

中華民國第 55 屆中小學科學展覽會
作品說明書

高中組 化學科

佳作

040201

電雙層電容器電極碳材性質之探討

學校名稱：國立臺南第一高級中學

作者： 高二 王敏齊 高二 江翊瑄	指導老師： 侯俊男 黃勤展
-------------------------	---------------------

關鍵詞：電雙層電容器、孔洞材料

摘要

本研究主要探討咖啡渣、甘蔗渣、竹幹、竹葉等天然材料，透過簡易的步驟，將其轉成碳材，再製成電雙層電容器，並且比較不同原料所轉成之碳材之物理、化學性質及其電容效能。在與其他文獻提出之碳材合成法與其電容效能作比較，發現以甘蔗渣為前驅物所合成之碳材相當具有研究潛力，碳材具有質輕且組裝成電容器後具有不錯的電性測試結果。

壹、研究動機

電化學電容器具有較一般電容高十至百倍的電容值^[3]，故比一般電容器具有較高的能量密度的特性^[1]，為近年來新興的電容材料。其優點有壽命長、可逆性佳等等，若將之與燃料電池組合^{[3][6]}，可儲存燃料電池釋放的電量，並於放電時解決燃料電池低功率的缺點，應用備受矚目。

在大多數的研究中，主要以孔洞碳材做為電極，並且認為碳材的孔洞特性為電容效能的關鍵^[3]。然而，大多數研究採取複雜而高難度的化學方法合成碳材^[5]。本研究改以天然材料作為碳材的前驅物(precursor)，例如咖啡渣、甘蔗渣、竹幹和竹葉等，將其曬乾後以絕氧煅燒裝置來碳化，製得各式碳材。接著本研究修改資料^[5]電容器組裝方式，製作出簡易的電容裝置，並以此碳材作為電極，探討電容器充放電的效果。

貳、研究目的

1. 建立一套標準的絕氧煅燒實驗流程，以確保實驗再現性。
2. 建立一套標準的電容組裝實驗流程，以確保實驗再現性。
3. 嘗試以咖啡渣、甘蔗渣、竹幹、竹葉為前驅物合成各式碳材
4. 將各式碳材做成電極並組裝成電容器，以放電電流對時間作圖，比較其性能。

參、研究設備及器材

一、藥品

名稱	化學式或學名	名稱	化學式或學名
奈米級氧化鋅	ZnO	竹子	
酚甲醛樹脂	Phenol formaldehyde resin	稻殼粉	
氫氧化鈉	NaOH	無水乙醇 (99.5%)	C ₂ H ₅ OH
硫酸	H ₂ SO ₄	過氯酸鋰	LiClO ₄
咖啡渣		碳酸丙烯	Propylene carbonate
甘蔗			

二、設備或器材

名稱	化學式或學名	名稱	化學式或學名
秤量紙		油土	
燒杯		硬紙板	
pH 計		鑷子	
烘箱		濾紙	
培養皿		夾鏈袋	0 號
陶瓷過濾漏斗		玻璃片	
坩鍋		微量吸管	100 μ L、1000 μ L
黏土		長尾夾	
研鉢及杵		電池	
高溫爐		電路板	
電子天平		電線	
超音波震盪器		色碼電阻	
隔離膜	TR-40	三路開關	
不鏽鋼	Steel-304	刀切開關	
鐵片剪		烙鐵	
膠帶		焊錫	
水流過濾器		三用電表	
錐形瓶		相機	
玻璃過濾漏斗		電腦	

肆、原理

電雙層電容器(electrical double-layer capacitor)係由兩片集電版、碳材、隔離膜與電解液組成，本研究選擇 0.1 M 過氯酸鋰的丙烯碳酸(propylene carbonate)溶液作為電解液。

在充電的過程中，由於外線路於兩電極施加電位差，使正極帶有部分正電荷，負極帶有部分負電荷，因此陽離子(Li^+)移往負極，並進入碳材的孔洞內部，使附近電解質溶液略帶正電，於是陰離子(ClO_4^-)附於陽離子的外緣，形成一類似電容的形式，稱為電雙層(electrical double layer)，而負極亦然，如圖 1。

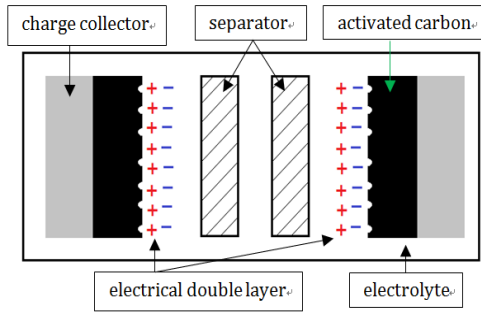


圖 1

故兩極附近形成的電雙層之正負極距離非常短，而正負極的表面積等於碳材的表面積，故其電容值 $C = \frac{dQ}{dV} = \frac{dQ}{lE_{sovent}} = \frac{dQ}{2lE_{electrode}} = \frac{dQ}{2l \cdot \frac{d\sigma}{2\varepsilon}} = \frac{\varepsilon dQ}{l \cdot \frac{dQ}{A}} = \frac{A\varepsilon}{l}$ ， Q =電雙層電容充的電、 V =電雙層電容充的電=電極板正負極附近陰陽離子電位差、 l =電極板正負極附近陰陽離子之間的微小距離、 E_{sovent} =在兩極間電解質所受電場、 $E_{electrode}$ =陰陽離子層各自的貢獻電場、 σ =陰陽離子的電荷密度、 ε =電解質溶液之間的介電常數，故由高斯定律推得 $dE_{electrode} = \frac{d\sigma}{2\varepsilon}$ 。在 $C = \frac{A\varepsilon}{l}$ 中，由於 l 為奈米級的距離， A 則因碳材多孔洞而數值較大，故其電容值較一般電容大許多倍。因此，對於整個電雙層電容器之等效電路可被分解如圖 2。

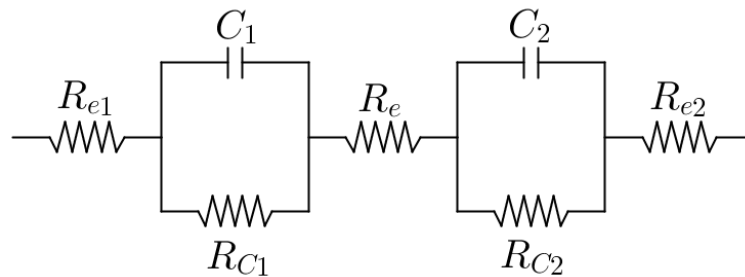


圖 2

其中 R_{e1}, R_{e2} = 碳材與兩集電板之間的接觸電阻、 R_s = 電解質移動時受溶液黏滯力作用所形成的內阻、 C_1, C_2 = 正負極電雙層的電容值、 R_{C1}, R_{C2} = 碳材中缺乏孔洞者所貢獻的電阻，因為缺乏孔洞的碳材無法藉由碳材孔洞與陰陽離子接觸的高表面積，形成強凡德瓦力留住陰陽離子，因而視為沒有儲存電荷的效果，故其作用模式如同於電解質溶液通電但未電解，故等效於電阻，而電荷可選擇於通過有孔洞碳材充電或無孔洞碳材耗能，故於等效電路中 C_1, C_2 分別與 R_{C1}, R_{C2} 並聯。因為兩片集電板的製作過程一模一樣，使用的碳材來源亦相同，所以為了簡化電路模型，不妨假設 $R_{C1} = R_{C2} = R_C$ ， $C_1 = C_2 = C$ ， $R_{e1} = R_{e2}$ ，並且規定充電電流瞬間的時間 t 訂為 0，於是有充電電流與時間的關係函數

$$I(t) = \left(\frac{V}{2R_{e1}+R_e} - \frac{V}{2R_{e1}+R_e+2R_C} \right) \exp\left(-\frac{2R_{e1}+R_e+2R_C}{(2R_{e1}+R_e)R_C C} t \right) + \frac{V}{2R_{e1}+R_e+2R_C}$$

故電流應成指數函數遞減，終端電流 $I_{\infty} = \lim_{t \rightarrow \infty} I(t) = \frac{V}{2R_{e1} + R_e + 2R_C}$ 。

當達到終端電流時，圖 2 中電容 C_1 、 C_2 充電達飽和，故可視為斷路，圖 2 中的電路等同於只剩下圖 3 中的紅色部分，即串聯電阻 $R_{e1}, R_C, R_e, R_C, R_{e2}$ ，故當充電達平衡（飽和）時，安培計的讀數不為 0。

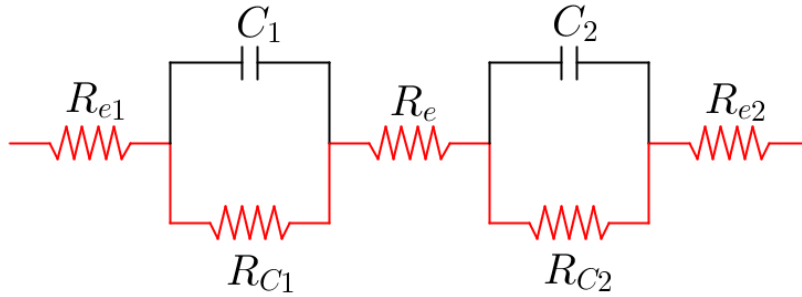


圖 3

至於真正的充電電流與式 1 之間的誤差值，必須考慮在實際電容器中 $C_1 \neq C_2, R_{C1} \neq R_{C2}, R_{e1} \neq R_{e2}$ 的情形。於是有

$$I(t) = \frac{\frac{V}{R} - \frac{V}{R_{C1} + R_{C2} + R} + \left(\frac{V}{R^2 C_1} + \frac{V}{R^2 C_2}\right) \alpha}{1 - \frac{\alpha}{\beta}} e^{\frac{t}{\beta}} + \frac{\frac{V}{R} - \frac{V}{R_{C1} + R_{C2} + R} + \left(\frac{V}{R^2 C_1} + \frac{V}{R^2 C_2}\right) \beta}{1 - \frac{\beta}{\alpha}} e^{\frac{t}{\alpha}} + \frac{V}{R_{C1} + R_{C2} + R}$$

其中 $R = R_{e1} + R_e + R_{e2}$

$\alpha =$

$$\frac{R_{C1} R_{C2} (C_1 + C_2) + R (C_2 R_{C2} + C_1 R_{C1}) + \sqrt{(R_{C1} R_{C2} (C_1 + C_2) + R (C_2 R_{C2} + C_1 R_{C1}))^2 - 4 R C_1 C_2 R_{C1} R_{C2} (R_{C1} + R_{C2} + R)}}{2(R_{C1} + R_{C2} + R)}$$

$\beta =$

$$\frac{R_{C1} R_{C2} (C_1 + C_2) + R (C_2 R_{C2} + C_1 R_{C1}) - \sqrt{(R_{C1} R_{C2} (C_1 + C_2) + R (C_2 R_{C2} + C_1 R_{C1}))^2 - 4 R C_1 C_2 R_{C1} R_{C2} (R_{C1} + R_{C2} + R)}}{2(R_{C1} + R_{C2} + R)}$$

因為 $\frac{1}{\beta} < \frac{1}{\alpha} < 0$ ，故當 t 越來越大， $\frac{\frac{V}{R} - \frac{V}{R_{C1} + R_{C2} + R} + \left(\frac{V}{R^2 C_1} + \frac{V}{R^2 C_2}\right) \alpha}{1 - \frac{\alpha}{\beta}} e^{\frac{t}{\beta}}$ 所造成的影響將遠不如 $\frac{\frac{V}{R} - \frac{V}{R_{C1} + R_{C2} + R} + \left(\frac{V}{R^2 C_1} + \frac{V}{R^2 C_2}\right) \beta}{1 - \frac{\beta}{\alpha}} e^{\frac{t}{\alpha}}$ ，因此本研究並不採計前五秒的電流。

此外，當 t 足夠大時，充電電流可視為指數函數，即視為 $C_1 = C_2, R_{C1} = R_{C2}$ 的情況。

伍、研究過程與方法

第一部分-建立標準絕氧煅燒程序

實驗步驟

1. 以黏土密封坩鍋的方式來隔絕氧氣，小坩鍋內置放欲碳化的材料，再以黏土密封，如圖 4。

2. 小坩鍋放入大坩鍋後將先前煅燒留下的黑色稻殼粉殘渣填充至大坩鍋內直到淹沒小坩鍋，再以尚未使用之黃色稻殼粉填滿大坩鍋，再將大坩鍋以黏土密封。
3. 以黏土密封大坩鍋，如圖 5，並將之置入煅燒爐煅燒。
4. 設定溫度條件：在 1.5 小時內從室溫升至 750°C，持溫 3 小時，自然降至室溫。
5. 煅燒後，開啟大坩鍋、小坩鍋，如圖 6 至 9，可得燒完的碳材。



圖 4



圖 5



圖 6



圖 7



圖 8



圖 9

表一 方法改良過程

方法流變	內容	結果討論
起初的方法 a	將 PF resin 盛裝於內坩鍋，並放置於小坩鍋內，再將小坩鍋以黏土密封，溫度設定為在 1.5 小時內從常溫升至 750°C，持溫 3 小時，自然降為常溫。	PF resin 幾乎燒盡，純白色 ZnO 上只剩下少許黑色的碳，如圖 10。 原因： 推測由於高溫煅燒時，黏土熱漲冷縮難免產生裂縫，致使氧氣又縫隙滲入，將 PF resin 與由 PF resin 轉成的碳燒成一氧化碳，故只剩少許的碳。
改進方法 b	考慮到氧氣的進入，本研究修正方法 a，於小坩鍋與內坩鍋之間的空隙填充一些可燃物，如筆芯 b ₁ ，紙屑 b ₂ ，葡萄糖 b ₃ ，期望氧氣能被燃料消耗掉，進而保護碳材。	b ₁ ：只有白色 ZnO 與紙屑渣，如圖 11、圖 12。 b ₂ ：只有白色 ZnO 與黑偏褐色的筆芯，如圖 13、圖 14。 b ₃ ：主要剩下白色 ZnO，如圖 15，但和之前相較，燒完已剩下最多的碳材，葡萄糖燒完殘留黑色的碳，如圖 16。 原因： 推測由於紙屑乃可燃物，故溫度尚未升至 750°C 即遭燃燒殆盡，因此並無效果；筆芯的成分為碳與漿糊，故燒完剩下的褐色部分即漿糊，然而剩下的筆芯大多是黑色，推測因碳的燃燒程度不佳，無法有效的消耗氧氣，或產生的一氧化碳再與碳材發生反應、葡萄糖燃燒速率雖沒有紙屑那麼快，並且部分轉成碳，但亦無法阻止氧氣與碳才發生反應。
改進方法 c	改於小坩鍋與內坩鍋之間的空隙塞滿 NaHCO ₃ ，如圖 17，期望藉由 NaHCO ₃ 於高溫反應生成大量 CO ₂ 形成一層絕氧層阻絕氧氣。	PF resin 幾乎燒盡，只剩下純白色 ZnO 與少許的碳，如圖 18，與結成塊的 Na ₂ CO ₃ ，如圖 19。 原因： 因為 NaHCO ₃ 生成的大量 CO ₂ 導致坩鍋內氣壓劇增，於是撐破黏土，反而使氧氣更容易進入與碳材發生反應。
目前方法	採用大坩鍋將小坩鍋放置其中。大、小坩鍋之間的空隙填充物，則採用稻殼所磨	碳材大部分被保留下來，並且稻殼粉灰燼可回收再利用，於下次燃燒時充當底層的包裹物，以節省稻殼粉的使用量。

成的稻殼粉。因此，PF resin 直接放入小坩鍋，並以黏土密封，於大、小坩鍋之間的空隙填充稻殼粉，再將大坩鍋密封，並放入煅燒爐煅燒，溫度控制同前。

原因：
稻殼粉在高溫與氧氣反應後會生成緻密的黑色粉末，如圖 7，因此可有效防止氧氣進入小坩鍋與碳材發生反應。



圖 10



圖 11



圖 12



圖 13



圖 14



圖 15



圖 16



圖 17



圖 18



圖 19

第二部分-仿照論文[5]方法合成出中孔洞碳材作為對照組

實驗步驟：

1. 秤取 0.5 克 PF resin 放入燒杯並加入 50 mL 水，如圖 20，滴入約五滴 20.0 M 的 NaOH 水溶液，PF resin 溶解後溶液呈棕色，如圖 21，置入震盪器中 1 分鐘後溶液從棕色變成深綠色，如圖 22。
2. 於溶液中加入 2.0 克 ZnO 並置於磁石攪拌器上攪拌使其分散均勻。
3. 以 pH 計監控溶液酸鹼值，逐漸滴入 0.5M 硫酸水溶液調整溶液酸鹼值至 pH=7.0。此時溶液顏色由綠色轉成土黃色，如圖 23。
4. 以水流過濾器過濾溶液，將沉澱物烘乾後得到土黃色固體(氧化鋅-樹脂複合材料)，如圖 24。
5. 將固體以標準絕氧煅燒程序碳化。
6. 將碳化後的材料以 0.6 M 的 $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ 酸洗一天即可得到中孔洞碳材，如圖 25。



圖 20



圖 21



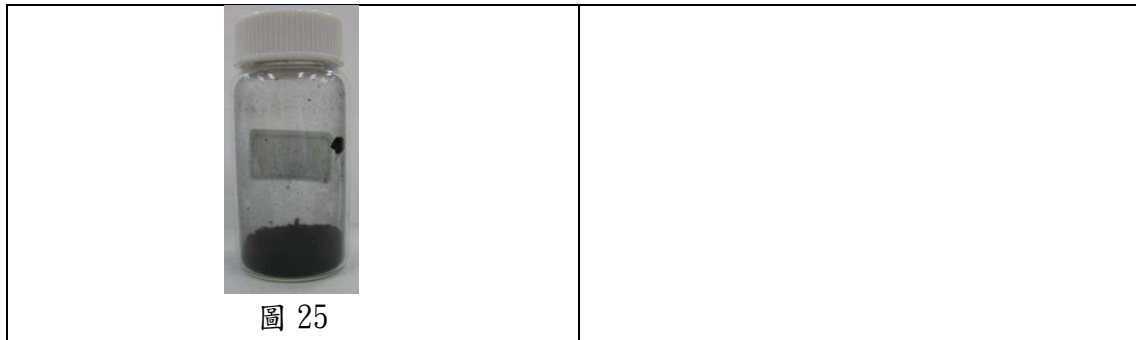
圖 22



圖 23

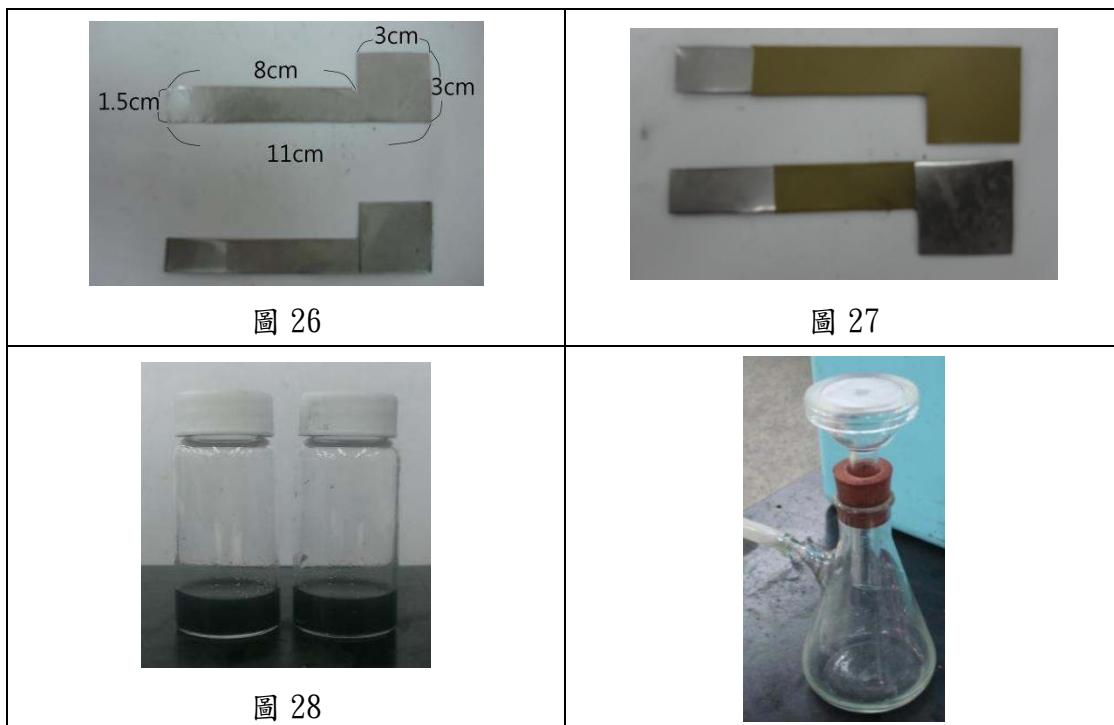




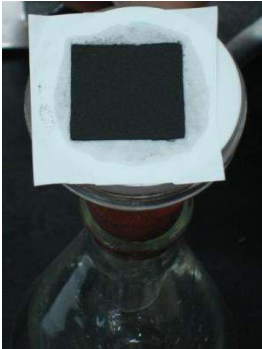

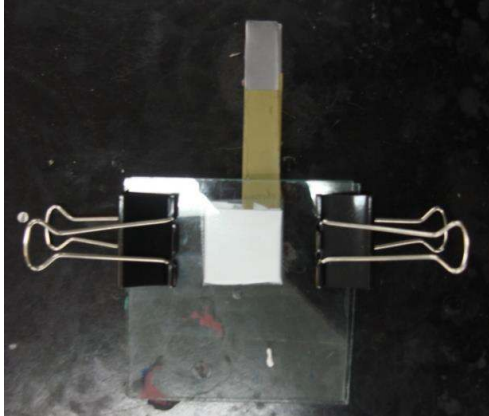
圖 24



第三部分-電容的組裝

1. 裁剪兩片「P」字形不鏽鋼片作為集電板，如圖 26，並選定正反面，於反面貼上防水膠帶以防短路，如圖 27。
2. 秤取 0.02 克的碳材，分散於 3 至 4 毫升無水乙醇中，如圖 28。
3. 在水流過濾裝置上放置隔離膜結合「回」字形油土模板作為過濾裝置，如圖 29 至圖 31，緊壓「回」字形油土模板作並將碳材乙醇分散溶液倒入其中，取下「回」字形油土模板，如圖 32，碳材均勻分散於隔離膜上形成一塊邊長為 3 公分的正方形區域，並以無水乙醇噴灑表面，使碳材略為潮濕。
4. 將不鏽鋼板正面貼緊隔離膜上的碳材，如圖 33，以隔離膜包覆不鏽鋼板，即集電板。
5. 重覆 1~4 步驟，製作另一電極。
6. 將濾紙剪成長條狀纏繞兩電極，再將其放入 3 公分x3 公分塑膠袋中。
7. 將之放入兩玻璃片之間並以長尾夾固定，如圖 34，緩慢以微量滴管注入電解液 0.1 M LiClO_4 丙烯碳酸溶液。



 <p data-bbox="454 584 528 618">圖 30</p>	<p data-bbox="1018 203 1091 237">圖 29</p>  <p data-bbox="1018 584 1091 618">圖 31</p>
 <p data-bbox="454 1014 528 1048">圖 32</p>	 <p data-bbox="1018 1014 1091 1048">圖 33</p>
 <p data-bbox="454 1496 528 1529">圖 34</p>	

第四部分-電容的測試

1. 本實驗所使用的電路圖如圖 35，本實驗所使用之實際裝置如圖 36。
2. 測量充電電流隨時間變化。
3. 測量放電電流隨時間變化。
4. 紀錄初始電流值與平衡電流值。

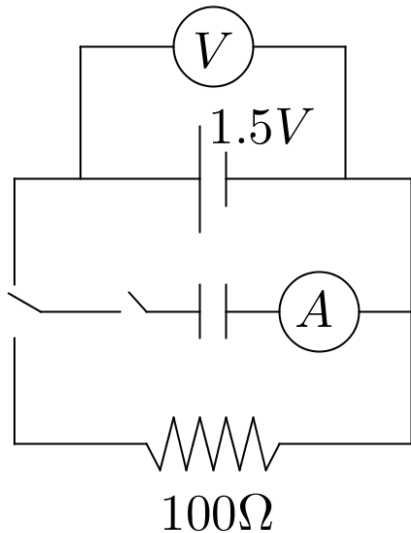


圖 35

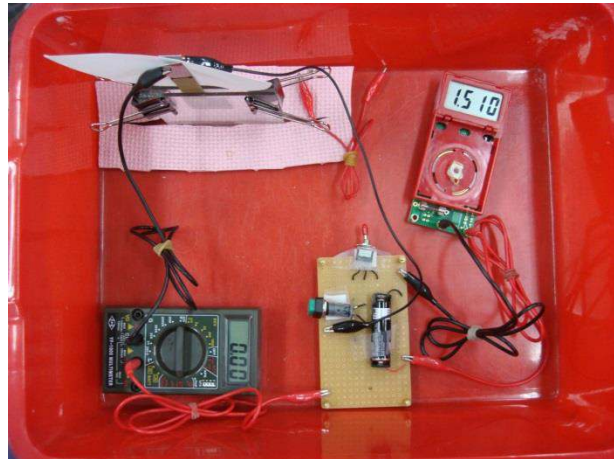


圖 36

在本實驗中，電容對一 $100\ \Omega$ 的色碼電阻放電，並於電路中串接調成安培計檔位的三用電表以測量放電電流，由於色碼電阻、安培計的內阻可視為歐姆電阻，即符合歐姆定律的電阻，故若測得二者的電阻和，即可比較由各碳材所組裝之電容的放電初始值。

物件	歐姆檔之測量值
兩香蕉叉—鱷魚夾導線，鱷魚夾互夾	$0.02\ \Omega$
兩香蕉叉—鱷魚夾導線各夾住 $100\ \Omega$ 色碼電阻的一端	$99.25\ \Omega$
兩香蕉叉—鱷魚夾導線各夾由安培計接出的另兩隻香蕉叉—鱷魚夾導線	$11.3\ \Omega$

備註：以上數據由另三用電表測得

陸、實驗結果與討論

一、以竹葉為碳材前驅物所組裝的電容器來觀察電容充放電電流

由理論推導知其充電曲線應成指數遞減，圖 37 為以竹葉為前驅物的電容的完整充電過程、圖 38 為充電過程的前半部，由圖 37、圖 38 可看出其充電過程與指數曲線十分相像，惟獨於後半部電流有晃動的情形，推測由於在電路中以鱷魚夾接鱷魚夾的接觸點會產生瞬間電流無法通過，因而瞬間產生抵抗電壓，其作用類似電感的效應，使下降中的電流可能又隨之修正上升，如此反覆，使電流於數值變化時反覆升降，充電的 $I-t$ 圖才会有抖動的現象。接著對圖 37、38 的電流值取自然對數，得圖 39、圖 40，若 $I-t$ 圖為指數函數，則圖 39、圖 40 應呈現性遞減，然而，在其頭尾的部分並不符合。在尾部，因為電感效應，電流值會晃動，不斷阻止電流下降，使尾部曲線傾斜程度較整體平緩；而頭部則由原理知殘餘項於時間 t 很小時影響十分劇烈，導致電流值嚴重正偏差。

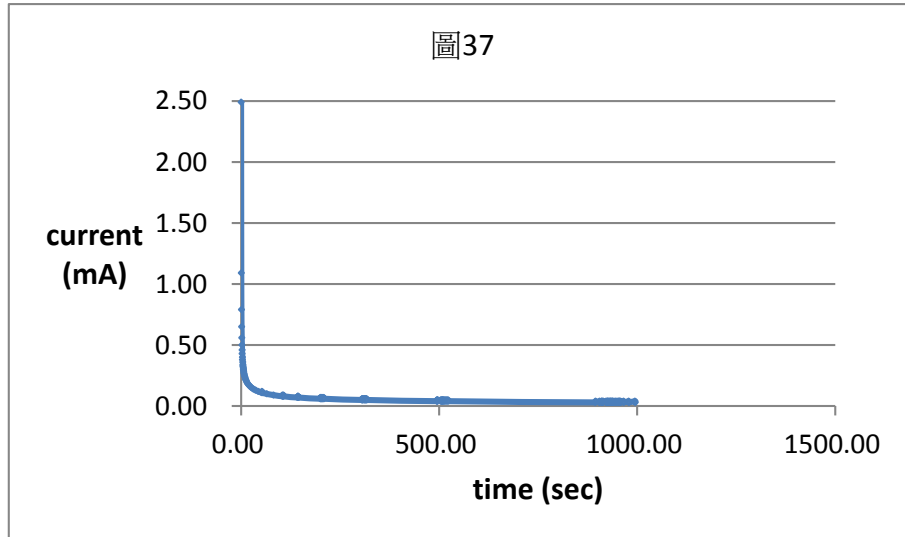


圖 37 竹葉所合成的碳材組裝的電容器完整充電過程的電流對時間作圖，其中橫軸為時間，縱軸為電流。

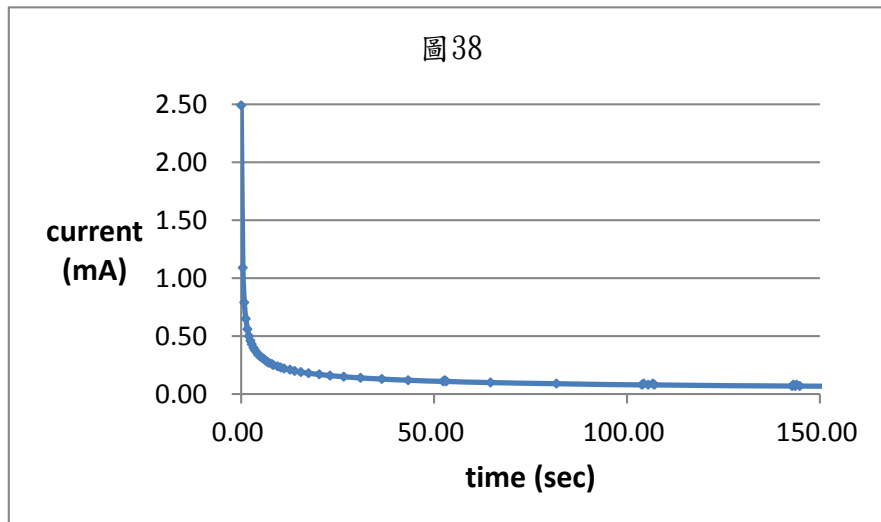


圖 38 竹葉所合成的碳材組裝的電容器充電過程前半的電流對時間作圖，其中橫軸為時間，縱軸為電流。

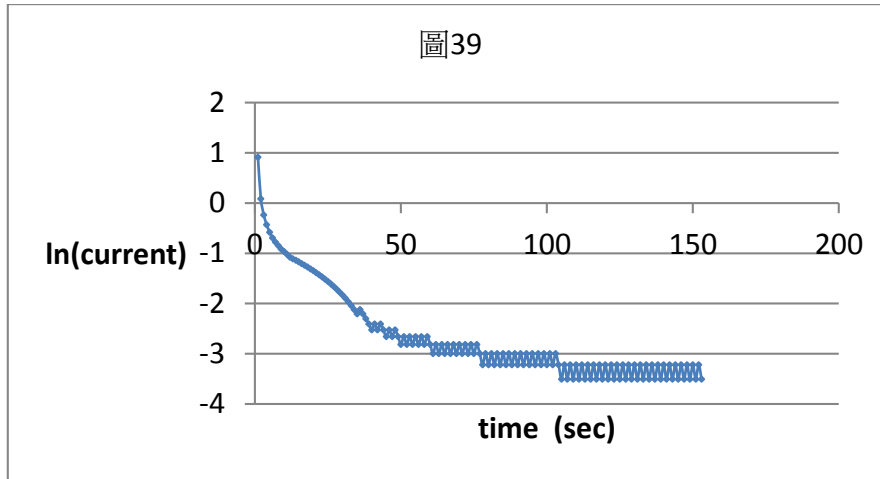


圖 39 竹葉所合成的碳材組裝的電容器完整放電過程的電流自然對數值對時間作圖，其中橫軸為時間，縱軸為電流。

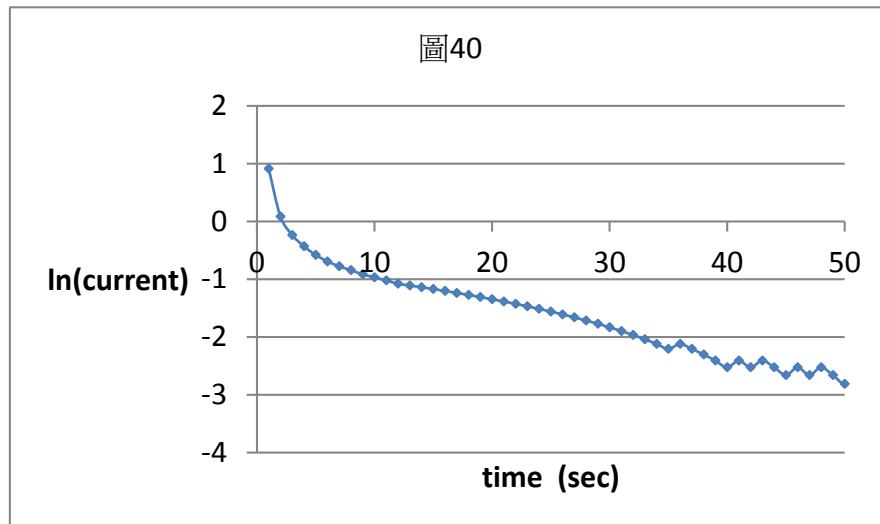


圖 40 竹葉所合成的碳材組裝的電容器放電過程前半的電流自然對數值對時間作圖，其中橫軸為時間，縱軸為電流。

二、比較不同前驅物所合成的碳材組裝的電容器來觀察電容行為

(一) 充電初始電流值

1. 表 2 以咖啡渣為前驅物合成的碳材組裝之電容器測試結果

電容編號	三次充電初始電流值 (mA)	個別電容平均充電初始電流值 (mA)	平均充電初始電流值 (mA)
1	3.45	3.37	3.56
	4.52		
	2.07		
2	3.68	3.49	
	3.13		
	3.66		

3	4.35	3.83	
	3.38		
	3.77		

2. 表 3 以甘蔗渣為前驅物合成的碳材組裝之電容器測試結果

電容編號	三次充電初始電流值 (mA)	個別電容平均充電初始電流值 (mA)	平均充電初始電流值 (mA)
1	大於 20	大於 20	大於 20
	大於 20		
	大於 20		
2	大於 20	大於 20	
	大於 20		
	大於 20		
3	大於 20	大於 20	
	大於 20		
	大於 20		

3. 表 4 以竹幹為前驅物合成的碳材組裝之電容器測試結果

電容編號	三次充電初始電流值 (mA)	個別電容平均充電初始電流值 (mA)	平均充電初始電流值 (mA)
1	5.25	5.39	3.53
	5.45		
	5.46		
2	3.73	3.37	
	2.88		
	3.49		
3	2.13	1.82	
	1.87		
	1.45		

4. 表 5 以竹葉為前驅物合成的碳材組裝之電容器測試結果

電容 編號	三次充電初始電流值 (mA)	個別電容平均充電初始電流 值(mA)	平均充電初始電流值 (mA)
1	4.22	3.84	2.20
	4.33		
	2.98		
2	1.08	0.82	
	0.74		
	0.64		
3	2.60	1.93	
	1.78		
	1.40		

由於本實驗以數碼式三用電表測量電流值，而讀數跳動頻率約為 3 次/秒，所呈現的電流值為此 0.33 秒間平均電流，然而，當按下開關(電路流通)的瞬間未必與三用電表顯示讀數，開始新的 0.33 秒區間同步。若恰好同步，則測得初始電流值(第一次電流讀數不為零的值)約為 0.167 秒瞬間電流值；若按下開關的瞬間較三用電表顯示讀數瞬間延遲，則測得第一次電流讀數不為零的值為按下開關之前的無電流通過狀態與開關按下之後的電流值的平均值，測量值將低於 0.167 秒瞬間電流值；若按下開關的瞬間延遲過久，無電流通過狀態於 0.33 秒區間所佔的比例過重，導致第一次電流讀數不為零的讀數小於下一個讀數，則因為初始電流值訂為充電過程電流讀數最高的值，故選取第二個讀數為充電的初始電流值，但由於第二個 0.33 秒區間的電流值必小於按下開關之後的 0.33 秒電流值，故測量值亦低於 0.167 秒瞬間電流值。

因此，同一電容器不同充電次數所得之充電的初始電流值之間存在不小的誤差，並由上表分析知，該誤差仍小於不同電容器本身性質對於充電的初始電流值的影響。至於同一碳材所製之不同電容器，其充電的初始電流值之間的差異，推測係源於電容器製作過程所產生的人為誤差。

將平均充電的初始電流值與不同碳材之前驅物的關係製成下表，得到趨勢，
充電的初始電流：甘蔗渣>竹幹>咖啡渣≒竹葉

表 6 不同碳材之前驅物與平均充電的初始電流值

前驅物	咖啡渣	甘蔗渣	竹幹	竹葉
平均充電的 初始電流值	3.56	大於 20	3.53	2.20

充電的初始電流值大致可反映出一電容器的電容值大小。由原理知，充電時的初始電流值於接近 $t = 0$ 時，具有些許正偏差，然而，雖然電容器本身品質的優劣無法完全藉由充電的初始電流值表現出來，但就比較性質而言，還是具有參考價值，而且就本實驗各種碳材前驅物所製成的電容器性質在初始電流的數據中已足以區分出優劣，故不須要採用更為複雜而精確的分析方法。

(二)以不同碳材前驅物為合成的碳材組裝之電容器的充電平衡電流值

1. 表 7 以咖啡渣為前驅物合成的碳材組裝之電容器測試結果

電容編號	三次充電平衡電流值(mA)	經過時間(min)	個別電容平均充電平衡電流值(mA)	平均充電平衡電流值(mA)
1	0.06	15	0.05	1.26
	0.04	15		
	0.03	10		
2	2.42	10	2.47	
	2.44	10		
	2.46	10		
3	1.27	15	1.26	
	1.27	20		
	1.25	10		

2. 表 8 以甘蔗渣為前驅物合成的碳材組裝之電容器測試結果

電容 編號	三次充電平衡電 流值(mA)	經過時間 (min)	個別電容平均充 電平衡電流值 (mA)	平均充電平衡電流值 (mA)
1	0.17	15	0.15	0.10
	0.13	15		
	0.14	16		
2	0.22	35*	0.08	
	0.12	90*		
	0.08	200*		
3	0.21	30*	0.08	
	0.08	110*		
	0.12	60*		

3. 表 9 以竹幹為前驅物合成的碳材組裝之電容器測試結果

電容 編號	三次充電平衡電 流值(mA)	經過時間 (min)	個別電容平均充 電平衡電流值 (mA)	平均充電平衡電流值 (mA)
1	4.11	30	4.13	2.16
	4.13	15		
	4.16	10		
2	1.85	10	1.86	
	1.86	10		
	1.86	9		
3	0.49	20	0.51	
	0.51	20		
	0.53	20		

4. 表 10 以竹葉為前驅物合成的碳材組裝之電容器測試結果

電容編號	三次充電平衡電流值(mA)	經過時間(min)	個別電容平均充電平衡電流值(mA)	平均充電平衡電流值(mA)
1	0.14	15	0.13	0.05
	0.13	20		
	0.12	17		
2	0.01	10	0.01	
	0.01	3		
	0.01	3		
3	0.02	15	0.01	
	0.01	15		
	0.01	15		

*代表經過該時間，電流讀數仍然緩慢的下降中

本研究選擇觀測平衡電流的時間電流已達到穩定而經過許久亦不再下降為原則，因此對於不同電容器選擇的時間並不固定，另外，一些電容器，例如以甘蔗渣為前驅物的第二、三個電容，由於電流經過一段久的時間仍持續下降中，考量到實驗的效率，本研究只選擇特定一次充電過程對電容器長時間充電，其餘次充電過程僅以較短時間對電容器充電，並且檢查經過此段時間，充電電流是否合理，並且將電容平均充電的平衡電流值視為對電容器長時間充電該次的平衡電流值。

由以上分析可看出，在使用同一個碳材所組裝之不同電容器，其充電的平衡電流值差異極大，以前驅物為竹幹的電容器為例，三個電容器之充電的平均平衡電流值分別為 4.13、1.86、0.51，但同一電容器不同充電次數，其充電的平衡電流值大致相同，以前驅物為竹幹的第二個電容器為例，三次充電的平衡電流值分別為 1.85、1.86、1.86，因此不同充電次數對充電的平衡電流值造成的誤差極小，主要的誤差來源仍是電容組裝時所產生的人為誤差。然而，由以下表格可得知，該誤差仍遠小於不同前驅物所製備的碳材本身的性質。

表 11

前驅物	咖啡渣	甘蔗渣	竹幹	竹葉
平均充電的平衡電流值	1.26	0.10	2.16	0.05

充電的平衡電流的趨勢是：竹幹>咖啡渣>甘蔗渣≠竹葉

由甘蔗渣的表格可看出隨著充電的時間拉長，以甘蔗渣為前驅物所組裝的電容器充電的充電電流值持續不斷下降，故推測其平衡電流值可能與以竹葉為前驅物所組裝的電容器差不多，故平均充電的平衡電流值的趨勢中，甘蔗渣 \approx 竹葉。

當電容器的充電電流達平衡時，該電容器已充飽電，無法儲存更多能量，故此時電荷攜帶的能量完全由電容器的內阻消耗掉，因此電容器的能量轉換效率越低與充電的平衡電流值負相關，所以電容器能量轉換效率：竹葉 \approx 甘蔗渣 $>$ 咖啡渣 $>$ 竹幹。

(三)放電之初始電流

1. 表 12 以咖啡渣為前驅物合成的碳材組裝之電容器測試結果

電容編號	三次放電初始電流值 (mA)	個別電容平均放電初始電流值 (mA)	平均放電初始電流值 (mA)
1	1.74	1.87	1.31
	2.11		
	1.76		
2	0.67	0.61	
	0.53		
	0.63		
3	1.13	1.45	
	1.73		
	1.48		

2. 表 13 以甘蔗渣為前驅物合成的碳材組裝之電容器測試結果

電容編號	三次放電初始電流值 (mA)	個別電容平均放電初始電流值 (mA)	平均放電初始電流值 (mA)
1	8.92	9.02	9.44
	8.91		
	9.23		
2	8.58	9.24	
	9.69		
	9.46		
3	8.98	10.06	
	10.60		
	10.62		

3. 表 14 以竹幹為前驅物合成的碳材組裝之電容器測試結果

電容 編號	三次放電初始電流值 (mA)	個別電容平均放電初始電流 值(mA)	平均放電初始電流值 (mA)
1	1.11	1.03	1.08
	0.71		
	1.25		
2	1.12	1.23	
	1.58		
	0.98		
3	0.63	0.98	
	1.17		
	1.13		

4. 表 15 以竹葉為前驅物合成的碳材組裝之電容器測試結果

電容 編號	三次放電初始電流值 (mA)	個別電容平均放電初始電流 值(mA)	平均放電初始電流值 (mA)
1	3.00	2.50	1.71
	1.94		
	2.55		
2	0.98	0.90	
	0.79		
	0.93		
3	2.05	1.73	
	1.14		
	2.00		

放電的初始電流值相似於充電的初始電流值，皆與電容器之電容值成正相關，並且受到三用電表、電容組裝過程的誤差影響，使同一電容器不同充電次數、同一碳材來源所組裝的不同電容器的放電初始電流具有不小的誤差。

將結果統計成下表，得放電的初始電流值：甘蔗渣>竹葉>咖啡渣>竹幹

表 16

前驅物	咖啡渣	甘蔗渣	竹幹	竹葉
平均充電的 初始電流值	1.31	9.44	1.08	1.71

由原理探討知，當電容其存在內電阻時，充電的平衡電流值不為零，即縱使電容已充飽電，仍有電流通過，因此內阻消耗一部分電壓，使電容真正電位差小於電池兩端電位差。故藉由比較電容真正電位差與電池兩端電位差的比值可得內電阻大小，若比值為 1 則電容器無內阻，視為理想電容。電池兩端電位差約為 1.5 V，電容真正電位差則可由電容放電瞬間電流乘以線路電阻得知，而線路電阻為 100 Ω 色碼電阻(99.3 Ω)加三用電表內阻(11.3 Ω)共 110.6 Ω 。

表 17

不同前驅物	初始放電電壓(V)	充放電電壓比值
咖啡渣	0.144	0.096
甘蔗渣	1.044	0.696
竹幹	0.119	0.079
竹葉	0.189	0.126

由充電初始電流值的討論知，初始放電電流的測量值必低於實際值，故因此各電容器之充放電電壓比值略微低估，但仍可得出趨勢。

(四) 電容器的儲存電量

1. 表 18 以咖啡渣為前驅物合成的碳材組裝之電容器測試結果

電容編號	三次放電求得之儲存電量(mC)	個別電容儲存電量(mC)	平均儲存電量(mC)
1	4.54	4.22	2.70
	4.02		
	4.10		
2	--	--	
	--		
	--		
3	1.64	1.17	
	1.87		
	1.49		

2. 表 19 以甘蔗渣為前驅物合成的碳材組裝之電容器測試結果

電容 編號	三次放電求得之儲存電量(mC)	個別電容儲存電量(mC)	平均儲存電量(mC)
1	142.25	146.97	252.59
	150.25		
	147.40		
2	278.83	300.49	
	316.95		
	305.69		
3	279.99	310.31	
	322.62		
	328.33		

3. 表 20 以竹幹為前驅物合成的碳材組裝之電容器測試結果

電容 編號	三次放電求得之儲存電量(mC)	個別電容儲存電量(mC)	平均儲存電量(mC)
1	1.34	1.22	1.53
	1.08		
	1.25		
2	1.70	1.70	
	1.82		
	1.59		
3	1.58	1.67	
	1.76		
	1.67		

4. 表 21 以竹葉為前驅物合成的碳材組裝之電容器測試結果

電容 編號	三次放電求得之儲存電量(mC)	個別電容儲存電量(mC)	平均儲存電量(mC)
1	5.24	5.13	2.88
	5.16		
	4.99		
2	1.26	1.00	
	0.89		
	0.87		
3	2.45	2.50	
	2.49		
	2.55		

各電容儲存電量計算為將放電電流對時間積分，從放電放電瞬間至放電終了，即電流值為 0 時。由於本實驗只記錄前一分鐘的放電電流與時間的關係，故並未計算之後的放電電流，使實際電容的儲存電量高於計算值，但經由實驗發現以咖啡渣、竹幹、竹葉為前驅物合成的碳材組裝之電容器的放電電流於放電時間超過一分鐘之後，其電流值均小於 0.02 mA，因此誤差並不大，以甘蔗渣為前驅物合成的碳材組裝之電容器的放電電流於放電一分鐘後，仍有放電初始電流的 10%，因此該電容器的儲存電量應大於測量值。

將電容器儲存電量除以外接電壓 1.5 V，可得以咖啡渣、甘蔗渣、竹幹、竹葉為前驅物合成的碳材組裝之電容器的電容值，如表 22。

表 22

不同前驅物	咖啡渣	甘蔗渣	竹幹	竹葉
電容值(mF)	1.80	168.63	1.02	1.92

由表 22 知，以甘蔗渣為前驅物合成的碳材組裝之電容器具有最高的電容值，比其餘電容器高約百倍，並且因為其儲存電量的實際值大於測量值，因此其電容值應當更大。此外，本電容器集電板面積僅 9 cm²，其電容值就高達 168.63 mF，若加大集電板面積，或改進製作流程，其電容值有機會超過 1 F。

三、各碳材的物理性質

本實驗碳材蓬鬆度的測量法係將碳材盛裝一湯匙，並秤量其重量，並定義碳材質量體積比為碳材重量除以湯匙容積。測得以湯匙舀水 51 次得水 6.31 ml，故湯匙容積為 0.124 ml。

表 23 各碳材的質量體積比

不同前驅物	碳材一匙重量(g)	平均一匙重量 (g)	質量體積比(g/ml)
咖啡渣	0.0185	0.0188	0.152
	0.0190		
甘蔗渣	0.0047	0.0044	0.035
	0.0042		
竹幹	0.0205	0.0211	0.170
	0.0217		
竹葉	0.0136	0.0136	0.109
	0.0137		

理論上，碳材組裝的電容效能與碳材的孔洞數成正相關，碳材的孔洞數則分別與碳材質量體積比成負相關；故由碳材的物理性質推測，甘蔗渣應當是最好的前驅物。

四、各碳材的孔洞性質

由成大化學系的孔徑分析儀(BET)測得等溫氮氣吸附脫附圖比表面積，如圖 41，由該圖推算出，由該圖可測得各碳材比表面積，如表 24。因為當相對壓力較低時(約為 0.1~0.3)，各碳材氮氣吸附量皆急遽上升接近飽和，故得知碳材表面的孔洞多以微孔為主^{[7][8][9]}，推測源自於前驅物本身為植物，具有維管束，煅燒時部分纖維素崩落因此產生大量微孔。此外，當相對壓力較高時(約為 0.9~1.0)，吸附量再度上揚，表示碳材表面的孔洞有一小部分為巨孔，推測乃是表面微孔的微小碳顆粒堆積過程中的空隙。

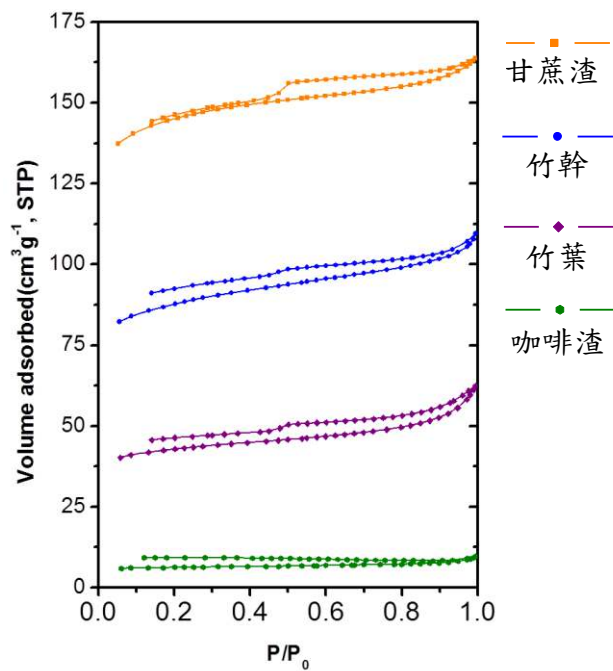


圖 41 以咖啡渣、甘蔗渣、竹幹、竹葉為前驅物合成之碳材的等溫氮氣吸附脫附圖，其中橫軸為相對壓力，縱軸為氮氣的吸附量。

表 24

碳材前驅物	咖啡渣	甘蔗渣	竹幹	竹葉
比表面積(m ² g ⁻¹)	19	441	326	132

由表 24 知，以甘蔗渣為前驅物合成的碳材具有最高的比表面積，雖然僅比其餘碳材高不過 30 倍，但已足夠使甘蔗渣為前驅物合成的碳材組裝之電容比其它電容器高出百倍的電容值，推測由於甘蔗渣本身的纖維素結構使以它所合成的碳材具有優良導電度，即大部分儲存的電量及能量不會遭內電阻消耗殆盡，因而得以表現出超高電容值。此外由圖 41 可發現，以甘蔗渣為前驅物合成的碳材的氮氣吸附曲線與脫附曲線之間為出一塊長條型區域，亦說明該碳材的孔洞體積很大，使得氮氣於吸附與脫附過程中才產生如此明顯的遲滯現象。

五、以植物為前驅物合成的碳材與中孔洞碳材組裝之電容器的充放電電流對時間曲線。

(一)綜合比較各種碳材

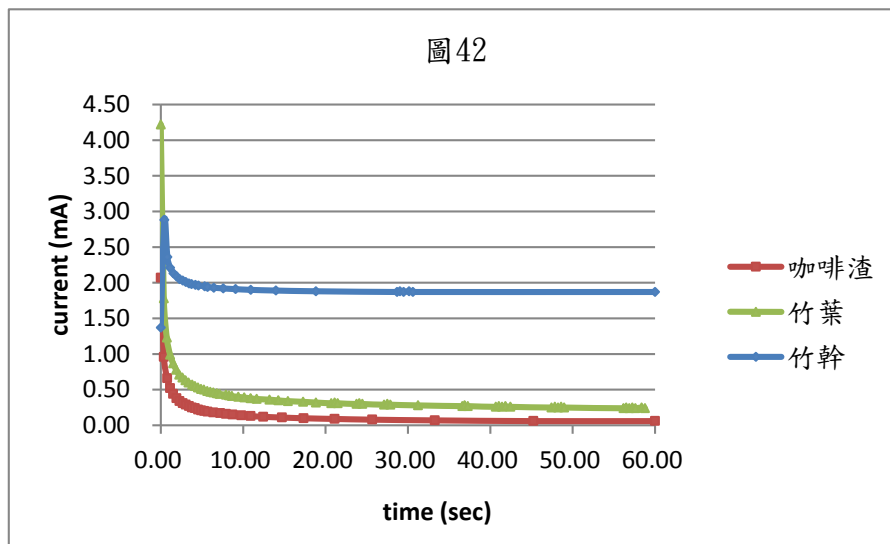


圖 42 不同碳材之充電電流 1

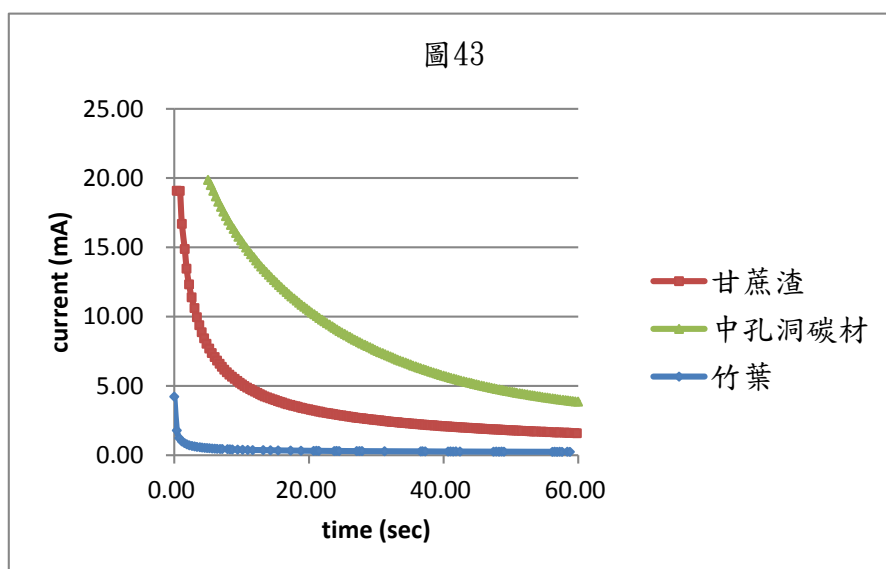


圖 43 不同碳材之充電電流 2

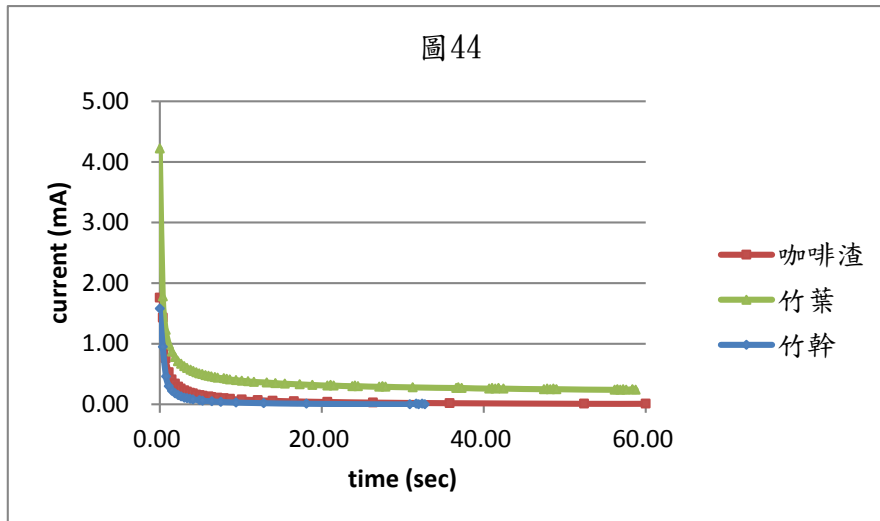


圖 44 不同碳材之放電電流 1

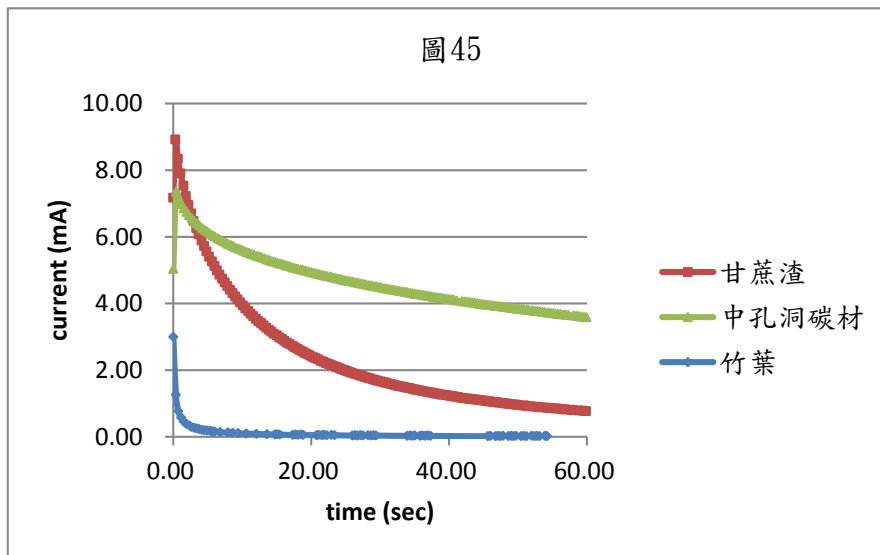


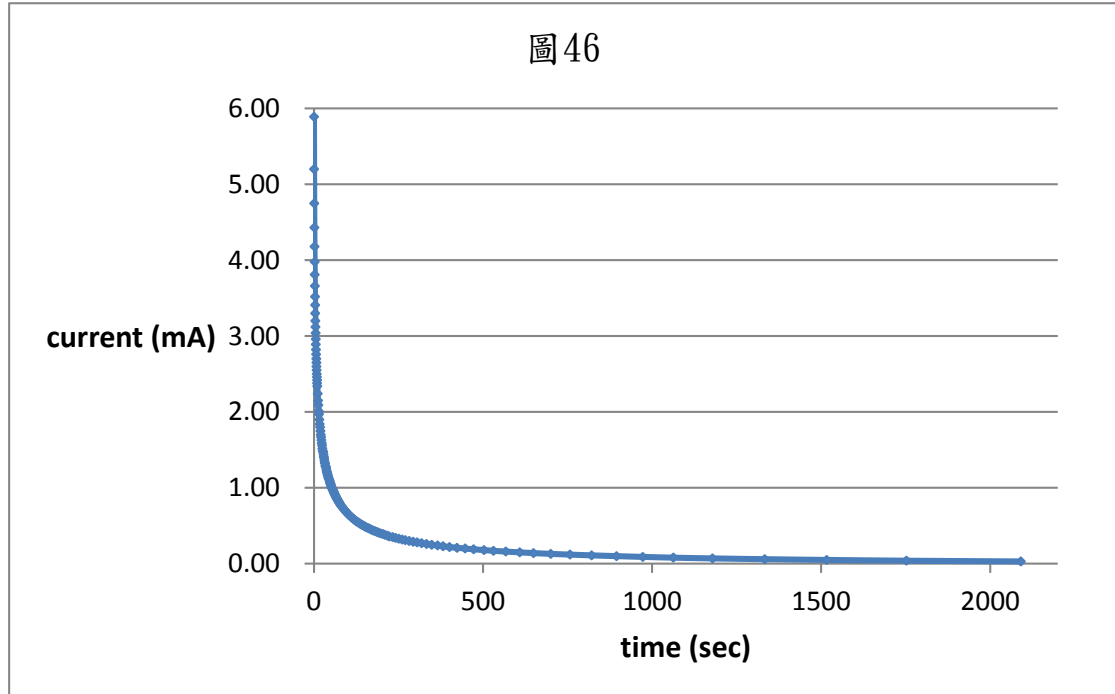
圖 45 不同碳材之放電電流 2

圖 42 至圖 45 中，咖啡渣表以咖啡渣為前驅物合成的碳材組裝之電容器充(放)電的電流，其餘類推。其橫軸為充(放)電時間，縱軸為電流。

由不同碳材之充電電流圖可知，以甘蔗渣為前驅物合成的碳材組裝之電容器有較佳的效能(與咖啡渣、竹幹、竹葉為前驅物合成之碳材比較)，但其充電電流較中孔洞碳材組裝之電容器小，推測因為以甘蔗渣為前驅物合成的碳材具有之孔洞以微孔為主，導致充電不易，其儲存之電量($I-t$ 積分面積)小於以中孔洞碳材組裝之電容器。至於放電方面，推測因為甘蔗渣所合成之碳材表面有少量巨孔分布，而巨孔洞中的離子受到的凡德瓦力較弱，放電瞬間離子大量離開孔洞，使放電瞬間電流較大。但碳材表面主要仍是微孔，因此推測固定時間放電後，仍有離子在微孔中，使得以甘蔗渣為前驅物合成的碳材組裝之電容器所能釋放的電量($I-t$ 積分面積)仍然低於中孔洞碳材所組裝之電容器。

(二)以甘蔗渣為前驅物合成的碳材組裝之電容器

由二、(四)的討論知，由於先前本研究僅記錄前一分鐘的放電電流，低估以甘蔗渣為前驅物合成的碳材組裝之電容器的儲存電量，故本研究以該碳材組裝一電容器，並記錄於整個放電過程中的放電電流，如圖 46。



經由電流對時間積分，得其儲存電量為 380.32 mC，除以外接電壓 1.5 V，推得其電容值高達 253.55 mF，確實高於二、(四)所測得的 168.63 mF。原因為由圖 46 可知，當放電時間超過一分鐘之後，其放電電流仍大於 0.5 mA，故無法忽略一分鐘之後放出的電量。

柒、結論

表 25 不同前驅物所合成的碳材組裝的電容器觀察電容行為

前驅物	電容編號	個別電容平均放電初始電流值(mA)	個別電容平均充電初始電流值(mA)	個別電容平均充電平衡電流值(mA)	個別電容儲存電量(mC)	平均放電初始電流值(mA)	平均充電初始電流值(mA)	平均充電平衡電流值(mA)	平均儲存電量(mC)
咖啡渣	1	1.87	3.37	0.05	4.22	1.31	3.56	1.26	2.70
	2	0.61	3.49	2.47	--				
	3	1.45	3.83	1.26	1.17				
甘蔗渣	1	9.02	>20	0.15	146.97	9.44	>20	0.08	252.59
	2	9.24	>20	0.08	300.49				
	3	10.06	>20	0.08	310.31				
竹幹	1	1.03	5.39	4.13	1.22	1.08	3.53	2.16	1.53
	2	1.23	3.37	1.86	1.70				
	3	0.98	1.82	0.51	1.67				
竹葉	1	2.50	3.84	0.13	5.13	1.71	2.20	0.05	2.88
	2	0.90	0.82	0.01	1.00				
	3	1.73	1.93	0.01	2.50				

1. 整體而言，以甘蔗渣為前驅物所合成的碳材組裝之電容器具有較好的電性測試行為，其放電初始電流可達到約 10 mA；此外充電初始電流值也較高，這表示以甘蔗渣合成之碳材具有較好的導電度。
2. 由陸、五、(二)討論知，以甘蔗渣為前驅物所合成的碳材組裝之電容器的電容值高達 254 mF，具備電雙層電容器電容值超高的特性，因此甘蔗渣適合應用於電雙層電容器電極碳材製備，因為甘蔗渣具有環保、永續、低污染的優點。從等溫氮氣吸附脫附圖中得知本研所有以植物為前驅物煅燒所得碳材主要具有微孔洞，由於離子進出不易以致充電時間以及放電都較長的現象，如果要提高充放電的功率就必須使孔洞擴大，本研究未來將朝向以其他處理法改變其孔洞性質，期望可得中孔洞或巨孔洞的碳材。
3. 從參考文獻得知植物體內含有少許金屬離子，如葉綠素內的鎂離子，未來將會將植物體先行鹼處理與酸處理，才作為前驅物進行煅燒，希望能藉由除去碳材中的雜質來提高碳材的導電度。
4. 在工業上，電雙層電容器用途十分廣泛，在合成碳材的文獻中主要是以人工化學物質作為前驅物，本研究試圖將天然物質回收再利用合成碳材作為電容器的電極，雖然目前電性測試效果並不如文獻，但本研究希望能引起後者的興趣，繼續做更深入的研究探討。

捌、參考資料

1. <http://nanomaterials.che.nthu.edu.tw/Researchfields03.html>
2. <http://www.murata.com/~media/webrenewal/products/capacitor/edlc/techguide/electrical/c2mlcxs-053.ashx>
3. 顏加政(2005)。超高電容器之活性碳電極改進研究。國立雲林科技大學碩士論文。
4. Wen Lu . Carbon Nanotube Supercapacitors.
5. 黃勤展(2014)。中孔洞碳材的合成與應用。成功大學碩士論文。
6. 楊庭緯(2007)。電容器之介紹。高雄縣中山工商。
7. 謝志誠(2007)。生質柴油之技術與文獻探討。
8. 莫益帆(2013)。氨基化改質顆粒活性碳及其應用。崑山科技大學材料工程系專題報告。
9. 何鈞(2012)。以中孔洞碳材為電吸附水中微量銅離子。國立雲林科技大學碩士論文。

【評語】 040201

研究為探討咖啡渣、甘蔗渣等天然材料，將其轉成碳材料後製作電雙層電容器，研究內容豐富，也有相當的成果，建議加強數據的解讀及未來之規劃以製作更高效果之電容。