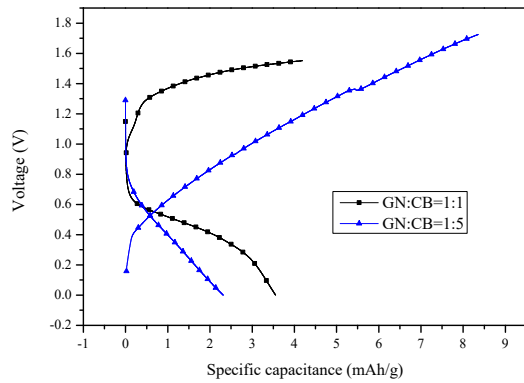


Figure 4-15 Specific capacity of electrodes slurry added different carbon black concentration without carbon fiber.

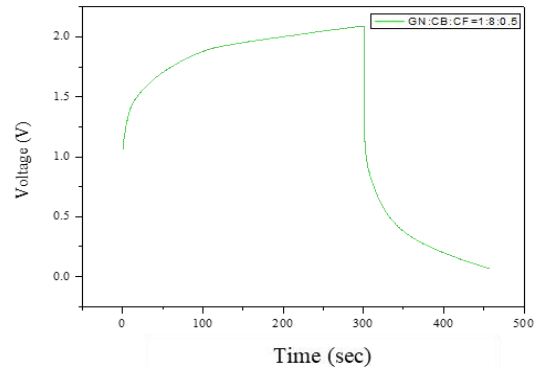


Figure 4-16 Galvanostatic charge-discharge curve of GN:CB:CF=(a) 1:0:0.5, (b) 1:1:0.5, (c) 1:5:0.5, (d) 1:8:0.5

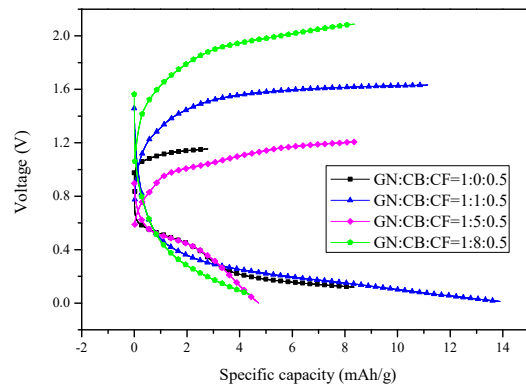
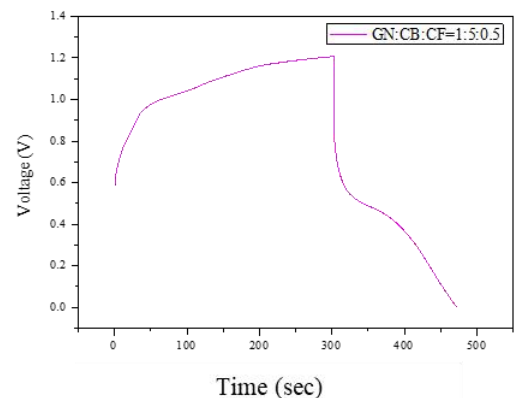
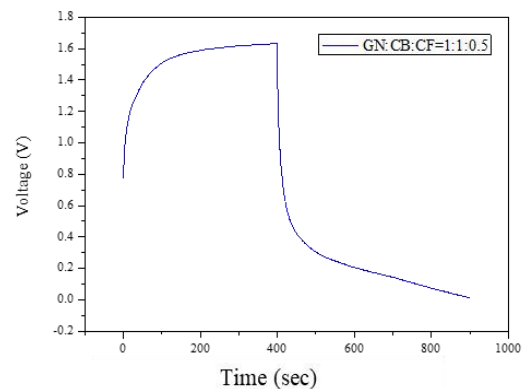
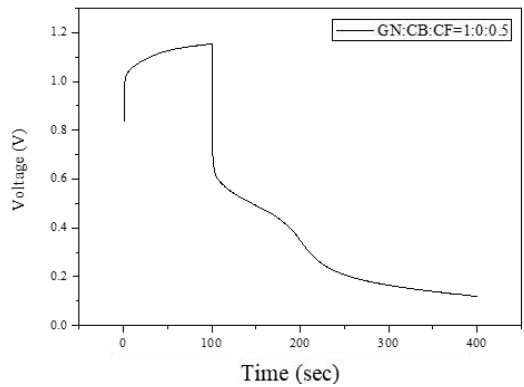


Figure 4-17 Specific capacity of electrodes slurry with carbon nanofiber and different carbon black concentration.

#### 4. 結論

1. 以 SU-8 厚膜光阻之黃光微影製程 於銅箔上製備出直徑  $72 \mu\text{m}$ 、高度  $200 \mu\text{m}$  之 SU-8 圓柱陣列結構。
2. 利用靜電紡絲技術以 SU-8:Thinner=5:1 之稀釋溶液，在  $20 \text{ kV}$  之操作電壓下製備出線徑為  $920 \text{ nm}$  之 SU-8 紡絲奈米纖維。
3. 在  $\text{Ar}/\text{H}_2$  環境保護氣氛下，利用兩段式升溫之高溫碳化製程，成

功將SU-8圓柱結構與SU-8奈米紡絲纖維轉變為導電圓柱結構與碳奈米纖維。其中，導電圓柱結構之直徑與高度分別為32 μm與170 μm，深寬比達到5以上，而奈米紡絲纖維之線徑平均為910 μm。

4. 準備8組不同漿料用於製備鋁離子電池的陰極，包括未添加碳奈米纖維的漿料以GN:CB=1:0、1:1、1:5、1:8之比例製備四組電極，以及添加碳奈米纖維的漿料以GN:CB:CF=1:0:0.5、1:1:0.5、1:5:0.5、1:8:0.5之比例製備另外四組電極。添加碳奈米纖維之四組電極的C-V曲線面積，分別比未添加纖維之四組提升了660%、57%、-17%、314%。除GN:CB:CF=1:5:0.5的電極未獲提升反而有小幅下降外，其餘電極之C-V曲線面積均有大幅度提升，說明添加碳奈米纖維能夠提供更多比表面積供鋁離子電子嵌入與嵌出，進而提升電池效能。
5. 上述8組電極所組裝而成之鋁離子電池中，選取其中性能較好之GN:CB=1:1、1:5與GN:CB:CF=1:0:0.5、1:1:0.5、1:5:0.5、1:8:0.5六組電極，以100 mA/g之電流密度進行恆電流充放電測試，並計算其比電容值，分別得到3.5、2.5、8.25、14、5、4 mAh/g的結果。其中，GN:CB:CF=1:1:0.5之電極具有最高的充電比電容值12 mAh/g，以及放電比電容值14 mAh/g，並且具有85.7%之庫倫效率。此外，GN:CB:CF=1:1:0.5與1:5:0.5兩組電極之比電容值，分別達到

未添加碳奈米纖維電極的4倍與2倍。

## 5. 參考文獻

1. <https://doi.org/10.1002/anie.20181403>
2. H. Lorenz et al, "Fabrication of photoplastic high-aspect ratio micro parts and micromolds using SU-8 UV resist", *Microsystem Technologies*, vol. 4, pp. 143-146(1998).
3. <http://www.microchem.com/>
4. 楊啓榮等人，「SU-8厚膜光阻於微系統UV-LIGA製成的應用」，*科儀新知*, vol. 21(5), pp. 46-53(1998)

109年度專題研究計畫成果彙整表

計畫主持人：楊啟榮		計畫編號：109-2221-E-003-001-			
計畫名稱：導電奈米纖維複合碳黑/石墨烯應用於具三維電極之鋁離子電池研製					
成果項目		量化	單位	質化 (說明：各成果項目請附佐證資料或細項說明，如期刊名稱、年份、卷期、起訖頁數、證號...等)	
國內	學術性論文	期刊論文	0	篇	撰寫中
		研討會論文	2		
		專書	0	本	
		專書論文	0	章	
		技術報告	0	篇	
		其他	0	篇	
國外	學術性論文	期刊論文	1	篇	撰寫中
		研討會論文	0		
		專書	0	本	
		專書論文	0	章	
		技術報告	0	篇	
		其他	0	篇	
參與計畫人力	本國籍	大專生	0	人次	國立臺灣師範大學 機電工程學系 微奈米能源與感測元件實驗室 碩士生二名
		碩士生	2		
		博士生	0		
		博士級研究人員	0		
		專任人員	0		
	非本國籍	大專生	0		
		碩士生	0		
		博士生	0		
		博士級研究人員	0		
		專任人員	0		
其他成果 (無法以量化表達之成果如辦理學術活動、獲得獎項、重要國際合作、研究成果國際影響力及其他協助產業技術發展之具體效益事項等，請以文字敘述填列。)					