

# 中華民國第 59 屆中小學科學展覽會 作品說明書

---

高級中等學校組 化學科

**第一名**

050211

**以 top-down 方法合成孔洞碳材應用於 EDLC**

學校名稱：臺南市私立瀛海高級中學

作者：  高一 陳庠宇  高一 鄭宇廷  高一 林沅宥	指導老師：  黃勤展  薛 龍
---	-----------------------------

關鍵詞：植物殘渣、孔洞碳材、電雙層電容

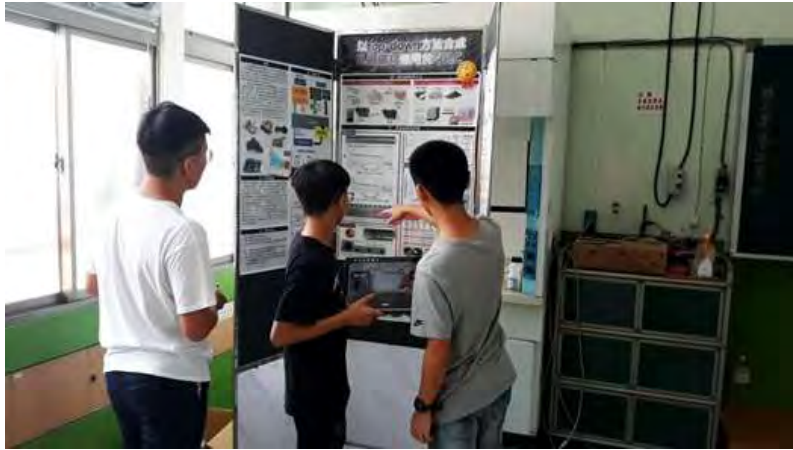
## 得獎感言

科展這個契機，讓我們能瞭解到科學的廣大與豐富，實驗讓我們嘗試無數次困惑與失敗，但也品嚐到得來不易的成功的美好，完成屬於們自己的精彩成果。

在參展過程中，看了各個競爭對手的海報，赫然發現這些來自各縣市的第一名都不是等閒之輩，儘管對手實力深厚，但我們依舊相信著自己的信心與堅強的實力。雖然相對於其他縣市字正腔圓的報告以及西裝皮鞋的正式穿著，我們這些來自南部的鄉巴佬感覺明顯的文明差了一大截，但面對強大的對手我們仍毫不畏懼，面對評審更是能侃侃而談。想當然，這些的成果都並非憑空而來，而是透過一次次的實驗一次次的討論得來的，也就是有這樣穩固的科學實驗基礎，才讓我們在科展上有穩定的表現，也獲得評審的青睞。而當大會宣布我們第一名時，心中無比的快樂毫無保留地傾洩而出，伴隨著歡呼大叫我們終於獲得了這個夢寐以求的獎項，手握獎盃那種清涼感實在令人滿足，久久不能忘懷。

評審過程中，每位評審都仔細的聆聽我們講解，對於我們的實驗也都充滿好奇，並提出了許多問題，也分享了許多他們的經驗與知識。當然，我們也積極的將我們的實驗補充與評審們分享，在過程中，讓我感受到的不是嚴謹的問答，而是如志同道合的好友般熱情、愉悅地互相分享與討論。實驗是一門很深的學問，在實驗的過程中可以瞭解事情的邏輯、處理程序，發現實驗的樂趣與問題並激發我們不同的思考方式，就像我們實驗所遭遇的諸多困難如：不易合成、碳化不完全、電容器的製作技術問題、電容比較的準確性等……。許多的問題都花費大量時間去討論與解決，但就像中研院廖院長所說：「百分之九十的實驗時間都是在嘗試失敗的，也就是因為有失敗才能讓實驗更能改進而更好，否則這實驗就沒有探討的意義了。」所以這些嘗試失敗時間並非白費，而是為了讓我們的實驗能有更好的成果，而且更是拓寬自己視野的機會，了解更多未知領域，消化、吸收成為自己內在的養分，為自己也為將來奠下更好的基礎。這些失敗的經驗也讓我們能向評審分享我們所遇到的問題與討論的結果。透過這次的經驗我們也想讓更多學弟妹知道實驗研究其實並不難，只要定下目標、用心學習、勇於嘗試，就能發現並得到許多意想不到的收穫。

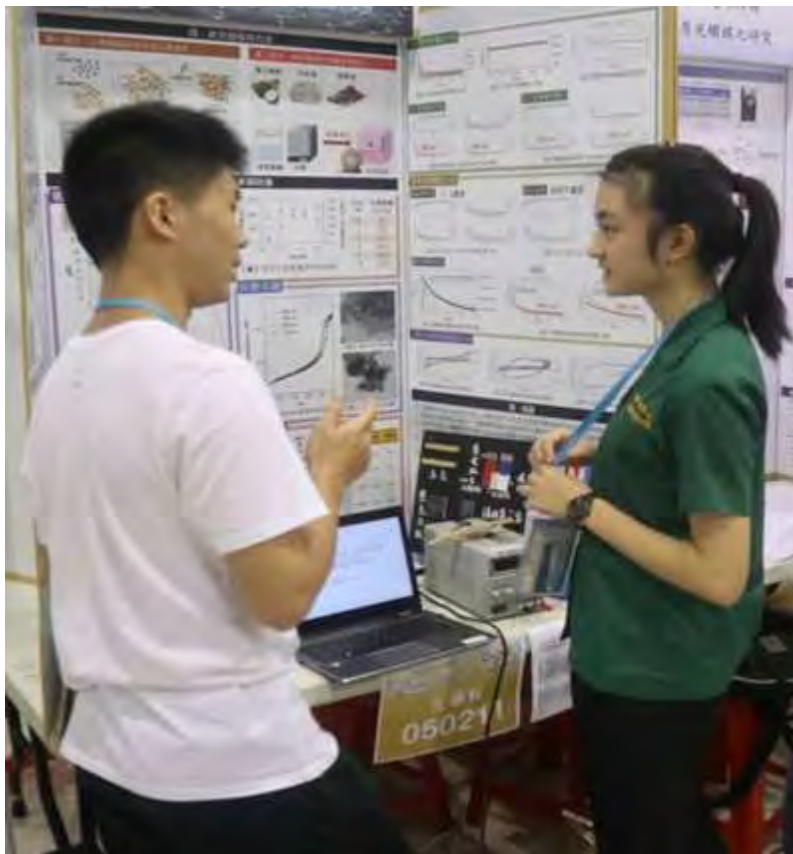
最後，我們非常謝謝學校提供我們資源，更是謝謝辛苦的指導老師們，勤展老師教學之餘，幾乎將他所有時間都投入研究之中，從最早樹脂不易溶解的問題到電容器封裝，協助我們克服許多問題。這份榮譽是瀛海中學科展實驗室長期累積的成果，而這些經驗將會由學弟妹繼續傳承下去！



比賽前的集訓，一次次的反覆練習，互相督促以及教學。



布置展場，也運用閒暇之餘，討論問題，增加熟練度與臨場感。



鉅細靡遺的解說實驗過程和原理，與其他選手進行交流。

# 摘要

能源轉換及儲存裝置是目前科學發展的趨勢，本研究嘗試以植物軀幹為原料或是樹脂為原料發展孔洞碳材，並應用於電雙層電容器充放電，本研究除了探討不同植物碳的電性差異並改良，也致力於尋找樹脂碳的最佳合成參數。

透過大量數據確立自製電路參數，用於鑑別碳材電性差異，確認甘蔗渣、椰子纖維碳都具有發展潛力。此外，酸前處理及鹼前處理則分別對合成所得甘蔗碳、椰子纖維碳充電有明顯提升電性的效能；在以酚甲醛樹脂為前驅物合成人造孔洞碳方面，確認沉澱 pH 值為 pH6~7、重量比 ZnO/PF=5~7、碳化溫度 800°C 所得碳材有較佳的電性效果。以 0.1 g 碳材封裝成電容經自製電路檢驗 400 秒內電性，得平均放電電量：鹼-椰碳超容為 2660 mC，孔碳超容為 3083 mC，商用電容則為 3233 mC。

## 壹、研究動機

在現代的生活，電池是廣大電子網絡中供給的一個重要來源，而電池主要是儲存電能，電池受限於氧化還原速率，無法快速放電，因此就必須先將電存到電容器，再以高功率將電輸出。電化學容器有較一般傳統電容器高上數order的電容值，因此成了近代興起的發展指標。電化學容器分類中的電雙層電容器，其功率密度又較電化學電池高上許多，而影響其超容效能的關鍵，便是由孔洞控制的。由過去文獻在植物纖維碳化的孔碳在電極上的可行性，所以我們想要使用易取得的樹脂原料及奈米氧化鋅，仿製成孔洞性的碳材，並透過其在電化學電容器的效能，藉以比擬市面上的法拉第電容。

## 貳、研究目的

1. 建立絕氧鍛燒標準流程
2. 建立電雙層電容器封裝流程
3. 建立具有鑑別本研究碳材電性差異的自製電路參數
4. 以一般植物軀殼為含碳前驅物製成碳材並討論酸、鹼前處理對植物碳的電性影響
5. 發展以氧化鋅為孔隙材、樹脂為碳源合成孔洞碳材
6. 以自製電路鑑別本研究製成之碳材電性優劣並與市售法拉第容器做比較

## 參、研究器材與藥品

### 一、藥品

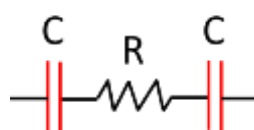
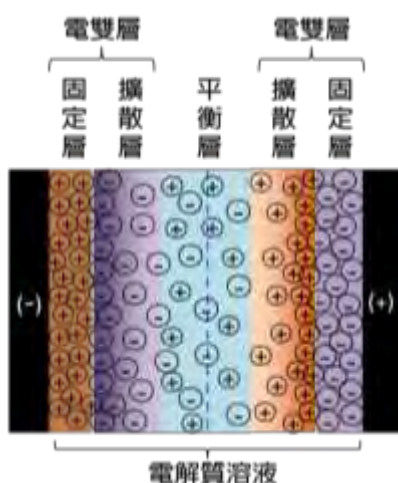
名稱	學名	名稱	學名
椰子纖維	(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>x</sub>	氫氧化鈉	NaOH
咖啡渣	-	鹽酸	HCl
甘蔗渣	-	小蘇打	NaHCO <sub>3</sub>
稻殼	-	紙黏土	-
香灰	-	過氯酸鋰	LiClO <sub>4</sub>
酚甲醛樹脂	PF-4161	丙烯酸酸	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>
氧化鋅	ZnO	去離子水	H <sub>2</sub> O

## 二、設備或器材

名稱	名稱	名稱	名稱
燒杯	洗滌瓶	水流幫浦	電化學分析儀
漏斗	定量瓶	三用電表	坩鍋
滴管	試管架	秤量紙	鑷子
濾紙	酸鹼計	防風電子秤	微量吸量管
試管	超震音波盪器	量筒	研鉢、研杵(杵臼)
絕緣膠布	麵包板	電源供應器	水熱瓶

## 肆、原理

電化學電容器中可分為電雙層電容器(electric double-layers capacitor or EDLC)和法拉第電容器(pseudo-capacitor)。而電雙層電容器的工作機制與傳統電容器非常相近，只是把介電質換成了電解質溶液，利用陰陽離子在平行電極板表面的吸附與脫附來達到儲存與釋放能量的效果。在充電時，平行電極板兩端將各自形成電雙層如圖，例如正極端會吸附上陰離子固定層(離子濃度不受固定層厚度影響)，固定層之外由於靜電作用會再吸引一層陽離子擴散層(離子濃度有距離梯度效應)，而負極亦然，因此一對平行電極可以形成兩個電雙層電容器串聯，其等效電路如圖#所示。由於電雙層內陰陽離子的距離屬於奈米等級，因此根據物理公式 $V = \Delta E \times d$  ( $V$ : 電位差,  $\Delta E$ : 電場,  $d$ : 極距)，將可創造出極大的內電場以儲存電荷，此外，根據高斯定律所推得的平行電板電容器公式 $C = \epsilon_0 \times \frac{A}{d}$ ，電容值還跟電極表面積有關，表面積越大能夠儲存的電荷就越多。



兩片平行電極組成的電雙層電容器之等效電路，  
C 為電雙層電容器；  
R 為電解質電阻。

<知識家> 若將電容器視為無窮平行電板之行為，則關係式可由高斯定律推得：

$$\oint E \cdot dA = \frac{Q}{\epsilon_0} \dots \dots \text{Gauss's law}$$

$$E \cdot 2A = \frac{Q}{\epsilon_0}, E = \frac{Q}{2A \cdot \epsilon_0}, \Delta E = 2E = \frac{Q}{A \cdot \epsilon_0}$$

$$C = \frac{Q}{V} = \frac{Q}{\Delta E \cdot d} = \epsilon_0 \frac{A}{d}$$



C: 電容值  
A: 電板之表面積  
d: 平行電板距離  
 $\epsilon_0$ : 電解液之介電係數

電雙層行為其實在高中課程的電解槽通電時也會發生(如圖)，只是我們沒有去作深入探討，一個導電的溶液在通電一段很長的時間後，假設電極具有無限的表面積供所有的陰陽離子都被極化，沒有多餘的離子可以自由移動後，那麼溶液是不是最後會形成斷路？當然在現實生活中我們知道這是不可能的，雖然電解槽的電極表面確實也具有電容效應，只是量值太小我們無法運用它來儲存能量。

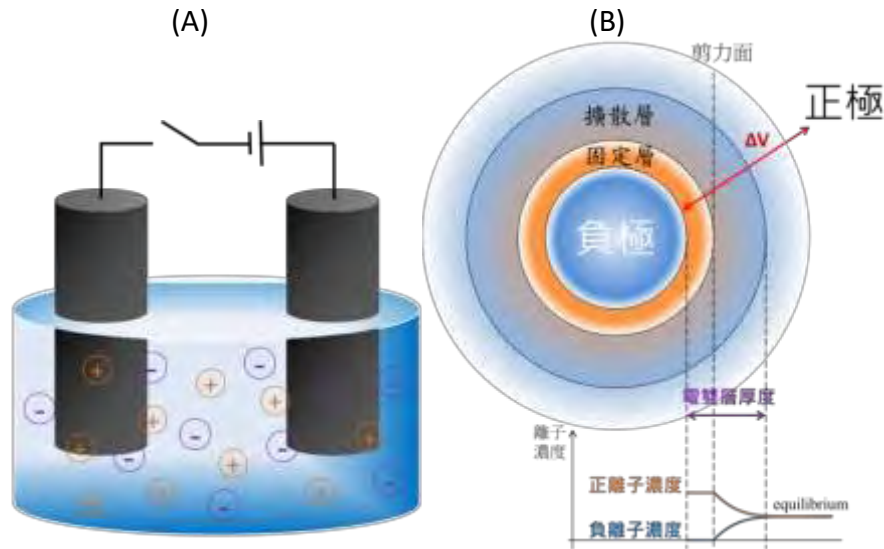
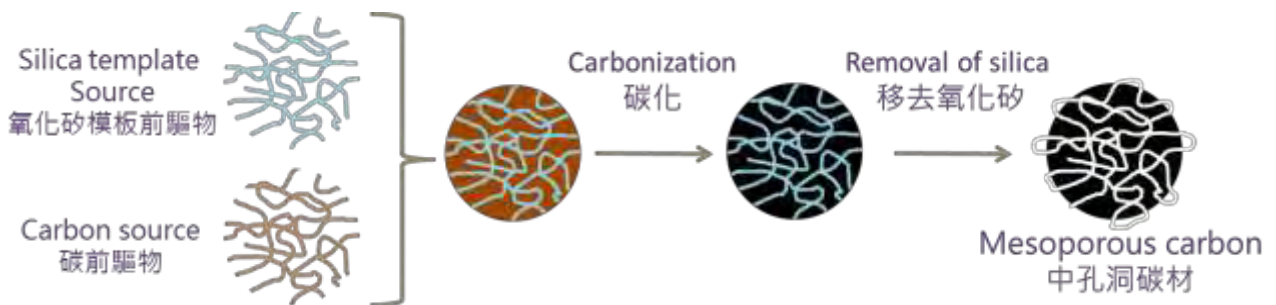


圖-(A)未通電前的電解槽示意圖；(B)通電後棒電極電雙層之形成與內部離子分布濃度示意圖

近代由於孔洞碳材的發展，使得電雙層電容器的研究越來越熱門。一般在電解槽中使用碳棒或是金屬棒作為電極並無法形成穩定的電雙層構造，這是由於自由離子的運動相當快速，如果無法提供適當的高表面積以及孔洞作用力供吸附留住離子形成固定層，那麼就無法形成穩定的電雙層構造。孔洞的尺度分為微孔(< 2 nm)、中孔(2~50 nm)和巨孔(> 50 nm)，微孔由於離子不易進出而限制了功率密度，而巨孔則是表面積太低導致能量密度不足，目前所知以中孔洞碳材最適合做為電雙層電容器電極材料。

中孔洞碳材的合成研究發展於1986年左右，當時科學家利用模板法(template-based method)來合成孔洞碳材，所謂的模板法類似使用鷹架的概念，把碳前驅物(含碳的反應起始物)利用分子間作用力(例如凡得瓦力、氫鍵等)包覆到鷹架上之後進行碳化，最後撤除鷹架留下原本鷹架填充位置的空隙形成孔洞，此方法的優點是能夠藉由模板的尺寸來控制孔洞的大小，普遍使用的模板是氧化矽如圖



接著科學家們就開始改變不同的碳前驅物以及模板，或是在合成中使用界面活性劑、高分子來活化模板與碳前驅物的表面以促進兩者的結合，或是改變高溫碳化的方式等，試圖得到石墨化程度更高、孔隙結構更均一的高品質孔洞碳材。


## 伍、研究過程與方法

### 一、實驗一、製作ZnO-PF共沉澱滴定曲線

#### (一) 步驟

- |   |
|---|
| 步驟1-1 在100 mL的水中加入1 g的粉狀樹脂                    |
| 步驟1-2 加入適量NaOH溶液使樹脂溶解，紀錄每加入一滴氫氧化鈉，pH值的變化量     |
| 步驟1-3 加入5g奈米氧化鋅並加入HCl將其pH值調回7，紀錄每滴鹽酸所造成的pH變化量 |
| 步驟1-4 將各個數據繪製成曲線                              |

#### (二) 圖例說明



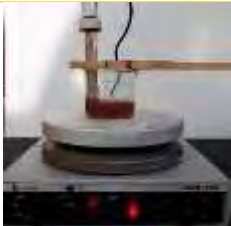

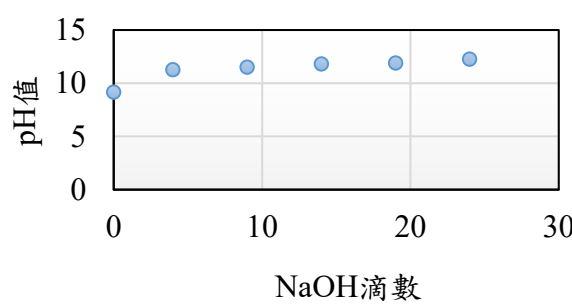
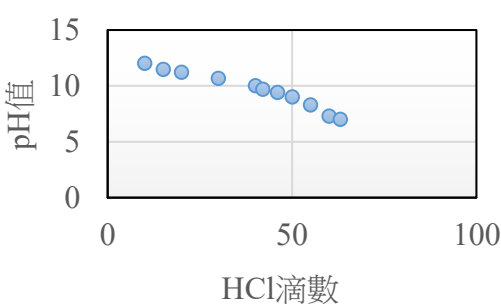
			
步驟1-1. 分散粉狀樹脂	步驟1-2 使樹脂溶解並紀錄	步驟1-3 加入ZnO調整pH值	步驟1-4 繪製成曲線

### 二、實驗二、製作樹脂溶解/析出滴定曲線

#### (一) 步驟

- |   |
|---|
| 步驟2-1 在裝有1克粉狀樹脂的燒杯中加入些許的水                   |
| 步驟2-2 使用氫氧化鈉將其溶解，並記錄每加一滴鹼的pH值變化量，並繪製成曲線     |
| 步驟2-3 大約在pH值13時，樹脂完全溶解，顏色變為清澈的紅色            |
| 步驟2-4 加入HCl將其調回pH7，記錄每加入一滴HCl的pH值變化量，並繪製成曲線 |

#### (二) 圖例說明

			
步驟2-1 分散樹脂	步驟2-2 加入氫氧化鈉使溶解	步驟2-3 在pH13時完全溶解	步驟2-4 加入HCl調回pH7
			

### 三、實驗三、製作氧化鋅溶解/析出滴定曲線



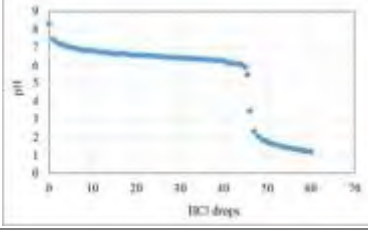

#### (一) 步驟

- |                                 |
|---------------------------------|
| 步驟3-1 在100 mL的水中加入5 g的奈米氧化鋅     |
| 步驟3-2 設置pH計檢測其pH的變化(原pH值大約為pH8) |

步驟3-3 紀錄每加1滴HCl，pH的變化量並繪製圖表

步驟4-4 將各個pH值時的20 mL溶液各自分裝，觀察顏色不同

## (二) 圖例說明

			
步驟3-1 在100 mL的水中加入5 g的奈米氧化鋅	步驟3-2 使用pH計測量其pH值	步驟3-3 紀錄加入每一滴HCl，pH值的變化量	步驟3-4 由左至右分別為pH7.5、pH6.5、pH6.0、pH5.0

## 四、實驗四、建立標準酸洗程序

### (一) 步驟

步驟4-1 在放置碳化後之碳材的瓶中，加入6M的HCl以去除碳材中的奈米氧化鋅

步驟4-2 將溶液使用磁石攪拌器攪拌一夜後

步驟4-3 把酸洗後的碳材過濾並去除其被分解出的雜質

步驟4-4 將濾餅烘乾，並磨碎碳材

步驟4-5 紀錄酸洗前後所有產物的重量

### (二) 圖例說明

			
步驟4-1 將碳燒後留下的碳加入些許的HCl	步驟4-2 使用磁石攪拌器使其混合均勻	步驟4-3 將浮於酸上的雜質去除	步驟4-5 將濾餅上的碳烘乾，並收集起來秤重

## 五、實驗五、建立絕氧煅燒標準流程-將含碳前驅物進行熱裂解、碳化成碳材

### (一) 步驟

步驟5-1 將碎屑後的含碳前驅物(香灰、椰子纖維、咖啡渣或甘蔗渣)加入小坩鍋

步驟5-2 使用紙粘土將小坩鍋密封

步驟5-3 將密封後的小坩鍋置入大坩鍋中

步驟5-4 在小坩鍋與大坩鍋的空隙裡加入稻殼粉以絕氧

步驟5-5 使用紙黏土將大坩鍋密封

步驟5-6 將大坩鍋放入煅燒爐中，並將煅燒溫度設置在800度

步驟5-7 煅燒2小時後，關閉煅燒爐，靜置煅燒後的大坩鍋於室溫中，待其降溫

步驟5-8 將碳化後的碳材取出並磨碎

步驟5-9 紀錄碳化前後的產物全部重量



## (二) 圖例說明

			
步驟5-1 將樣品置入 小坩堝中	步驟5-2 使用紙黏土 將外部封住	步驟5-3 將小坩堝置入 大坩堝中	步驟5-4 在大小坩堝之間 縫隙填入稻殼粉
			
步驟5-5 將大坩堝加蓋	步驟5-6 外部也使用 紙黏土封住	步驟5-7 將大坩堝 置入鍛燒爐中	步驟5-8 拆開黏土取出碳材 準備酸洗
<b>備註:</b>			
無填充物-對照	小蘇打填充物法		稻殼粉填充物法
			
由於碳大多被燒掉， 只留下淺色的氧化鋅	由於小蘇打粉遇熱產生CO <sub>2</sub> 太快，黏土炸 開，結果樹脂仍然會全燒掉		產物確實有被碳化， 碳化後呈現黑色

## 六、實驗六、尋找溶解樹脂的適當方法

### (一) 步驟

步驟6-1 稱取0.05 克酚甲醛樹脂

步驟6-2 加入適量氫氧化鈉水溶液調整其pH值(pH=11.6 ~ pH=13.0)

步驟6-3 觀察其顏色變化

步驟6-4 找到使樹脂在鹼性下澄清的條件

### (二) 圖例說明

			
步驟6-1 將樹脂分散至水中	步驟6-2 加鹼至不同pH值	步驟6-3 注意顏色變化	步驟6-4 溶解樹脂pH約為13







## 七、實驗七、合成樹脂-氧化鋅複合材料

### (一) 步驟

步驟7-1 稱取1.0 克酚甲醛樹脂 (呈白色混濁)

步驟7-2 加入4 M的氫氧化鈉約3 mL (呈紅色澄清溶液)
步驟7-3 加入適量的氧化鋅模板 (變成紅色混濁溶液)
步驟7-4 架設合成裝置並使用pH meter監控pH值(pH>11時溶液為紅色)
步驟7-5使用HCl調整溶液酸鹼值至適當pH值(pH<8時溶液轉為土色)
步驟7-6利用流水幫浦以及陶瓷漏斗對沉澱物進行過濾，收集濾餅及濾液
步驟7-7 將濾餅用烘箱烤乾
步驟7-8 裝入30 mL樣品瓶並準備進行碳化

(二) 圖例說明





			
步驟7-1 將樹指分散至水中	步驟7-2 加鹼並攪拌溶解	步驟7-3 加入氧化鋅攪拌	步驟7-4 架設合成裝置監控pH
			
步驟7-5 調整pH至適當值 不同pH值	步驟7-6 收集濾餅、濾液 濾液	步驟7-7 將濾餅烘乾 以烘箱烘乾	步驟7-8 磨碎濾餅 (準備進行碳化)

八、實驗八、改變合成複合材料的pH值

(一) 步驟

步驟8-1 秤取1.0 克酚甲醛樹脂
步驟1-2 加入4 M的氫氧化鈉約3 mL 並補水到100 mL的水
步驟1-3 加入5克的奈米氧化鋅做為模板
步驟1-4 架設合成裝置並使用pH meter監控pH值
步驟1-5 使用HCl調整溶液酸鹼值至pH5.6.7.8.9
步驟1-6 利用流水幫浦以及陶瓷漏斗對沉澱物進行過濾，收集濾餅及濾液
步驟1-7 將濾餅用烘箱烤乾
步驟1-8 裝入30 mL樣品瓶並準備進行碳化

(二) 圖例說明

			
步驟1-1 在適量水中 加入1g樹脂	步驟1-2 加入NaOH使樹脂完全 溶解加水至100 mL	步驟1-3 加入5克奈米級ZnO	步驟1-4 架設pH計監測其pH值






			
步驟1-5 加入HCl將其調至pH9-0	步驟1-6 抽濾各個pH值的溶液	步驟1-7 將濾餅烘乾	步驟1-8 裝入樣品瓶並準備碳化

## 九、實驗九、改變氧化鋅/樹脂合成比例

### (一) 步驟

步驟1-1 秤取1.0 克酚甲醛樹脂
步驟1-2 加入4 M的氫氧化鈉約3 mL並補水至100 mL的水
步驟1-3 加入分別為1.3.5.7克的奈米氧化鋅做為模板
步驟1-4 架設合成裝置並使用pH meter監控pH值
步驟1-5使用HCl調整溶液酸鹼值至pH 7
步驟1-6利用流水幫浦以及陶瓷漏斗對沉澱物進行過濾，收集濾餅及濾液
步驟1-7 將濾餅用烘箱烤乾
步驟1-8 裝入30 mL樣品瓶並準備進行碳化

### (二) 圖例說明

			
步驟1-1 在適量水中 加入1g樹脂	步驟1-2 加入氫氧化鈉使樹脂完全溶解並補水	步驟1-3 分別加入1.3.5.7克奈米ZnO	步驟1-4 架設pH計監測其pH值
			
步驟1-5 加入HCl將其調至pH7	步驟1-6 抽濾溶液	步驟1-7 將濾餅烘乾	步驟1-8 裝入樣品瓶並準備碳化

## 十、實驗十、改變合成的水量

### 步驟

步驟1-1 秤取1.0 克酚甲醛樹脂，分別加入50、100、200、400 mL的水量
步驟1-2 加入4 M的氫氧化鈉約3 mL
步驟1-3 加入5.0 g的奈米氧化鋅做為模板
步驟1-4 架設合成裝置並使用pH meter監控pH值
步驟1-5使用HCl調整溶液酸鹼值至pH7

步驟1-6利用流水幫蒲以及陶瓷漏斗對沉澱物進行過濾，收集濾餅及濾液

步驟1-7 將濾餅用烘箱烤乾

步驟1-8 裝入30 mL樣品瓶並準備進行碳化

## 十一、實驗十一、電極的前置作業

### (一) 步驟

步驟1-1 選取實驗用所需之電板採用不鏽鋼片

步驟1-2 繪製設計尺寸

步驟1-3 裁切適當大小的鐵片

步驟1-4 量取裁切後的鐵片長度


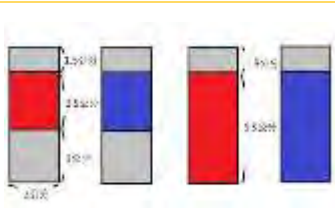






步驟1-5 以奇異筆標示出模板的線條

步驟1-6 選擇較為平坦的一面與孔洞貼合

步驟1-7 正反兩面使用絕緣膠布封住會造成短路的導電面

步驟1-8 完成超級電容器電板製作

### (二) 圖例說明

			
步驟1-1 選擇鋼片	步驟1-2 繪製設計尺寸	步驟1-3 裁切鋼片	步驟1-4 量長度
			
步驟1-5 以奇異筆 標線	步驟1-6 選擇較平的鋼片面 對外裸露	步驟1-7 使用絕緣膠布封住 會造成短路的導電面	步驟1-8 完成 正反兩面黏貼

## 十二、實驗十二、製作電容器電極

### (一) 步驟

步驟1-1 秤取0.050 g碳材並分散至9 mL的酒精中，製作兩份，並以超音波震盪。

步驟1-2 準備玻璃過濾器(及抽氣裝置)並將纖維素隔離膜放置在抽氣區域中央。

步驟1-3 將碳材的酒精分散液倒入事先訂做的3×3壓克力模型，待其酒精被抽離。

步驟1-4 碳濾餅為正方形，趁酒精尚未全乾，接著將鋼片與碳密合。

步驟1-5 使用鑷子小心將兩端凸出的隔離膜對折。

步驟1-6 再將底部對折，稍微用乙醇沾濕使附著於鋼片上。

步驟1-7 重複以上步驟，再製作出一片一樣的電極，著碳面對並疊合。

步驟1-8 將11 mm濾紙剪成長條狀，並包覆在電極的位置，用來作為電解液儲存槽。

步驟1-9 將0號夾鏈袋剪開，形成透明塑膠袋，將做好的電容器置入袋中。

步驟1-10以事先訂做的6×6透明壓克力片兩片，前後夾住電容器，並使用木夾固定。

## (二) 圖例說明

			
步驟1-1 震盪碳粉	步驟1-2 調整鑄模位置	步驟1-3 注入3×3模型	步驟1-4 與鋼片密合
			
步驟1-5 封住兩側	步驟1-6 封住底端	步驟1-7 再複製另一片	步驟1-8 包覆方形濾紙
			
步驟1-9 以熱壓機調整 0號夾鏈袋的大小	步驟1-9 裝入夾鏈袋	步驟1-10 準備兩片 透明壓克力片	步驟1-10 封裝固定

## 十三、實驗十三、以三用電表與自製電路建立標準電容器效能檢測程序

### (一) 步驟

步驟1-1 建立自製電路如右：第一代等效電路

缺點：LED燈泡並非歐姆電阻，影響裝置電流大小

改良：應多加入一電阻(即可忽略LED)，改變電阻參數為 $1\Omega$ 、 $10\Omega$ 、 $100\Omega$ 、 $1000\Omega$

步驟1-2 建立自製電路如右：第二代等效電路

缺點：對照組-商用擬電容器(pseudo-capacitor)進行充放電時，毫安培計燒毀

改良：在電容器所在通路中加入一電阻，改變電阻參數為 $1\Omega$ 、 $10\Omega$ 、 $100\Omega$ 、 $1000\Omega$

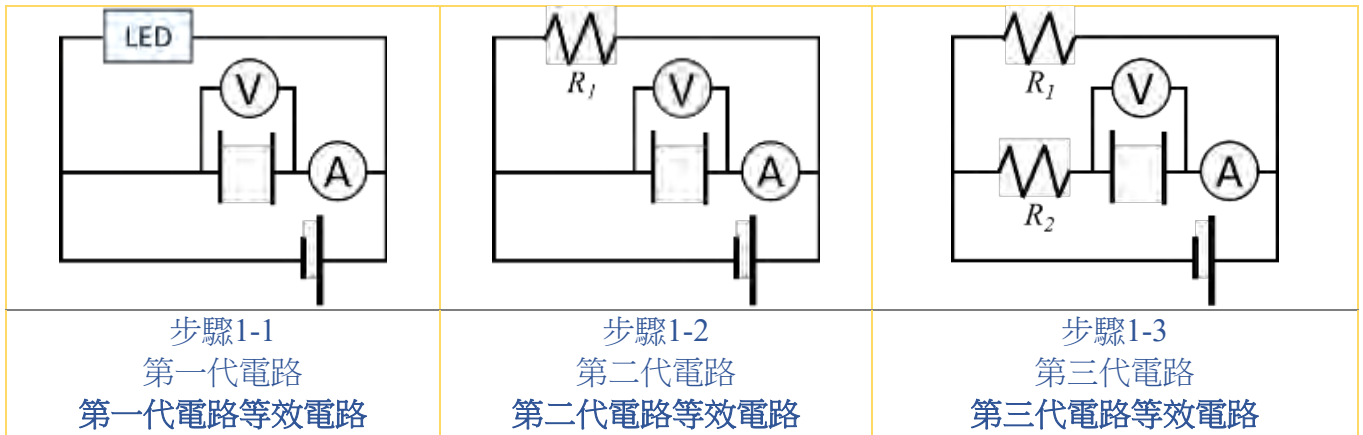
步驟1-3 建立自製電路如右：第三代等效電路

優點：能獨立測量待測電容器兩端電壓、監控乾電池電壓，並充放電時在安培計有適當的電流變化及充放電時間在不同參數合成的電容器間有良好鑑別度。

步驟1-4 以商用電容器進行充放電之數據做為標準對照組

### (二) 圖例說明





#### 十四、實驗十四、以三用電表對電容器進行效能評估

##### (一) 步驟

步驟1-1 將接埠1 (紅線鱷魚)、接埠2 (黑線鱷魚) 與待測電容器正、負極連接
步驟1-2 將接埠3 (紅線鱷魚)、接埠4 (黑線鱷魚) 與待測電容器正、負極連接
步驟1-3 以連續充放電過程對電容器電極破界面
步驟1-4 在三用電表上方架設錄影裝置
步驟1-5 啟動3V電源使電容器進行充電
步驟1-6 擷取影片中電壓、電流對時間變化之數據並繪成圖表
步驟1-7 關閉3V電源使電容器進行放電
步驟1-8 擷取影片中電壓、電流對時間變化之數據並繪成圖表

##### (二) 圖例說明

步驟1-1 伏特計監控 電容器端電壓	步驟1-2 將工作電極與對電極 連接至電容器兩端	步驟1-3 以手動操作使其充電 5分鐘並放電交錯	步驟1-4 在伏特計與安培計上方 架設錄影裝置
步驟1-5 按下開關	步驟1-6 紀錄 充電電壓及充電電流	步驟1-7 電源斷路	步驟1-8 紀錄 放電電壓即放電電流

##### 說明

1. 最左邊的電表是監控電源供應器電壓以確保電壓供應為3V
2. 中間的電表是監控電容器的電壓使我們知道已經充了多少電，充電至3V，在電壓大於1.6V時燈泡會發光。
3. 最右邊的電表是監控電源供應器的電流，當電流下降至最低時表示電已充飽(無法使電流歸零是因電容器本身不完美)
4. 當電容器剛完成時即使充飽電但「放電電壓」小，是因為孔洞中充滿了酒精(不良導體)而阻礙離子進入而無法儲存電荷；但充飽電時雖然監控電容器的電表上，電壓趨近於電池電壓，因為表面吸附著了許多離子但這些離子並沒有進入到孔洞之中，所以此時的電壓並不代表放電時的電壓。

5. 透過破界面的動作，電解液會漸漸取代酒精，然後因為酒精會逐漸蒸發，電解液中的離子即可自由進出孔洞，隨著充放電次數的增加，電容器所能儲存的電荷會發展至極限，此時的測量值才有真正的參考價值。
6. 充飽電後，放電的電流越大，放電的時間越長，則此電容器可儲存的電荷越多，電容器的電容值就越大。
7. 電容器充電時電容器兩端電壓應該慢慢上升，若一下子就達到接近供應器電壓這表示離子只是吸附在碳電極表面，這樣的狀態下電容器的充電電壓只是假象，並無實際充電效果。

## 十五、實驗十五、嘗試測量碳材的導電度

### (一) 步驟

步驟1-1 分別加入2克的阿拉伯膠，及5克的水製成2:5的阿拉伯膠溶液





步驟1-2 秤取1克的石墨粉或是待測碳材，加入2 mL的阿拉伯膠溶液並攪拌製成漿料

步驟1-3 將5滴的漿料滴至載玻片上

步驟1-4 使用加熱器讓漿料完全凝固

步驟1-5 將三用電表的兩個探針相距1公分，測量前置溶液凝固後的電阻大小

### (二) 圖例說明

			
<p>步驟1-1 分別秤取2克的阿拉伯膠及5克的水配製2:5阿拉伯膠水溶液</p>	<p>步驟1-2 秤取1克的石墨粉加入2 mL的阿拉伯膠水溶液製成漿料</p>	<p>步驟1-3 將5滴的漿料滴在載玻片上，並使用加熱器將漿料乾燥</p>	<p>步驟1-4 把乾燥後的漿料載玻片取下，使用三用電表測量其電阻</p>

## 陸、問題與討論

### 討論一、探討 PF 析出包覆 ZnO 沉澱形成複合材料的最佳 pH 值

從PF-

ZnO滴定曲線、不同pH下沉澱物外觀以及對於產物過濾收集等多方位考量，選擇樹酯與氧化鋅共沉澱的最佳pH為7。

曲線在pH8左右開始持平，這是因為其餘未被樹酯包覆的氧化鋅正在與HCl反應，持平終點在6左右，在這段pH期間，都很適合收集產物，選擇pH7的原因是廢液呈中性，有環境友善的意義。不選擇pH8是由於在過濾中發現產物過於濃稠，不易過濾；不選擇pH6則是由於即將到達氧化鋅被大量溶解的活化點，可能造成PF-

ZnO複合材料因失去模板，使孔洞填隙物減少導致孔洞數目減少。

首先以HCl滴定使溶液pH值下降，過程中在pH值為13~10時，pH值快速下降，且溶液漸漸由粉色轉為淡粉色，顯示溶液中的樹酯漸漸析出並包覆原本分散在水中的ZnO。

當pH值為9~8時，溶液pH值變化逐漸平緩，溶液顏色轉為土黃色且濃稠，顯示溶液中此時會開始大量析出樹酯，是為樹酯的沉澱點。

當pH值為8~6時，pH值變化極為緩慢，顏色持續保持乳白色。當pH值為6~5時，此時溶液中ZnO開始溶解於水中並釋放OH<sup>-</sup>

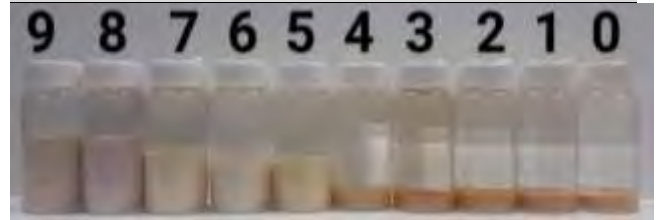
，溶液pH值會先快速下降又逐漸回升，且沉澱物顏色開始轉為淡橘色。當pH值為5~0時，過程中ZnO溶解使pH值先下降又上升，當ZnO完全溶於水後溶液pH值急速下降，沉澱物顏色呈現深橘色，並且沉澱物的體積也越來越少，代表孔洞填隙物的消失，沉澱物將失去發展成孔洞材料的機會。



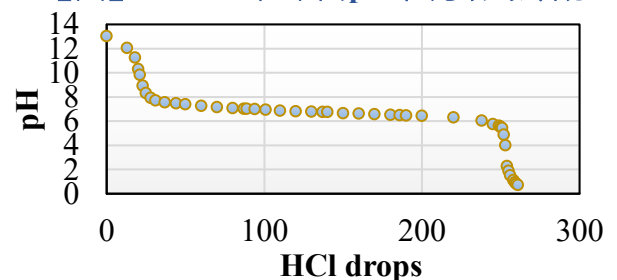
【圖】PF-ZnO混合物經調整pH後的沉澱產物

【表】使用5克ZnO並以不同pH條件合成的產物重量

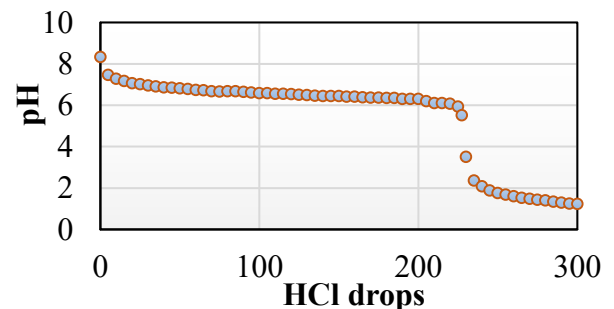
pH	原料 PF (g)	碳化前 (g)	碳化後 (g)	酸洗後 (g)	理論克數(g)
0	1.00	0.74	0.28	0.17	1.00
1	1.00	0.72	0.21	0.25	1.00
2	1.00	0.6	0.24	0.23	1.00
3	1.00	0.88	0.26	0.20	1.00
4	1.00	0.88	0.35	0.22	1.00
5	1.00	5.41	3.20	0.24	1.00
6	1.00	5.70	3.42	0.29	1.00
7	1.00	6.41	3.50	0.25	1.00
8	1.00	6.48	3.62	0.29	1.00
9	1.00	6.16	3.68	0.30	1.00



【圖】PF-ZnO在不同pH下沉澱的外觀



【圖】PF-ZnO混合物的滴定曲線



【圖】ZnO的滴定曲線



## 討論二、探討不同 ZnO/PF 克數比對碳材的影響

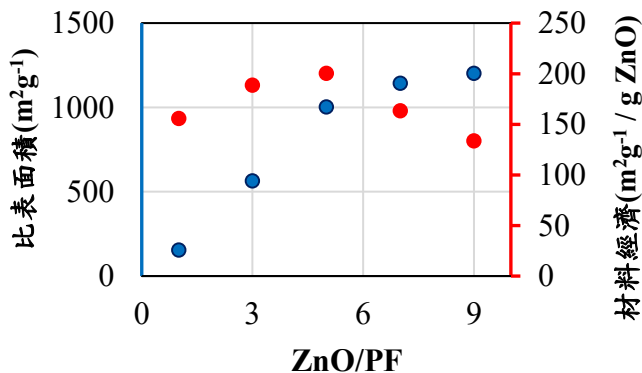
從表中得知，無論在過程中加入多少ZnO合成，由原料1g的樹脂合成大約只能得到3成的碳材，即產率為30%。

由於氧化鋅具有吸水性，因此在水溶液中ZnO參與合成得到的產物，即使烘乾，仍然會比加入的原料重；碳化後的數據則恢復正常，主要是因為水分的移除，數據低於原料總重的原因推測是ZnO在合成時受到部分酸的侵蝕；將碳化後的產物酸洗後就是成品，成品理論上應該得到1g，不過實驗只得到0.3g左右，可能有許多原因造成，在高溫煅燒的時候由於密閉坩鍋內部殘存有氧氣，故樹脂也可能在高溫下轉變為CO<sub>2</sub>。

如圖是「等重」碳材的外觀，當ZnO/PF < 1:5時碳材的體積小密度大，推測是由於ZnO不足造成合成時樹脂聚集，本實驗也做了對照組，即完全沒有加入ZnO，直接將酚甲醛樹脂碳化，結果得到粗糙的銀色反光顆粒(放大圖)，這種顆粒堅硬無法變成粉狀，完全不適合作為本研究的電極材料。

碳材表面的孔洞密度會提升材料的比表面積，隨著加入模板ZnO的增加，比表面積也會增大，不過提升的幅度存在一個極限值，將「比表面積/氧化鋅克數」對「氧化鋅克數」作圖稱為材料經濟，從數據可知，最符合經濟效益的合成比例ZnO/PF = 5 : 1。

碳材表面的孔洞密度會提升材料的比表面積，隨著加入模板ZnO的增加，比表面積也會增大，不過提升的幅度存在一個極限值，將「比表面積/氧化鋅克數」對「氧化鋅克數」作圖稱為材料經濟，從數據可知，最符合經濟效益的合成比例ZnO/PF = 5 : 1。



【表】不同ZnO/PF合成的碳材比表面積及ZnO對於合成碳材表面積的材料經濟

【表】沉澱pH=7以不同ZnO/PF合成的產物重量

原料 ZnO (g)	原料 PF (g)	碳化前 (g)	碳化後 (g)	酸洗後 (g)	理論產量(g)
1.00	1.00	1.08	0.81	0.26	1.00
3.00	1.00	3.84	2.74	0.29	1.00
5.00	1.00	6.41	3.50	0.25	1.00
7.00	1.00	12.14	6.36	0.28	1.00
9.00	1.00	22.89	8.25	0.30	1.00



【圖】由左而右為ZnO/PF = 1:1、3:1、5:1、7:1、9:1合成之碳材外觀(1:1及1:3碳材偏灰，其餘均為黑色)



【圖】由左而右為ZnO/PF = 0:1(放大圖)、0:1、3:1、5:1合成之碳材外觀(5:1、7:1及9:1外觀差不多黑)

【表】不同ZnO/PF合成的碳材比表面積 (與大學端合作的數據)

ZnO/PF	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)
0	14
1	156
3	524
5	1003
7	1145
9	1203

### 討論三、探討不同合成水量對碳材的影響

在合成上以100 mL水最為恰當。

#### 使用水量50

mL會造成合成上的不易，例如遇到攪拌困難(即使使用磁石攪拌器也會有攪拌子停滯的現象)，當水量達400

mL時會造成產率的明顯下降，如右表。實驗推測是由於水量增加，溶質的溶解量增加，因此析出的產物變少。

事實上，水量會影響樹脂在水中的濃度，樹脂在適當的濃度下調整pH進行沉澱，析出的固體得以分散在大量的溶劑中，才不會聚集成塊。

後來，由不同水量條件合成的碳材經由大學端高科技儀器測量，得知碳材內部孔洞性差異不大，這也與我們一開始想的一樣：產物的孔洞性質主要是由ZnO的比例決定，因此，在微量合成上不必太在意水量多寡，若未來有意要進行「量產」，再作討論。

【表】不同合成水量得到的碳材比表面積  
(與大學端合作的數據)

合成水量 (mL)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)
50	936
100	1003
200	994
400	985

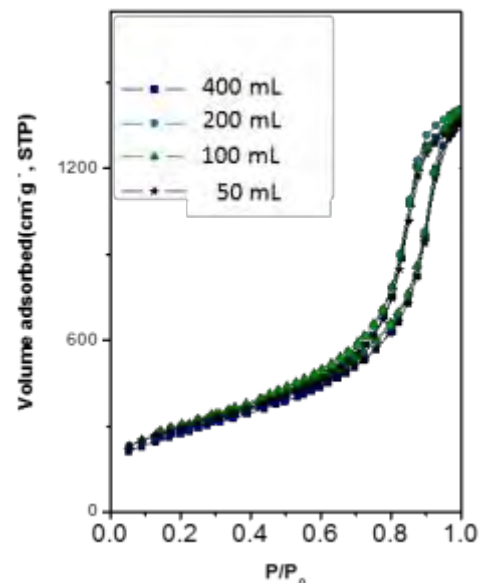
由於氮氣吸附脫附圖完全重合，表示孔洞性質幾乎相同，故碳材的比表面積也大致相同，約在1000 m<sup>2</sup>/g附近，曲線在相對壓力0.8附近有急遽的上升，此為毛細冷凝現象，是材料具有中孔洞(2 nm~50 nm)的特徵。

【表】使用5克ZnO、沉澱pH=7條件下，以不同水量合成的產物重量

合成水量 (g)	原料 PF (g)	碳化前 (g)	碳化後 (g)	酸洗後 (g)	理論產量 (g)
50	1.00	4.36	2.8	0.29	1.00
100	1.00	6.41	3.50	0.25	1.00
200	1.00	5.44	3.2	0.26	1.00
400	1.00	4.22	1.6	0.09	1.00



【圖】使用5克ZnO、沉澱pH=7條件下，以不同水量合成的產物(由左而右為50、200、400 mL)於未碳化前的外觀

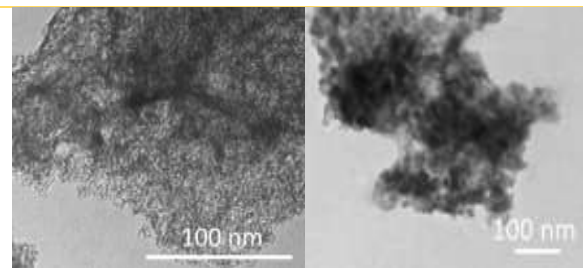


【表】不同水量合成碳材的氮氣吸附脫附圖

### 討論四、碳材在 TEM 穿遂式電子顯微鏡下的孔洞性

電子顯微鏡可以看到，有一些比較大的孔洞，尺寸就跟加入的氧化鋅差不多，實驗使用的氧化鋅粒徑約20

nm。孔洞散佈的面積算是蠻均勻的。碳材表面也佈滿許多小孔洞，這些小孔洞比模板氧化鋅要小，實驗並無法得知這些小孔洞出現的原因。



【圖】左，孔洞碳材；右，氧化鋅。

### 討論五、探討不同碳化溫度對合成碳材的影響

碳化溫度越高，碳材產率則越低。

【表】使用5克ZnO、沉澱pH=7條件下，10

初步推測可能是因為高溫下碳材燃燒導致，不過有同學指出，密閉容器內照理已經沒有氧氣，何來氧原子與碳結合導致碳材的損失？後來我們翻閱課本，發現高溫時碳的活性(煤焦)大於鋅(C>Zn)，也就是說，就像國中鼓風爐中煉鐵的機制類似，氧化鋅被煤焦還原生成鋅金屬，反應式如下：

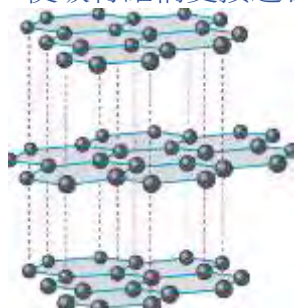


，並且在高溫的絕氧環境(>415°C鋅熔點)，液態鋅有被氣化的趨勢(<907°C鋅沸點)



此結果假設的證據如圖，鋅蒸氣在坩鍋內壁發生冷凝，老師說這是「氣相沉積」現象，換句話說，當煅燒的溫度越高，上述反應式越劇烈，則碳材流失越多。同學也提出另一個質疑，會不會ZnO過度反應導致孔洞填充物的損失？從結果看來並沒有此疑慮，推測是因為ZnO加得夠多，所以此現象不影響碳材孔洞性。

在碳材導電度的測試方面，發現碳化溫度越高，有助於提升碳材導電度。碳材由於具有石墨結構所以能導電，高溫提供足夠能量使碳材在微結構中重排，使碳材結構更接近石墨，因此導電度會越好。



【圖】標準的石墨結構

以商用石墨粉做為對照組，孔洞碳材的導電度不如石墨，推測是因為碳材微結構中的孔洞阻礙了電的傳導。作為電容器電極的碳材，既需要高密度的孔洞性，也需要有良好的導電度，因此，在電極應用面的實際結果須參考，組裝電容器的電性測試。

### 討論六、選擇適當的電阻參數建立自製電路

實驗以商用擬電容(1F)作為參考電容，改變自製電路中所接不同大小的電阻R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>，選擇「適當的電阻」使得電容器執行工作時，以3V充電400

### 0 mL水量合成的產物在不同溫度碳化後的產物重量

碳化溫度 (°C)	原料 PF (g)	碳化前 (g)	碳化後 (g)	酸洗後 (g)	理論產量 (g)
600	1.00	6.35	4.894	0.34	1.00
700	1.00	5.54	3.800	0.267	1.00
800	1.00	5.27	3.352	0.251	1.00
900	1.00	5.74	3.450	0.193	1.00
1000	1.00	5.01	3.392	0.051	1.00



【圖】進行碳化後降溫取出的坩鍋內壁

【表】不同碳化溫度得到之碳材在1 cm距離的電阻(歐姆)大小

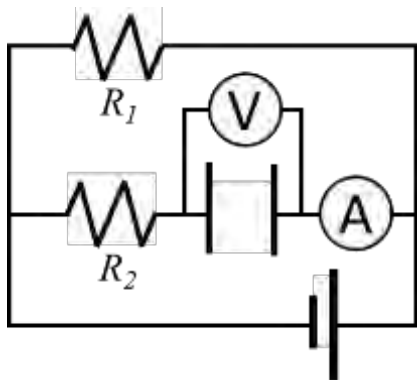
碳化溫度 (°C)	平均電阻 (Ω)	平均電導 (1/Ω)	平均電導率 (S/m)
600	1635	1624	0.00061
	1701		
	1536		
700	1302	1310	0.00076
	1241		
	1387		
800	1193	1205	0.00082
	1239		
	1184		
900	1026	1049	0.00095
	1143		
	976		
石墨	693	700	0.00142
	675		
	731		

【表】固定R<sub>1</sub>=10Ω並探討適當的R<sub>2</sub>大小

第三代	充電400秒	放電400秒
R <sub>1</sub> = 10Ω		
R <sub>2</sub> =		

秒，或是對自製迴路放電400秒，結果須符合在400秒內成功充滿電或是400秒內成功放完電，就能製成具有鑑別度之自製電路來比較不同參數合成之電容器碳電極優劣。

實驗發現，由數據整理，確認最佳電組參數為 $R_1=100\Omega$ 、 $R_2=10\Omega$ 。



【圖】

【表】固定 $R_2=0\Omega$ 並探討適當的 $R_1$ 大小

第二代 $R_2=0\Omega$ $R_1=$	充電400秒		放電400秒	
	初始電流	終端電流	初始電流	終端電流
$1\Omega$ (短路)	15 mA	0.02 mA	6.8 mA	0 mA
	0.1 V	0.1 V	0.1 V	0 V
$10\Omega$	14 mA	1 mA	33 mA	0.18 mA
	0.6 V	2.74 V	2.68 V	<b>0 V</b>
$100\Omega$	14.9 mA	1.2 mA	28 mA	0.5 mA
	0.3 V	2.84 V	2.83 V	<b>0 V</b>
$1000\Omega$	6.4 mA	0.08 mA	2.6 mA	0 mA
	0.3 V	2.71 V	2.69 V	1.3 V

$1\Omega$	初始電流	終端電流	初始電流	終端電流
	53	0	19	0
	初始電壓	終端電壓	初始電壓	終端電壓
	0.39	2.55	2.27	0
$10\Omega$	初始電流	終端電流	初始電流	終端電流
	14	1	33	0.18
	初始電壓	終端電壓	初始電壓	終端電壓
	0.29	2.35	2.27	0.2
$100\Omega$	初始電流	終端電流	初始電流	終端電流
	20	1.2	22	0.5
	初始電壓	終端電壓	初始電壓	終端電壓
	0.14	2.31	2.2	0.7
$1000\Omega$ (短路)	初始電流	終端電流	初始電流	終端電流
	0	0	0	0
	初始電壓	終端電壓	初始電壓	終端電壓
	0.06	0	0	0

【表】固定 $R_1=100\Omega$ 並探討適當的 $R_2$ 大小

第三代 $R_1=100\Omega$ $R_2=$	充電400秒		放電400秒	
	初始電流	終端電流	初始電流	終端電流
$1\Omega$	83	0	19	0
	0.39	2.55	2.27	0
$10\Omega$	16	0	0.1	0
	0.29	2.35	2.27	<b>0.02</b>
$100\Omega$	2	0	1	0
	0.14	2.31	2.2	0.7
$1000\Omega$ (短路)	0	0	0	0
	0.06	0	0	0

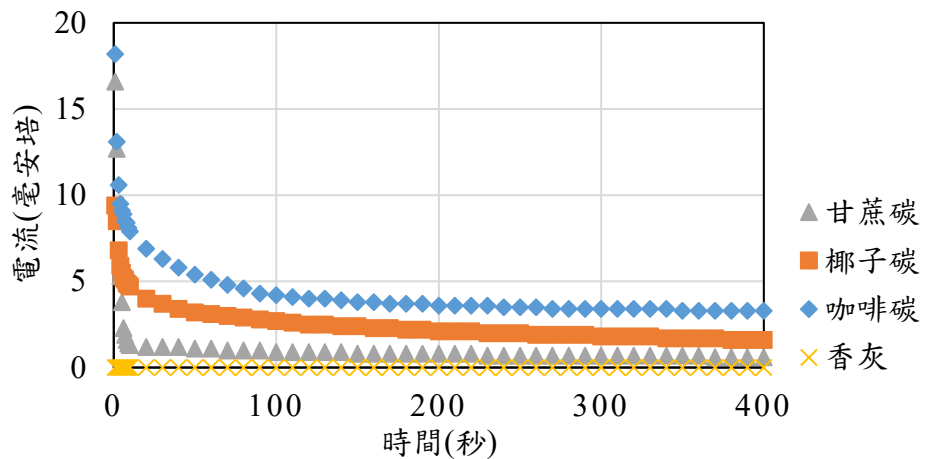
討論七、探討以香灰、椰子纖維、咖啡渣及甘蔗渣為前驅物合成之碳材封裝所得電容器

香灰是無機物，經過碳化後仍然無法導電，因此無法吸附離子向兩極聚集，實驗數據也顯示其無法儲存電荷。是本實驗部分的對照組。

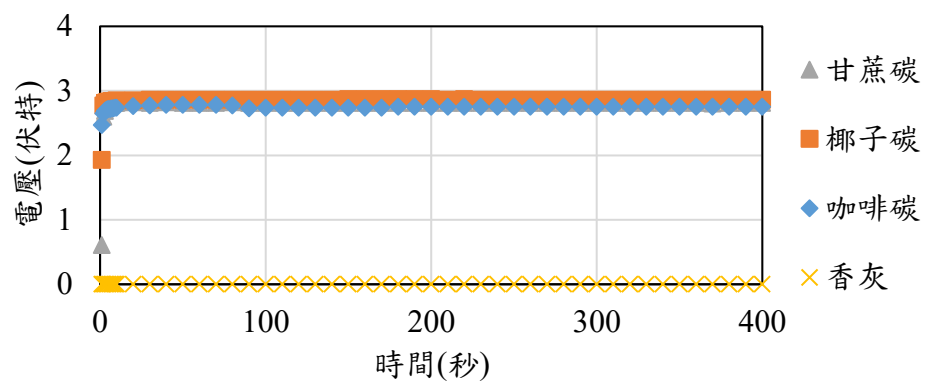
在實驗所選用的三種植物殘渣製成碳材，椰子纖維碳、咖啡碳及甘蔗碳中，以孔洞結構儲存離子的效果來看，甘蔗碳與椰子碳較具有發展潛力。



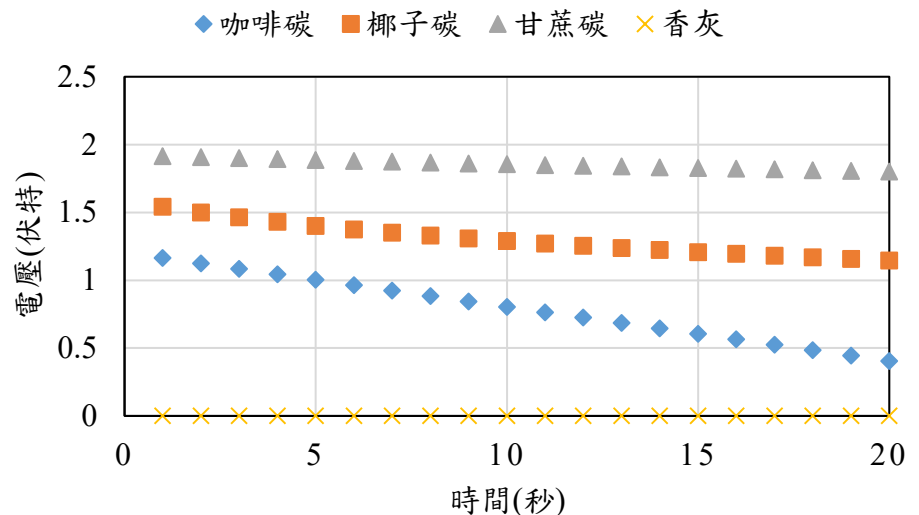
在400秒充電後測量開路電壓的流失情況，甘蔗碳及椰子碳的曲線較平穩，這說明其結構較能留住離子、留住電荷，雖然咖啡碳的電容量看似較高，但是若電量流失太嚴重，則也不適合作為電容器，因此本研究將嘗試對當前效果較佳的甘蔗與椰子進行改良，也就是進行酸洗或是鹼洗處理，觀察是否能改良其碳化後的效能。



【圖】自製電路(乾電池3V)對電容器充電之”電流”對時間之變化

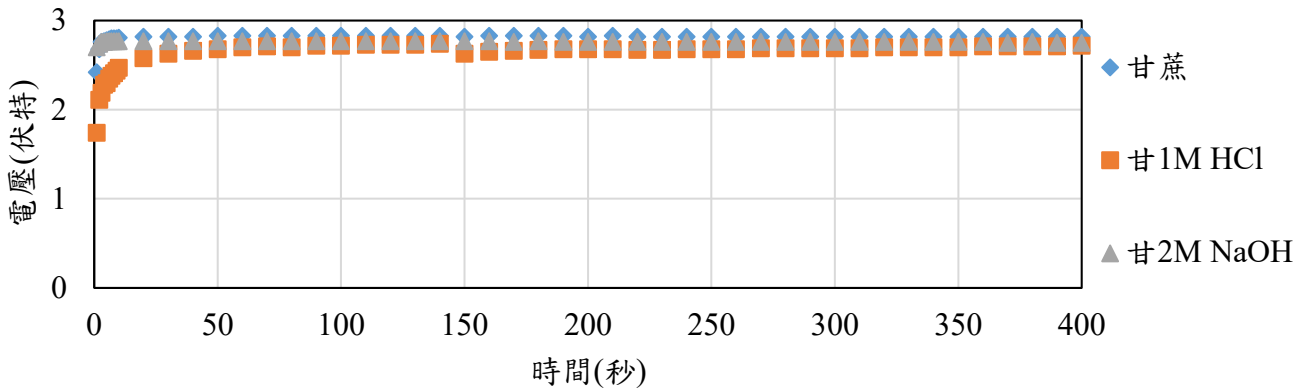


【圖】自製電路(乾電池3V)對電容器充電之”電壓”對時間之變化

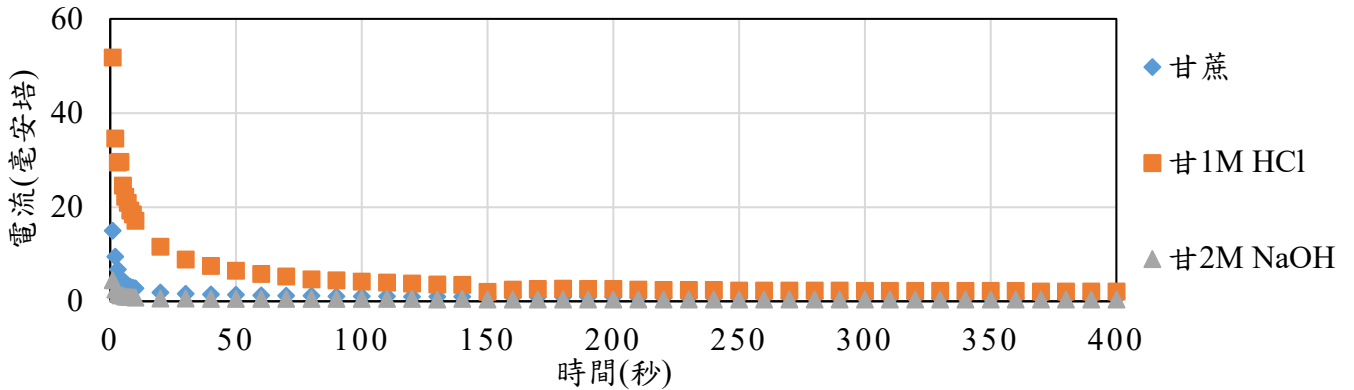


【圖】400秒後關閉電壓監控不同植物碳電容器兩極開路電壓對時間之變化

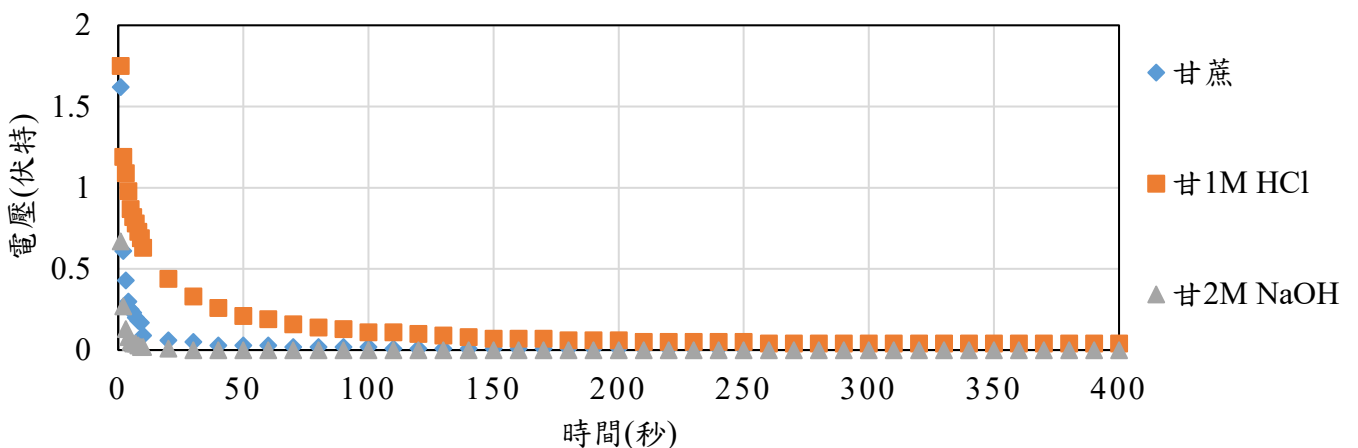
討論八、探討酸洗、鹼洗後的甘蔗渣碳化製成碳材合成之碳材封裝所得電容器效能



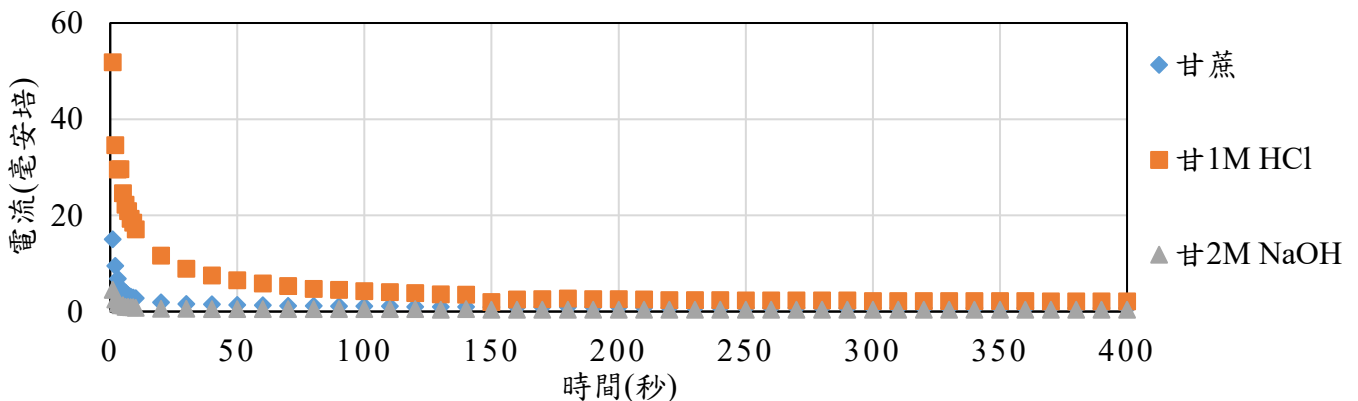
【圖】經過不同處理之甘蔗碳化成甘蔗碳封裝成電容器以自製電路3V充電所得的V-t圖



【圖】經過不同處理之甘蔗碳化成甘蔗碳封裝成電容器以自製電路3V充電所得的I-t圖

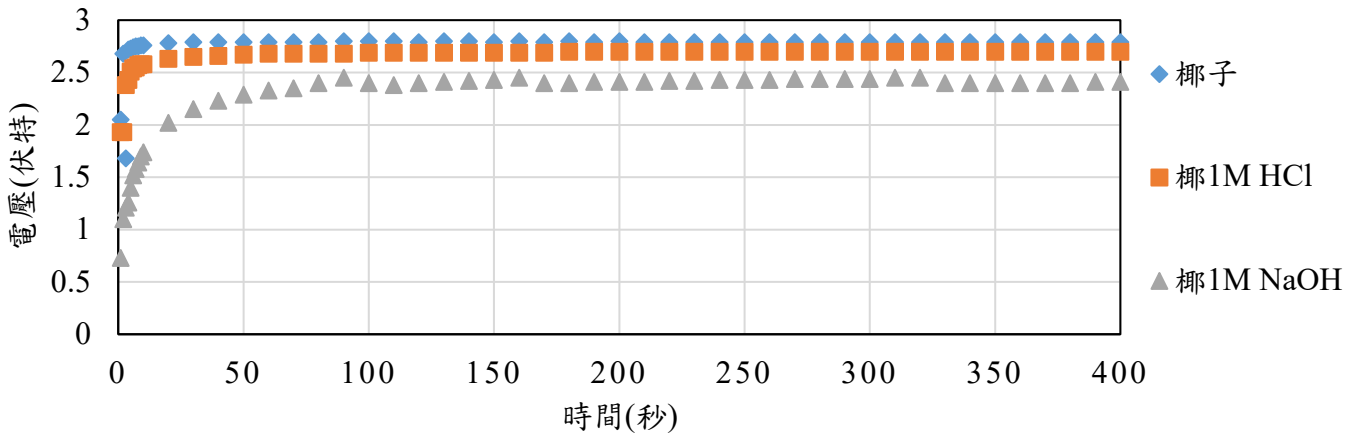


【圖】經過不同處理之甘蔗碳化成甘蔗碳封裝成電容器以自製電放電所得的V-t圖

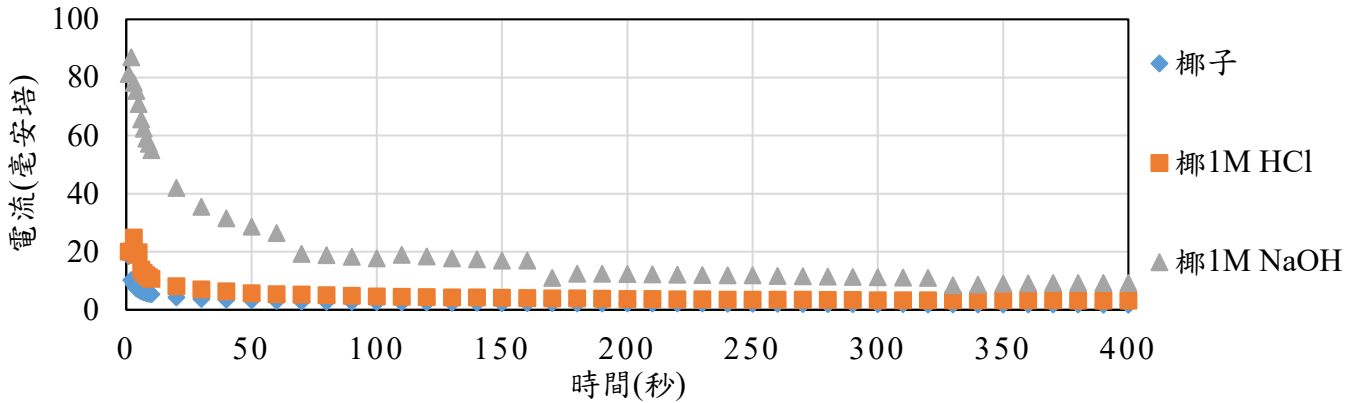


【圖】經過不同處理之甘蔗碳化成甘蔗碳封裝成電容器以自製電放電所得的I-t圖

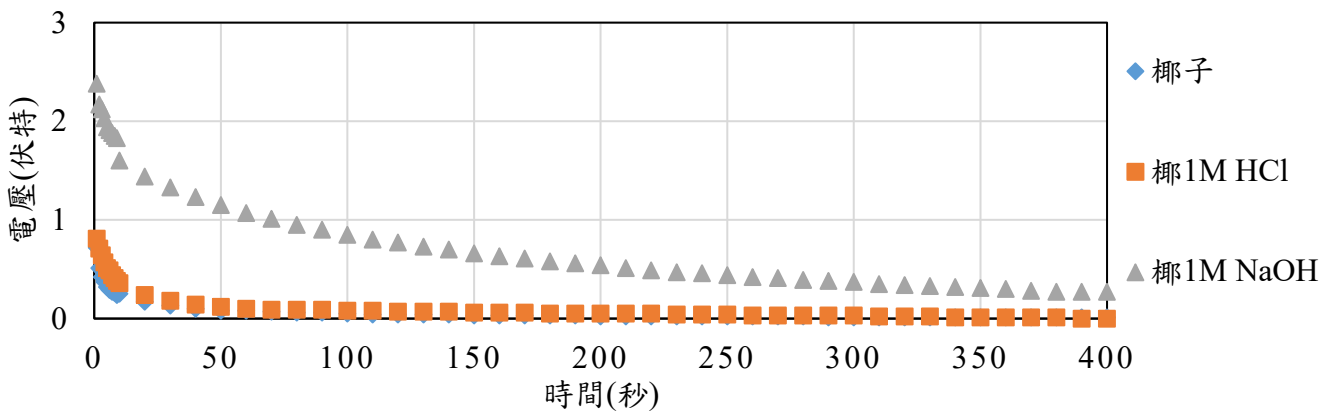
討論九、探討酸洗、鹼洗後的椰子渣碳化製成碳材合成之碳材封裝所得電容器效能



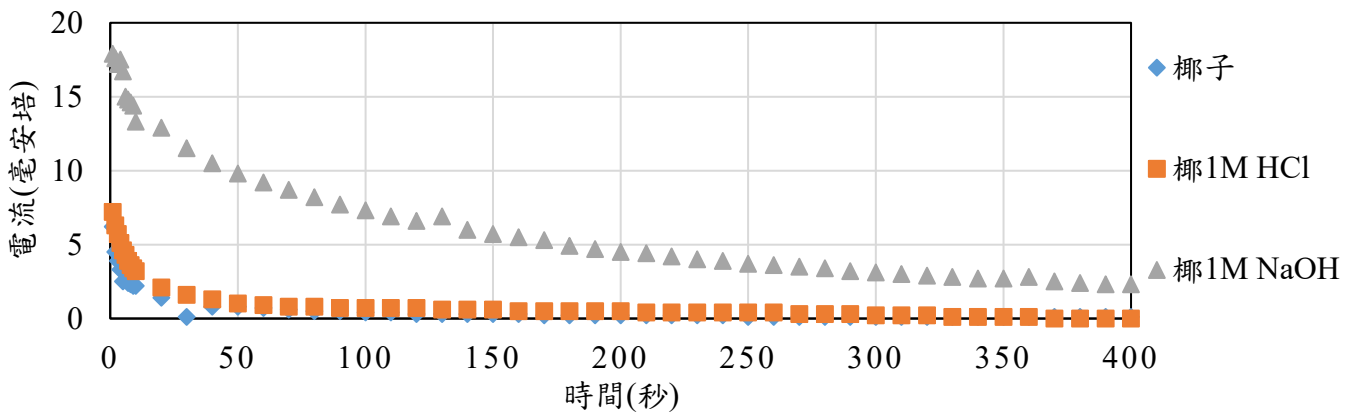
【圖】經過不同處理之椰子渣碳化成椰子碳封裝成電容器以自製電路3V充電所得的V-t圖



【圖】經過不同處理之椰子渣碳化成椰子碳封裝成電容器以自製電路3V充電所得的V-t圖

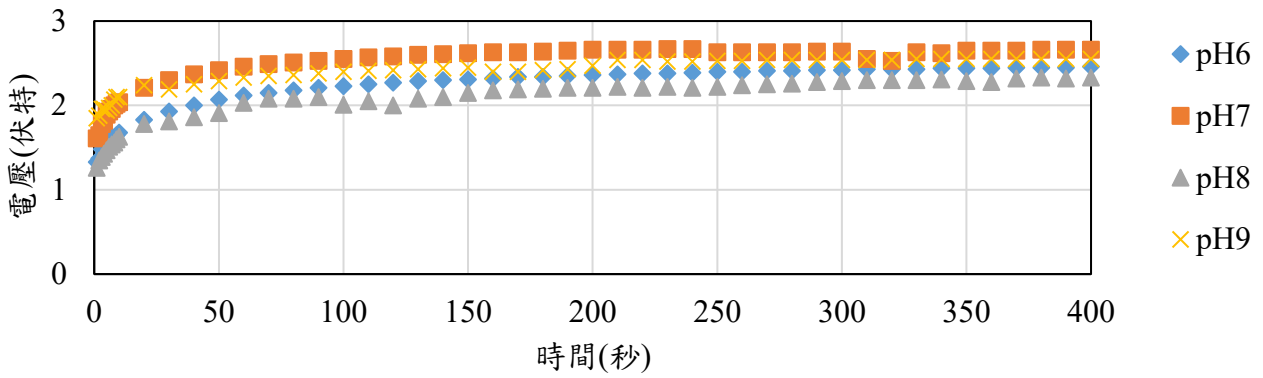


【圖】經過不同處理之椰子渣碳化成椰子碳封裝成電容器以自製電路放電所得的V-t圖

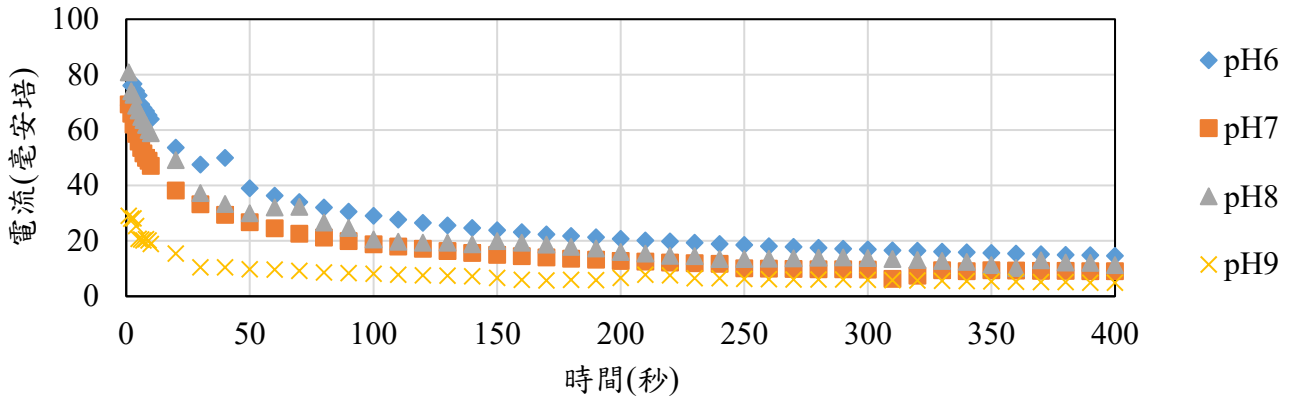


【圖】經過不同處理之椰子渣碳化成椰子碳封裝成電容器以自製電路放電所得的I-t圖

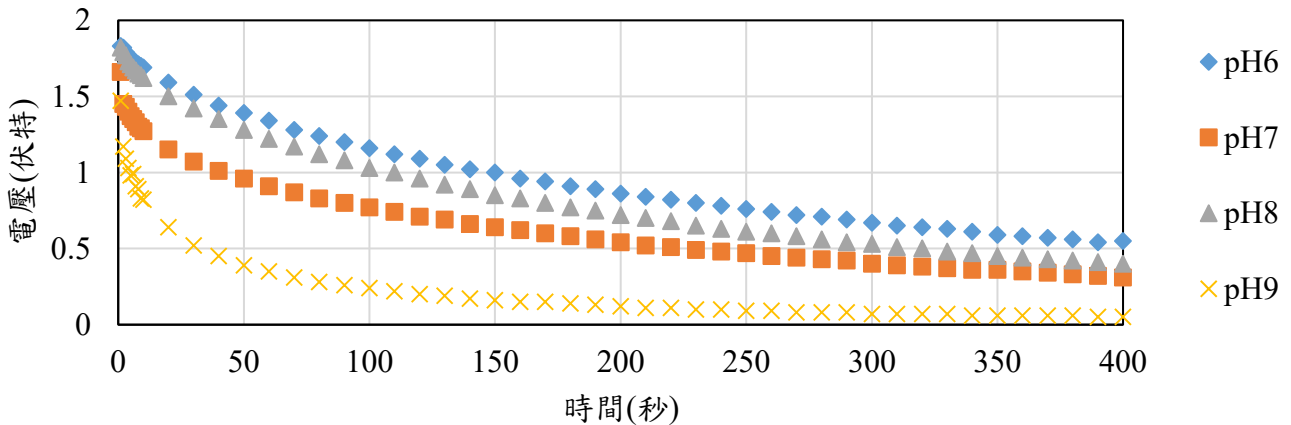
討論十、探討以不同 pH 沉澱合成之人造孔洞碳材所封裝的電容器效能



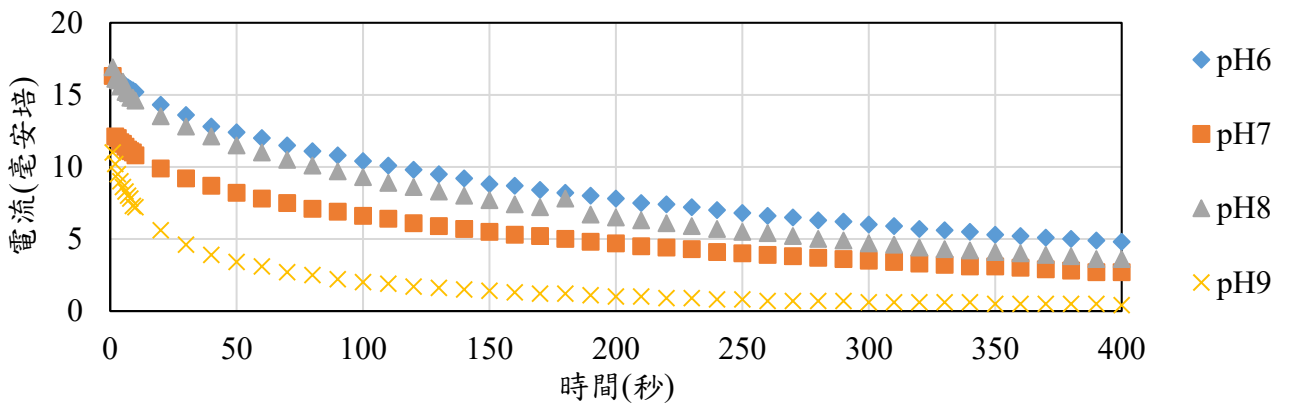
【圖】不同pH合成之孔洞碳材組裝成的電容器以自製電路3V充電所得的V-t圖



【圖】不同pH合成之孔洞碳材組裝成的電容器以自製電路3V充電所得的I-t圖



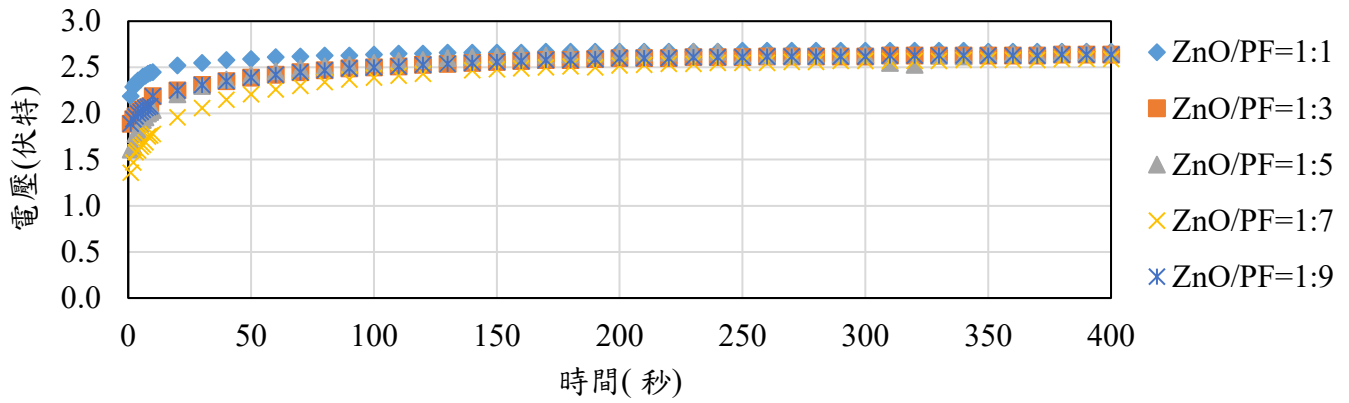
【圖】不同pH合成之孔洞碳材組裝成的電容器以自製電路放電所得的V-t圖



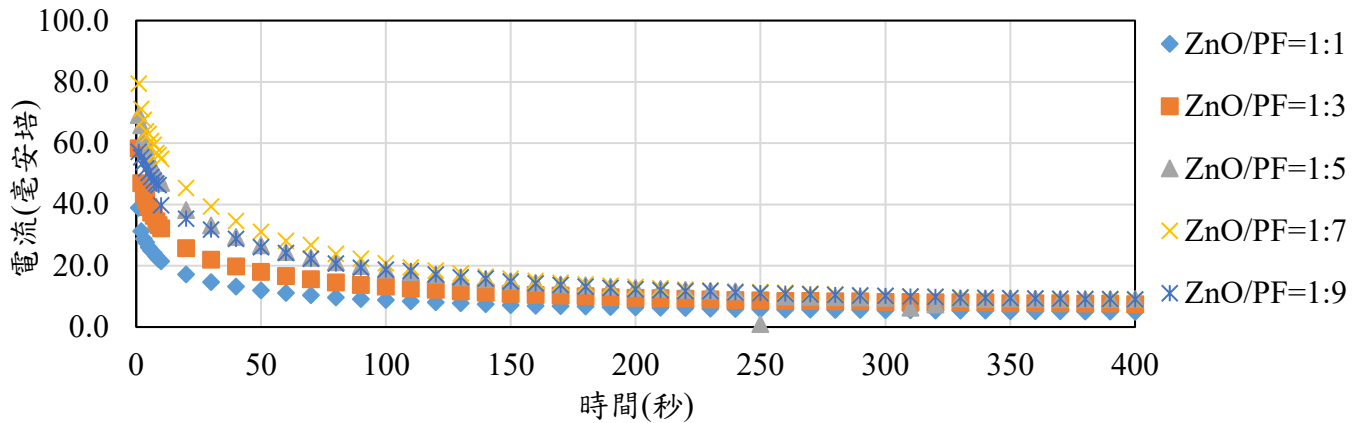
【圖】不同pH合成之孔洞碳材組裝成的電容器以自製電路放電所得的I-t圖



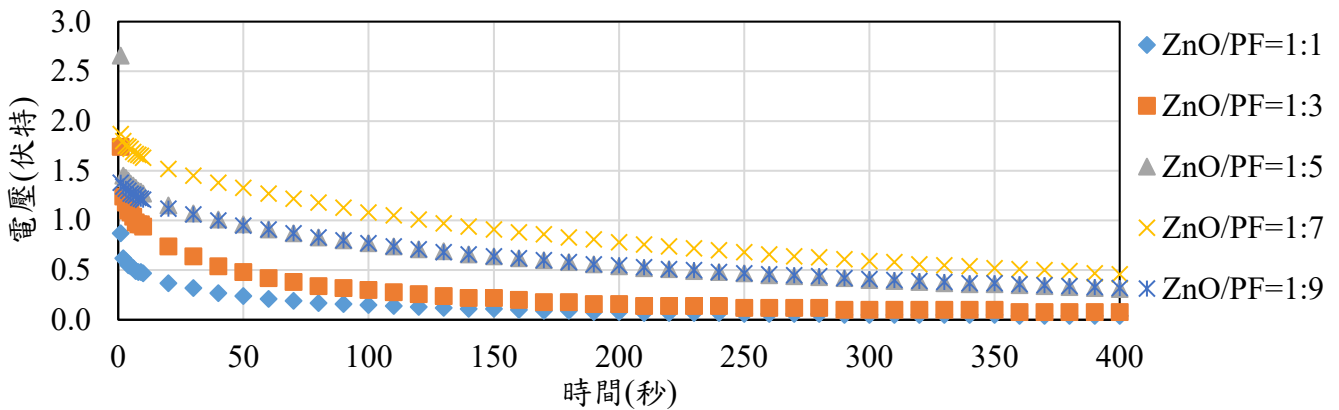
討論十一、探討以不同 ZnO/PF 比例合成之人造孔洞碳材所封裝的電容器效能



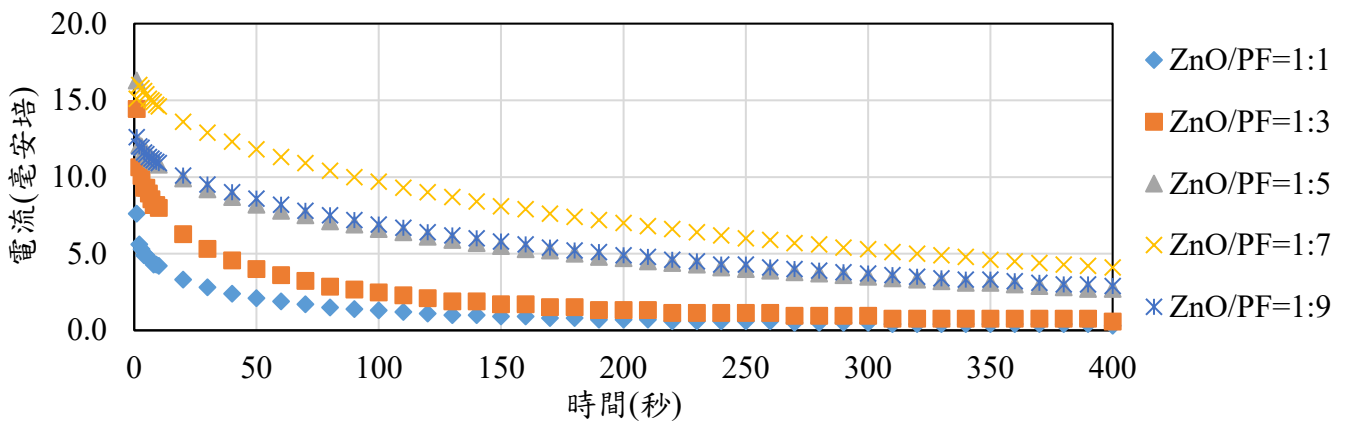
【圖】不同ZnO/PF比例合成之孔洞碳材組裝成的電容器以自製電路3V充電所得的V-t圖



【圖】不同ZnO/PF比例合成之孔洞碳材組裝成的電容器以自製電路3V充電所得的I-t圖

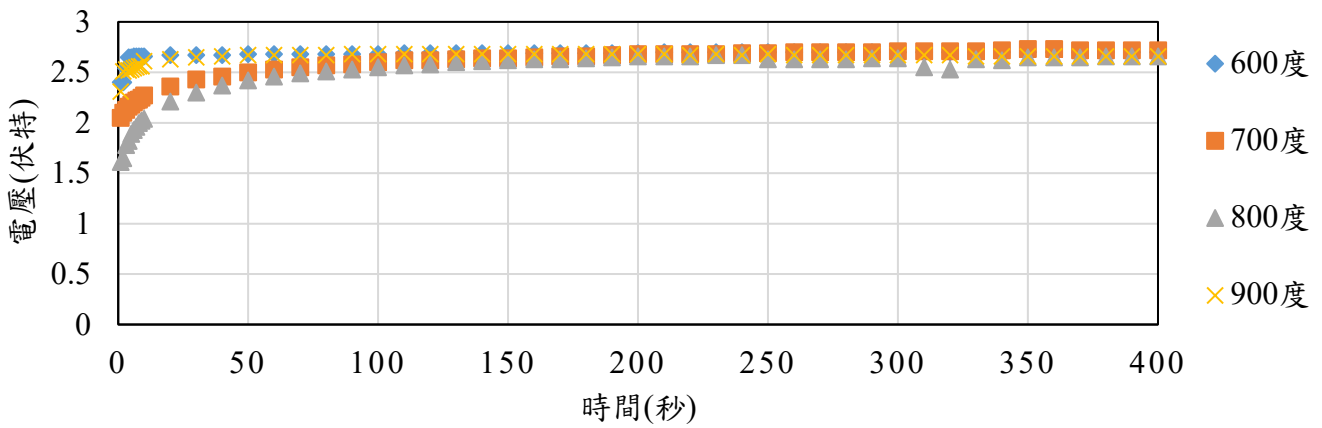


【圖】不同ZnO/PF比例合成之孔洞碳材組裝成的電容器以自製電路放電所得的V-t圖

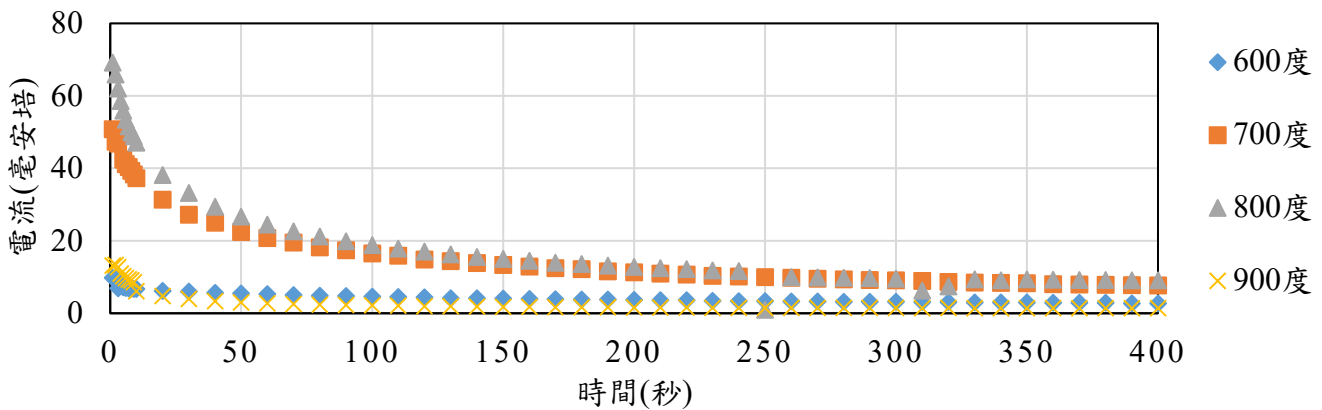


【圖】不同ZnO/PF比例合成之孔洞碳材組裝成的電容器以自製電路放電所得的I-t圖

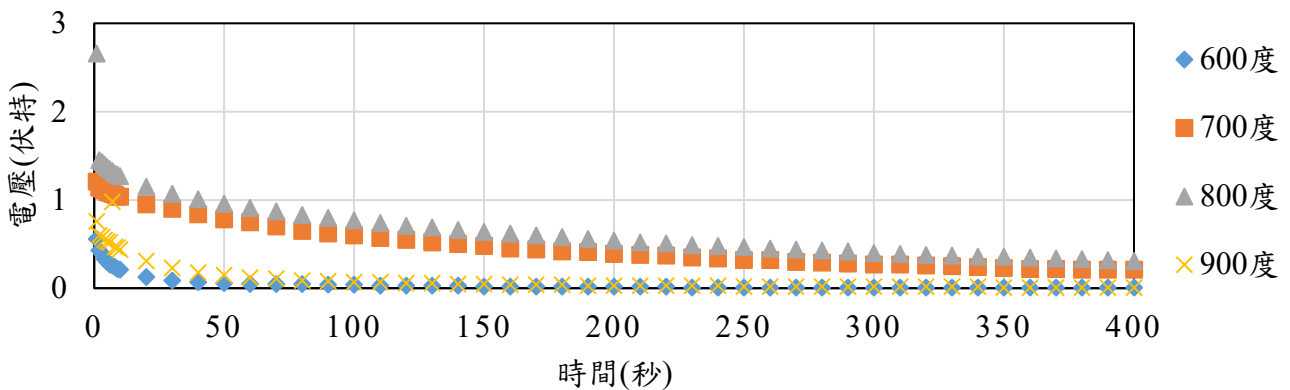
討論十二、探討以不同碳化溫度合成之人造孔洞碳材所封裝的電容器效能



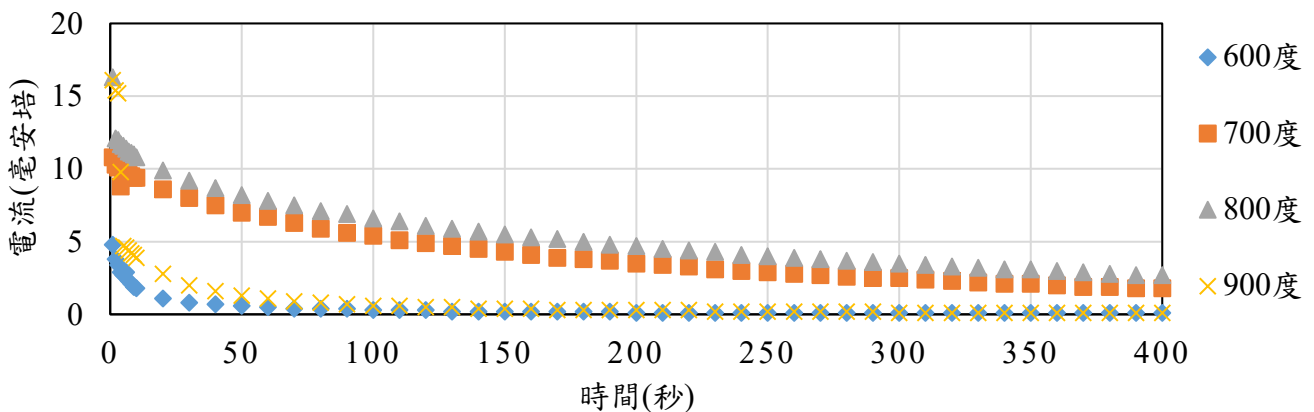
【圖】不同煅燒溫度合成之孔洞碳材組裝成的電容器以自製電路3V充電所得的V-t圖



【圖】不同煅燒溫度合成之孔洞碳材組裝成的電容器以自製電路3V充電所得的I-t圖

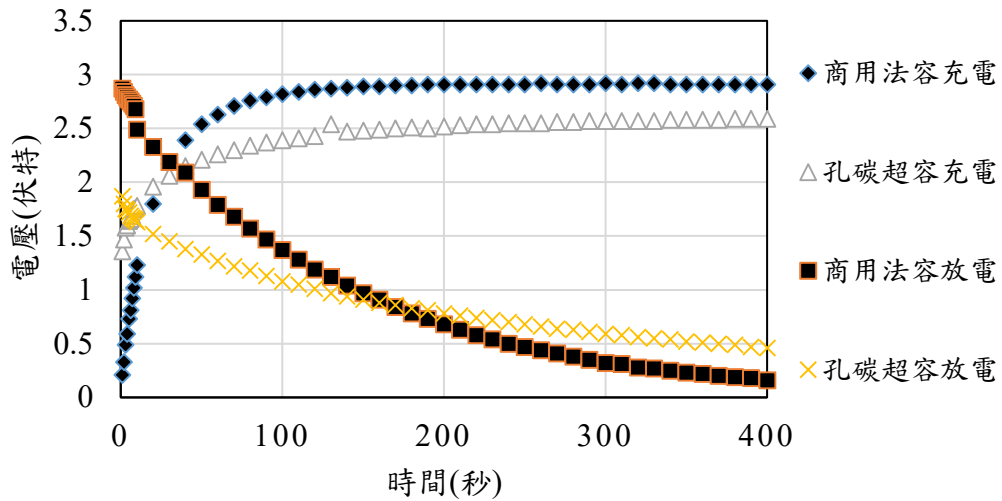


【圖】不同煅燒溫度合成之孔洞碳材組裝成的電容器以自製電路放電所得的V-t圖

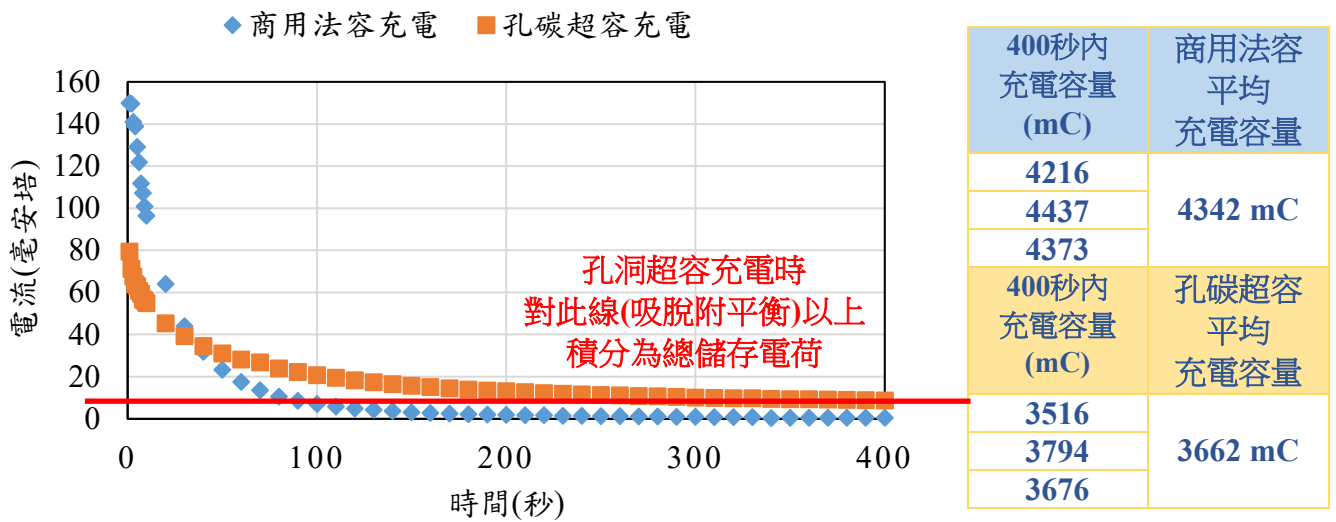


【圖】不同煅燒溫度合成之孔洞碳材組裝成的電容器以自製電路放電所得的I-t圖

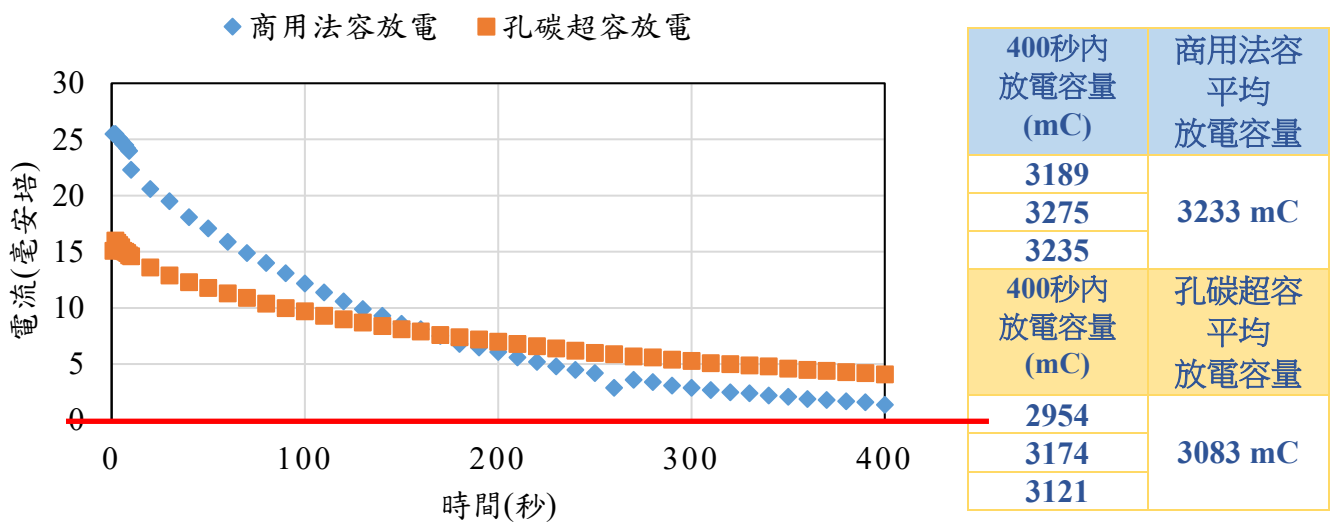
討論十三、使用自製電路將本研究之孔洞碳材超容與市售商用法拉第電容器作比較



【圖】本研究孔洞碳材超級電容器與商用法拉第電容器(1F)以自製電路充放電的V-t圖

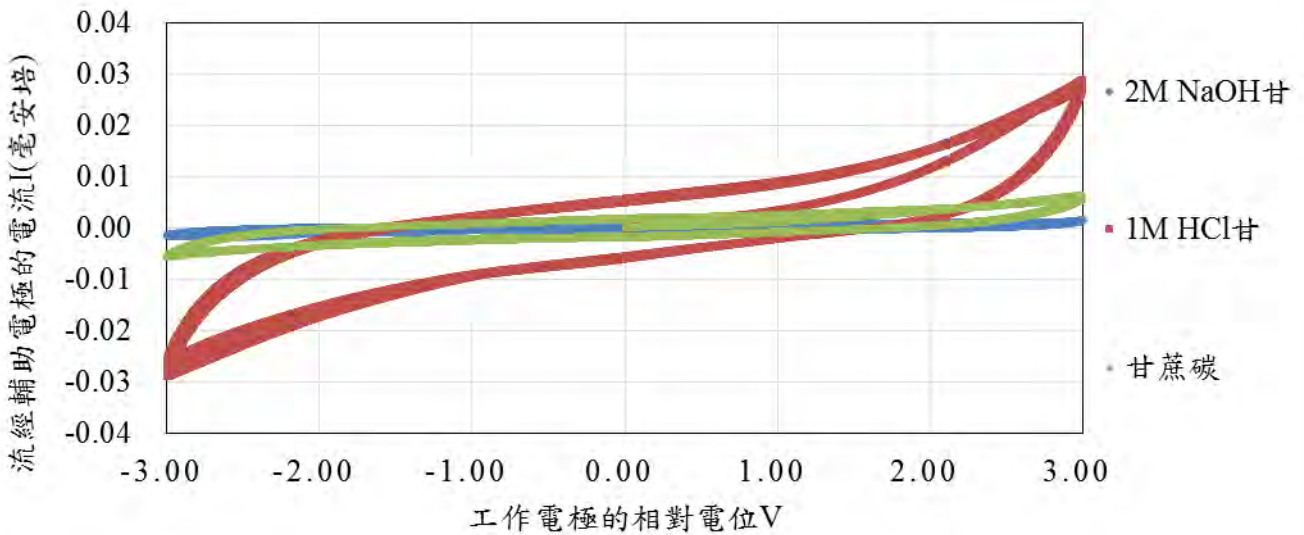


【圖】本研究孔洞碳材超級電容器與商用法拉第電容器(1F)以自製電路充電的I-t圖

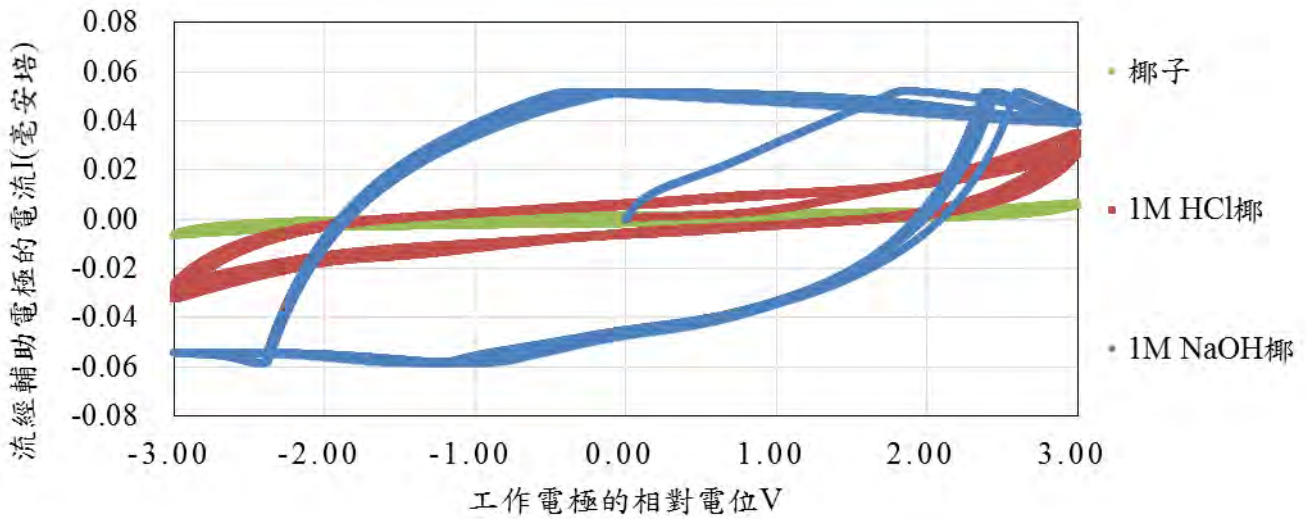


【圖】本研究孔洞碳材超級電容器與商用法拉第電容器(1F)以自製電路放電的I-t圖

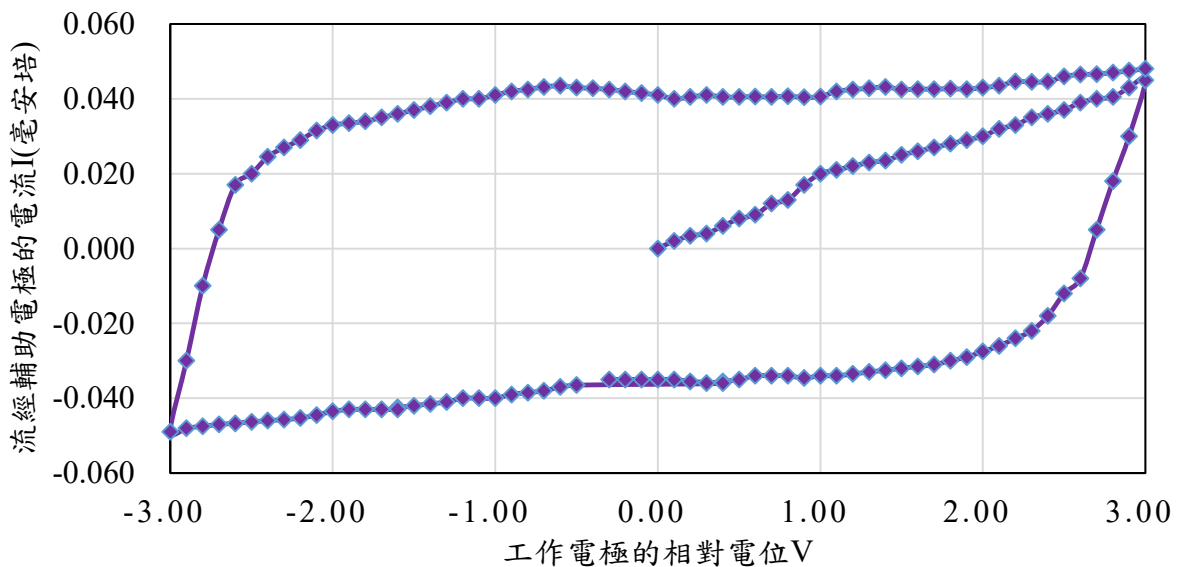
討論十四、以電化學分析儀對本研究的碳材電性進行 CV 測試



【圖】紅色為酸洗，藍色為鹼洗，綠色為無處理。以0.01 V/s對電容器兩極進行循環充放電



【圖】紅色為酸洗，藍色為鹼洗，綠色為無處理。以0.01 V/s對電容器兩極進行循環充放電



【圖】合成參數為pH7、ZnO/PF=7、800°C碳化之孔洞碳材封裝成電容器以0.01 V/s對電容器兩極進行循環充放電

## 柒、結論

1. 本實驗利用sol-gel方法以20 nm氧化鋅作為孔隙材及酚甲醛樹脂PF4161合成樹脂@氧化鋅複合物，產物析出時機為pH值6-9，考慮環境友善及產物製作的實際成效採pH=7作為量產參數。
2. 經800°C碳化及鹽酸對材料top-down選擇性侵蝕後的孔洞碳材，根據材料表面積發現比例ZnO/PF 5:1最符合材料經濟。
3. 討論合成時的系統水量，起初考慮水量為變因，乃樹酯異相成核及或自身聚集進行探討，但實驗發現水量的變化對碳材的結構並無太大差異，這表示50 mL水量足以使1克樹脂分散於氧化鋅表面。
4. 本實驗建立自製簡易電路檢測電雙層電容器之成效，並與電化學分析儀之數據相輔，測量結果發現ZnO/PF合成比例於7:1時電性較佳，而合成pH值則是pH6較佳。
5. 改變絕氧煅燒溫度600~900°C，發現800°C的孔洞碳材電性效果比700°C、600°C都要好，推測是由於碳材導電度的提升。本研究以石墨作為對照組，利用蓋玻片與阿拉伯膠的創意方法能製得碳薄片，經三用電表簡易得知碳材的電導率，不過此方法的再現性並不佳，不能作為準確參考依據。
6. 植物碳的部分，發現在所選取的植物中，酸洗或是鹼洗後的椰子都能提升其製成的椰子纖維碳之電性效果，尤其以鹼處理的椰子碳電性效果最好；而甘蔗再經過鹼處理後製成的甘蔗碳電性效果反而更差，酸洗後的甘蔗碳能些微提升儲電能力。
7. 將本研究的碳材製成超容並與商用法拉電容，皆使用本研究自製電路來檢測其400秒內「放電」及「充電」的電量，經由三次測量平均，得樹脂孔碳超容：3083 mC /3662 mC、商用法拉電容：3233 mC/4342 mC。

## 捌、參考文獻

1. 電雙層電容器電極碳材性質之探討，第55屆中小學科展
2. 黃金超級電容，第55屆中小學科展
3. 一步合成碳奈米複合材料與奈米碳管應用於超級電容電極修飾，第58屆中小學科展
4. 「碳」為觀止-超級電容器的應用，第48屆中小學科展
5. 胡啟章編著，電化學原理與方法，五南圖書，2002.
6. 田福助編著，電化學理論與應用，2001
7. 王浩靜，新型碳材料2005
8. E. Frackowiak, *Journal of Power Sources*, 2006, 153, 413-418.
9. D. Qu and H. Shi, *Journal of Power Sources*, 1998, 74, 99-107.

## 玖、市賽科展後續研究

### 1. 進一步探討植物經過酸洗、鹼洗後能提升其碳化後電性效果的成因。



根據過去經驗，木質素溶於鹼呈紅棕色，因此由鹼洗濾液顏色結果初步判定甘蔗與椰子成分含有木質素，後來也與成大植物系教授確認此推測；而酸洗後的濾液呈現淺色，猜測是深色的木質素未溶出，由於植物細胞壁的其他成分例如纖維素不至於溶於鹼中，果膠成分在甘蔗或椰子中也極少，因此推論可能溶出的是較易溶於酸的半纖維素。

根據植物系教授說法，草本或木本植物都含有木質素，只是鏈長或是單體種類不同，草本植物細胞壁的木質素含量較少，而木本植物的細胞壁含量較高，經由以上歸納，我們因此合理說明為什麼木質素含量較高的椰子經鹼洗碳化後得到的碳材電性較佳，而甘蔗碳則相反。藉由選擇性侵蝕(top-down)的方式，在以纖維素為主體的有機物中留下侵蝕缺陷，試圖在碳化後的結構裡增加孔洞，提升電解液中離子的吸附面積，在本研究中確實證明：受酸或鹼洗高溫100°C水熱後植物殘渣所製成碳材有提升電性的趨勢。

### 2. 發展潛力與成本比較。

超級電容器為近代科學發展的熱門項目，本研究利用簡易方法，將樹酯及植物廢棄物碳化後，製成超級電雙層電容器，然而在與商用法拉電容進行比較仍有電性上的差距，經由討論發現材料的選擇、合成與碳材處理法皆可提升自製超級電雙層電容器的電性，也是本研究未來的探討方向。超級電容器目前已商業化的例子如高雄輕軌ACR技術，本研究此次探討建立電雙層電容器的模型，期待經由日後的改良後進行量產並擴大電容的尺寸使其電性大幅增加，運用於各式電路中，提供一個實用的儲電機制。

本實驗超級電雙層電容器之電極表面積大小為3\*3cm<sup>2</sup>，考量到實驗經濟效益，討論人造孔洞材料的部分，以電性最佳的合成比例ZnO/PF 7:1 100mL為例(表1):

材料	價格(以製作一合成比例ZnO/PF 7:1電雙層電容器為標準)
氧化鋅	約為40元
PF	約為0.1元
植物殘渣	需考慮材料成本
電解液	約為5元
1cm隔離膜	約1元
1cm不鏽鋼片	2元
電線	4元
壓克力片	20元
1m濾紙	3元

留水	mL約為1元
乙醇	nL約5元
膠布	元
量吸量管耗材	元

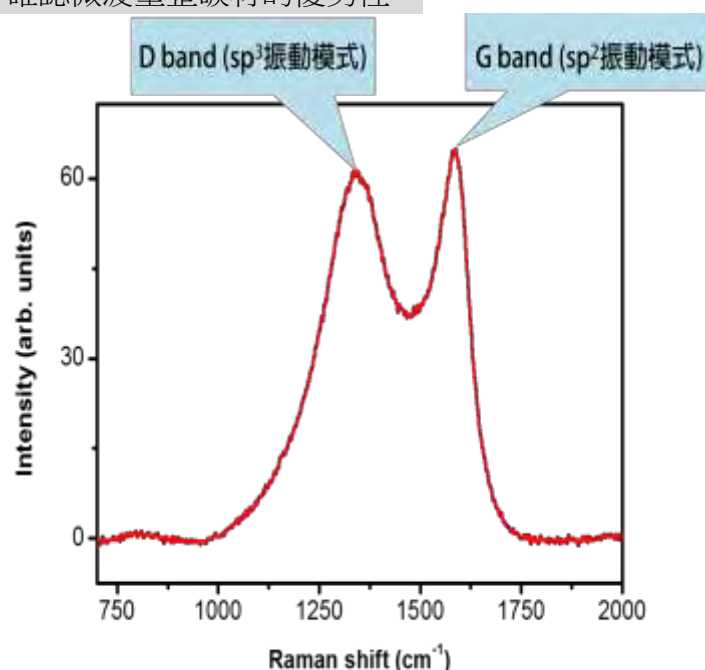
平均自製電容器成本為85元，經自製電路檢測電性效能與市售10元商用法拉電容器相當，可見在技術與市場上，本研究仍有極大改善空間。提高電極表面積則必須同時對抗碳薄膜龜裂問題。

### 3. 進一步討論電容器封裝，例如集電片的選擇，集電片與碳材密合程度、或是電解液濃度影響等。

- (1)以本校補助款購入之電化學分析儀對304不鏽鋼片進行CV掃描，發現其在工作電壓3.0V內為惰性電極，而當電壓達到近+4.0V後才發生化學變化( $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ )，因此可確認本研究選用之3.0V不影響本實驗，集電片為控制變因。
- (2)在碳材密合度上會影響電容器之內電阻，發現可以使用阿拉伯膠取代PVDF對碳粉進行膠著動作也有不錯的效果，之後也會探討阿拉伯膠在通電時候的電穩定性，但由於阿拉伯膠本身為醣聚合物，易受黴菌攻擊，而不如PVDF穩定。
- (3)電解液濃度之選擇則尚未完成再現性之確認，目前只能推測黏稠度與離子強度有拮抗關係。

### 4. 尋找能提升孔洞碳材電容器放電功率的改良方法

本研究係利用碳材在無氧狀態下給予微波方法可以移除碳材表面之官能基，使得石墨平面更平整，鍵結型態越接近 $\text{sp}^2$ 振動模式，並提升G/D比，如圖是本研究以氧化鋅為碳材的拉曼光譜，未來將以額外提供之研究經費持續證明微波後能提升石墨化程度的影響力，以及未來將會對本研究碳材以4點探針式測量電阻，確認微波重整碳材的優勢性。



【圖】以本研究方法合成碳材之拉曼光譜

## 【評語】 050211

本研究以植物軀幹為原料或是樹脂為原料發展孔洞碳材，並應用於電雙層電容器充放電，除了探討不同植物碳的電性差異並改良，也致力於尋找樹脂碳的最佳合成參數。

實驗設計依循以往成果而做出調整，透過大量數據確立自製電路參數，用於鑑別碳材電性差異，確認甘蔗渣、椰子纖維碳都具有發展潛力。此外，酸前處理及鹼前處理則分別對合成所得甘蔗碳、椰子纖維碳充電有明顯提升電性的效能，對能源發展有未來性。

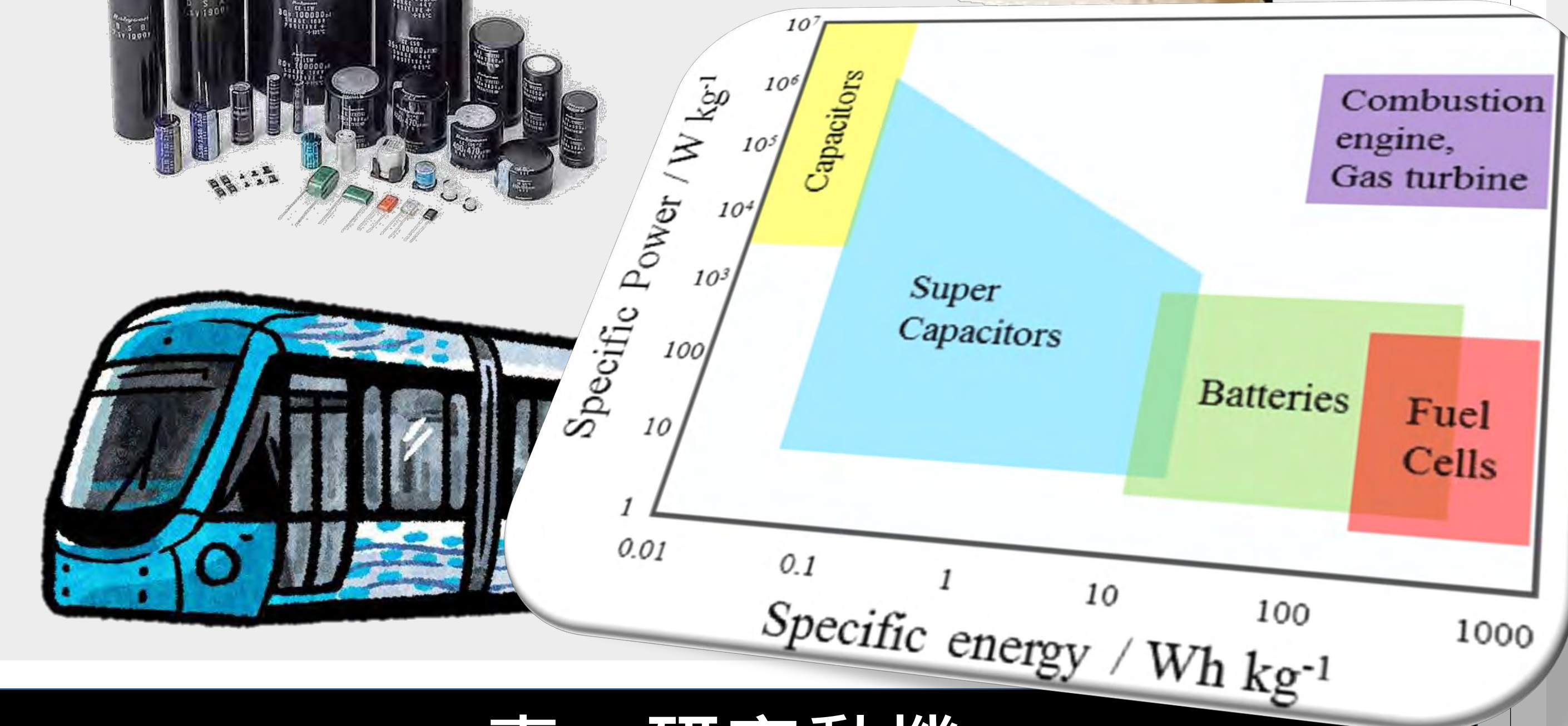
在以酚甲醛樹脂為前驅物合成人造孔洞碳方面，確認沉澱 pH 值為 6~7、重量比  $ZnO/PF=5\sim7$ 、碳化溫度  $800^{\circ}C$  所得碳材有較佳的電性效果。以 0.1 g 碳材封裝成電容經自製電路檢驗 400 秒內電性，得平均放電電量：鹼-椰碳超容為 2660 mC，孔碳超容為 3083 mC，商用電容則為 3233 mC。因為能源轉換及儲存裝置是目前科學發展的趨勢，此研究具基礎及應用價值。



## 摘要

能源轉換及儲存裝置是目前科學發展的趨勢，本研究嘗試以植物軀幹為原料或是樹酯為原料發展孔洞碳材，並應用於電雙層電容器充放電，本研究除了探討不同植物碳的電性差異並改良，也致力於尋找樹脂碳的最佳合成參數。

透過大量數據確立自製電路參數，用於鑑別碳材電性差異，確認甘蔗渣、椰子纖維碳都具有發展潛力。此外，酸前處理及鹼前處理則分別對合成所得甘蔗碳、椰子纖維碳充電有明顯提升電性的效能；在以酚甲醛樹脂為前驅物合成人造孔洞碳方面，確認沉澱pH值為pH6~7、重量比ZnO/PF=5~7、碳化溫度800°C所得碳材有較佳的電性效果。以0.1 g 碳材封裝成電容經自製電路檢驗400秒內電性，得平均放電電量：鹼-椰碳超容為2660 mC，樹脂孔碳超容為3083 mC，商用電容則為3233 mC。



## 壹、研究動機

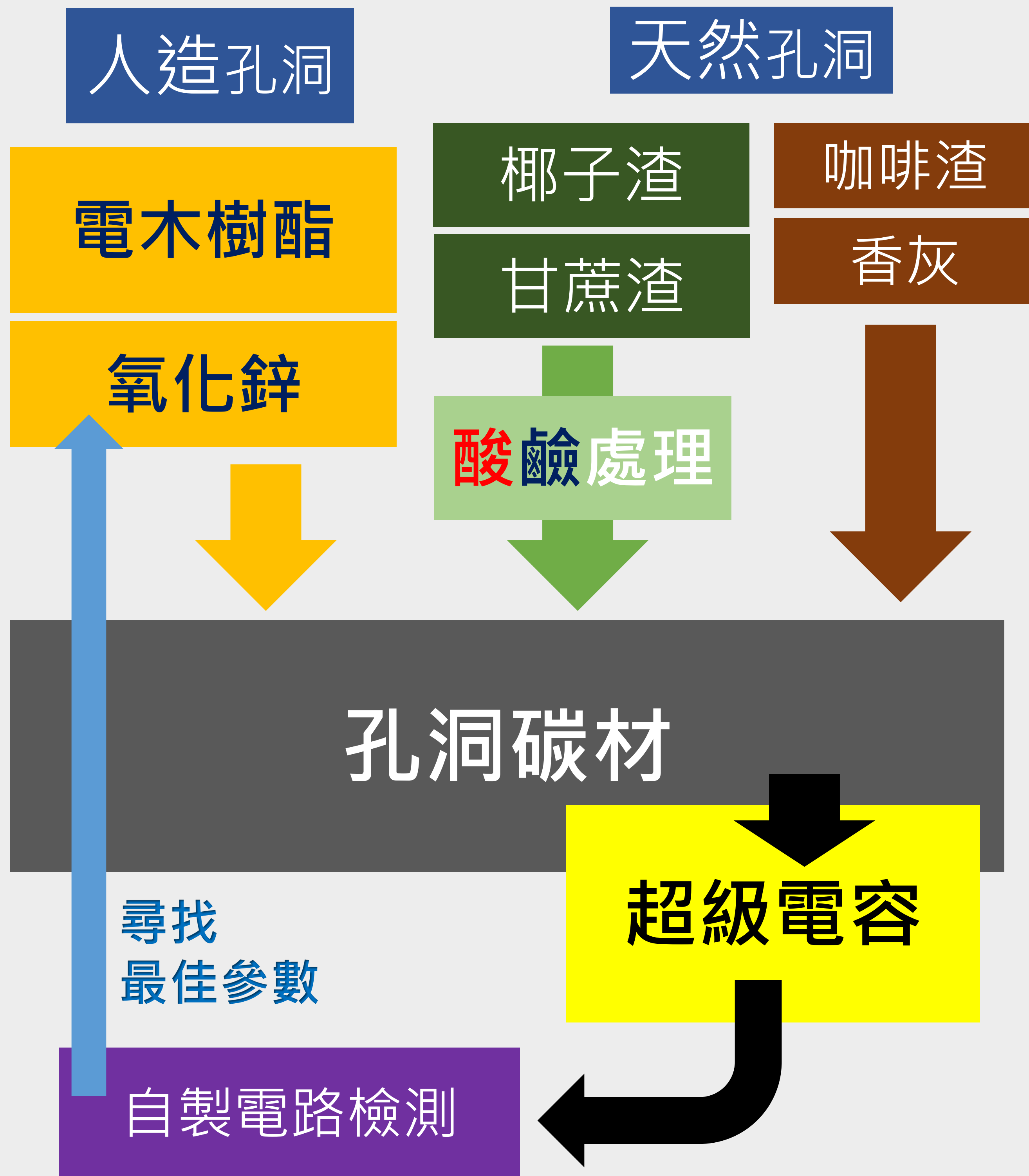
在現代的生活，電池是廣大電子網絡中供給的一個重要來源，而電池主要是儲存電能，電池受限於氧化還原速率，無法快速放電，因此就必須先將電存到電容器，再以高功率將電輸出。電化學容器有較一般傳統電容器高上數order的電容值因此成了近代興起的發展指標。電化學容器分類中的電雙層電容器，其功率密度又較電化學電池高上許多，而影響其超容效能的關鍵，便是由孔洞控制的。由過去文獻在植物纖維碳化的孔碳在電極上的可行性，所以我們想要使用易取得的樹脂原料及奈米氧化鋅，仿製成孔洞性的碳材，並透過其在電化學電容器的效能，藉以比擬市面上的法拉第電容。

## 貳、研究目的

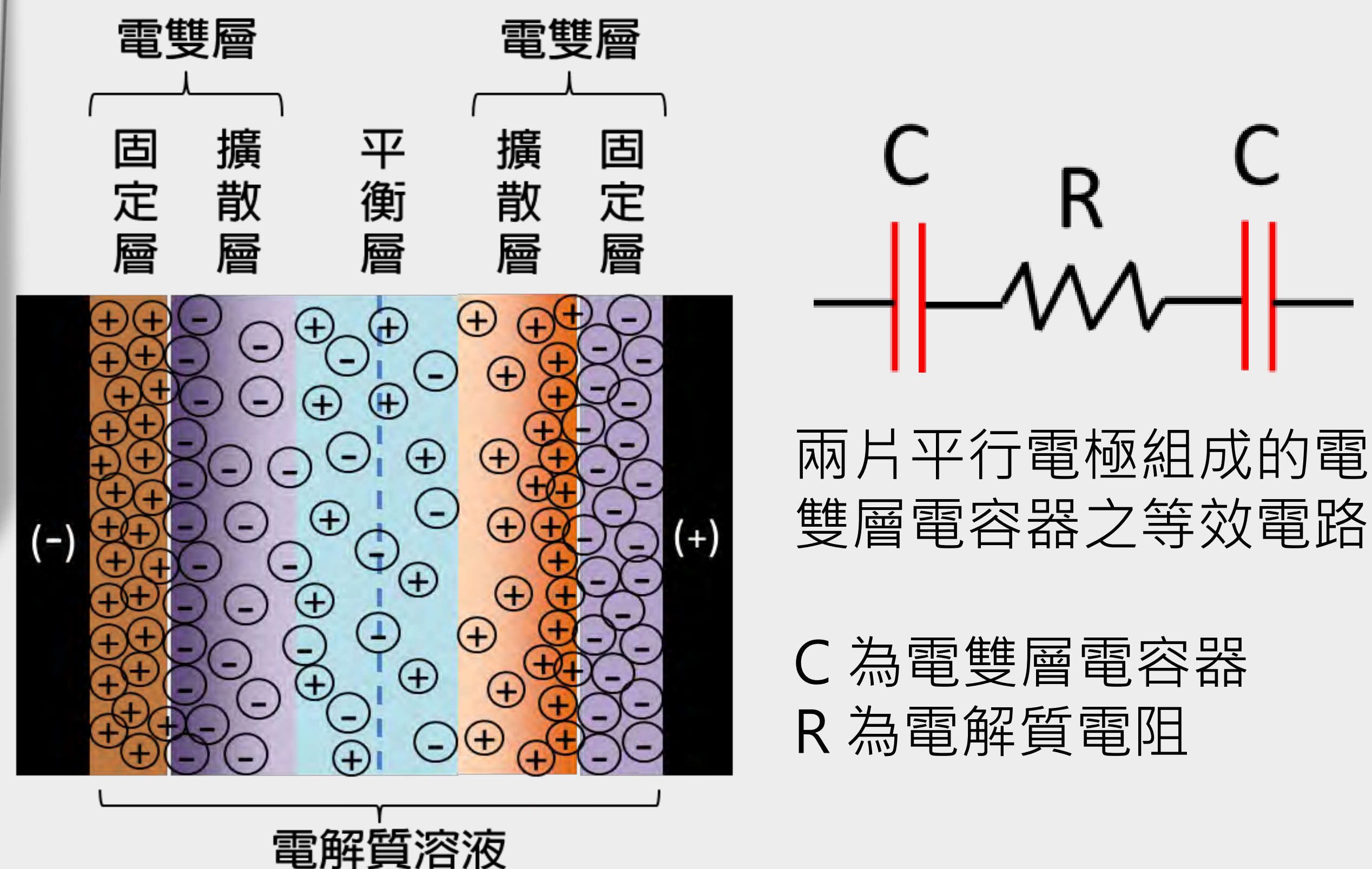
1. 建立絕氧鍛燒標準流程
2. 建立電雙層電容器封裝流程
3. 建立具有鑑別本研究碳材電性差異的自製電路
4. 以一般植物軀殼為含碳前驅物製成碳材並討論：酸、鹼前處理對植物碳的電性影響
5. 發展以ZnO為孔隙材、電木為碳源合成孔洞碳材
6. 以自製電路鑑別本研究製成之碳材電性優劣並與市售法拉第容器做比較
7. 引入Arduino系統，方便三用電表的類比訊號轉成大量數據輸出

## 參、實驗原理

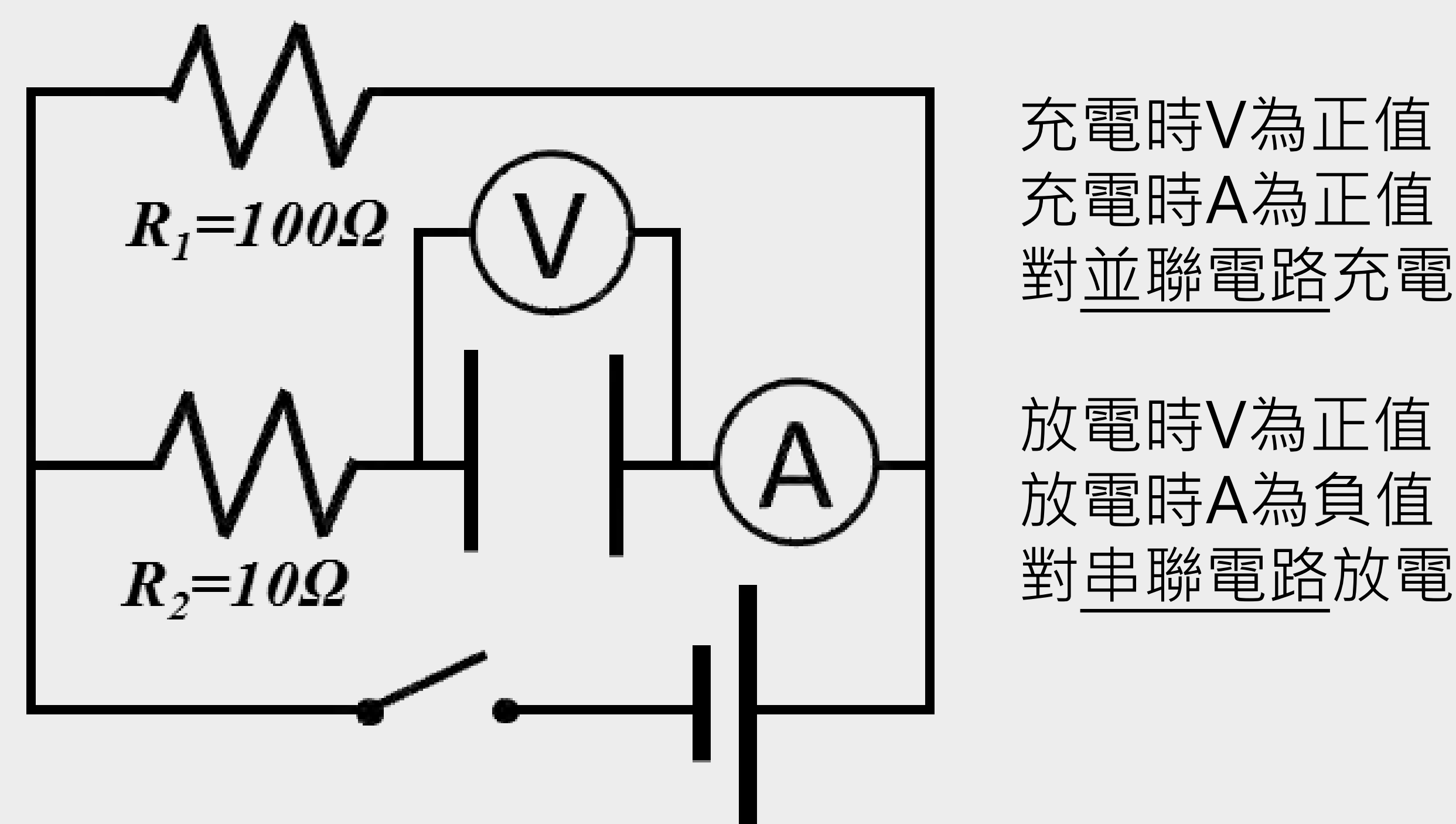
### 一、實驗架構



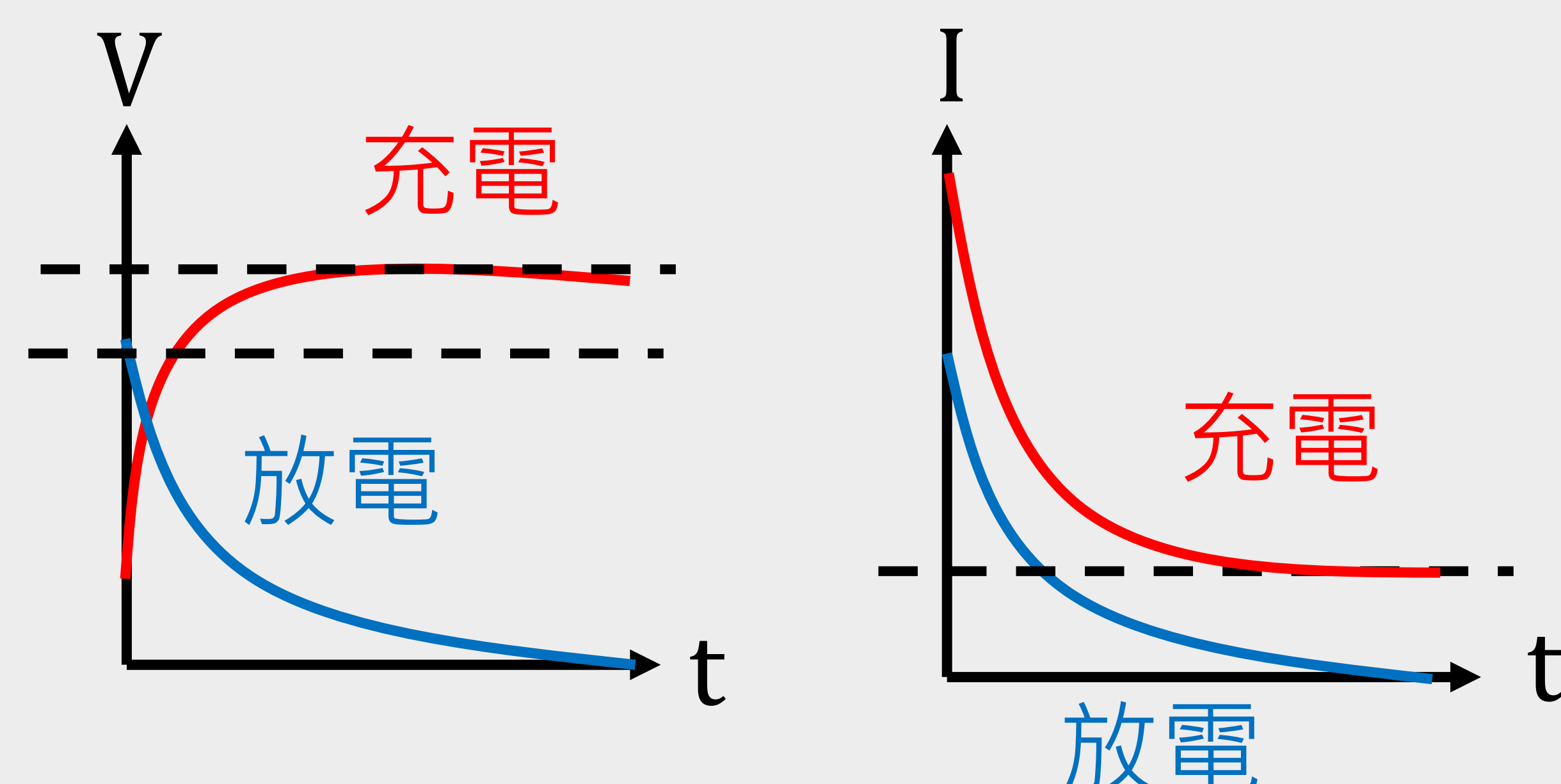
### 二、電雙層的儲電機制



### 三、自製電路設計理念

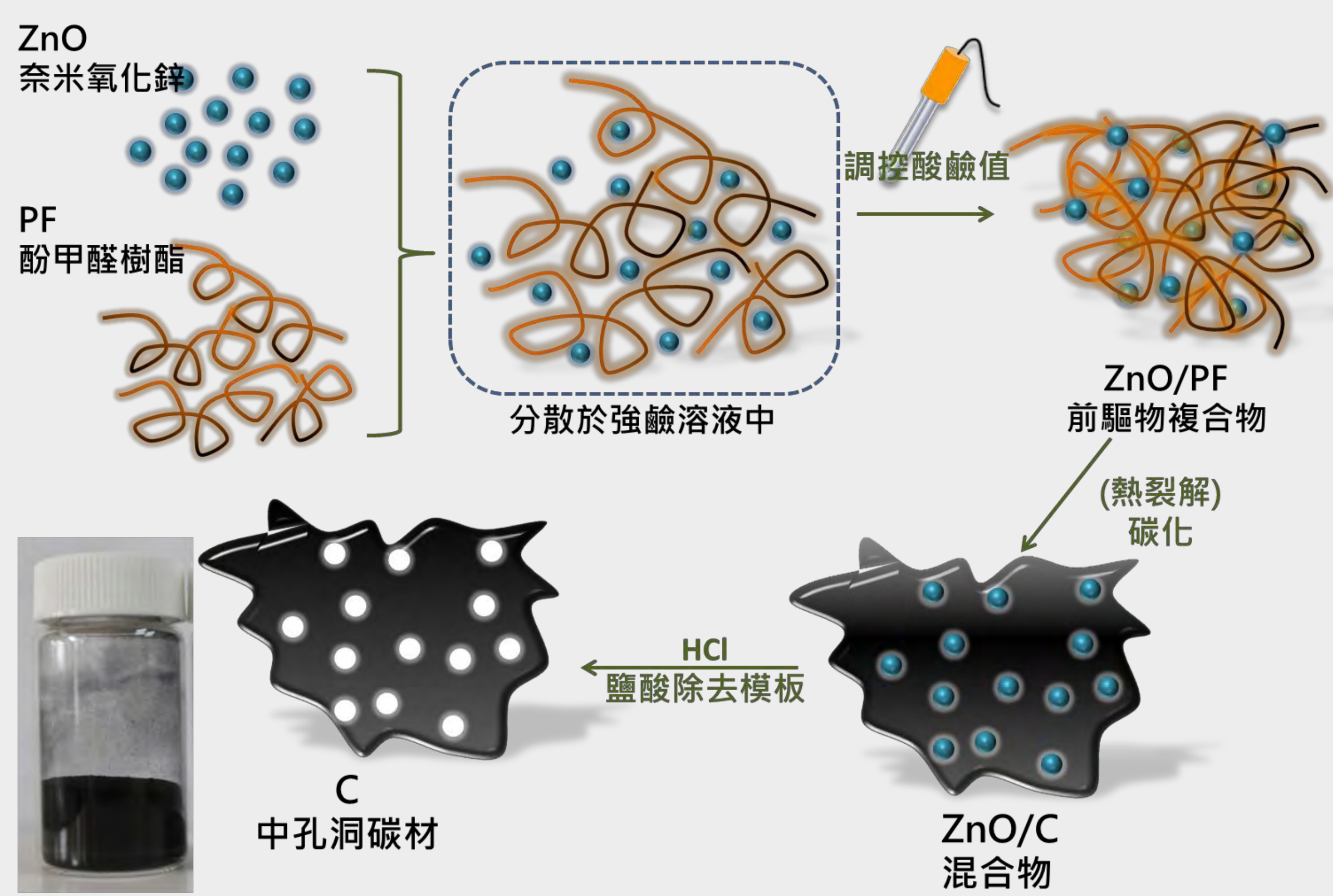


### 四、電性圖的物理意義



# 肆、研究過程與方法

## 第一部分、以模板蝕刻法合成孔洞碳材

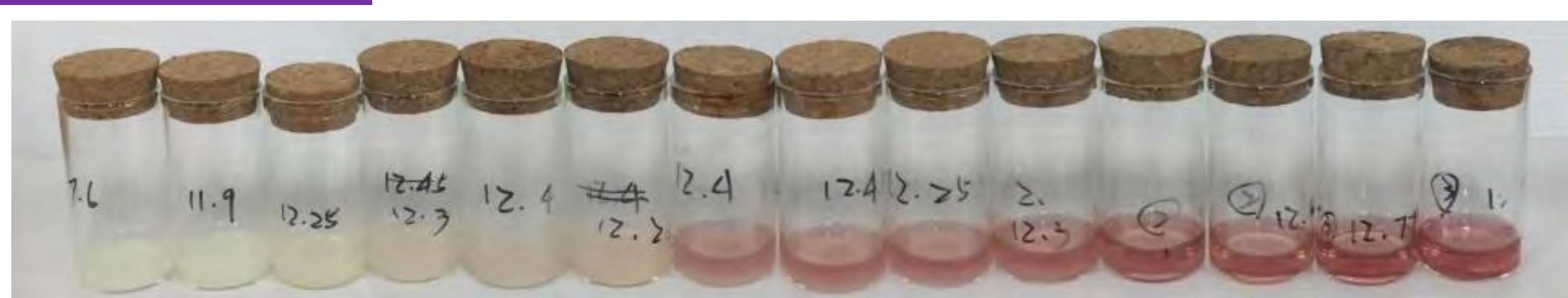


## 第二部分、植物殘渣的預處理與碳化

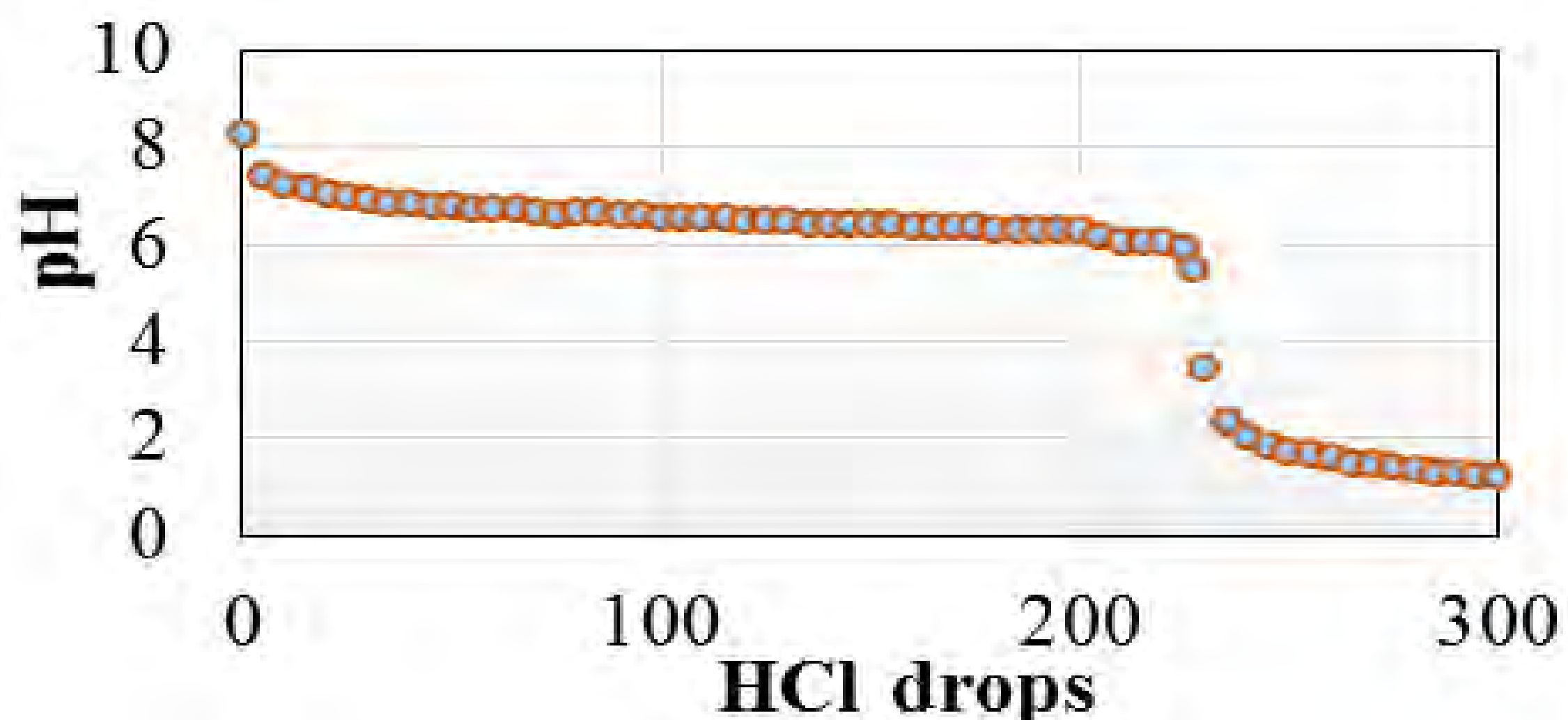


# 伍、實驗結果與討論

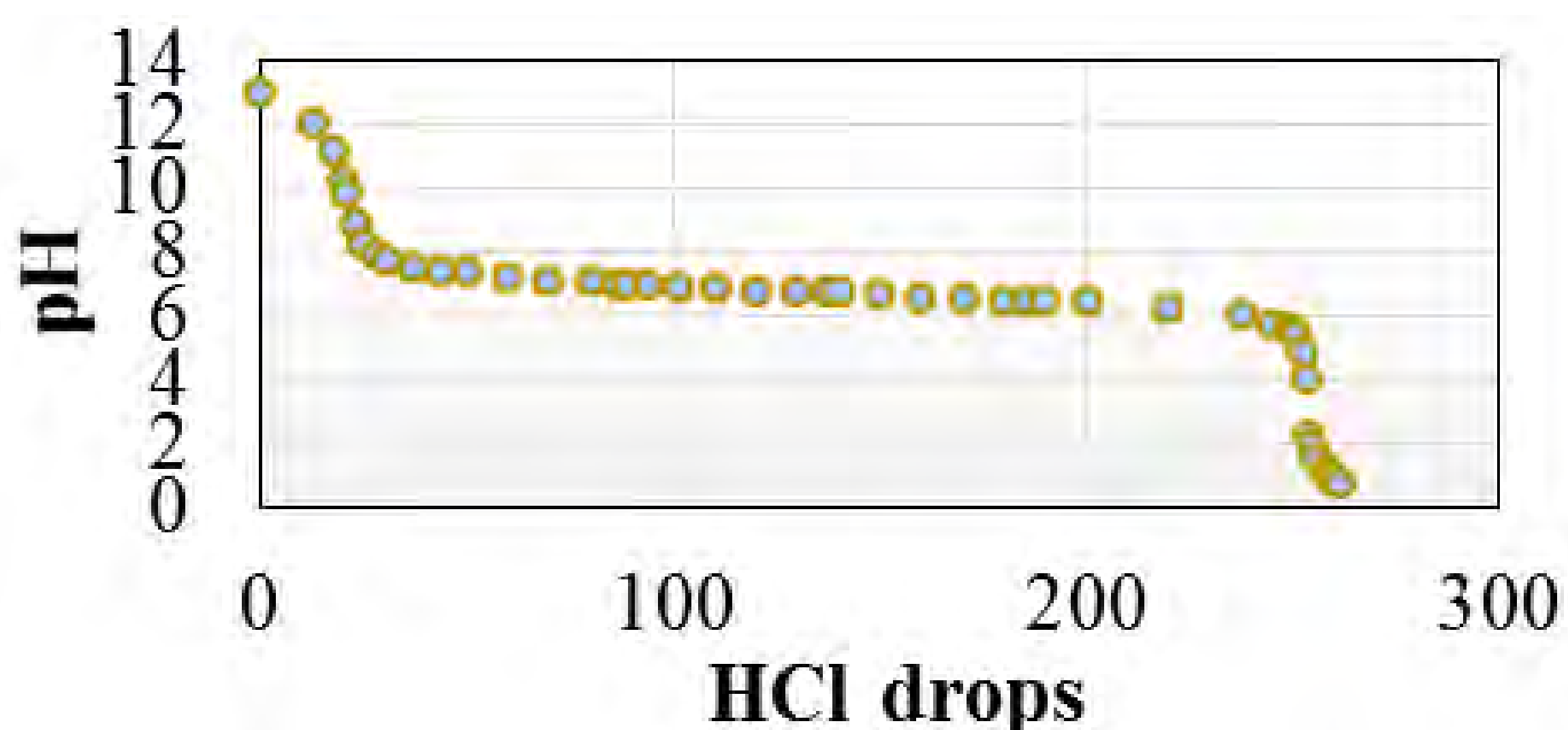
## 適當pH



【圖】酚甲醛樹脂在不同pH的溶解情形



【圖】ZnO的滴定曲線



【圖】ZnO/PF混合物的滴定曲線

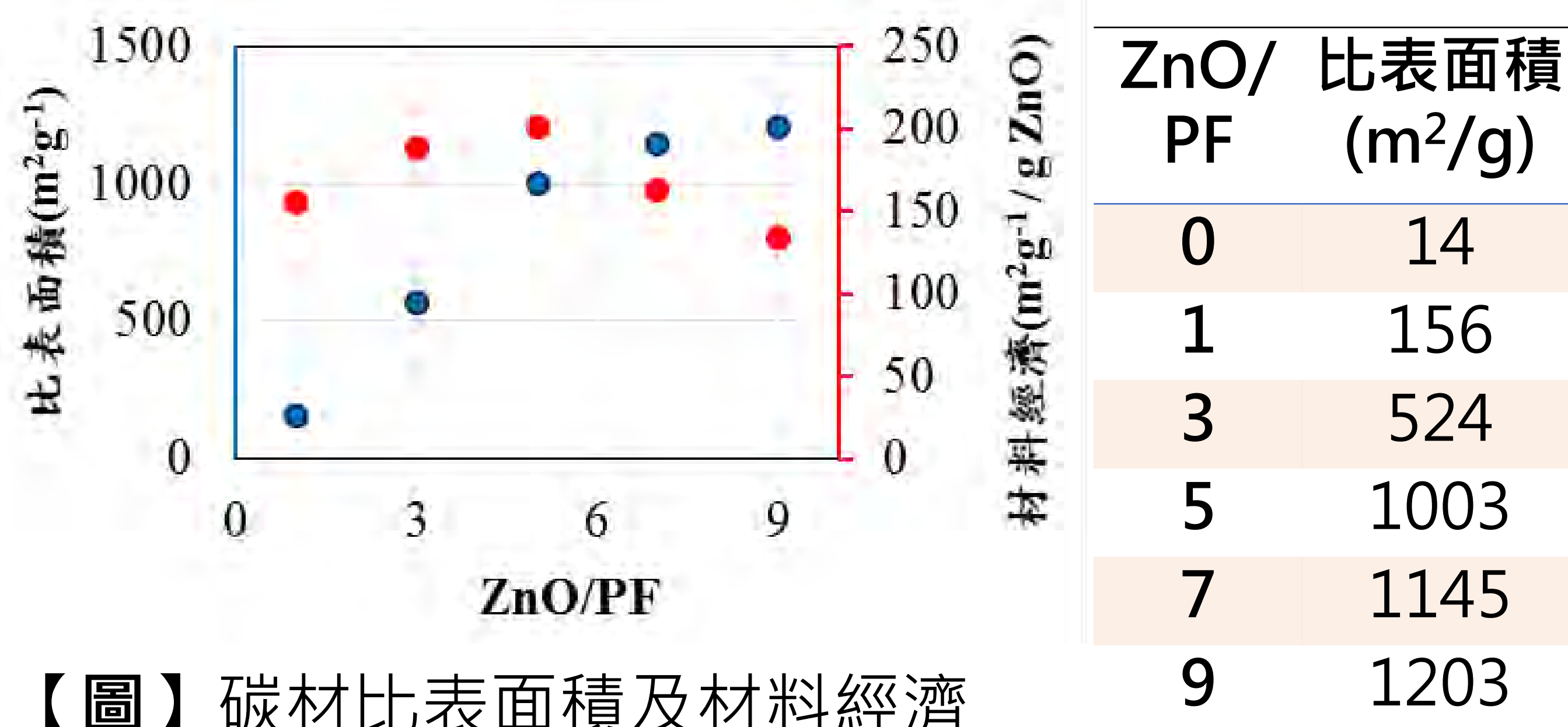


【圖】ZnO/PF複合物在不同pH下沉澱的外觀

## 不同比例

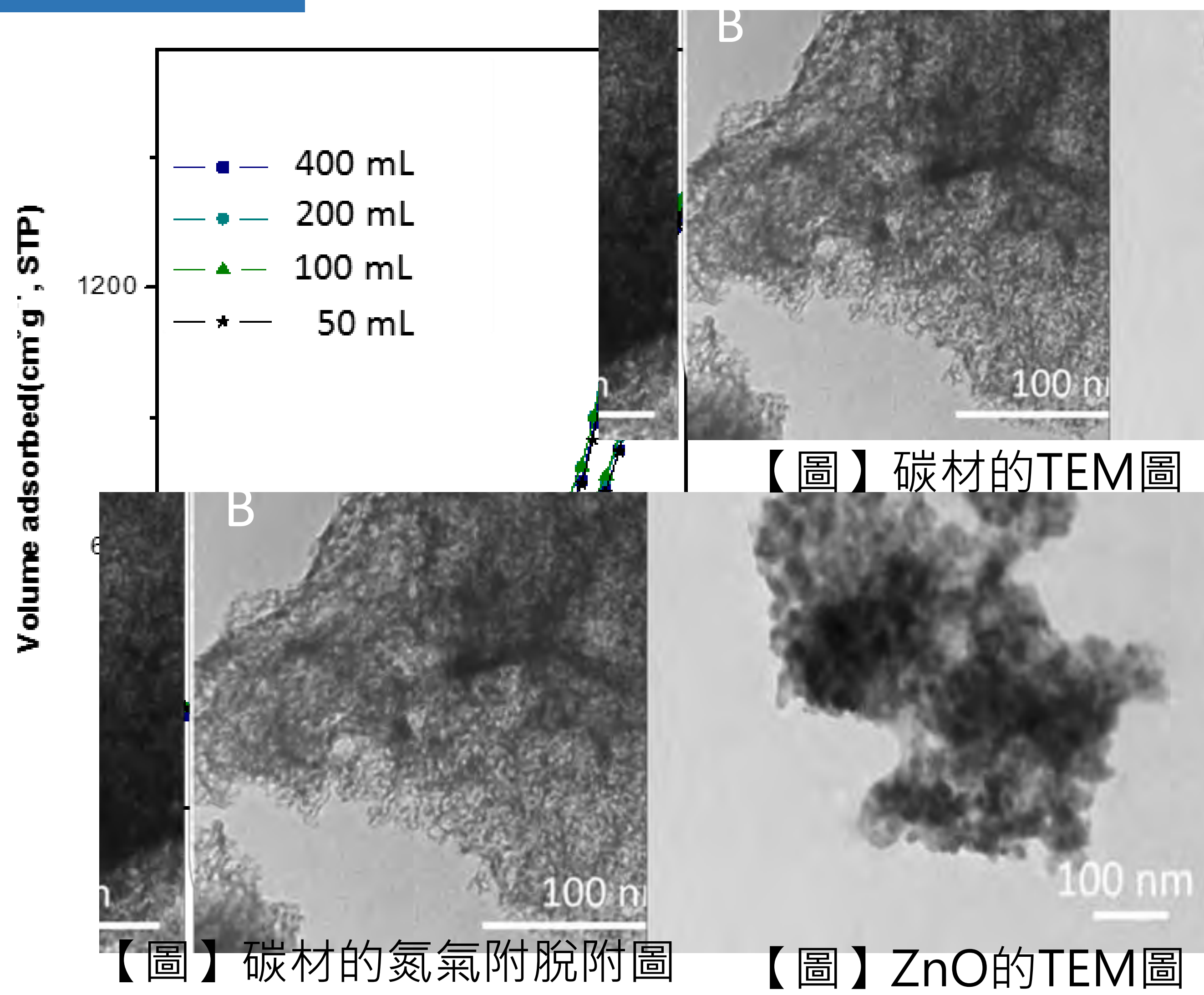
ZnO/PF = 1:1、3:1、5:1、7:1、9:1

0:1放大圖。ZnO/PF = 0:1、3:1、5:1



【圖】碳材比表面積及材料經濟

## 改變水量



【圖】碳材的TEM圖

【圖】碳材的氮氣附脫附圖

【圖】ZnO的TEM圖

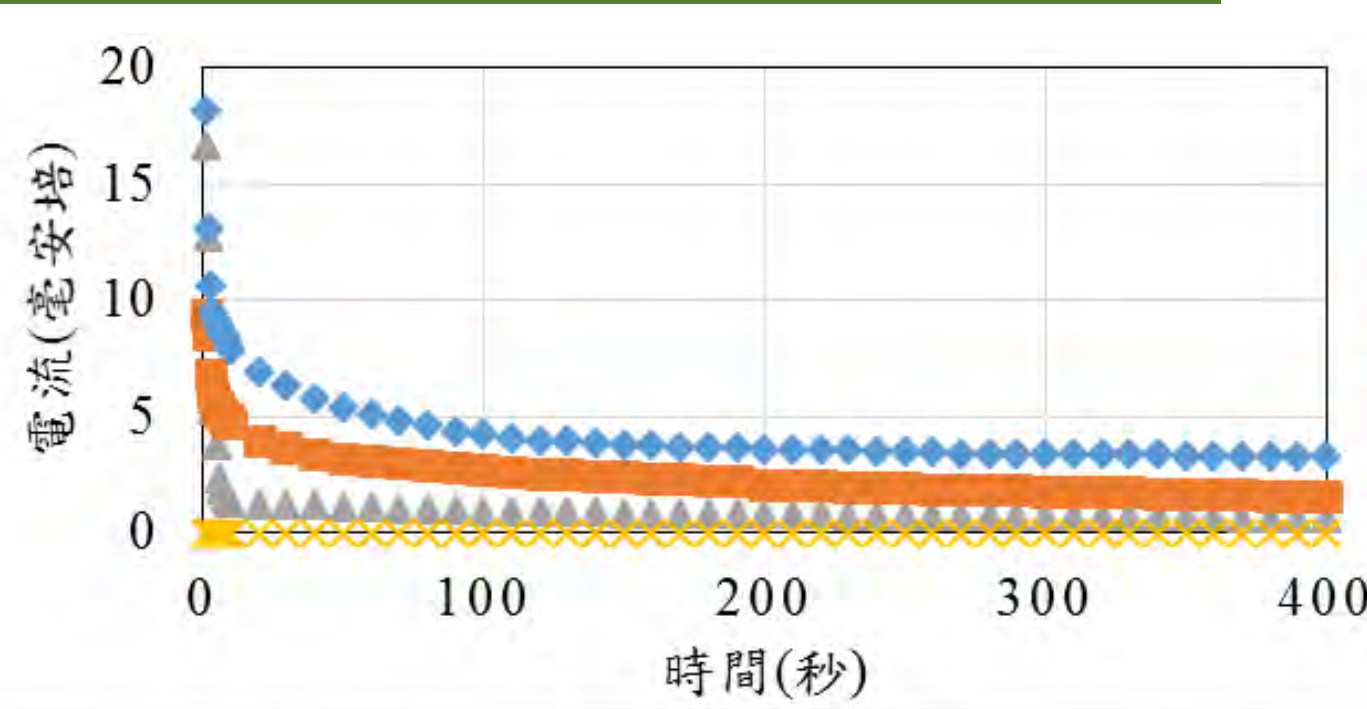
## 轉碳溫度

碳化溫度 (°C)	原料 PF (g)	碳化前 (g)	碳化後 (g)	酸洗後 (g)	碳化溫度 (°C)	平均電阻 (Ω)	平均電導 (1/kΩ)	平均電導率 (mS/m)
600	1.00	6.35	4.894	0.34	600	1635	0.61	61
700	1.00	5.54	3.800	0.267	700	1701	0.76	76
800	1.00	5.27	3.352	0.251	800	1536	0.82	82
900	1.00	5.74	3.450	0.103	900	1302	0.95	95
1000	1.00	5.01	3.392	0.051	1000	1241	1.42	142

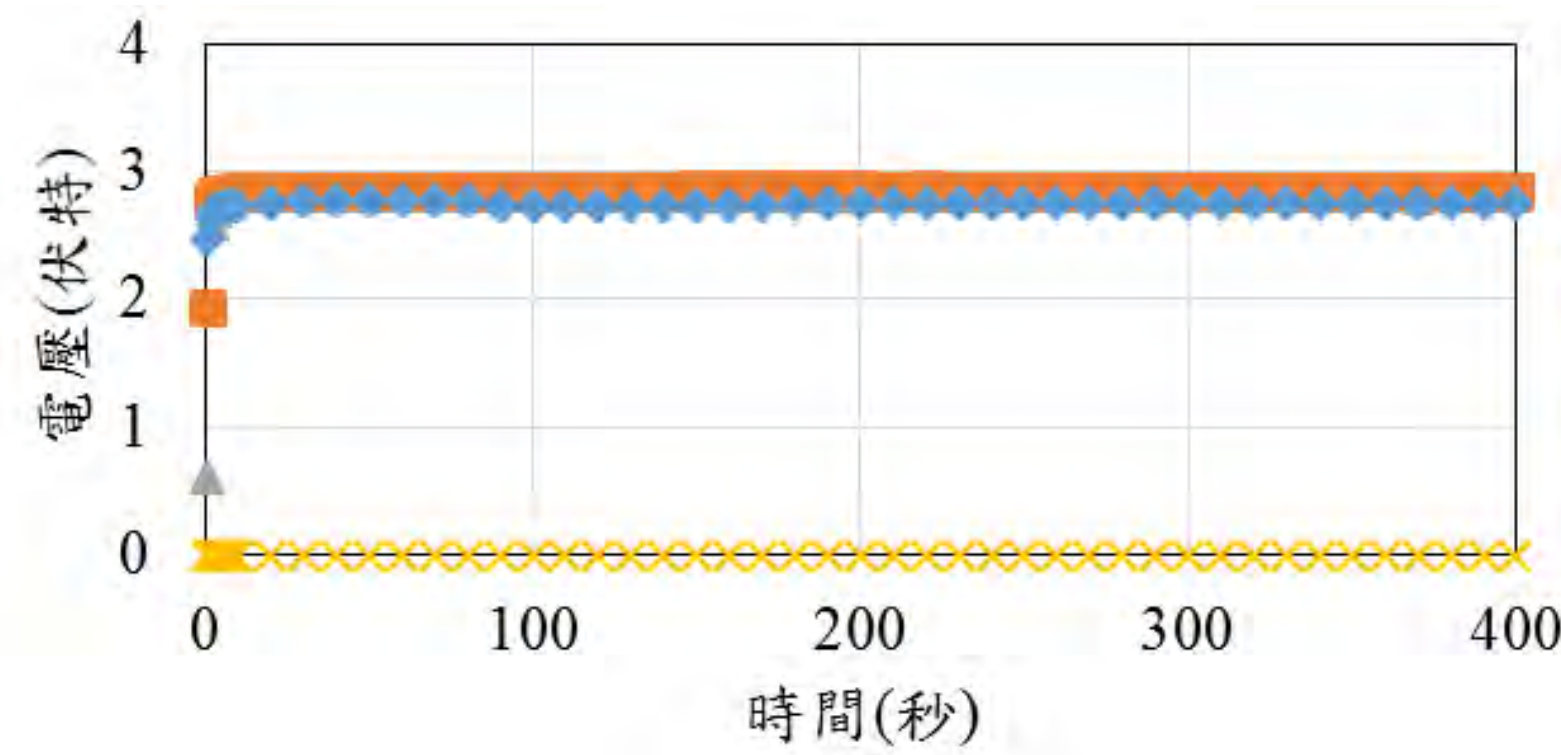
石蠟

$ZnO_{(s)} + C_{(s)} \rightarrow Zn_{(l)} + CO_{(g)} \uparrow$   
 $Zn_{(l)} \leftrightarrow Zn_{(g)} \leftrightarrow Zn_{(s)}$

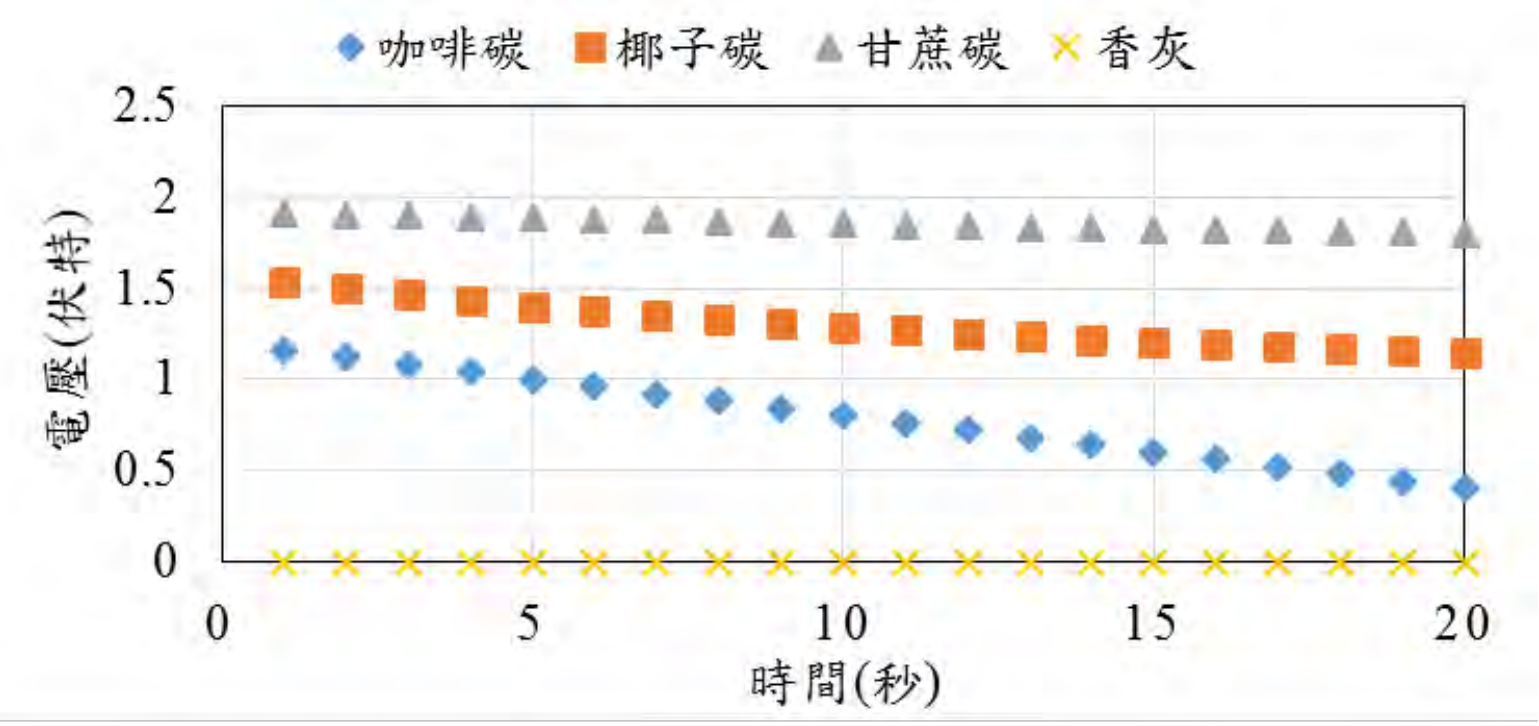
# 不同植物碳電性分析



【圖】不同植物碳材充電電性I-t圖

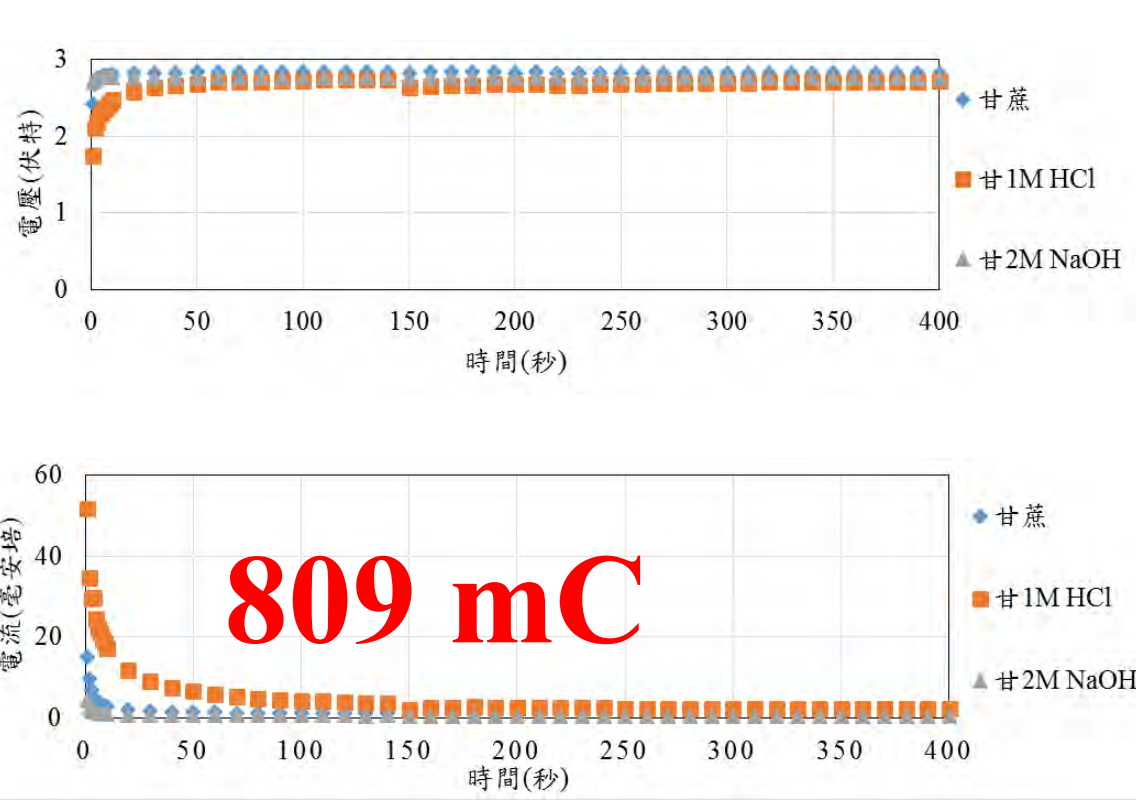


【圖】不同碳材充電電性V-t圖



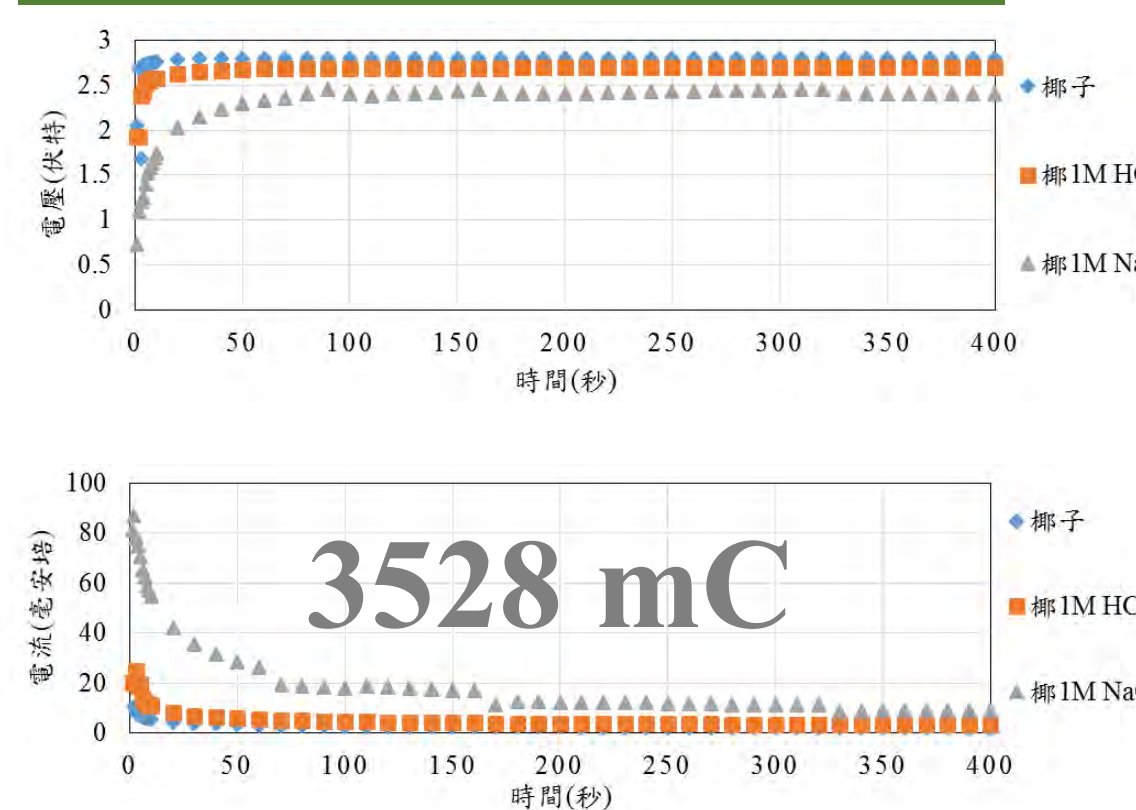
【圖】飽電時的開路電壓消退情況

## 酸鹼處理後的甘蔗



【圖】酸鹼前處理的甘蔗碳材電性(充電/放電)

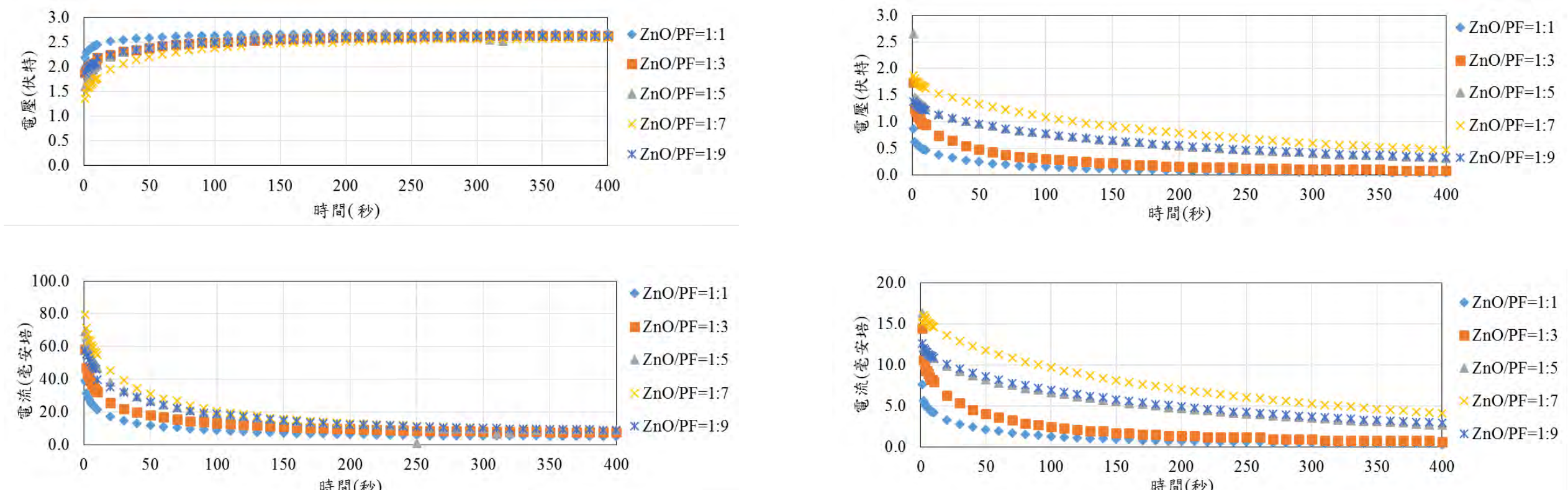
## 酸鹼處理後的椰子



【圖】酸鹼前處理的椰子碳材電性(充電/放電)

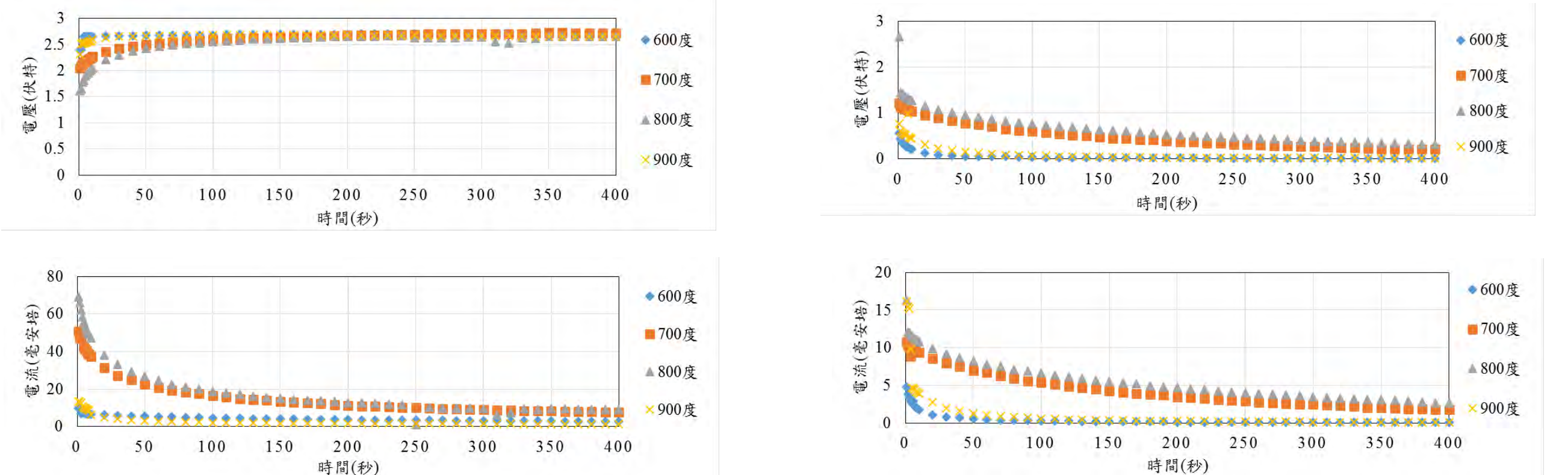
## 碳材參數電性分析

### ZnO/PF比例 7:1最佳



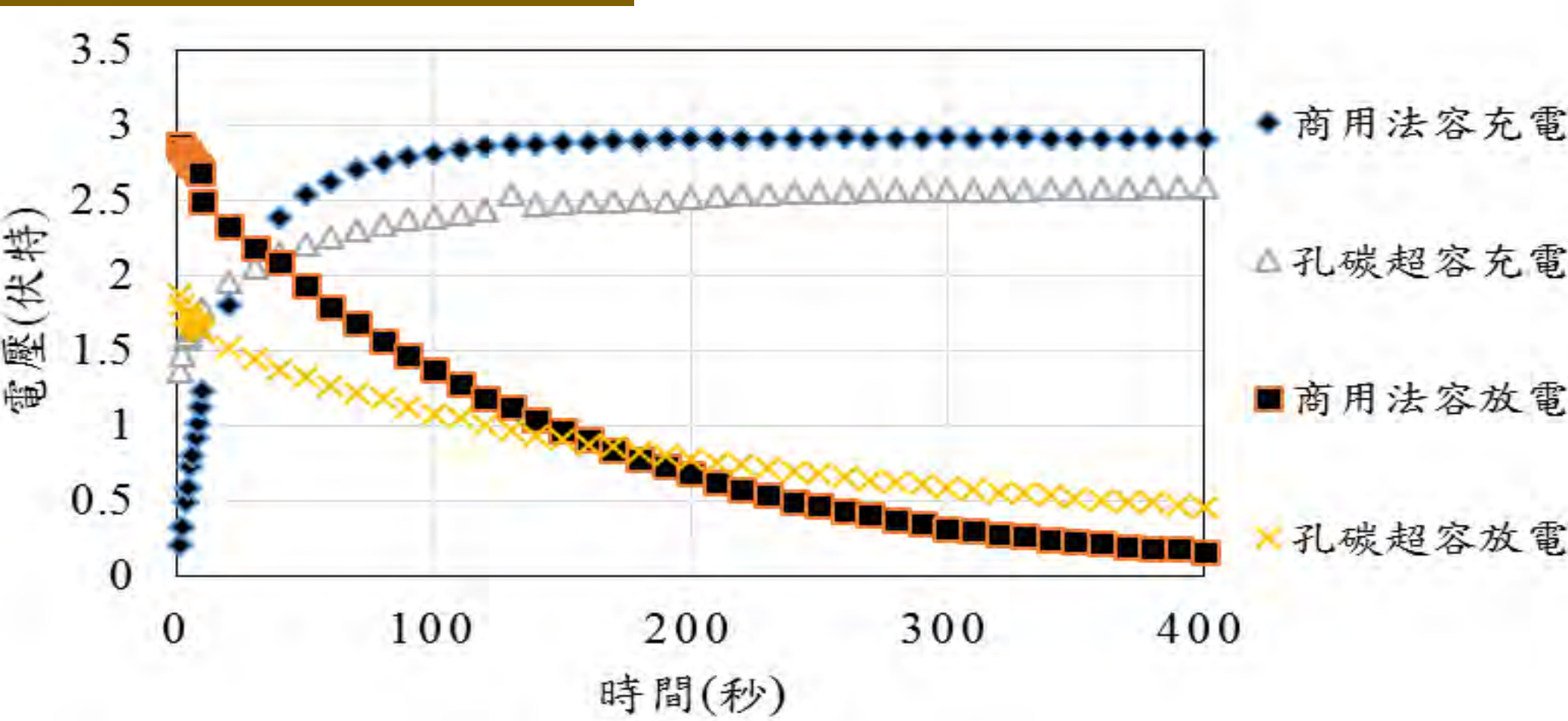
【圖】ZnO/PF=1~9合成之碳材電性(充電/放電)

### 碳化溫度 800°C最佳

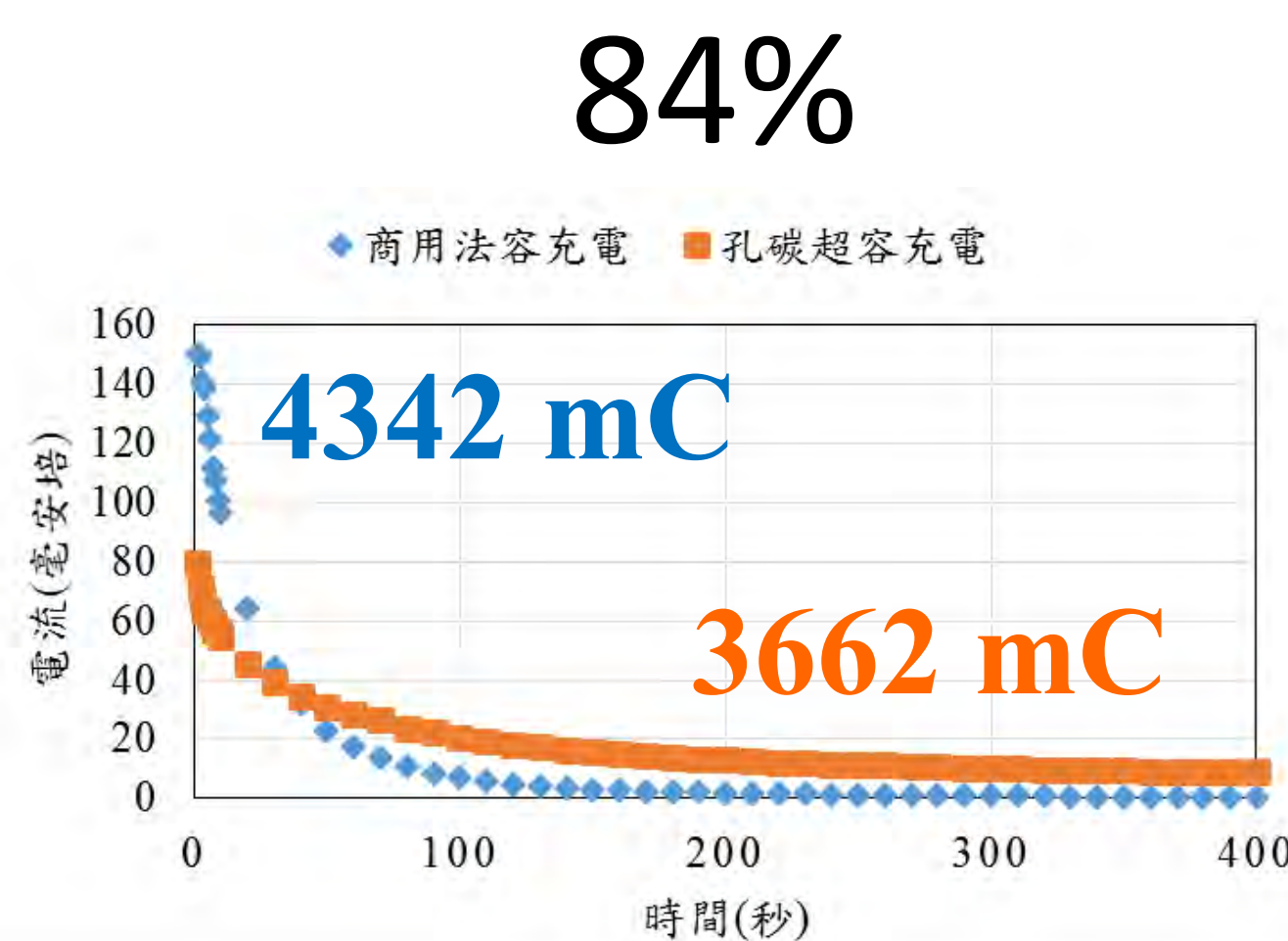


【圖】600~900°C合成之碳材電性(充電/放電)

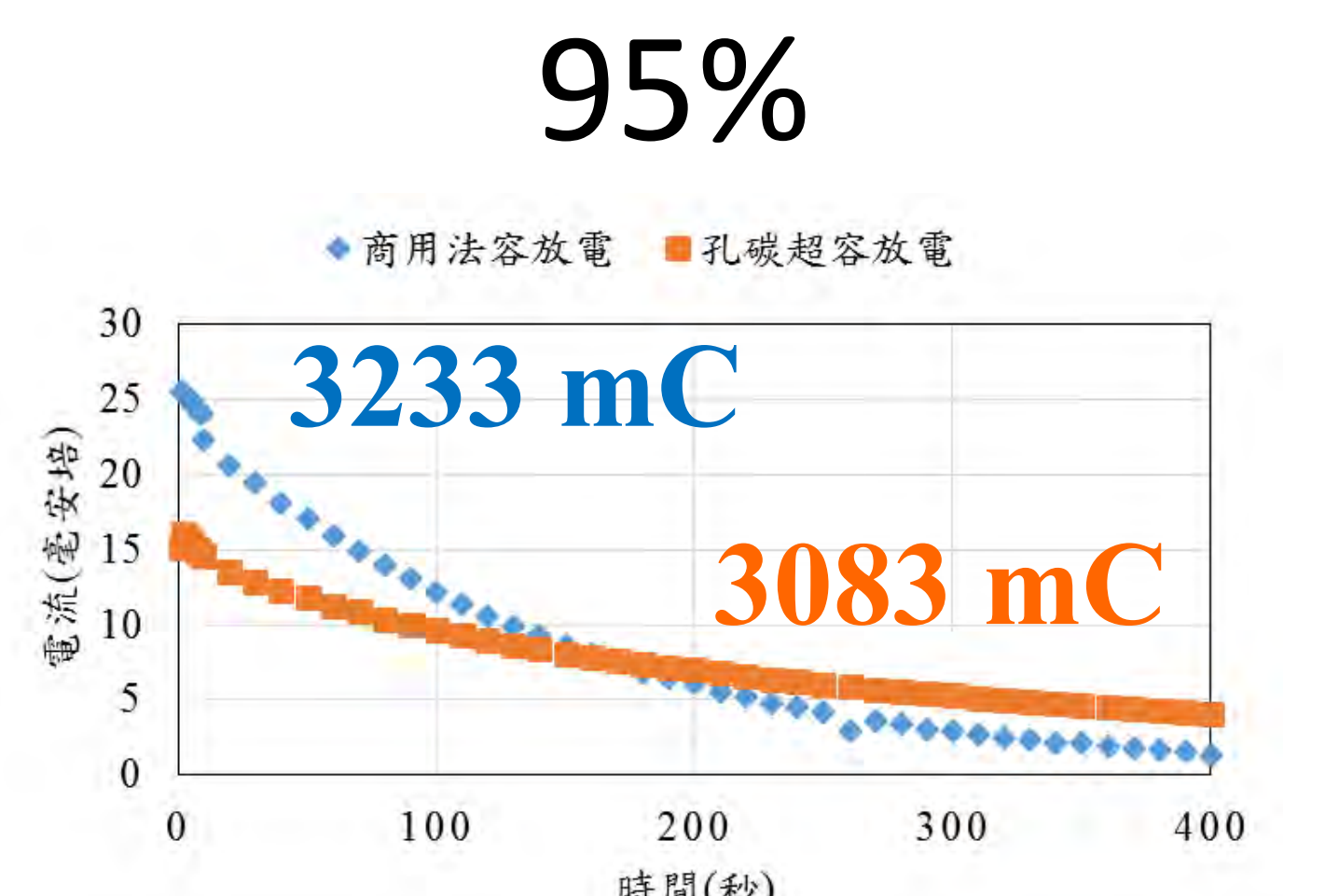
## 與商用電容比較



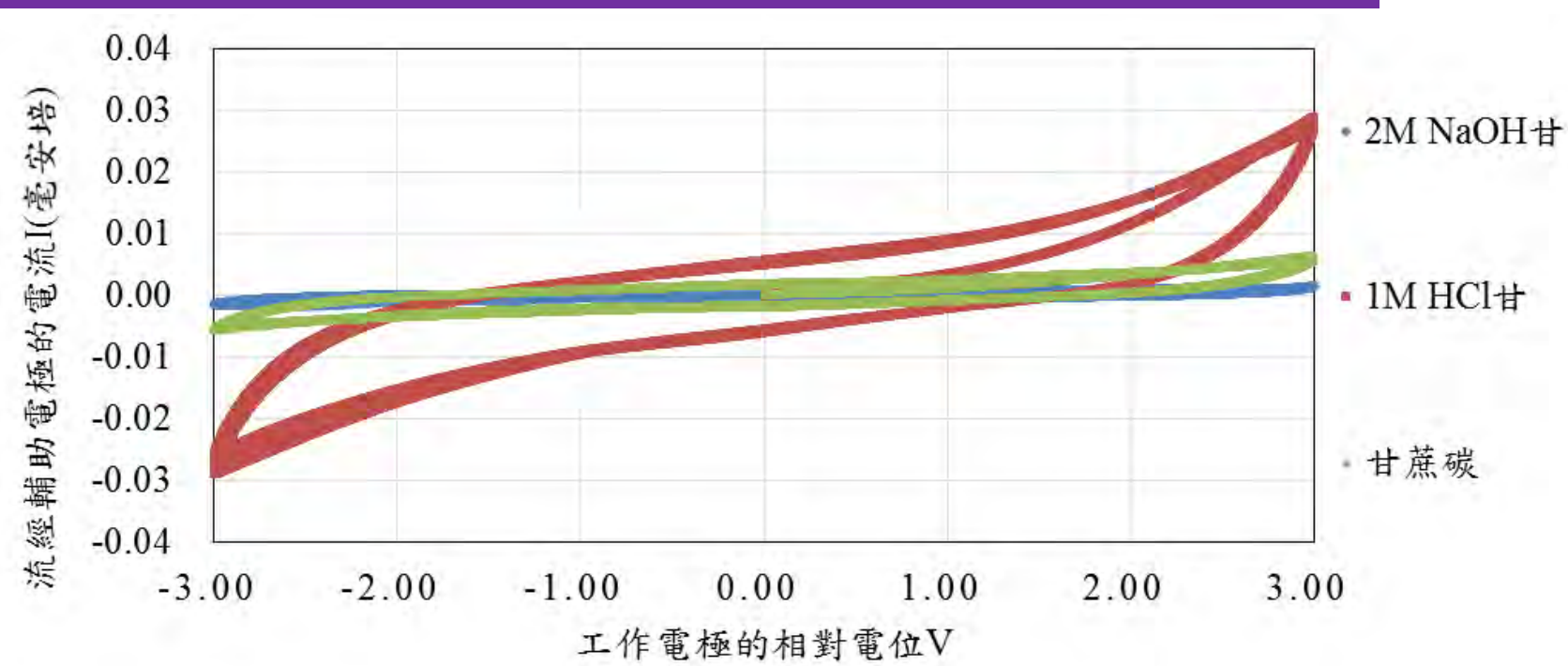
【圖】自製電路-電壓對時間(充電/放電)



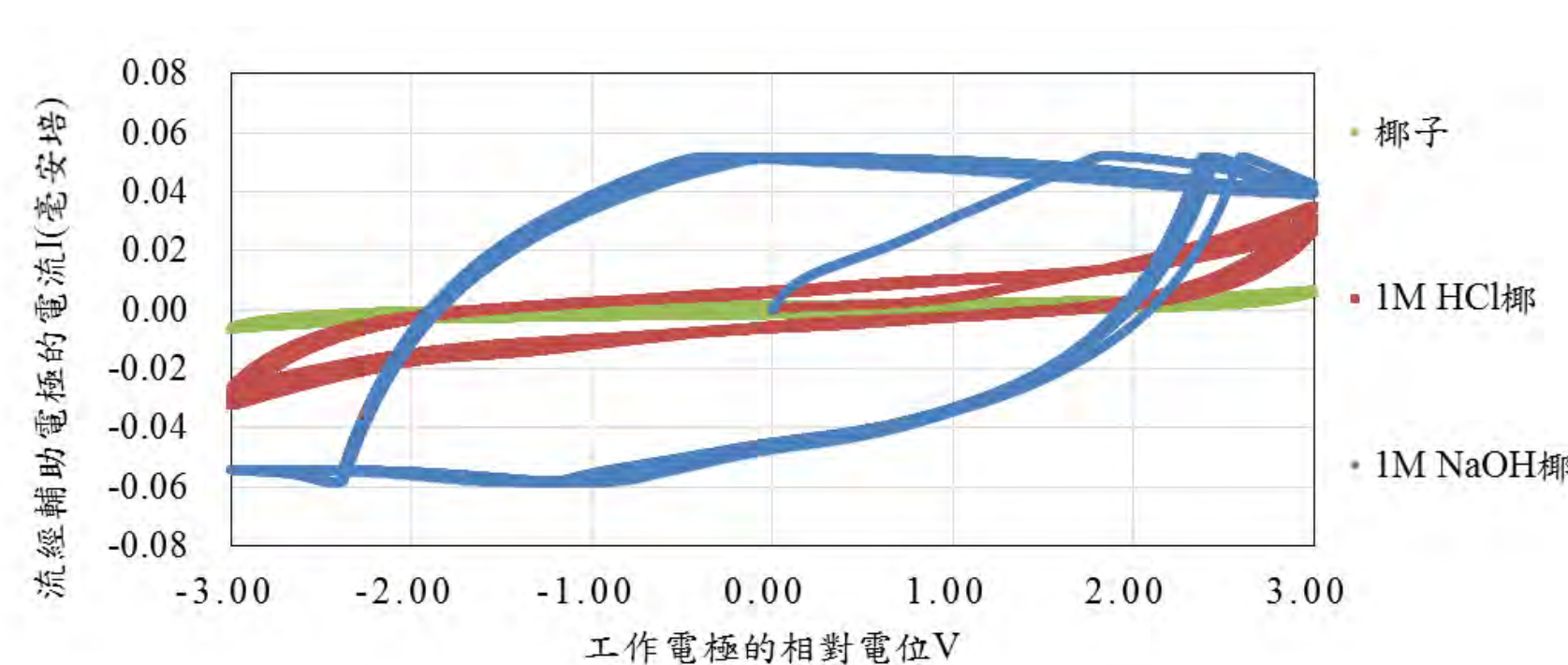
【圖】自製電路-電流對時間(充電/放電)



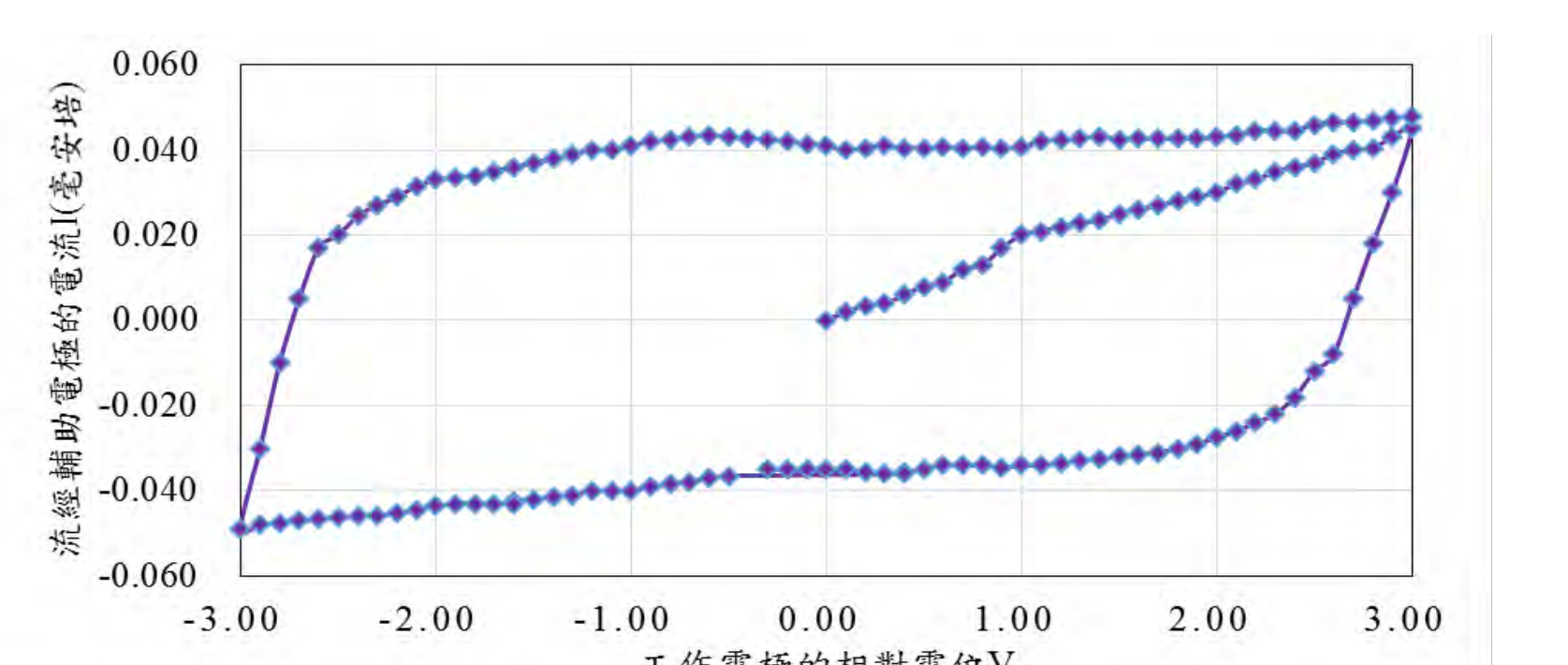
## 二極式CV循環掃描(0.01V/s)



【圖】甘蔗處理前後製成的碳材電性



【圖】椰子處理前後製成的碳材電性



【圖】本研究樹脂合成之碳材電性

## 陸、結論

1. 本實驗利用sol-gel方法以20 nm氧化鋅作為孔隙材及酚甲醛樹脂PF4161合成樹酯@氧化鋅複合物，產物析出時機為pH值6-9，考慮環境友善及產物製作的實際成效採pH=7作為量產參數。
2. 經800°C碳化及鹽酸對材料進行top-down選擇性侵蝕後的孔洞碳材，根據BET材料比表面積數據發現比例ZnO/PF =5:1最符合材料經濟。
3. 本實驗建立自製簡易電路檢測電雙層電容器之成效，並與電化學分析儀之數據相輔，測量結果發現ZnO/PF合成比例於7:1時電性較佳，而合成pH值則是pH6較佳。
4. 植物碳的部分，發現在所選取的植物中，酸洗或是鹼洗後的椰子都能提升其製成的椰子纖維碳之電性效果，尤其以鹼處理的椰子碳電性效果最好；而甘蔗經過鹼處理後製成的甘蔗碳電性效果反而更差，酸洗後的甘蔗碳能些微提升儲電能力。
5. 將本研究的碳材製成超容並與商用法拉電容，皆使用本研究自製電路來檢測其400秒內「放電」及「充電」的電量，經由三次測量平均，得樹脂孔碳超容：3083 mC /3662 mC、商用法拉電容：3233 mC/4342 mC。

## 柒、展望

1. 進一步探討植物經過酸洗、鹼洗後能提升其碳化後電性效果的成因。
2. 進一步討論電容器封裝，例如集電片的選擇，集電片與碳材密合程度、或是電解液濃度影響等。
3. 尋找能提升孔洞碳材電容器充放電功率的改良方法。