

熱處理條件對PAN系碳纖維微結構及其擬電容性之影響*

Effect of Heat Treatment on the Microstructure and the Specific Capacitance of PAN-based Carbon Fiber

洪崧賢¹ ■ 梁智翔² ■ 黃啟祥³
S.M. Hung, C.H. Liang, C.S. Huang

為獲得高比表面積的碳電極材料，本研究以靜電紡絲法製成具有次微米直徑尺寸的聚丙烯腈纖維 (Polyacrylonitrile, PAN) 作為碳纖維的前驅物，再以不同的碳化溫度 (800°C ~1200°C) 進行熱處理 (1 h)，並檢討熱處理條件對於製得的碳纖維之微結構及電容性的影響。碳纖維之比表面積分析是以 BET 法分析；特定官能基是以傅立葉轉換紅外線光譜 (FTIR) 分析。擬電容行為及比電容值之評估是以循環伏安法，於 25°C 之 0.1M Na₂SO₄ 溶液下檢測而得。實驗結果顯示經過不同熱處理條件所製得之碳纖維，均多為非結晶相 (amorphous)，惟 XRD 在 (2theta)=26.5° 處有一頗寬的訊號峰，顯示有少部分碳化成晶體結構為石墨相 (Graphite) 的碳結晶。各熱處理條件下所得之碳纖維，其比表面積是隨熱處理溫度之增加而有先增後減之趨勢，而直徑尺寸沒有太大的變化；其比電容值則隨熱處理條件而異，900°C / 1h 熱處理所得之碳纖維具有最高的比電容值，其值為 33.9 Fg⁻¹。

關鍵詞：靜電紡絲、碳纖維、電雙層電容器、循環伏安法

This research investigated the heat treatment effect on the microstructure and specific surface area of PAN-based carbon fibers. First, we manufactured Poly-acrylonitrile (PAN) fibers with diameters about 200nm using an electro-spinning method. Then, the PAN fibers were treated at different temperatures ranging from 800°C to 1200°C and 1 h holding time. The PNA-based carbon fibers were characterized by FTIR and XRD. SEM and BET were used to investigate the effect of heat treatment on the microstructure and specific surface area of the carbon fibers. The cyclic voltammetry method was used to test the behavior of carbon fibers' capacitance. Experimental results showed that the carbon fibers are mostly amorphous, except a small part is graphite crystalline. The specific surface area of carbon fiber decreased with an increase of the heat treatment temperature. The specific capacitance of carbon fiber decreased with a decrease of specific surface area of carbon fibers. The specific capacitance of carbon fiber treated at 900°C / 1h is the highest, 33.9 F/g.

Key words: Electrospinning, carbon fiber, electric double layer capacitors, cyclic voltammetry.

壹、前言

由於科技日新月異，新式電子產品的功能愈來愈繁複，使得人們對於儲能元件的依賴越來越高，因此具有高品質、高性能及輕薄短小的儲能元件也愈顯重要。儲能元件分為電池及電容器。一般的二次電池及燃料電池雖然擁有高能量密度，但在快速充、放電 (特別是在低溫下)

*—〇一年十一月二日在本會—〇一年年會宣讀之論文
國立成功大學材料科學及工程學系 ¹大四生 ³教授
高苑科技大學機械與自動化工程學系 ²兼任助理教授

以及循環充放電使用壽命方面，由於受到電極材料於過程中必須經氧化還原的電化學反應，導致其應用發展受到了限制。傳統電容器雖然滿足使用壽命長、充放電功率高等特性，但其能量密度過低，應用性不佳⁽¹⁾。因此具大容量、高功率，且使用溫度範圍廣、壽命長，名為超高電容器的儲能元件，逐漸被發展出來並立刻受到極大的矚目^(2,3,4)。如何製備出具有大容量、高功率的儲能元件，成為人們所研究的課題。根據儲能機構的不同，目前的超高電容器可分為兩大類，擬電容器及電雙層電容器 (EDLC)^(4,5)。

電雙層電容器是藉由電極板與電解質間電荷排列所形成的電雙層而儲存電荷。當電容器被通以直流電壓時，電解液內的陰陽離子因電極板的極性不同，而被吸引至相反極性的電極板上。由於陰陽離子分別在不同的極板上聚集，兩電極板間即產生電位差，而達到儲存電荷的目的。由於陰陽離子是儲存於電極與電解液之界面，所以當電極之比表面積越大，能累積的陰陽離子就越多。目前此類電容器之電極多半為高比表面積之多孔性碳材料；惟為得高比表面積，PAN 系活性碳纖維多以磷酸或 KOH 等化學活化法製備^(6,7,8)，此等方法頗為煩瑣。若能以不同且簡易的方法製備出碳纖維並維持其比電容值，則將有助於超高電容器電極材料的普及應用，此為本研究之動機。

為此，本研究目的旨在瞭解一般簡易法製備的碳纖維之特性，實驗是先由 PAN 纖維製備成碳纖維，並檢測熱處理條件對碳纖維之微結構、導電度、比表面積及比電容值的影響。

貳、實驗方法

本實驗將靜電紡絲法製得之 PAN 纖維置於箱爐中以 $6^{\circ}\text{C} / \text{min}$ 的升溫速率在大氣下加熱至 300°C 並持溫 15 mins 而得穩定化 PAN 纖維。此穩定化纖維與石墨片層層交互堆疊置入氣氛爐中，並通入氮氣 ($840 \text{ mL} / \text{min}$)，以 $3^{\circ}\text{C} / \text{min}$ 的升溫速率於不同的溫度 (800°C 、 900°C 、 1000°C 、 1100°C 、 1200°C) 持溫 1 h，進行碳化處理而得碳纖維。

碳纖維之結構與化學組成是以掠角 X-ray (GID D8 Discover) 及 FTIR 分析，其表面形態是以 SEM (Hitachi, s-4700) 及 BET 分析。碳纖維電化學特性之擬電容行為及比電容值之評估，是利用恆電位儀 ($\mu\text{Autolab}$, type III)，以循環伏安法進行之。此法所使用的三極式反應槽，其電極配置分別以白金片為輔助電極，飽和甘汞電極 (SCE) 為參考電極，碳纖維為工作電極，測試條件為在 25°C 、 0.1M 的 Na_2SO_4 溶液中，電位掃描範圍為 $0\sim 1 \text{ V}$ (vs. SCE)，掃描速度為 20 mVs^{-1} 。

參、結果與討論

3.1 PAN 纖維熱穩定性

Fig. 1 為靜電紡絲法所製備的 PAN 纖維於大氣中進行之熱重分析結果，由圖可以得知，PAN 纖維加熱至穩定化溫度區間 ($225\sim 325^{\circ}\text{C}$) 時，其重量損失約為 35.31%。這是由於長鏈狀高分子結構進行脫氫及環化反應，形成有序排列的環狀結構所導致⁽⁹⁾。穩定化 PAN 纖維再加

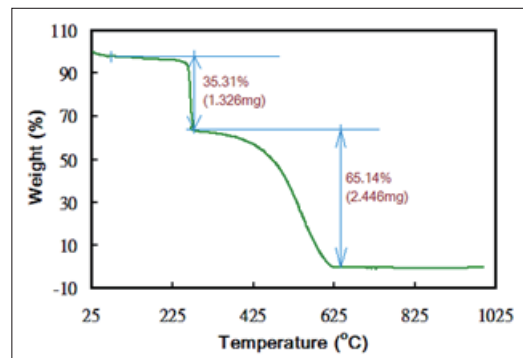


Fig.1. Analysis of TGA of PAN-fiber

熱至碳化溫度 (625°C 以上) 時，重量損失高達 65.14%，且重量趨近於零。理論上，PAN 纖維於此溫度以上應進行脫氮碳化反應⁽⁹⁾，其重量損失應不至於大幅增加。但是，我們可以推測，於 625°C 以上時，碳纖維與空氣中的氧反應生成二氧化碳或一氧化碳而導致試樣幾無殘存，重量趨近於零之現象。因此，穩定化 PAN 纖維碳化時，必須通入惰性氣體，以防止碳之氧化。

穩定化 PAN 纖維 (s-PAN) 為 PAN 纖維於空氣中以 6°C / min 升溫速率加熱至 300°C 並持溫 15 mins 所製得。此穩定化 PAN 纖維在 N₂ 氣氛下經不同溫度 (800~1200°C) 與 1 h 持溫時間碳化處理後製成之碳纖維，依 $\{(\text{PAN 纖維重量}) - (\text{碳纖維重量}) / (\text{PAN 纖維重量})\} \times 100\%$ 之算式，所算出實際的重量損失率如 Fig.2 所示。由圖可知，800°C 碳化處理即已發生 43~45% 之重量損失

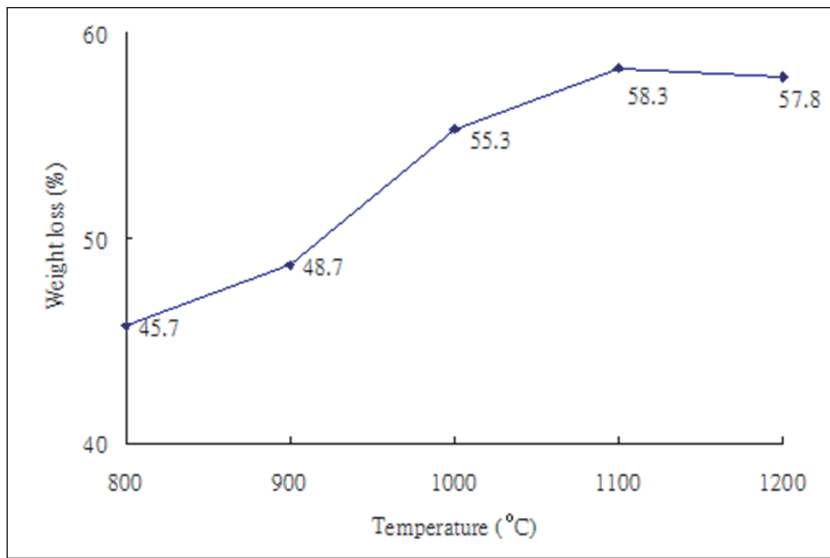


Fig.2. Weight loss of fiber after carbonization in different heat treatment temperature for 1h.

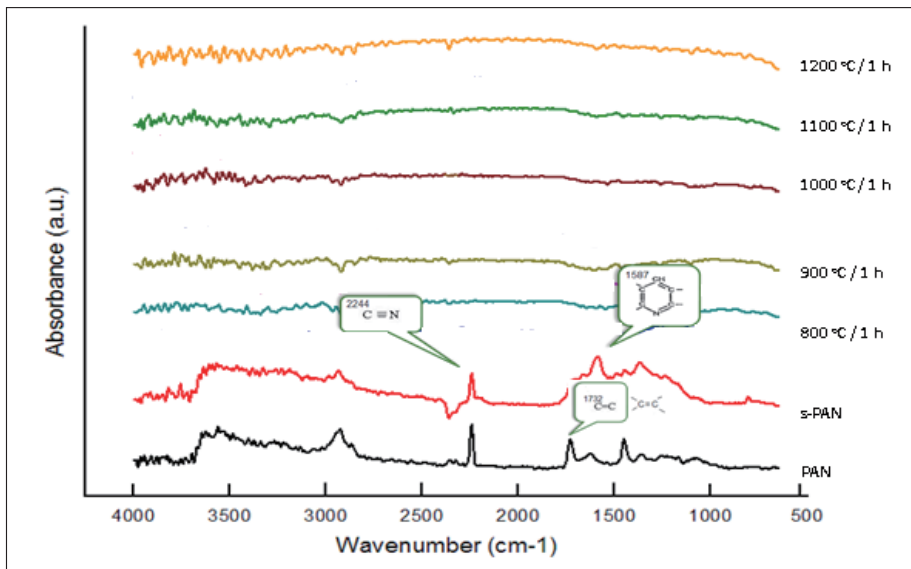


Fig.3. Infrared spectra of the carbon fiber in different heat treatment temperature.

率，重量損失率是隨著碳化處理溫度之愈高而愈大，於 1000°C 時重量損失率更達 55%，當碳化處理溫度於 1000°C 以上時，所製得之碳纖維試片的重量損失差異不大。此等結果推測是爐內可能還有殘存部份氧氣，當溫度升高，碳纖維與氧氣反應所致。

3.2 碳纖維之化學組成與結晶性


Fig.3 為 PAN 纖維，及其經穩定化 (s-PAN) 與在 N₂ 氣氛下經不同溫度 (800~1200°C) 與 1 h 持溫時間熱處理所製成的碳纖維之紅外光吸收圖譜。由圖中 PAN 吸收率之訊號峰可知，在 wavenumber = 2244 cm⁻¹、1732 cm⁻¹ 時有明顯的吸收頻峰產生。再者，s-PAN 吸收率之訊號峰於 wavenumber = 1587 cm⁻¹ 亦可發現一明顯吸收頻峰。其餘不同溫度與持溫時間熱處理所製成的碳纖維之吸收圖譜，於 wavenumber = 1500~3000 cm⁻¹ 並沒有出現明顯的吸收頻峰。依據文獻報導⁽¹⁰⁾，PAN 纖維於 wavenumber = 2244 cm⁻¹、1732 cm⁻¹ 的吸收頻峰分別代表 C≡N，以及 C=C 等 PAN 單體結構之官能基而於 wavenumber = 1587 cm⁻¹ 之吸收頻率為  之環化之梯狀結構。依此，本研究中之 PAN 纖維應含有 C≡N 及 C=C 鍵之 PAN 單體結構；其經穩定化處理後，會產生環化梯狀結構，其餘不同熱處理溫度 (800~1200°C) 與 1 h 持溫時間所製成的碳纖維，並沒有上述之特徵官能基的波峰。由此得知，當碳化處理溫度 800°C 以上時，PAN 纖維多已碳化成為碳纖維，即以 C-C 鍵存在。

Fig.4 為於 800°C ~1200°C 下，以 1h 持溫時間所製得的碳纖維之 X-ray 繞射圖譜。由圖譜結果知，PAN 纖維沒有明顯的訊號峰，應為非晶之結構。PAN 纖維經 300°C 穩定化處理後所製

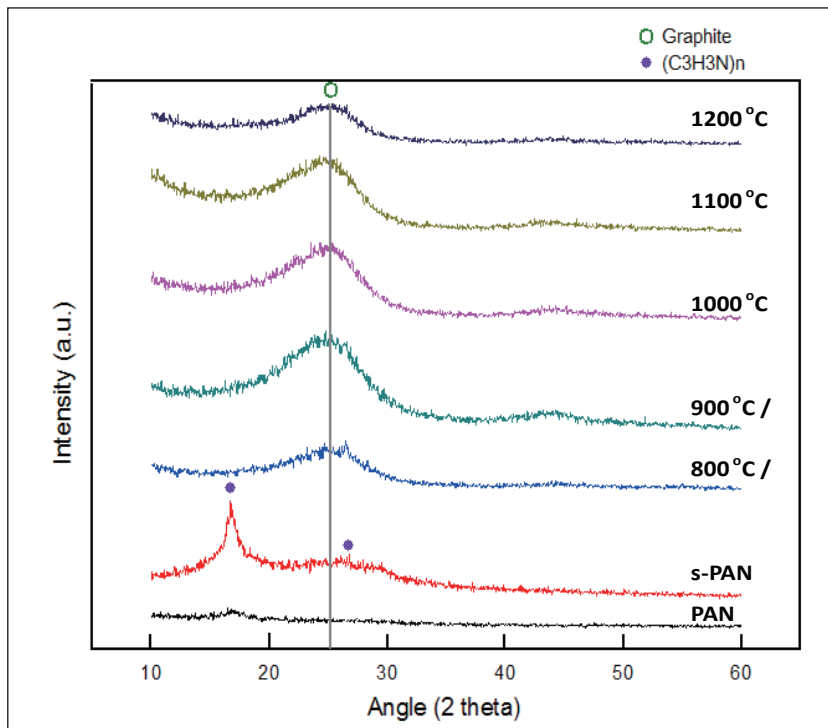


Fig.4. XRD of the carbon fibers treated at 800°C~1200°C for 1h.

成之穩定化 PAN 纖維 (s-PAN)，其頻譜在 $2\theta=17^\circ$ 、 29° 處有較明顯的繞射峰，此等峰對應於 $(C_3H_3N)_n$ 結晶相。再者， $800^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ 熱處理 1h 所製備的碳纖維，其結晶性均不佳，多為非晶相 (amorphous)，僅約在 $2\theta=26.5^\circ$ 有較寬的繞射峰；且 900°C 者的繞射峰強度高於 800°C 者。

由於 PAN 纖維呈現非晶質結構，因此其高分子排列較沒有次序。穩定化後纖維其顯示有 $(C_3H_3N)_n$ 結晶相產生，其原因為穩定化 PAN 纖維會產生環化梯狀結構之排列，分子排列較有次序；此現象與 Fig.3 官能基頻譜之結果相符。 $800^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ 熱處理 1h 所製備的碳纖維，於 $2\theta=26.5^\circ$ 處顯示寬廣的繞射峰，此峰對應為石墨相，即部分碳纖維存有晶體結構為石墨相的碳結晶。

理論上熱處理溫度越高，碳結晶強度會越好，但自 900°C 後，其結晶繞射峰卻有降低的趨勢。此推測應是 PAN 纖維於 $800^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ 的碳化溫度仍不夠高溫不足以使其結晶化；另一方面較高溫碳化的試樣重量損失較大，於測試時使用之量較少，致繞射峰有降低之趨勢。

3.3 碳纖維之微觀結構與比表面積

PAN 纖維及其經不同溫度與持溫時間處理所製得之碳纖維，其表面形貌圖，如 Fig.5 所示。靜電紡絲法所製備的 PAN 纖維其直徑尺寸約 200 nm，屬於次微米尺寸。隨著溫度由 800°C 升高至 1200°C 及持溫時間 1 h，碳化處理所得諸碳纖維之直徑尺寸有稍微縮減為 180~200 nm。此外，從放大倍率 (100k) 的微觀結構圖得知，碳纖維之纖維表面隨著碳化處理溫度之升高，有愈趨平坦的現象。

此等結果推測其原因是 PAN 纖維為分子排列較疏鬆的高分子纖維，經高溫處理後脫去 N、H 等分子，而有燒結緻密的現象。然而，碳化溫度對於碳纖維直徑尺寸的影響並無明顯的變化。從微觀結構圖得知，其原因可能為纖維的碳鍵結穩定，或是靜電紡絲法所造成之 PAN 纖維直徑尺寸不平均，而導致此結果。至於碳纖維之纖維表面隨著碳化處理溫度升高而愈趨平坦，應是碳分子擁有愈多的能量進行表面擴散，為了使總體的表面能量下降而達到較穩定狀態所致。

本實驗將 $800^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ 持溫 1h 所製得的碳纖維進行比表面積分析，藉此深入了解熱處理溫度對於碳纖維比表面積之影響。此五組試片的比表面積數值由熱處理溫度 $800^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ 分別為 $174.1\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $274.9\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $236.4\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $139.3\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $5.9\text{ m}^2/\text{g}$ ，如 Fig.6 所示，最大值 $274.9\text{ m}^2/\text{g}$ 落在 900°C 持溫 1 小時所製成之碳纖維試樣。

比表面積隨碳化處理溫度增高由 900°C 升至 1200°C 而減少，此應可由 Fig.5 微觀結構的結果加以說明，即遇高溫時碳纖維表面愈趨於平坦所致。至於 800°C 至 900°C 試樣的比表面積之增加現象，以實驗現有之諸結果實難下結論，但應是 s-PAN 於含有微量 O_2 之 N_2 下加熱處理所得之試樣，而依 Fig.2 有熱重損失之結果，因而考慮或許是 s-PAN 於 N_2 下逐漸由表面氯化，導致比表面積的增加所致。

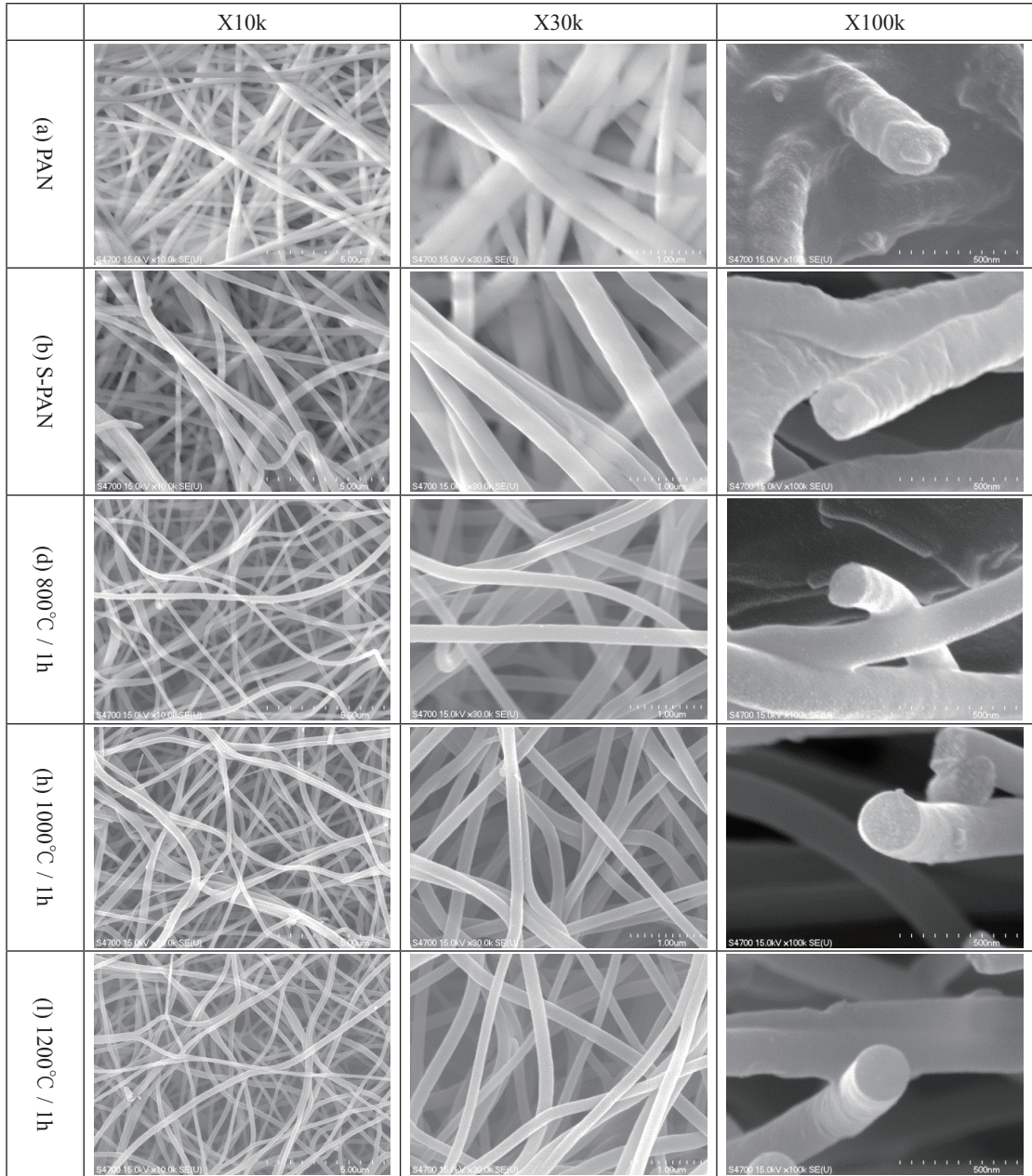


Fig. 5. SEM of the carbon fibers in different heat treatment temperature for 1h.

3.4 碳纖維之電性

Fig.7 為經 800°C ~1200°C 熱處理並持溫 1 h 後所得之碳纖維之電阻值。經 800°C ~1200°C 並持溫 1 h 所得之碳纖維其電阻率分別為 4.56、0.0895、0.0315、0.0264、0.0178 ohm / cm。800°C 之試樣有最高之電阻值，4~6 ohm / cm；900°C 以上之試樣其電阻值均甚低，其值 0.02~1.00 ohm / cm，此顯示當碳化處理溫度大於 900°C 後，熱處理溫度及持溫時間對電阻值的影響就不再顯著。

此等結果，或可考慮是因為 800°C 熱處理者碳化仍不完全，導致電阻值較大；相對的 900°C 以上熱處理者碳化較完全，形成石墨結晶相的量增多 (Fig.4)，致電阻值甚小。

Fig. 8 為 800°C、900°C、1000°C、1100°C、1200°C 持溫 1h 所製得的碳纖維，經循環伏安法於測試條件為 25°C、0.1M 的 Na₂SO₄ 溶液中，電位掃描範圍為 0~1 V (vs. SCE)，掃描速度為 20 mVs⁻¹ 下的 20 圈的 I-V 曲線圖。由 Fig. 8 所得之比電容值示於 Fig. 9。由圖可得，隨著熱處理溫度的增高，碳纖維之比電容值有先增後減之趨勢，其比電容值分別為 31.3、

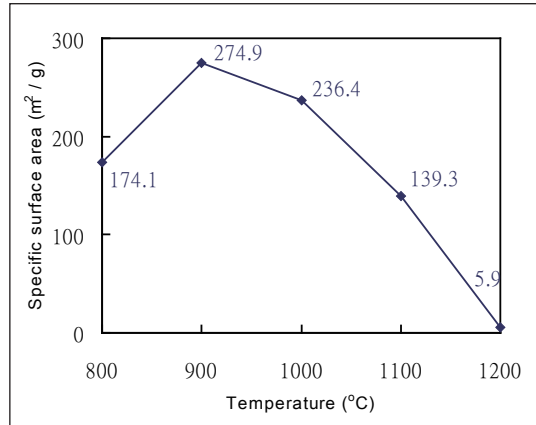


Fig.6 The specific surface area of carbon fibers with different heat treatment

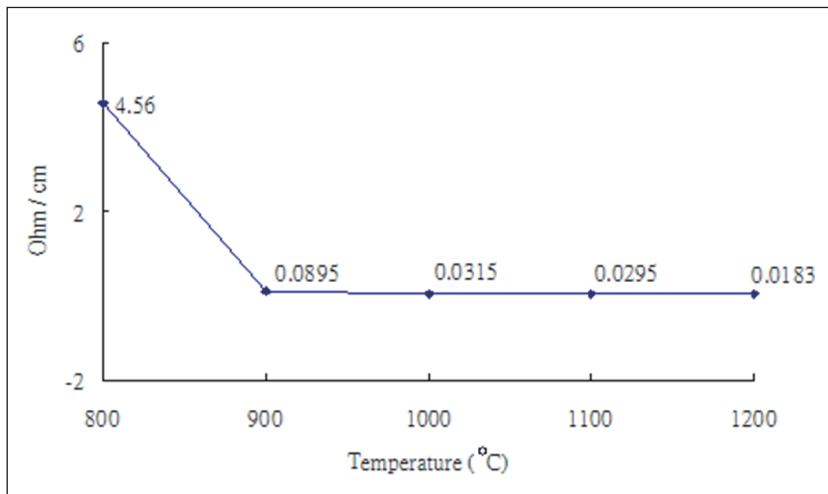


Fig. 7. Resistivity of the carbon fiber in different heat treatment temperature for 1h.

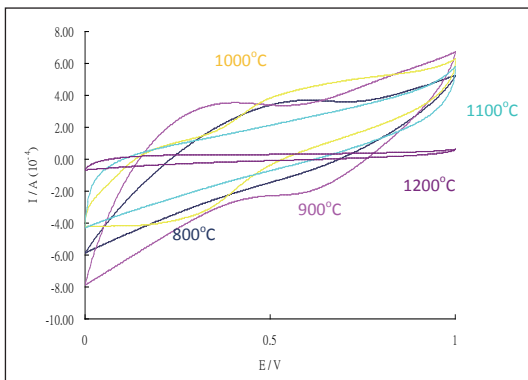


Fig. 8. Cyclic voltammograms of the carbon fiber in different heat treatment temperature for 1h at 20th cycle.

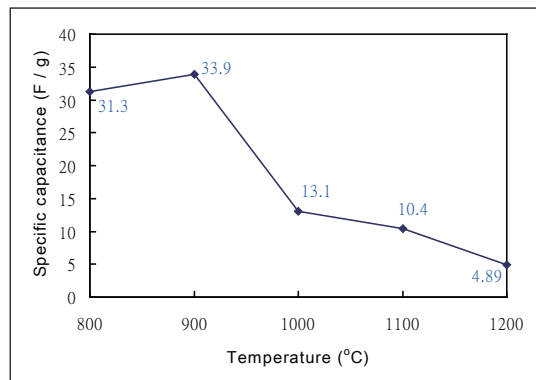


Fig. 9. Specific capacitance of the carbon fiber in different heat treatment temperature for 1h at 20th cycle.

33.9、13.1、10.4、4.89 Fg^{-1} ，其中 900°C 持溫 1h 所製備的碳纖維，其比電容值之表現最好，其值為 33.9 Fg^{-1} 。

碳纖維於 800°C ~900°C 碳化處理後，其電阻值有減少的趨勢 (Fig.7)，此趨勢於電極充放電過程中，可減低電極阻抗導致所損失的能量。此外，碳纖維於 800°C ~900°C 碳化處理後，其比表面積增加 (Fig.6)，此提升電極之單位面積可儲存電荷數目。此等原因與結果使得碳化處理溫度從 800°C 至 900°C 所製備之碳纖維，其比電容值有稍微增加之現象。

碳纖維於 900°C 碳化處理後，其電阻值並無太大差距 (Fig.7)；然而，於 900°C 以上碳化處理者，其比表面積隨溫度之增高而減少 (Fig.6)，如此一來，則其單位面積可儲存之電荷數目減少，因而造成 900°C 碳化處理後所製備之碳纖維的比電容值逐漸下降即碳纖維之比表面積影響其比電容值之表現最為顯著。

肆、結 論

1. 靜電紡絲法製得之 PAN 纖維擁有 $\text{C}\equiv\text{N}$ ，以及 $\text{C}=\text{N}$ 等 PAN 單體結構之官能基。PAN 纖維經穩定化處理後，產生環化梯狀結構。800°C 以上熱處理 1h 後，PAN 纖維多已成為碳纖維。
2. 靜電紡絲法所製備的 PAN 纖維其直徑尺寸約 200 nm，屬於次微米尺寸。碳化處理所得諸碳纖維之直徑尺寸有稍微縮減為 180~200 nm。碳纖維之纖維表面隨著碳化處理溫度之升高，有愈趨平坦的現象。
3. 比表面積是隨碳化處理溫度增高而減少，即愈高溫時碳纖維表面愈趨於平坦。900°C 持溫 1h 所製成之碳纖維試樣具有最大值比表面積，274.88 m^2/g 。
4. 800°C ~1200°C 熱處理 1h 所製備的碳纖維，其所含石墨相碳結晶的量隨熱處理溫度之增高而有增加之趨勢。
5. 800°C 持溫 1h 所製成之試樣有最高之電阻值，5~11 ohm/cm ；900°C 以上之試樣其電阻值均甚低，其值 0.02~1.00 ohm/cm ，此顯示當碳化處理溫度大於 900°C 後，熱處理溫度對電阻值的影響就不顯著。
6. 碳纖維之比表面積影響其比電容值之表現最為顯著。900°C 持溫 1h 所製備的碳纖維，其比電容值之表現最好，其值為 33.9 Fg^{-1} 。

誌謝 本研究承蒙國科會經費補助 (101-2815-C-006 -017-E)，謹致謝意。

參考文獻

- (1) R.Kotz, M.Carlen, "principles and applications of electrochemical capacitors", Electrochim. Acta, 45 (2000) 2483.
- (2) E.Conway, "Electrochemical Super capacitors", Kluwer Plenum, New York (1999).
- (3) A.Burke, "Ultracapacitors : why, how, and where is the technology", J. Power Source, 91 (2000) 37.
- (4) B.E.Conway, "Transition from supercapacitor to battery behavior in electrochemical energy storage", J. Electrochem. Soc., 1539 (1991) 138.
- (5) R.A.Huggins, "Supercapacitors and electrochemical pulse sources", Solid State Ionics, 134 (2000) 179.
- (6) 陳宇堂, 「以 KOH 化學活化法製備 PAN 系活性碳纖維及其在超級電容電極之應用」, 碩士論文, 逢甲大學材料科學與工程學系, (2006)
- (7) 顏加政, 「超高電容器之活性碳電極改質研究」, 碩士論文, 雲林科技大學, (2005)。
- (8) 潘仲凱, 「以磷酸化學活化法製備 PAN 系活性碳纖維及其在超級電容電極之應用」, 碩士論文, 逢甲大學材料科學與工程學系, (2006)。
- (9) Grassie N., Mcguchan R., European. Polymer. J.7, p.1357.
- (10) 方松傳、方偉平、王建行, 有機化學, 高立圖書出版公司 (1998)。

*