

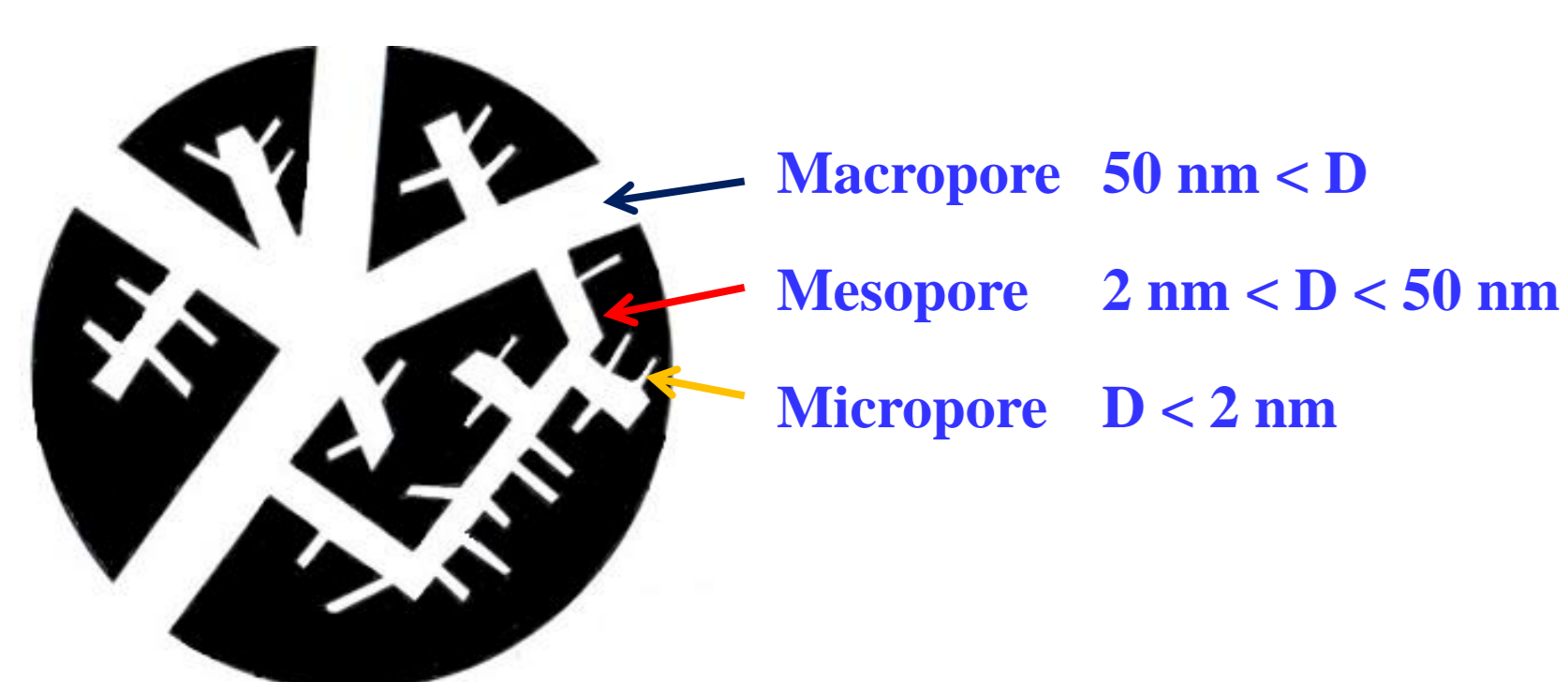
建立碳粉材料微孔比表面積方法

高鈺婷 (Y.T., Kao)*, 廖彥雄 (Y.X., Liao), 李繼喜 (J.X., Li),
張癸森 (G.S., Zhang), 陳彥旭 (Y.S., Chen), 廖權能 (C. N., Liao)
台灣中油股份有限公司煉製研究所技術服務組
680451@cpc.com.tw

摘要

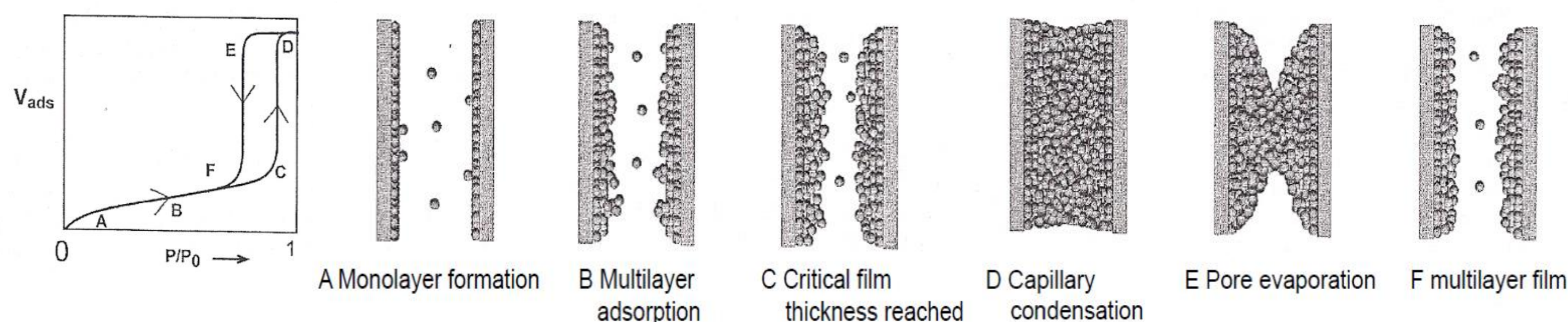
超級電容器的儲能機制是利用電極與電解質溶液之間庫倫靜電力造成電荷分離的現象，進而形成電雙層來儲存電荷。超級電容器中電極材料作為電荷吸附的場所。碳電極具有良好導電性，且不會與電解液間發生化學反應，具有高比表面積、化學穩定性高，及較寬的工作溫度範圍等優點，因此在超級電容器中被廣泛的研究。理論上比表面積高的碳材，電荷吸附面積多，單位重量可獲得較高的比電容量。但碳材孔洞結構會影響電解液離子進出能力，微孔結構雖具有高表面積，卻並非全部可讓電解液離子進出。因此許多文獻指出碳材的比表面積和比電容並不是呈現線性關係。只有部分總比表面積對電容有實際貢獻。且在相同比表面積下，中孔/微孔比高的碳材，在大電流充放電的效能較優異。本篇主要利用氣體吸附法建立碳材孔洞的孔徑分佈、中孔/微孔比例、碳材比表面積方法。氣體吸附理論有許多理論模型，依據理論模型的假設條件選擇適合樣品性質的理論模型。常見的BET理論雖可適用於碳材樣品分析，但因微孔結構的存在仍嫌不足。研究指出非定域密度泛函理論(Non-local density functional theory, NLDFT)這類分子動力學方法，可準確描述固體材料孔壁的流體結構，可提供吸附微觀模型，適用0.35 nm至100 nm的孔徑範圍，被認為計算的比表面積最接近真實值，很適用於分析微孔碳材。因此本研究利用氣體物理吸附分析儀，以BET理論與NLDFT理論模型來建立碳材微孔比表面積分析方法。

IUPAC 定義:



圖一、多孔碳結構

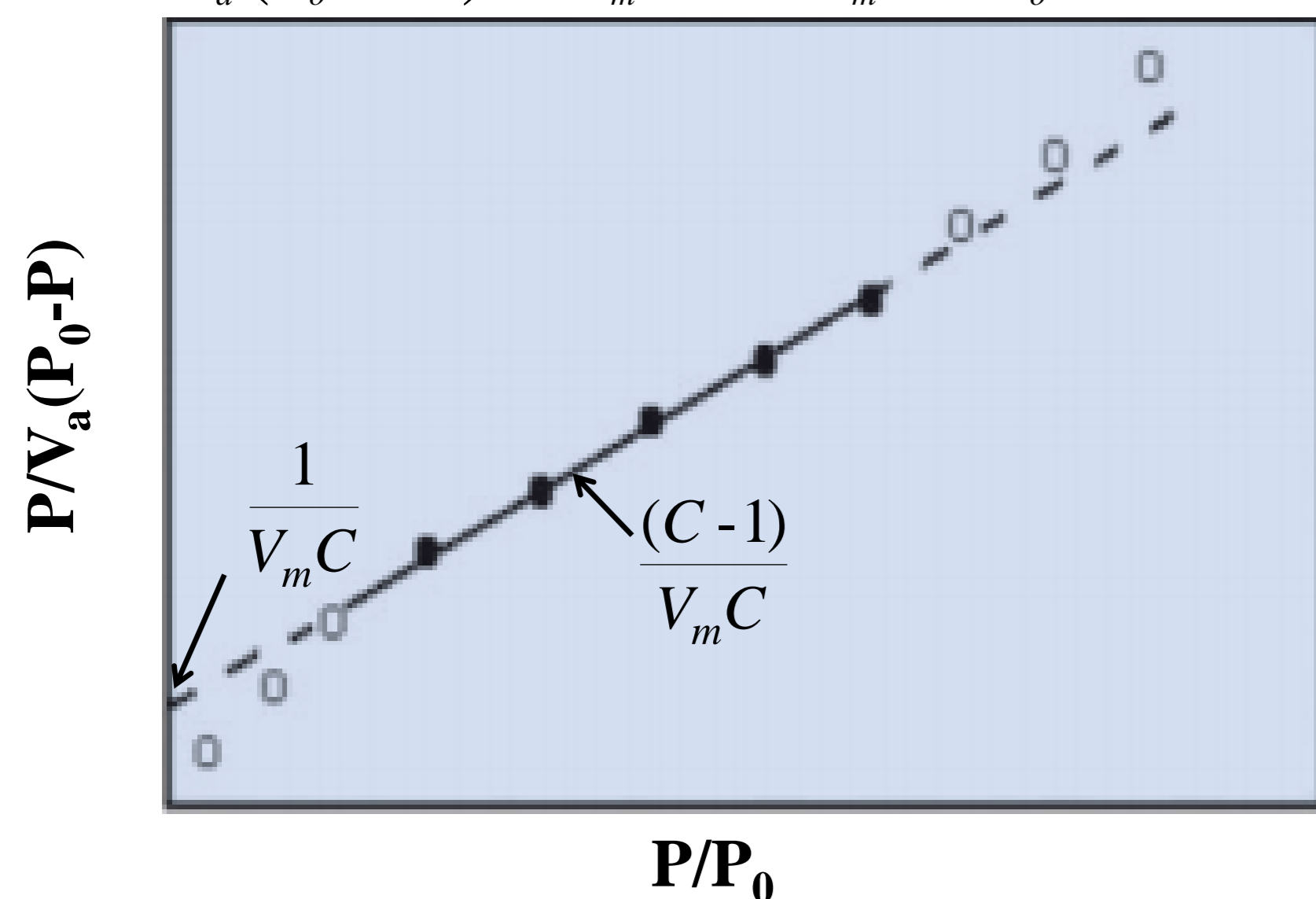
多孔性等溫吸附/脫附過程^[3]



圖二、圓柱狀納米孔道之吸附脫附曲線與示意圖^[3]

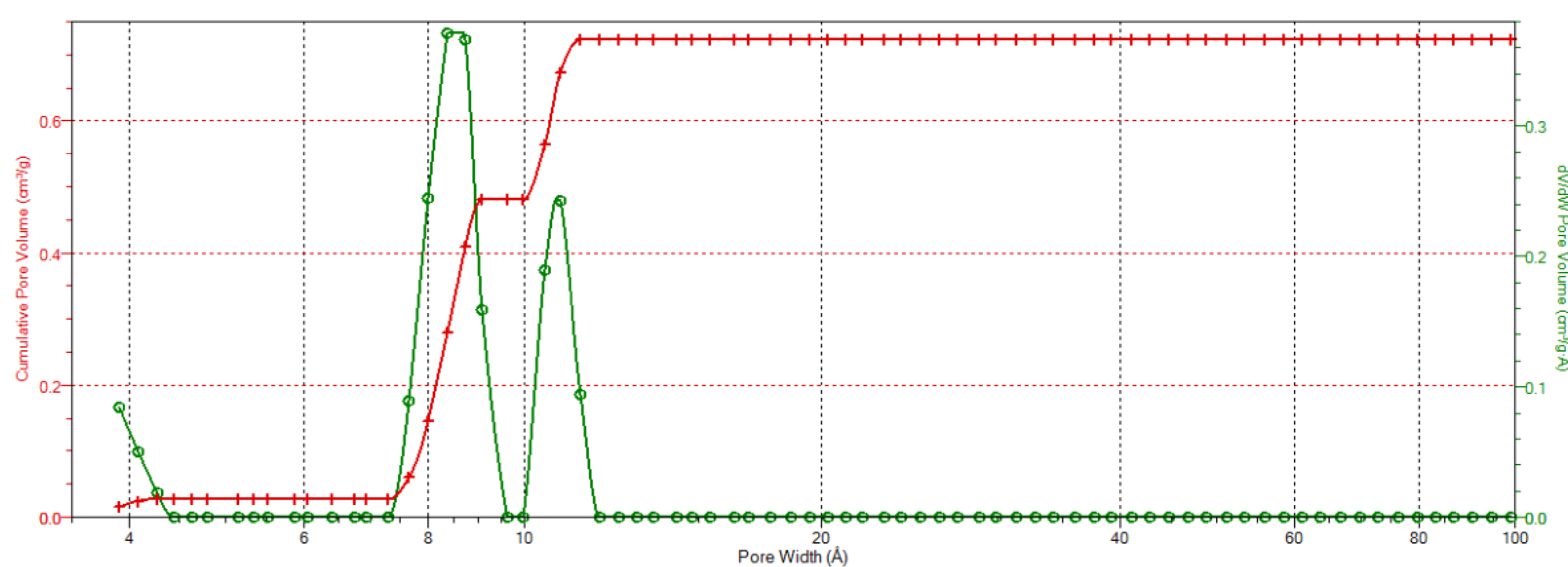
BET模型的計算公式

$$\frac{P}{V_a(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0}$$



圖三、BET 法作圖可得一直線區之示意圖

非定域密度泛函理論之孔徑分佈



圖四、孔徑分佈圖

結論:

- [1]. IUPAC技術報告及 ISO 15901-3都推薦NLDFT來計算微孔/中孔分布，其計算孔徑分布的正確性已經通過其他獨立的分析方法(如XRD、TEM等)驗證。
- [2]. 所有NLDFT的計算都取決於模型(Kernal)，不同模型的結果之間存在差異是必然的，所以要選擇與建立模型的材料特性一致，得到的結果才會正確。
- [3]. 模型選擇須注意所使用的吸附氣體、吸附溫度、材料類型、孔型及RMS error。
- [4]. 適度的regularization有助於smoothing pore size distribution，但不應過度使用，否則將失去孔徑分布細節上的差異。

參考文獻:

- [1]. D. Qu, "Studies of the activated carbons used in double-layer supercapacitors." *Journal of power sources*, vol. 109, no. 2, pp. 403-411, 2002.
- [2]. Matthias Thommes*, Katsumi Kaneko, Alexander V. Neimark, James P. Olivier, Francisco Rodriguez-Reinoso, Jean Rouquerol and Kenneth S.W. Sing, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)" *Pure Appl. Chem.* 2015
- [3]. M. Lu, *Nanoporous Materials- Science and Engineering*, Imperial College Press, 317, 2004.