

2020 年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號 030029
參展科別 化學
作品名稱 Synthesis of Mesoporous Carbons and
Their Application for EDLC
得獎獎項 大會獎：三等獎

就讀學校 臺南市私立瀛海高級中學

指導教師 黃勤展、薛龍

作者姓名 陳庠宇、林沅宥、鄭宇廷

關鍵詞 Residue of Plant、Nano-casting、
Porous carbon

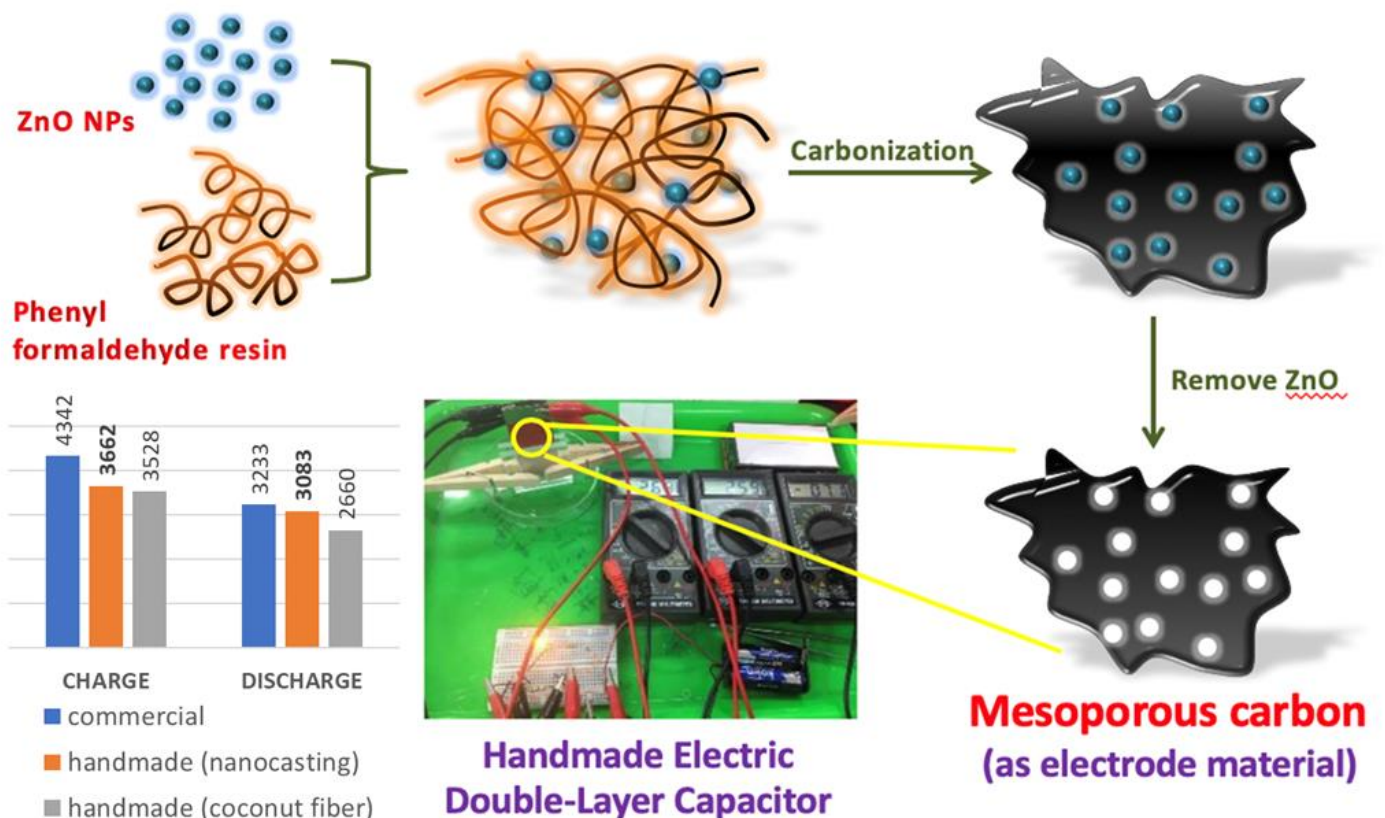
作者簡介



我們來自台南的瀛海高中，陳庠宇是科學研究社社長，負責在社課指導學弟妹做實驗，將來志願是當物理學家並投入研究。林沅宥對於理科方面有極高的興趣，將來是想成為一名電機工程師。鄭宇廷從事科展時間最長，從國二時檢驗廢水、國三檢驗蜂蜜，後來高中同班組隊以植物廢棄物的主題加入科展，很榮幸能以種子隊伍加入國際科展。

Abstracts

The quick increasing energy consumption arouses the interest in the development of power storages. Electrochemical supercapacitor is one of clean and sustainable candidates of energy storage system, and porous carbons are the most potential candidate as electrode materials for electrochemical supercapacitor because of their large surface areas, high chemical and physical stability, good conductivity, as well as low cost. In this work, we synthesized the mesoporous carbons by using ZnO nanoparticles as sacrificing template via nano-casting synthetic process and natural porous carbon materials. The synthesized porous carbon has a mesoporous structure. Because the surface area and pore size of the synthesized mesoporous carbon are larger than that of the coconuts fiber-derived carbon, the CV plots show that the synthesized mesoporous carbon has a good rectangular shape and a much better performance than that of the coconuts fiber-derived carbon. We also develop an easy way to discriminate how well a supercapacitor works. We applied these porous carbon-based electrodes on both handmade as well as the commercial capacitors and measured their electrical performances. The handmade EDLC is less efficient than the commercial capacitor.



1. Introduction

The quick increasing energy consumption grows the interest in the development of power storages. Electrochemical supercapacitor is one of clean and sustainable candidate of energy storage system, and porous carbons are the most potential candidates as electrode materials for electrochemical supercapacitor because of their large surface areas, high chemical and physical stability, good conductivity, as well as low cost. In this work, we synthesize of mesoporous carbon by using ZnO nanoparticles as template via nano-casting synthetic process and natural porous carbon materials. We applied these porous carbon-based electrodes on electrical double-layers capacitors (EDLC) and measured their electrical performances.

2. Experimental Methods

2.1 Synthesis of mesoporous carbon via nanocasting synthetic process

In typical, phenyl formaldehyde (PF) polymer was dissolved in an alkaline aqueous solution at pH 13. Nano-ZnO was added, followed by adjusting pH value to pH of around 7, and then light-pink precipitate was observed. After washing by water and drying, the precipitate was carbonized at 800°C for 2 h. The porous carbonated sample was obtained after removal of the ZnO template by HCl. The specific surface area and pore size distribution were analyzed on the N₂ adsorption-desorption isotherm by Brunauer- Emmett-Teller (BET) theory and Barrett–Johner–Halender (BJH) method, respectively.

2.2 Preparation of porous carbon from coconuts fibers

In typical, the coconuts fibers were washed by water, dried, and then were hydrothermally treated in NaOH before carbonation. The carbonation condition is 2 h at 800°C.

2.2 Electrochemical measurements

The electrochemical properties and specific capacitance of the electrode materials were evaluated through cyclic voltammetric (CV) experiments. The process of electrode preparation starts from well dispersion of 0.5 g of the carbon materials in 10 mL of anhydrous alcohol on a separator membrane. Then, the coating process was repeated to make another slice of electrode for a counter side. Then assemble two electrodes by using filtering paper and zipper bag. 0.1 M of LiClO₄/PC was added to the zipper bag to make electrodes immersed in the electrolyte solution. The handmade EDLC device was in use of measuring charging and discharging of EDLC. The voltage and current data were recorded by Arduino system and output datasheets of V-t plot and I-t plot while the capacitor was charging and discharging.

3. Results and Discussion

3.1 The investigation of synthesis of mesoporous carbon via nano-casting synthetic process

The porous carbon was prepared in one-pot synthesis. 1.0 g of PF resin as carbon source were well dissolved in 100 mL solution at pH 13, 5.0 g of ZnO nanoparticles were added into the solution, and ZnO-PF coprecipitate were collected when pH value of solution was adjusted between 9 to 6 by adding appropriate amount of HCl aqueous solution. After carbonation, the template ZnO can be removed easily by using HCl aqueous solution. According to nitrogen sorption isotherms and transmission electron microscopy (TEM) images (Figure 1) of the carbon sample, these carbons all exhibit mesoporous feature. The BJH pore size distribution curve reveals pore size distributions centered at 16.0 nm, which are attributed to the mesopores.

The surface area of the carbon sample calculated by BET method is $1003 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. ZnO nanoparticles act the template of the mesoporous carbon, Table 1 shows that the surface areas of the resulted carbon samples increasing with the increase of the ZnO/PF resin ratios. At ZnO/PF resin = 5.0, the material economy value (i.e. surface area / weight of ZnO) is highest.

Table 1

ZnO/PF (g/g)	0/1	1/1	3/1	5/1	7/1	9/1
Surface area (m^2g^{-1})	14	156	524	1003	1145	1203
Material economy ($\text{m}^2\text{g}^{-1}/\text{g ZnO}$)	-	156	175	200	164	134

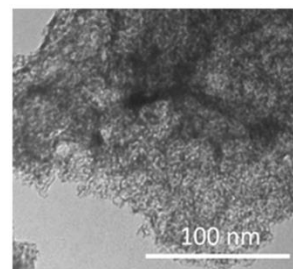


Figure 1 The TEM image of synthesized mesoporous carbon

3.2 The electrical tests of porous carbon materials

The electrical conductivity of carbon-based material is related to the levels of graphitization. In Table 2, higher carbonation temperature leads to higher conductivity of carbon-based material. However, when carbonation is higher than 800°C , the yields of carbon-based material decreased quickly. The electrical energy of EDLC is stored based on the separation of charged species such as ions in an electrolytic double-layer across the interface of electrode/solution. The ion-transport efficiency is dependent on the pore size and the diffusion distance. To investigate the charge storage capability, cyclic voltammetry (CV) was performed for the synthesized mesoporous carbon and coconuts fiber-derived carbon. Figure 2 shows that the synthesized mesoporous carbon showed a good symmetrically rectangular shape and a much better performance than that of the coconuts fiber-derived carbon. The electric capacitance stored in the porous carbons is proportional to the surface area and strongly dependent on the pore size. It results from the surface area and pore size of the synthesized mesoporous carbon are larger than those of coconuts fiber-derived carbon, $524 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ vs. $370 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ as well as 16 nm vs. 10 nm . The pseudo-capacitive nature was also observed in coconuts-derived carbon.

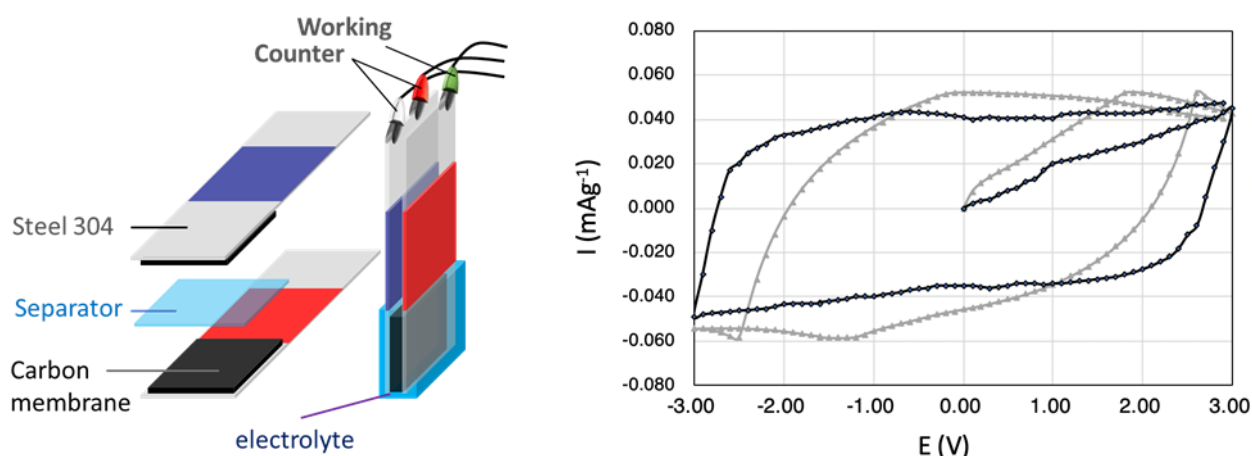


Figure 2 the CV plots of the synthesized mesoporous carbon (black) and coconuts fiber-derived carbon (gray) at a scan rate of 10 mVs^{-1} .

Table 2 (PF/ZnO = 1/5, carbonation time 2 h.)

Carbonation temperature ($^\circ\text{C}$)	600	700	800	900	Graphite
Electrical conductivity (mS/m)	61	76	82	95	142
Carbon yield (%)	34	26.7	25.1	10.3	-

3.3 The electrical performance of synthesized porous carbon as electrodes on handmade EDLC device

The synthesized mesoporous carbon as electrode applied on the handmade EDLC device. Compare to the commercial capacitor (Figure 3), handmade EDLC is less efficient than the commercial capacitor.

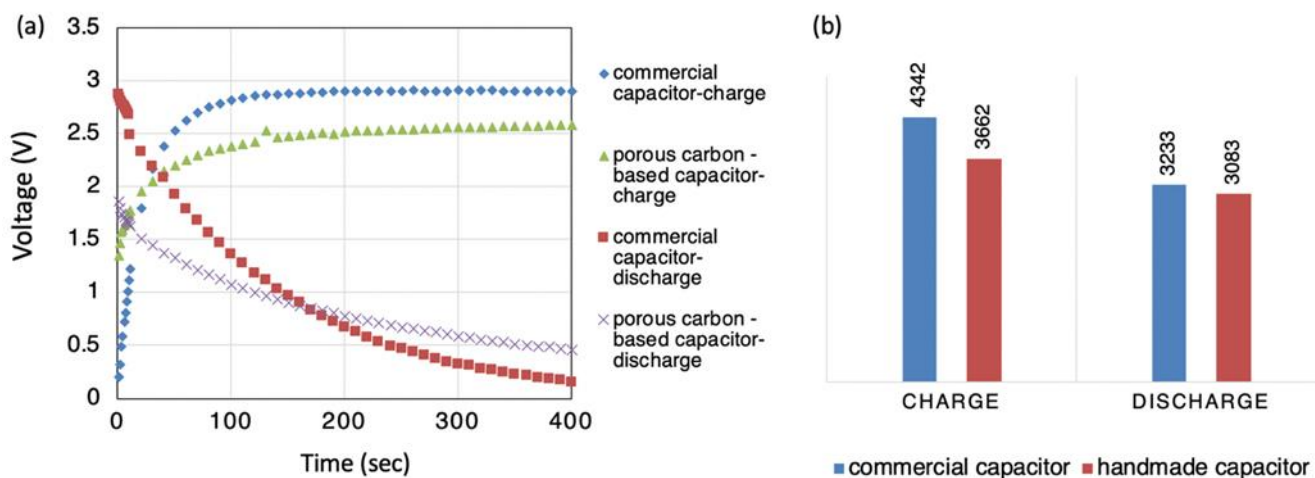


Figure 3 (a) Electrical performances of the synthesized mesoporous carbon measured by handmade as well as commercial capacitor. (b) Comparison of charge capacity from the integration of the closed area under the I-t plot of charging or discharging within 400 sec.

4. Conclusions and Future Research

We successfully synthesized the mesoporous carbons by using ZnO nanoparticles as hard template via nano-casting synthetic process and natural porous carbon materials. The synthesized mesoporous carbon has a mesoporous structure and the ratio of ZnO/PF and carbonation temperature influence the surface area, material economy as well as electrical conductivity. Because the surface area and pore size of the synthesized mesoporous carbon are larger than that of the coconuts fiber-derived carbon, the CV plots show that the synthesized mesoporous carbon has a good symmetrically rectangular shape and a much better performance than that of the coconuts fiber-derived carbon. We also applied these porous carbon-based electrodes on both handmade as well as the commercial capacitor and measured their electrical performances. The handmade EDLC is less efficient than that of the commercial capacitor.

5. Future view

In future, we wish to develop a good preparation of mesoporous biocarbon materials from plant fibers, and investigate the stability as well as improve the efficiency of the handmade EDLC.

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。

結合 ARDUINO 系統並建立簡易自製電路，用於快速鑑別碳材電性差異，確認以甘蔗渣、椰子纖維發展的生物碳都具有儲電潛力。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；此外我們也發展了以奈米氧化鋅為犧牲模板、結合酚甲醛樹脂透過奈米鑄模法(Nano-casting)合成人造孔洞碳，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，且有利於未來量產工作。以 0.1 g 碳材封裝成電容器經自製電路檢驗 400 秒內電性，得平均放電電量：鹼-椰碳為 2660 mC，樹脂碳為 3083 mC，商用電容為 3233 mC，本研究開發之碳材仍遜於商用。

壹、研究動機

在現代的生活中心，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 ₆ H ₁₀ O ₅) _x	氫氧化鈉	NaOH
咖啡渣	-	鹽酸	HCl
甘蔗渣	-	小蘇打	NaHCO ₃
稻殼	-	紙黏土	-
香灰	-	過氯酸鋰	LiClO ₄

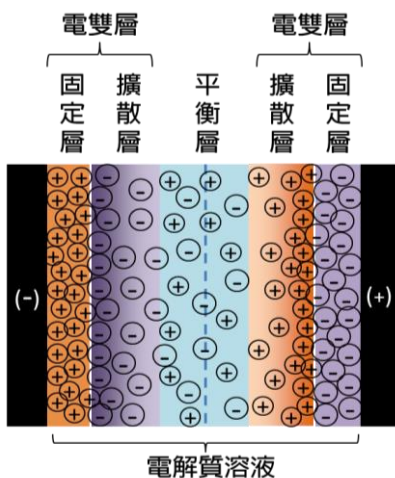
酚甲醛樹脂	PF-4161	丙烯酸	C ₄ H ₆ O ₃
氧化鋅	ZnO	去離子水	H ₂ O

二、設備或器材

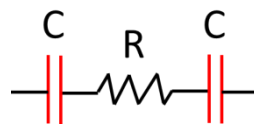
名稱	名稱	名稱	名稱
燒杯	洗滌瓶	水流幫浦	電化學分析儀
漏斗	定量瓶	三用電表	坩鍋
滴管	試管架	秤量紙	鑷子
濾紙	酸鹼計	防風電子秤	微量吸量管
試管	超震音波盪器	量筒	研鉢、研杵(杵臼)
絕緣膠布	麵包板	電源供應器	水熱瓶

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, ΔE : 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 $C = \epsilon_0 \times \frac{A}{d}$ ，電容值還跟電極板面積有關，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: 電板之面積
d: 平行電板距離
 ϵ_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。

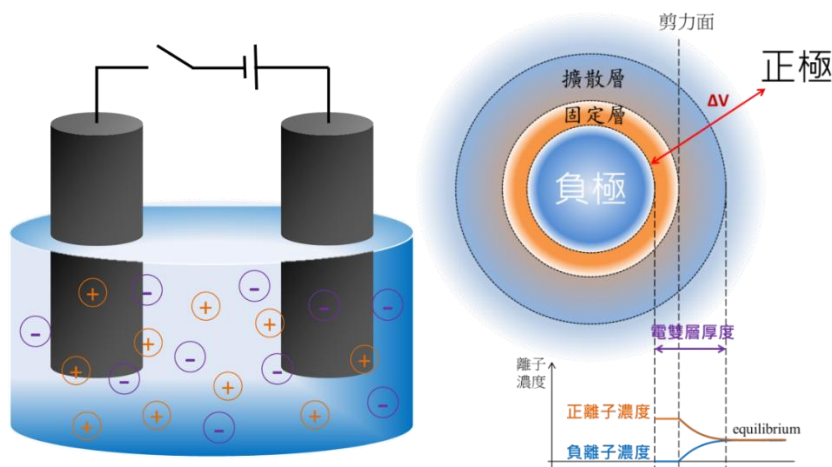
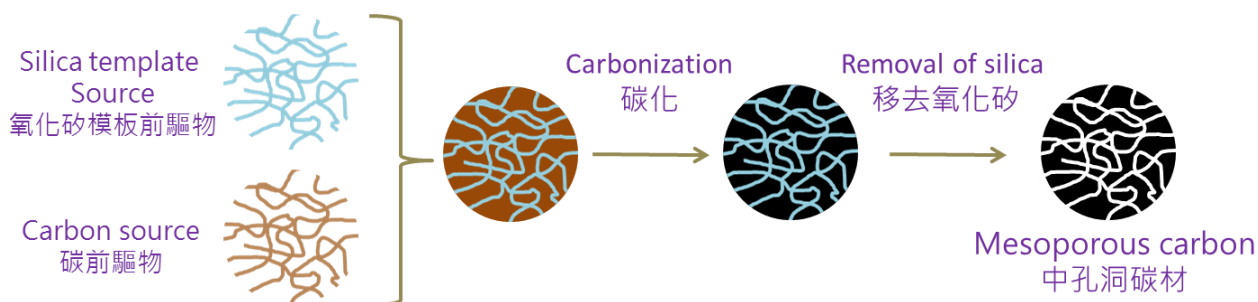


圖-(A)未通電前的電解槽示意圖；(B)通電後棒電極電雙層之形成與內部離子分布濃度示意圖

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

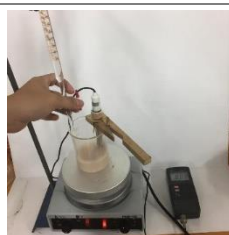
(二) 圖例說明



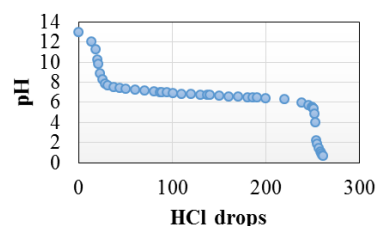
步驟 1-1.
分散粉狀樹脂



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

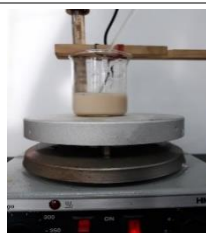
步驟 2-3 大約在 pH 值 13 時，樹脂完全溶解，顏色變為清澈的紅色

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

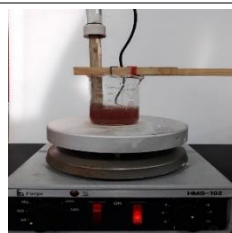
(二) 圖例說明



步驟 2-1
分散樹脂



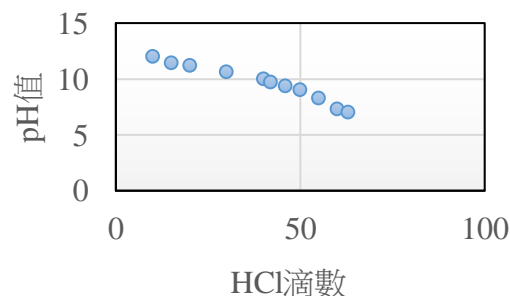
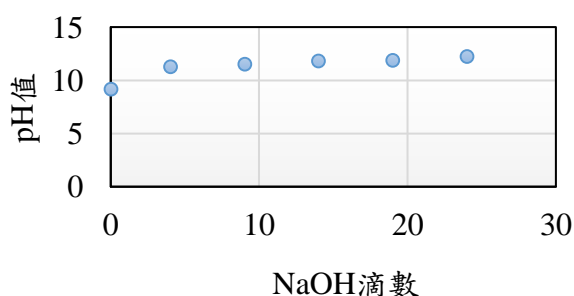
步驟 2-2
加入氫氧化鈉使溶解



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



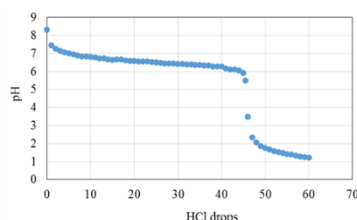
步驟 3-1

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 將大坩鍋放入鍛燒爐中，並將鍛燒溫度設置在 800 度

步驟 5-7 鍛燒 2 小時後，關閉鍛燒爐，靜置鍛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
小坩鍋中



步驟 5-2
使用紙黏土
將外部封住



步驟 5-3
將小坩鍋置入
大坩鍋中



步驟 5-4
在大小坩鍋之間
縫隙填入稻殼粉



步驟 5-5
將大坩鍋加蓋



步驟 5-6
外部也使用
紙黏土封住




步驟 5-7
將大坩鍋
置入鍛燒爐中



步驟 5-8
拆開黏土取出碳材
準備酸洗

備註:

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 ₂ 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

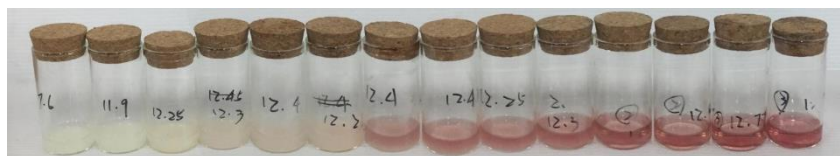
步驟 6-1 秤取 0.05 克酚甲醛樹脂

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



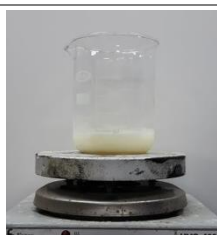
步驟 6-1 將樹指分散至水中	步驟 6-2 加鹼至不同 pH 值	步驟 6-3 注意顏色變化	步驟 6-4 溶解樹脂 pH 約為 13
--------------------	----------------------	------------------	-------------------------

七、實驗七、合成樹脂-氧化鋅複合材料

(一) 步驟

- 步驟 7-1 秤取 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
將樹脂分散至水中



步驟 7-2
加鹼並攪拌溶解



步驟 7-3
加入氧化鋅攪拌



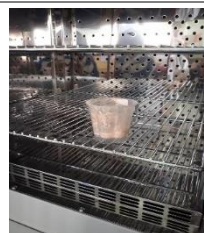
步驟 7-4
架設合成裝置監控 pH



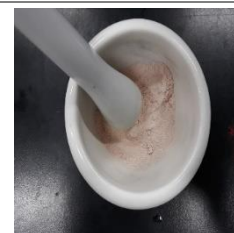
步驟 7-5
調整 pH 至適當值
不同 pH 值



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 8-2 加入 4 M 的氫氧化鈉約 3 mL 並補水到 100 mL 的水
- 步驟 8-3 加入 5 克的奈米氧化鋅做為模板
- 步驟 8-4 架設合成裝置並使用 pH meter 監控 pH 值

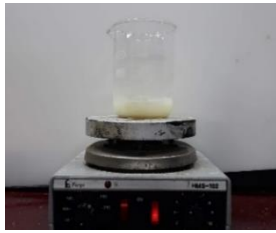
步驟 1-5 使用 HCl 調整溶液酸鹼值至 pH5.6.7.8.9

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

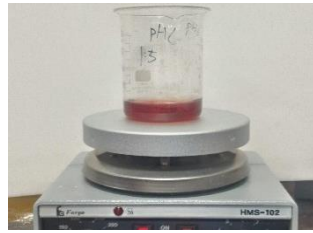
步驟 1-7 將濾餅用烘箱烤乾

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

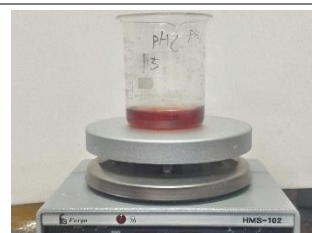
步驟 1-7 將濾餅用烘箱烤乾

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



步驟 1-2
加入氫氧化鈉使樹脂完



步驟 1-3
分別加入 1.3.5.7 克



步驟 1-4
架設 pH 計監測其 pH

加入 1g 樹脂	全溶解並補水	奈米 ZnO	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 稱取 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

十一、實驗十一、電極的前置作業

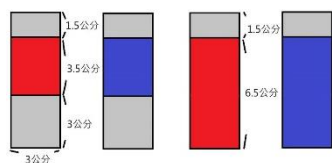
(一) 步驟

- 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



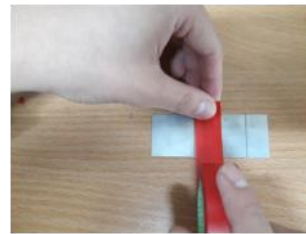
步驟 1-4
量長度



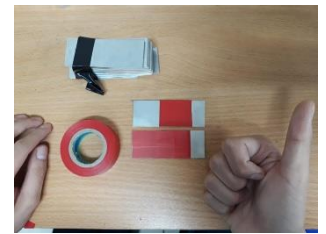
步驟 1-5
以奇異筆
標線



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，著碳面相對並疊合。

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



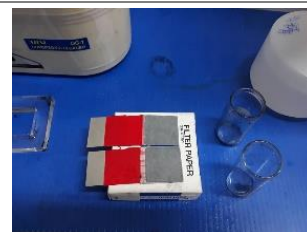
步驟 1-4
與鋼片密合



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



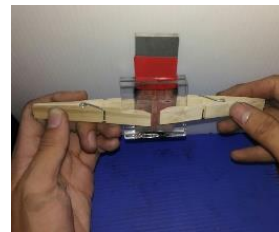
步驟 1-9
以熱壓機調整
0 號夾鏈袋的大小



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 1Ω 、 10Ω 、 100Ω 、 1000Ω

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

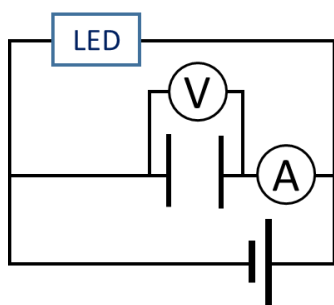
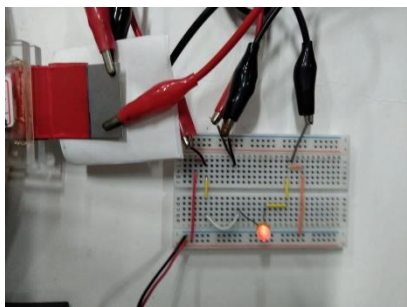
改良：在電容器所在通路中加入一電阻，改變電阻參數為 1Ω 、 10Ω 、 100Ω 、 1000Ω

步驟 1-3 建立自製電路如右：第三代等效電路

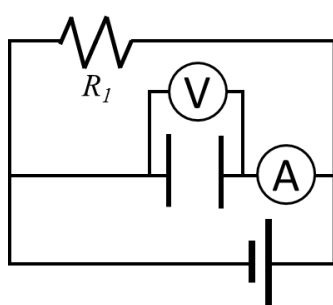
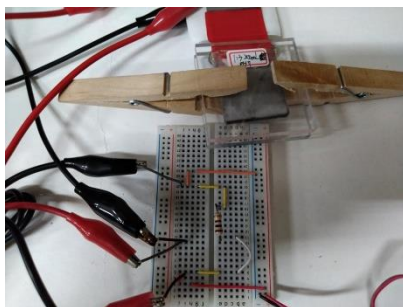
優點：能獨立測量待測電容器兩端電壓、監控乾電池電壓，並充放電時在安培計有適當的電流變化及充放電時間在不同參數合成的電容器間有良好鑑別度。

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

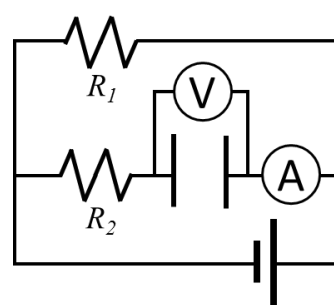
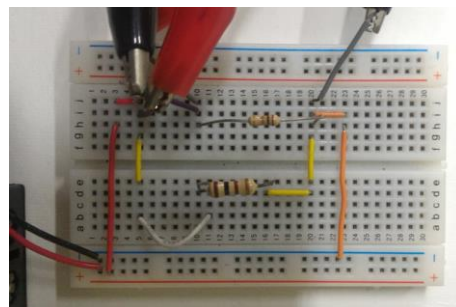
(二) 圖例說明



步驟 1-1
第一代電路
第一代電路等效電路



步驟 1-2
第二代電路
第二代電路等效電路



步驟 1-3
第三代電路
第三代電路等效電路

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

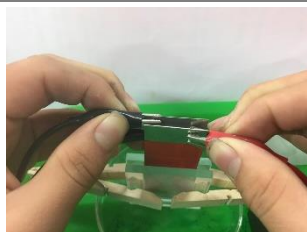
步驟 1-5 啟動 3V 電源使電容器進行充電

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

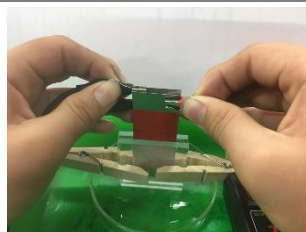
步驟 1-7 關閉 3V 電源使電容器進行放電

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

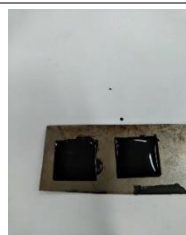
步驟 1-2 秤取 1 克的石墨粉或是待測碳材，加入 2 mL 的阿拉伯膠溶液並攪拌製成漿料

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



步驟 1-1

步驟 1-2

步驟 1-3

步驟 1-4

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

秤取 1 克的石墨粉加入 2 mL 的阿拉伯膠水溶液製成漿料

將 5 滴的漿料滴在載玻片上，並使用加熱器將漿料乾燥

把乾燥後的漿料載玻片取下，使用三用電表測量其電阻

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，選擇樹脂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脂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，顯示溶液中的樹脂漸漸析出並包圍原本分散在水中的 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脂，是為樹脂的沉澱點。

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⁻，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。



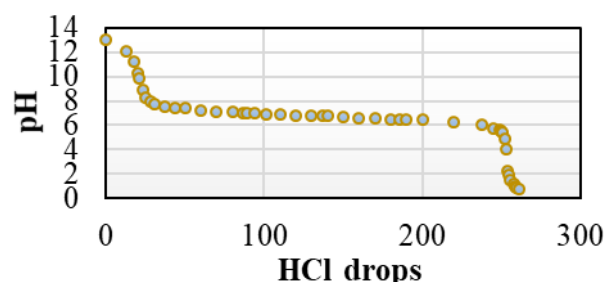
【圖】PF-ZnO 混合物經調整 pH 後的沉澱產物

【表】使用 5 克 ZnO 並以不同 pH 條件合成的產物重量

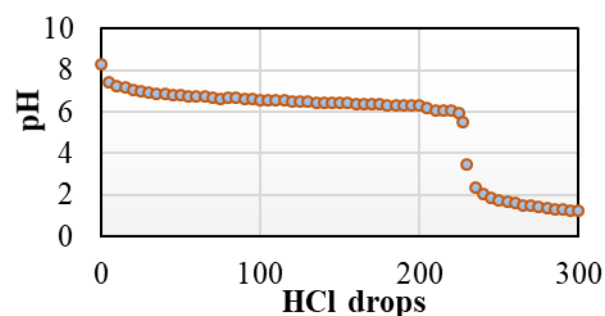
pH	原料 PF (g)	碳化前 (g)	碳化後 (g)	酸洗後 (g)	理論克數 (g)
0	1.00	0.74	0.28	0.17	1.00
1	1.00	0.72	0.21	0.25	1.00
2	1.00	0.6	0.24	0.23	1.00
3	1.00	0.88	0.26	0.20	1.00
4	1.00	0.88	0.35	0.22	1.00
5	1.00	5.41	3.20	0.24	1.00
6	1.00	5.70	3.42	0.29	1.00
7	1.00	6.41	3.50	0.25	1.00
8	1.00	6.48	3.62	0.29	1.00
9	1.00	6.16	3.68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

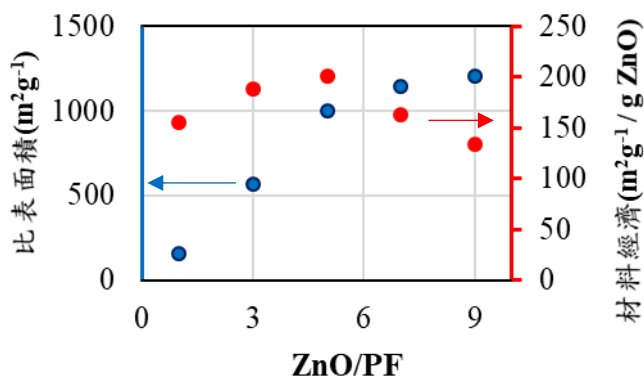
討論二、探討不同 ZnO/PF 克數比對碳材的影響

從表中得知，無論在過程中加入多少 ZnO 合成，由原料 1 g 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 1 g，不過實驗只得到 0.3 g 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 CO₂。

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。

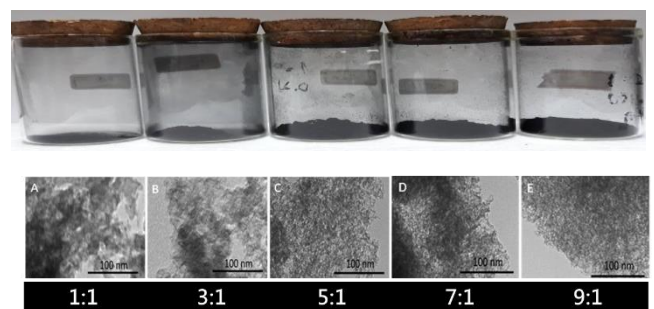
碳材表面的孔洞密度會提升材料的比表面積，隨著加入模板 ZnO 的增加，比表面積也會增大，不過提升的幅度存在一個極限值，這是因為每克樹脂的體積是一定值。將「比表面積/氧化鋅克數」對「氧化鋅克數」作圖稱為材料經濟，從數據可知，最符合經濟效益的合成比例 ZnO/PF = 5 : 1。



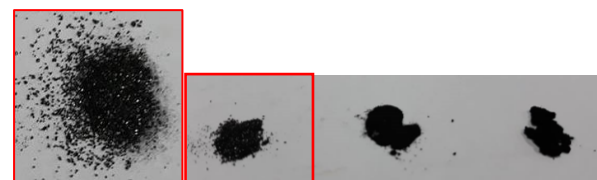
【圖】不同 ZnO/PF 合成的碳材比表面積及 ZnO 對於合成碳材表面積的材料經濟

【表】沉澱 pH=7 以不同 ZnO/PF 合成的產物重量

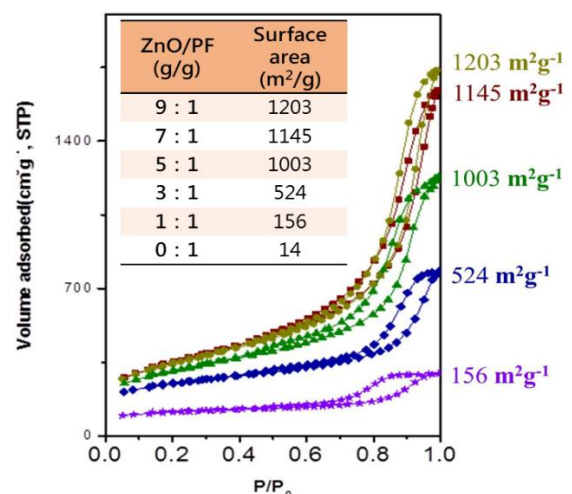
原料 ZnO (g)	原料 PF (g)	碳化前 (g)	碳化後 (g)	酸洗後 (g)	理論產量 (g)
1.00	1.00	1.08	0.81	0.26	1.00
3.00	1.00	3.84	2.74	0.29	1.00
5.00	1.00	6.41	3.50	0.25	1.00
7.00	1.00	12.14	6.36	0.28	1.00
9.00	1.00	22.89	8.25	0.30	1.00



【圖】由左而右為 ZnO/PF = 1:1、3:1、5:1、7:1、9:1 合成之碳材 TEM 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)



【圖】不同 ZnO/PF 合成的碳材比表面積

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 ² /g)
50	936
100	1003
200	994
400	985

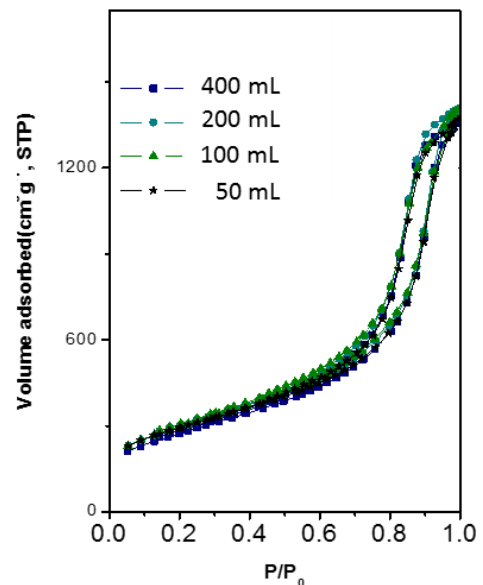
由於氮氣吸附脫附圖完全重合，表示孔洞性質幾乎相同，故碳材的比表面積也大致相同，約在 1000 m²/g 附近，曲線在相對壓力 0.8 附近有急遽的上升，此為毛細冷凝現象，是材料具有中孔洞(2 nm~50 nm)的特徵。

【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



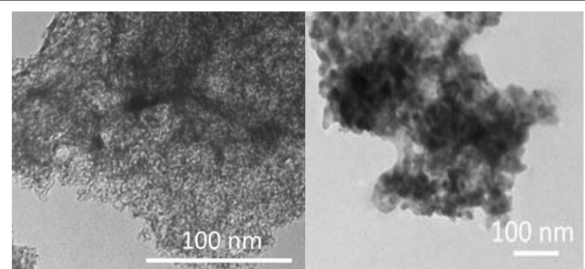
【圖】使用 5 克 ZnO、沉澱 pH=7 條件下，
以不同水量合成的產物(由左而右為
50、200、400 mL)於未碳化前的外觀



【圖】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。

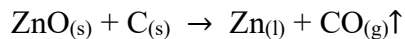


【圖】左，孔洞碳材；右，氧化鋅。

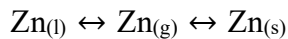
討論五、探討不同碳化溫度對合成碳材的影響

碳化溫度越高，碳材產率則越低。

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：

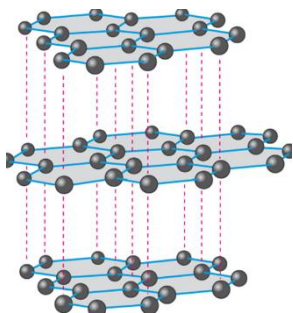


，並且在高溫的絕氧環境(>415°C 鋅熔點)，液態鋅有被氣化的趨勢(<907°C 鋅沸點)



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。

【表】使用 5 克 ZnO、沉澱 pH=7 條件下，100 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堝內壁

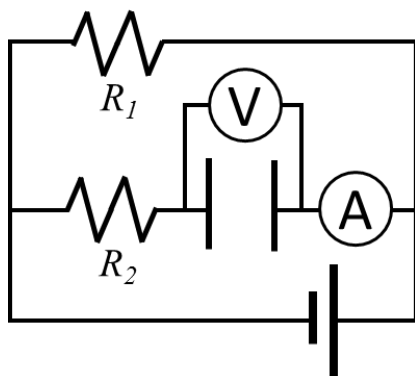
【表】不同碳化溫度得到之碳材在 1 cm 距離的電阻(歐姆)大小

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 0.061
	1701		
	1536		
700	1302	1310	0.00076 0.076
	1241		
	1387		
800	1193	1205	0.00082 0.082
	1239		
	1184		
900	1026	1049	0.00095 0.095
	1143		
	976		
石墨	693	700	0.00142 0.142
	675		
	731		

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_1 、 R_2 ，選擇「適當的電阻」使得電容器執行工作時，以 3V 充電 400 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	充電 400 秒		放電 400 秒	
$R_2 = 0\Omega$				
$R_1 =$				
1Ω (短路)	初始電流	終端電流	初始電流	終端電流
	15 mA	0.02 mA	6.8 mA	0 mA
	初始電壓	終端電壓	初始電壓	終端電壓
	0.1 V	0.1 V	0.1 V	0 V
10Ω	初始電流	終端電流	初始電流	終端電流
	14 mA	1 mA	33 mA	0.18 mA
	初始電壓	終端電壓	初始電壓	終端電壓
	0.6 V	2.74 V	2.68 V	0 V
100Ω	初始電流	終端電流	初始電流	終端電流
	14.9 mA	1.2 mA	28 mA	0.5 mA
	初始電壓	終端電壓	初始電壓	終端電壓
	0.3 V	2.84 V	2.83 V	0 V
1000Ω	初始電流	終端電流	初始電流	終端電流
	6.4 mA	0.08 mA	2.6 mA	0 mA
	初始電壓	終端電壓	初始電壓	終端電壓
	0.3 V	2.71 V	2.69 V	1.3 V

【表】固定 $R_1=10\Omega$ 並探討適當的 R_2 大小

第三代	充電 400 秒		放電 400 秒	
$R_1 = 10\Omega$				
$R_2 =$				
1Ω	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
10Ω	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
100Ω	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
1000Ω (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

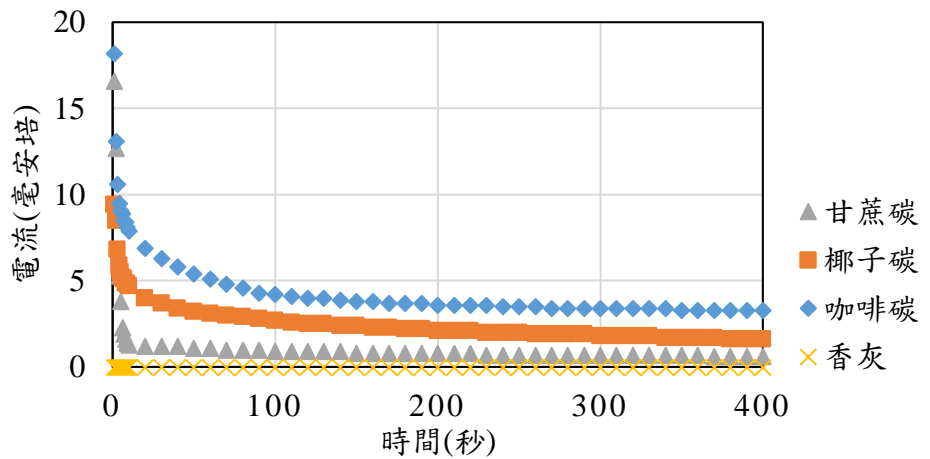
【表】固定 $R_1=100\Omega$ 並探討適當的 R_2 大小

第三代	充電 400 秒		放電 400 秒	
$R_1 = 100\Omega$				
$R_2 =$				
1Ω	初始電流	終端電流	初始電流	終端電流
	83	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
10Ω	初始電流	終端電流	初始電流	終端電流
	16	0	0.1	0
	初始電壓	終端電壓	初始電壓	終端電壓
	0.29	2.35	2.27	0.02
100Ω	初始電流	終端電流	初始電流	終端電流
	2	0	1	0
	初始電壓	終端電壓	初始電壓	終端電壓
	0.14	2.31	2.2	0.7
1000Ω (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

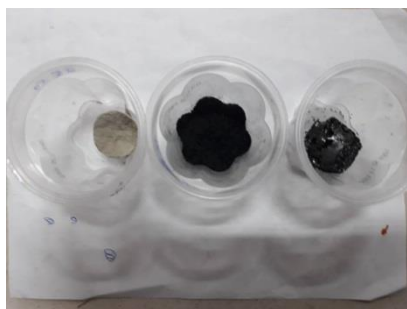
討論七、探討以香灰、椰子纖維、咖啡渣及甘蔗渣為前驅物合成之碳材封裝所得電容器

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。

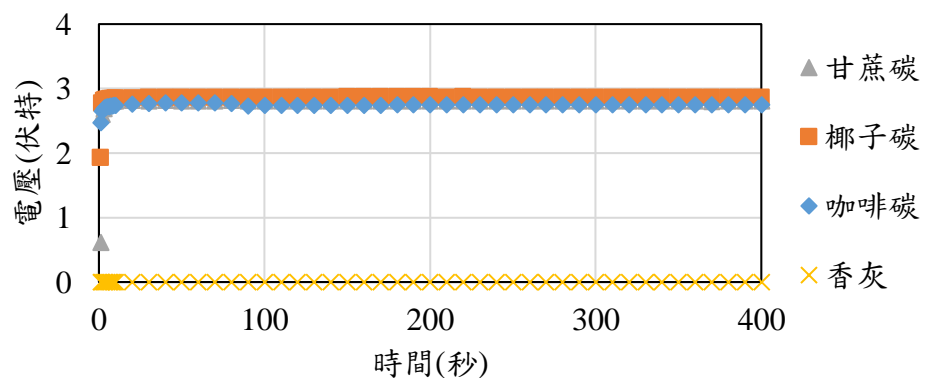
在實驗所選用的三種植物殘渣製成碳材，椰子纖維碳、咖啡碳及甘蔗碳中，以孔洞結構儲存離子的效果來看，甘蔗碳與椰子碳較具有發展潛力。



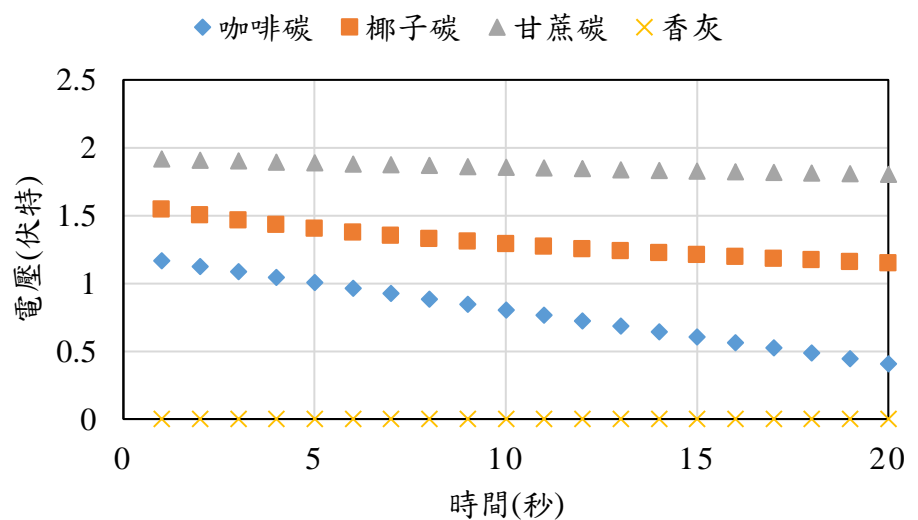
【圖】自製電路(乾電池 3V)對電容器充電之”電流”對時間之變化



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

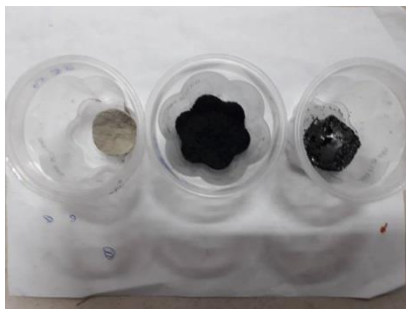


【圖】400 秒後關閉電壓監控不同植物碳電容器兩極開路電壓對時間之變化

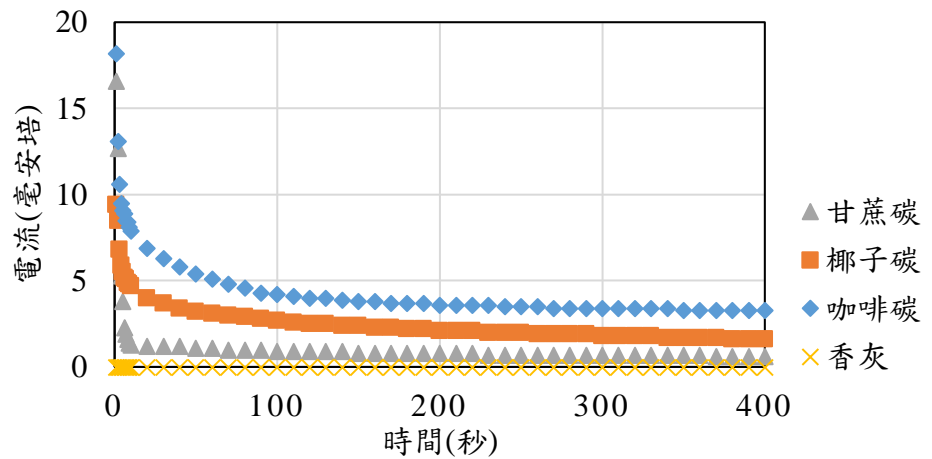
討論七、探討以香灰、椰子纖維、咖啡渣及甘蔗渣為前驅物合成之碳材封裝所得電容器

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。

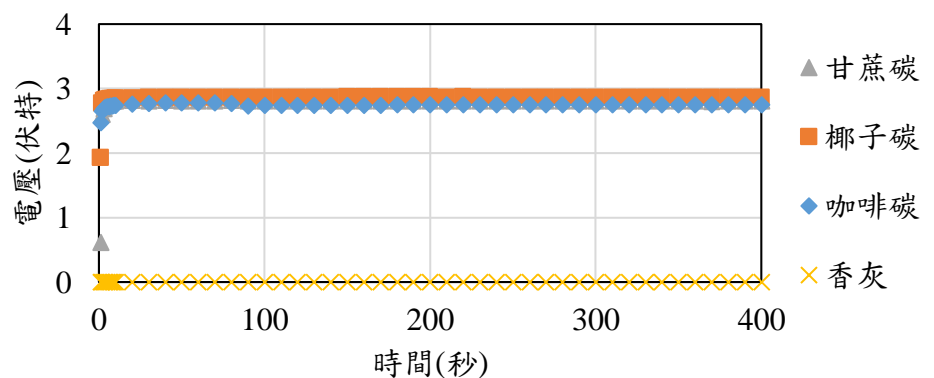
在實驗所選用的三種植物殘渣製成碳材，椰子纖維碳、咖啡碳及甘蔗碳中，以孔洞結構儲存離子的效果來看，甘蔗碳與椰子碳較具有發展潛力。



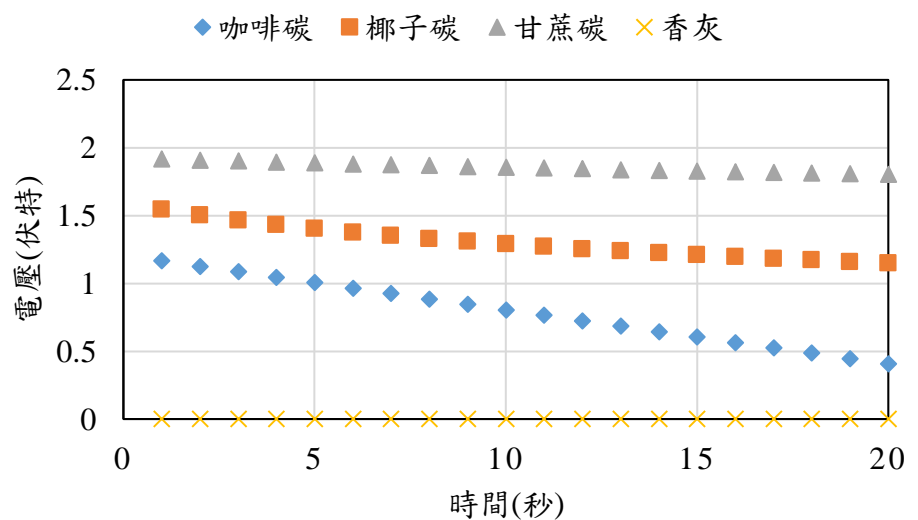
在 400 秒充電後測量開路電壓的流失情況，甘蔗碳及椰子碳的曲線較平穩，這說明其結構較能留住離子、留住電荷，雖然咖啡碳的電容量看似較高，但是若電量流失太嚴重，則也不適合作為電容器，因此本研究將嘗試對當前效果較佳的甘蔗與椰子進行改良，也就是進行酸洗或是鹼洗處理，觀察是否能改良其碳化後的效能。



【圖】自製電路(乾電池 3V)對電容器充電之”電流”對時間之變化

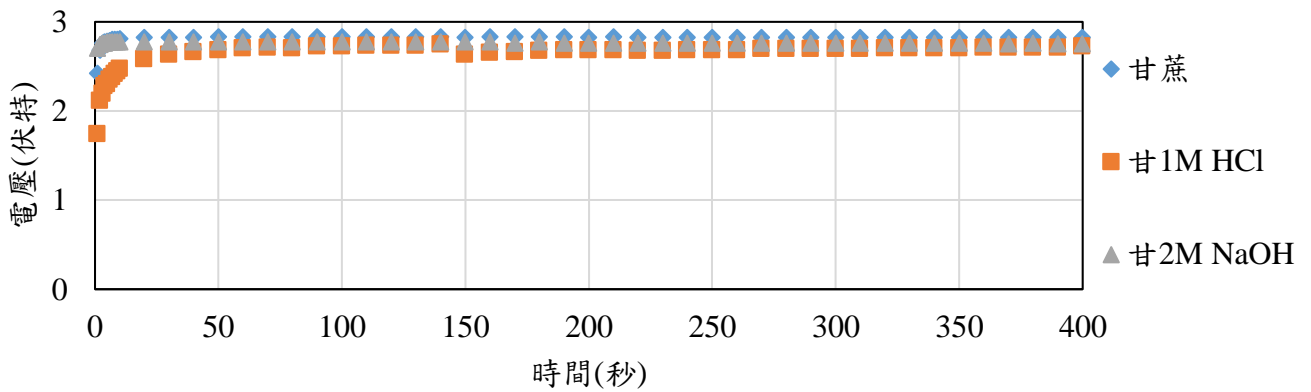


【圖】自製電路(乾電池 3V)對電容器充電之”電壓”對時間之變化

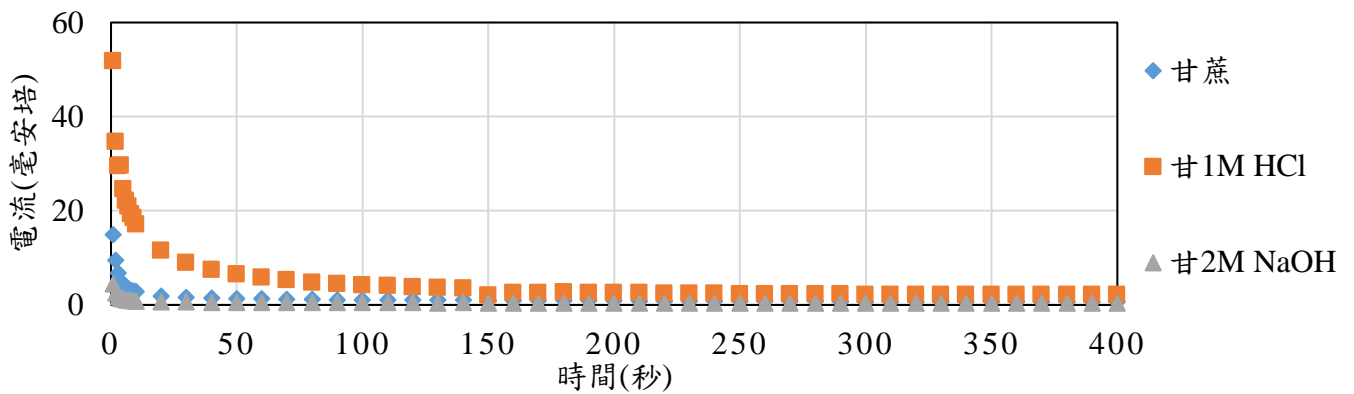


【圖】400 秒後關閉電壓監控不同植物碳電容器兩極開路電壓對時間之變化

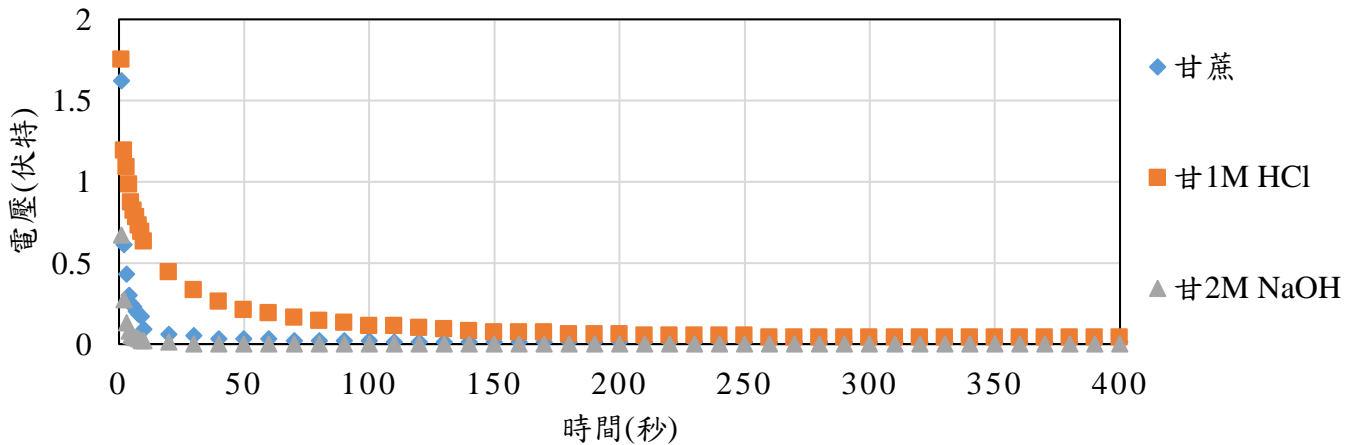
討論八、探討酸洗、鹼洗後的甘蔗渣碳化製成碳材合成之碳材封裝所得電容器效能



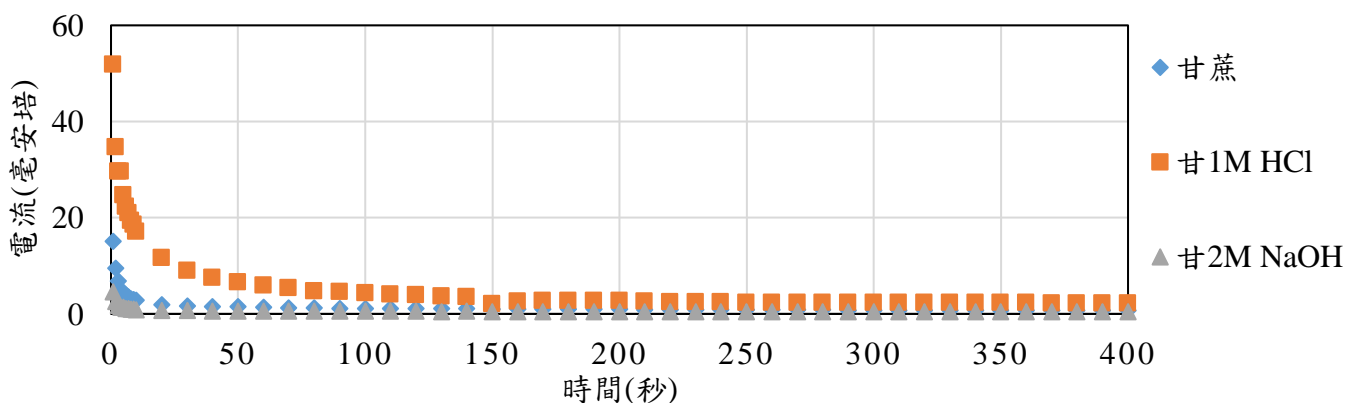
【圖】經過不同處理之甘蔗碳化成甘蔗碳封裝成電容器以自製電路 3V 充電所得的 V-t 圖



【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

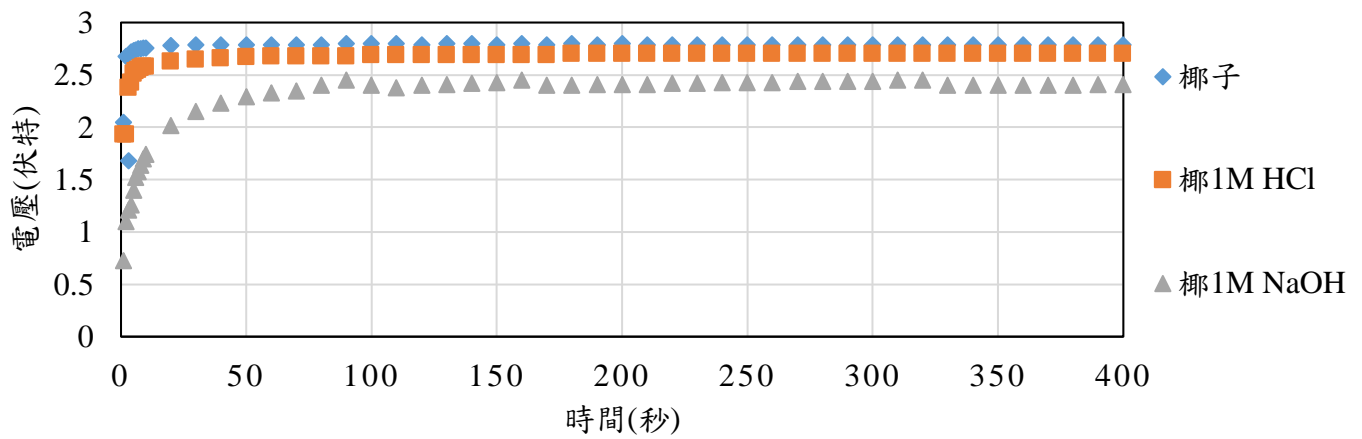


【圖】經過不同處理之甘蔗碳化成甘蔗碳封裝成電容器以自製電放電所得的 V-t 圖

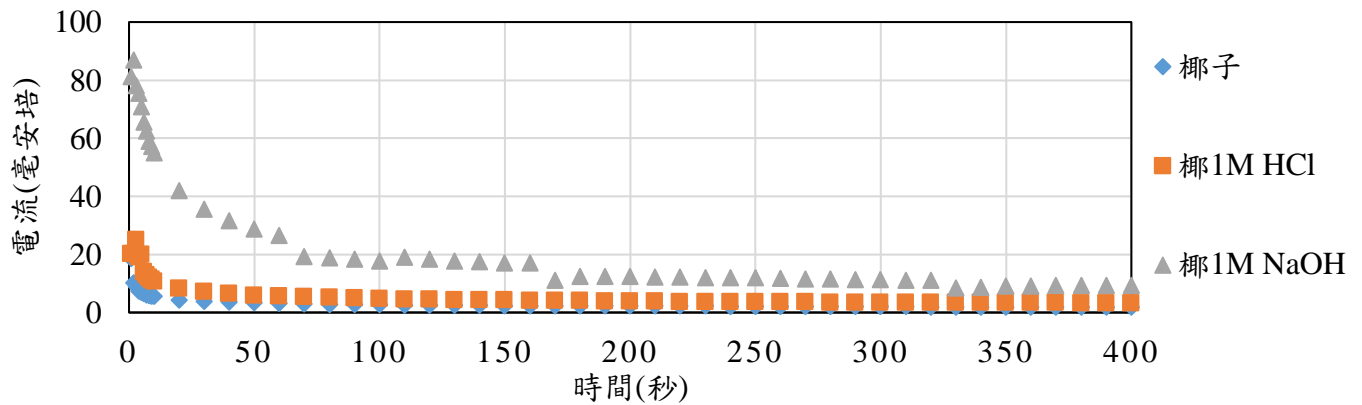


【圖】經過不同處理之甘蔗碳化成甘蔗碳封裝成電容器以自製電放電所得的 I-t 圖

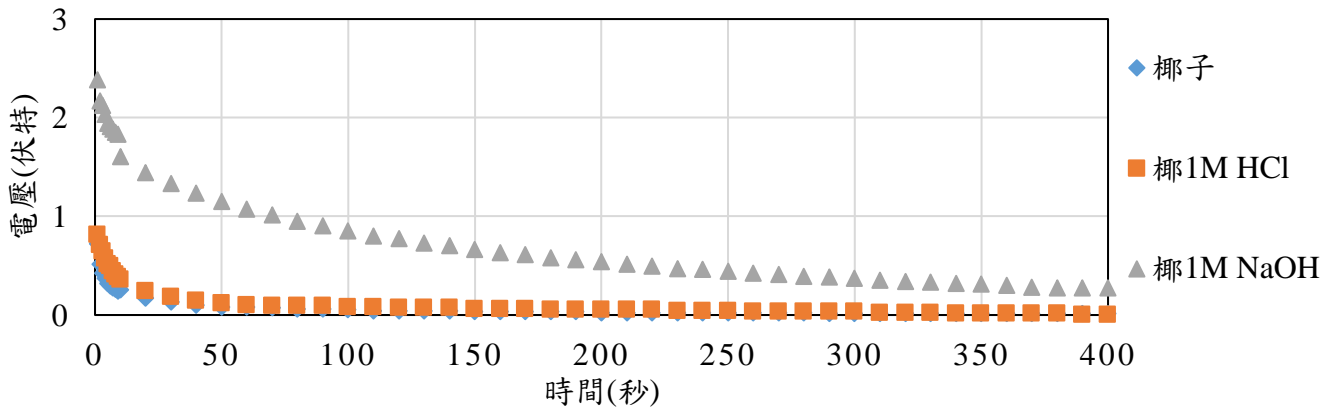
討論九、探討酸洗、鹼洗後的椰子渣碳化製成碳材合成之碳材封裝所得電容器效能



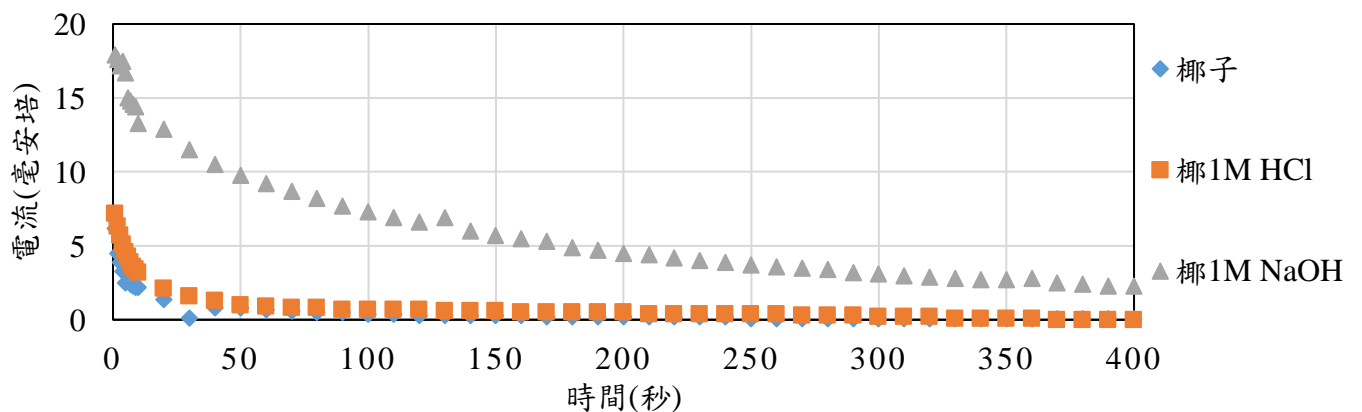
【圖】經過不同處理之椰子渣碳化成椰子碳封裝成電容器以自製電路3V充電所得的V-t圖



【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

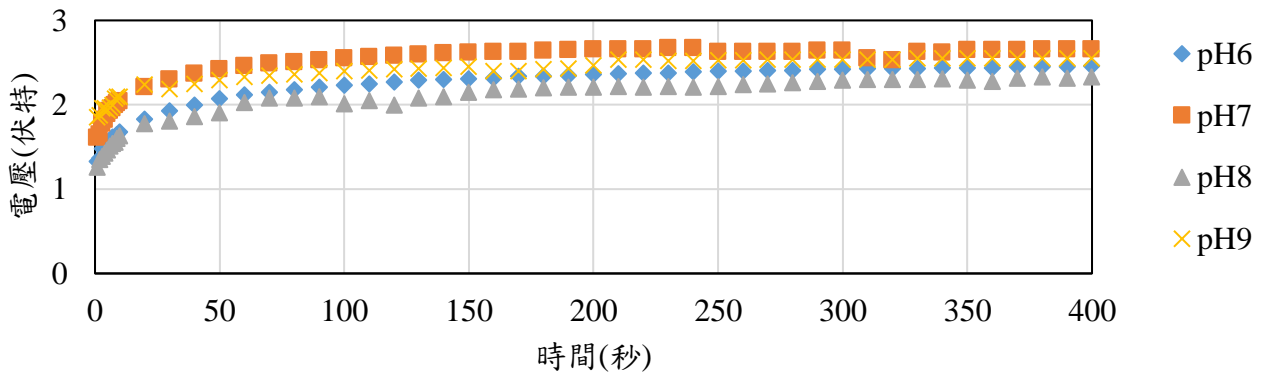


【圖】經過不同處理之椰子渣碳化成椰子碳封裝成電容器以自製電路放電所得的V-t圖

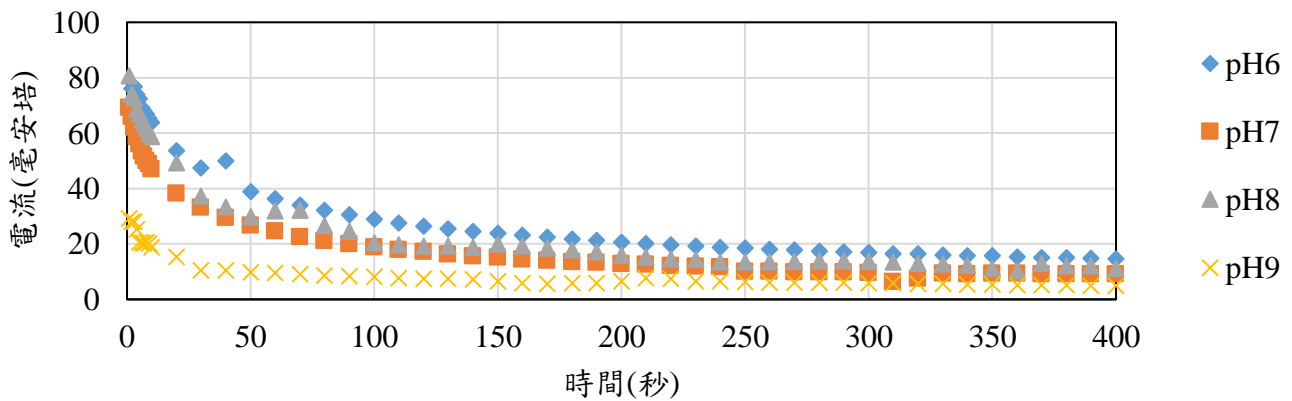


【圖】經過不同處理之椰子渣碳化成椰子碳封裝成電容器以自製電路放電所得的I-t圖

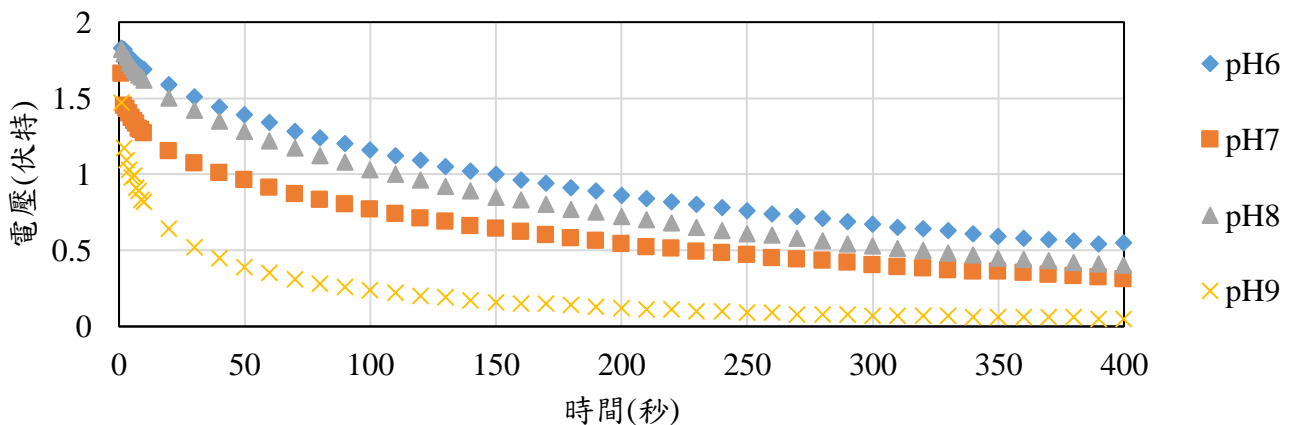
討論十、探討以不同 pH 沉澱合成之人造孔洞碳材所封裝的電容器效能



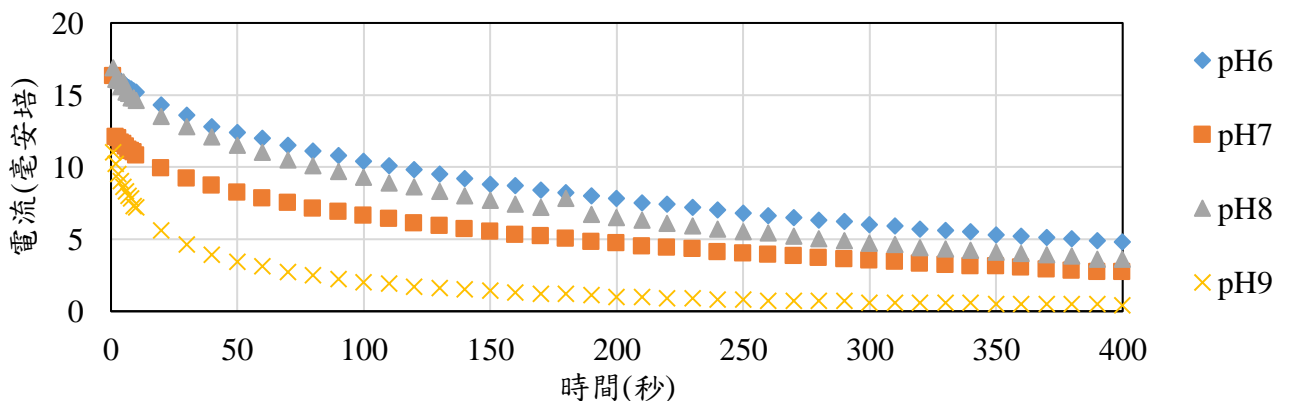
【圖】不同 pH 合成之孔洞碳材組裝成的電容器以自製電路 3V 充電所得的 V-t 圖



【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

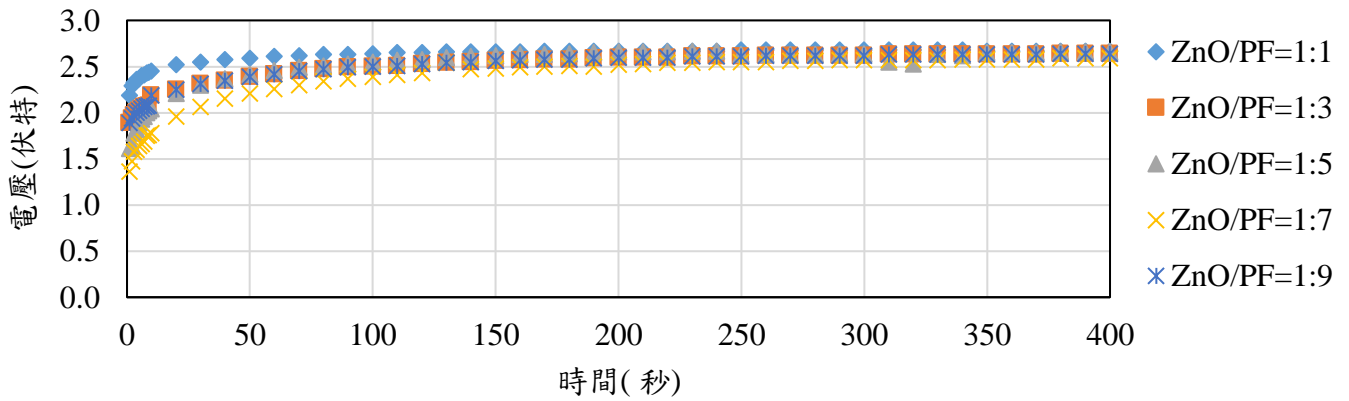


【圖】不同 pH 合成之孔洞碳材組裝成的電容器以自製電路放電所得的 V-t 圖

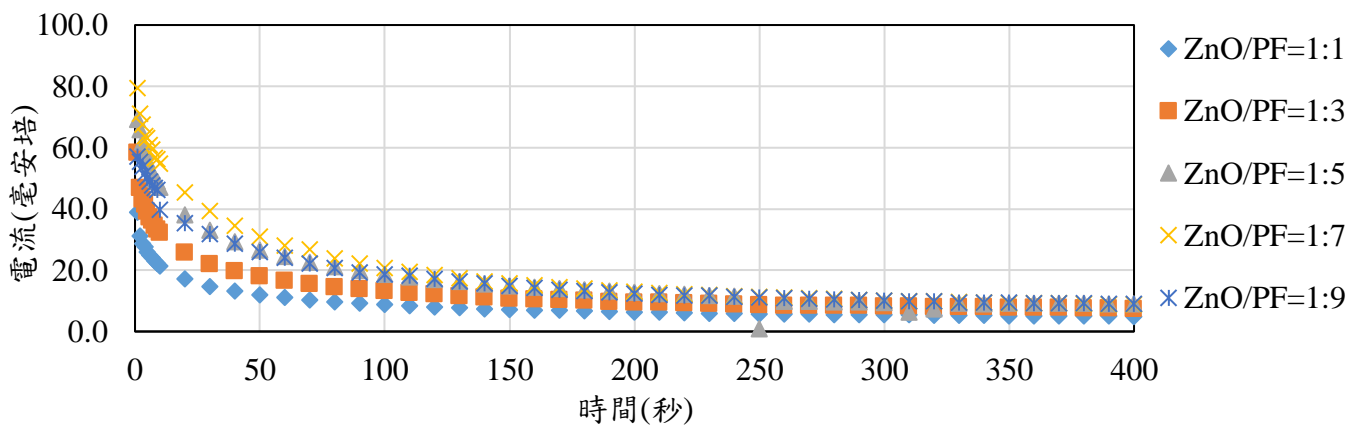


【圖】不同 pH 合成之孔洞碳材組裝成的電容器以自製電路放電所得的 I-t 圖

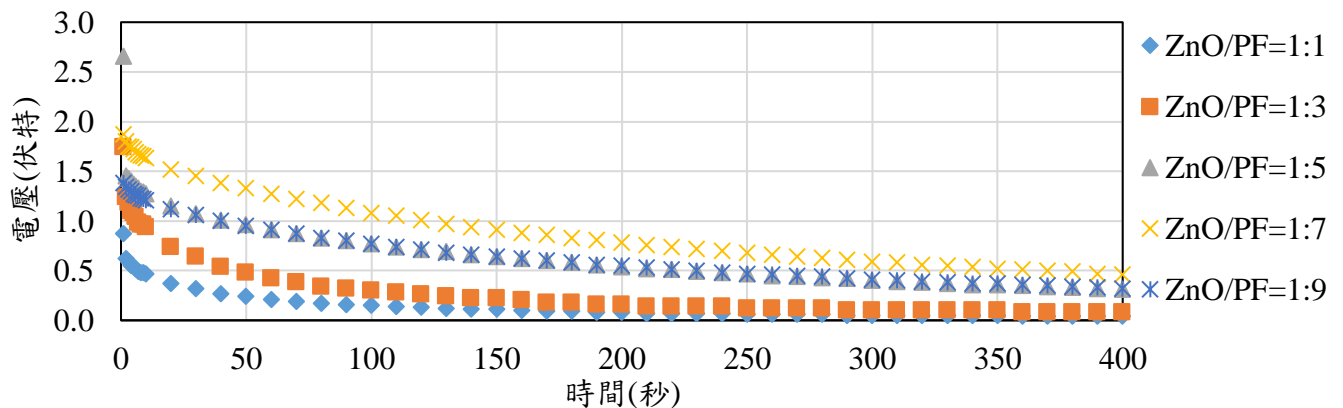
討論十一、探討以不同 ZnO/PF 比例合成之人造孔洞碳材所封裝的電容器效能



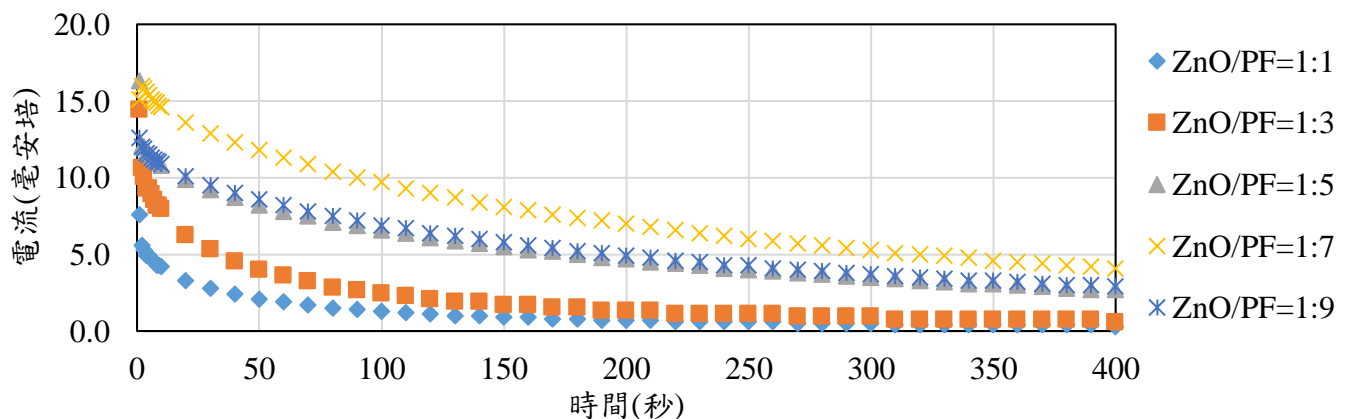
【圖】不同 ZnO/PF 比例合成之孔洞碳材組裝成的電容器以自製電路 3V 充電所得的 V-t 圖



【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

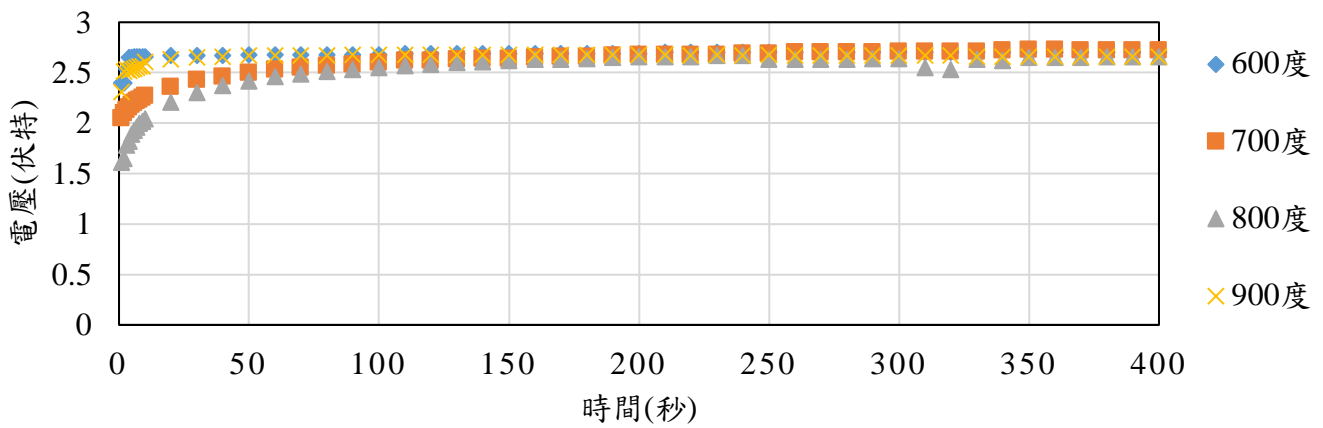


【圖】不同 ZnO/PF 比例合成之孔洞碳材組裝成的電容器以自製電路放電所得的 V-t 圖

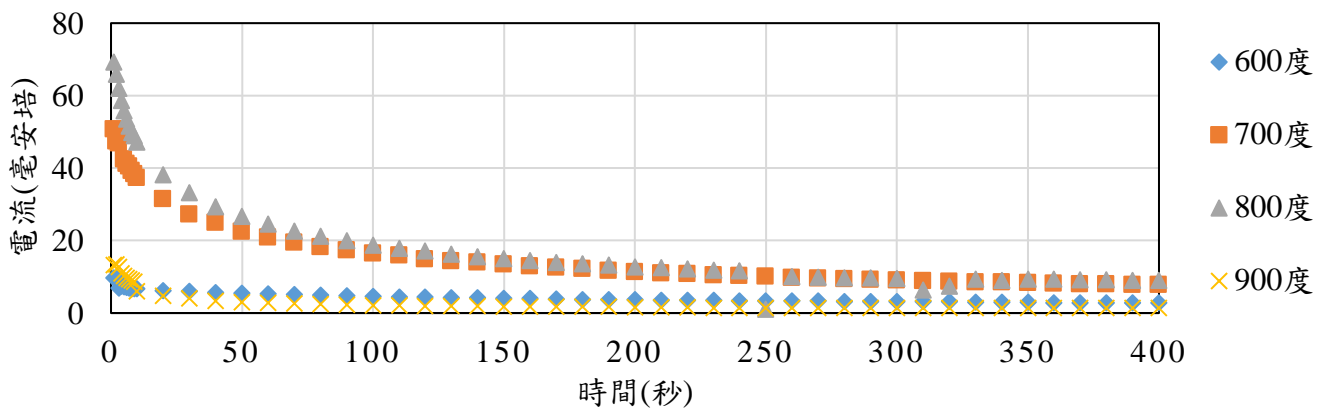


【圖】不同 ZnO/PF 比例合成之孔洞碳材組裝成的電容器以自製電路放電所得的 I-t 圖

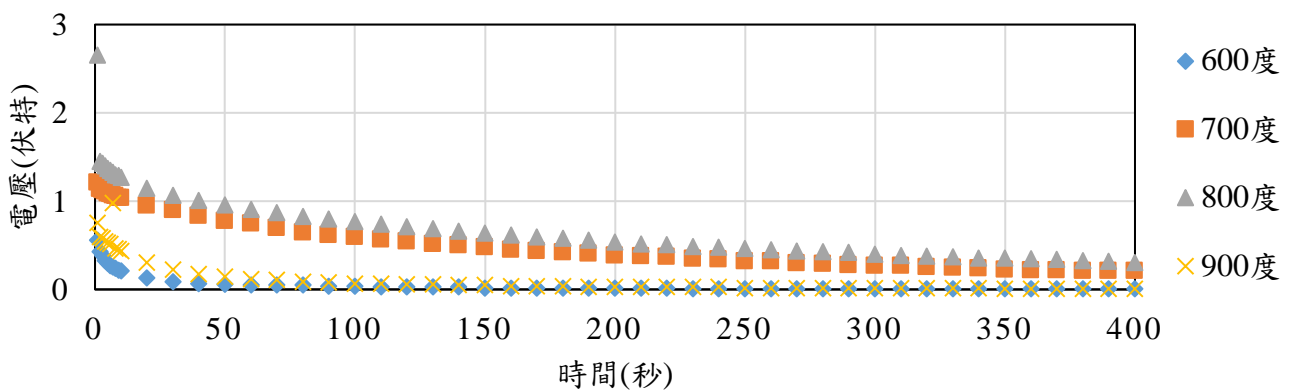
討論十二、探討以不同碳化溫度合成之人造孔洞碳材所封裝的電容器效能



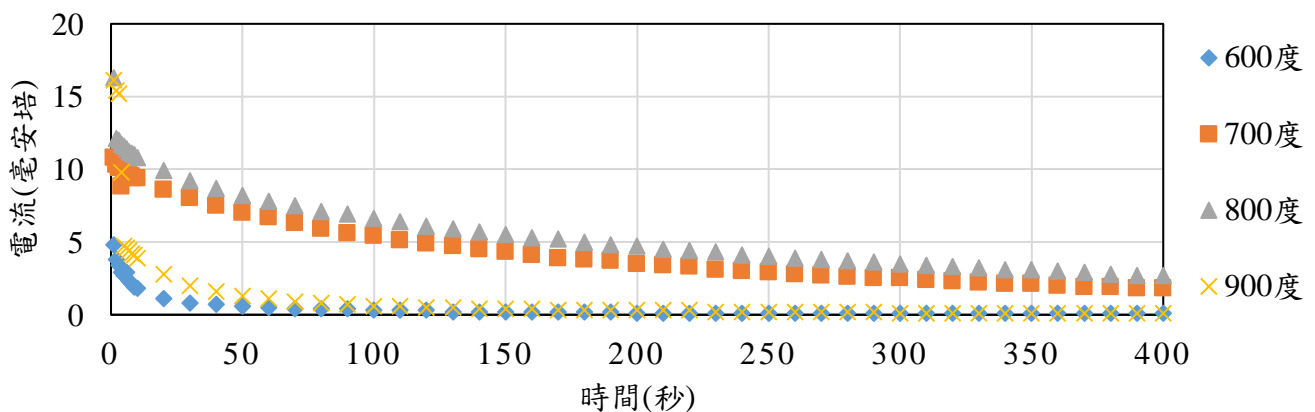
【圖】不同煅燒溫度合成之孔洞碳材組裝成的電容器以自製電路 3V 充電所得的 V-t 圖



【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

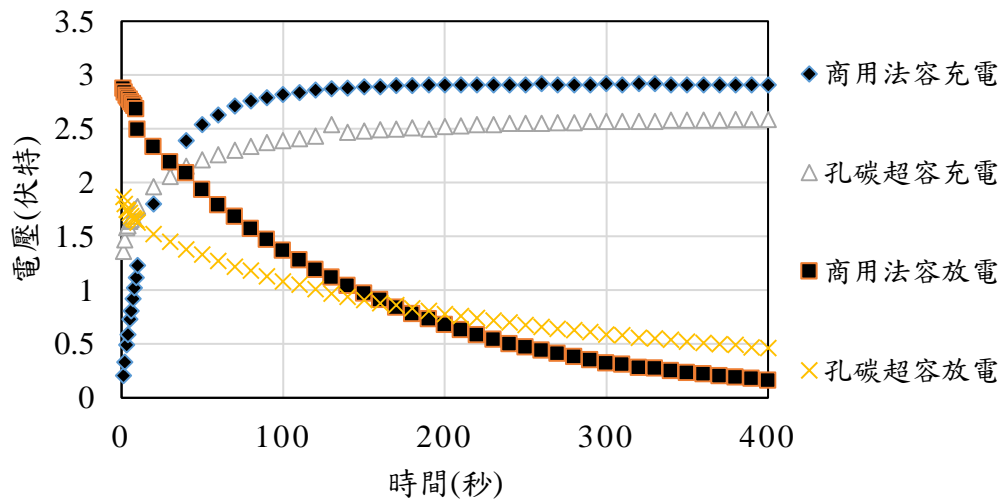


【圖】不同煅燒溫度合成之孔洞碳材組裝成的電容器以自製電路放電所得的 V-t 圖

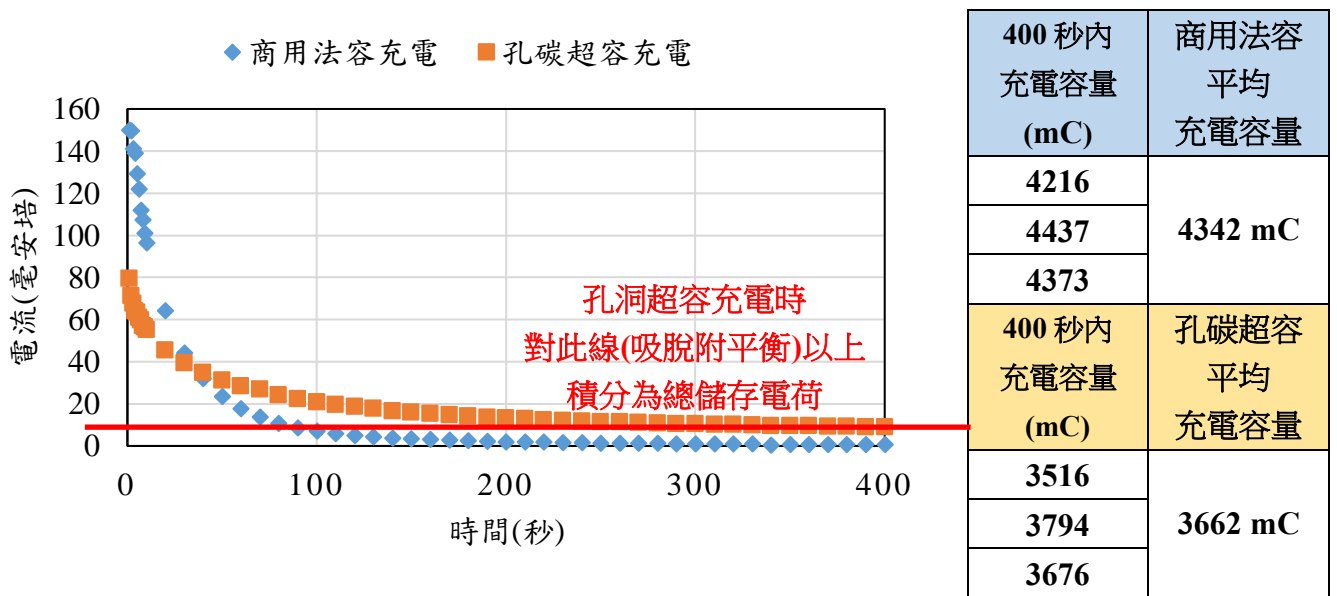


【圖】不同煅燒溫度合成之孔洞碳材組裝成的電容器以自製電路放電所得的 I-t 圖

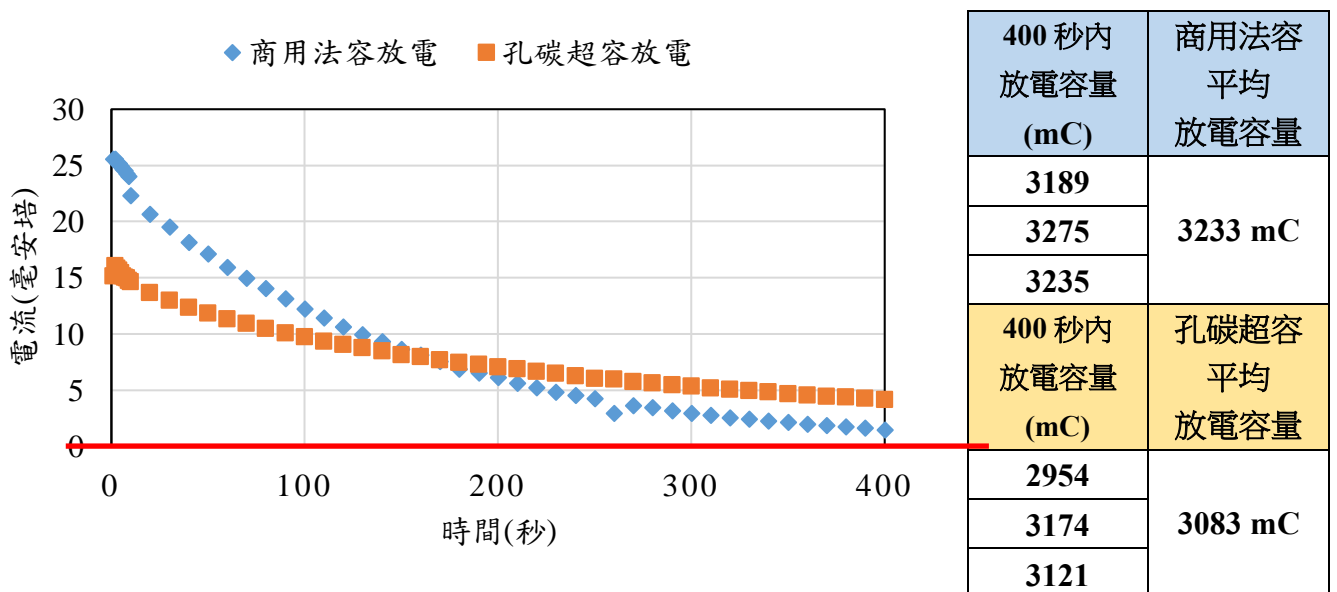
討論十三、使用自製電路將本研究之孔洞碳材超容與市售商用法拉第電容器作比較



【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

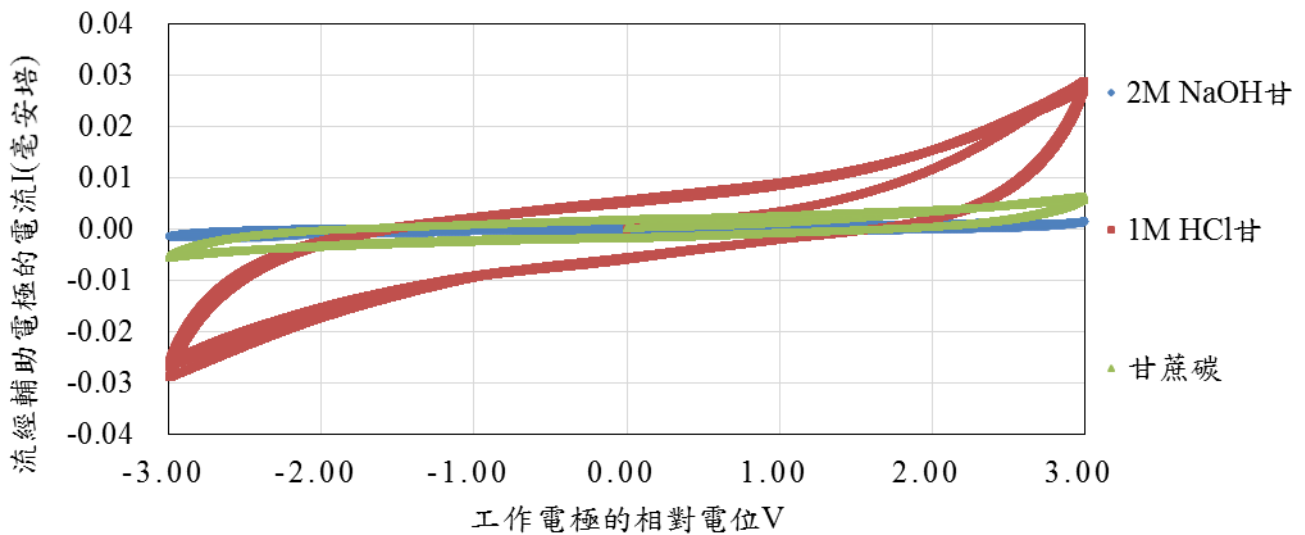


【圖】本研究孔洞碳材超級電容器與商用法拉第電容器(1F)以自製電路充電的 I-t 圖

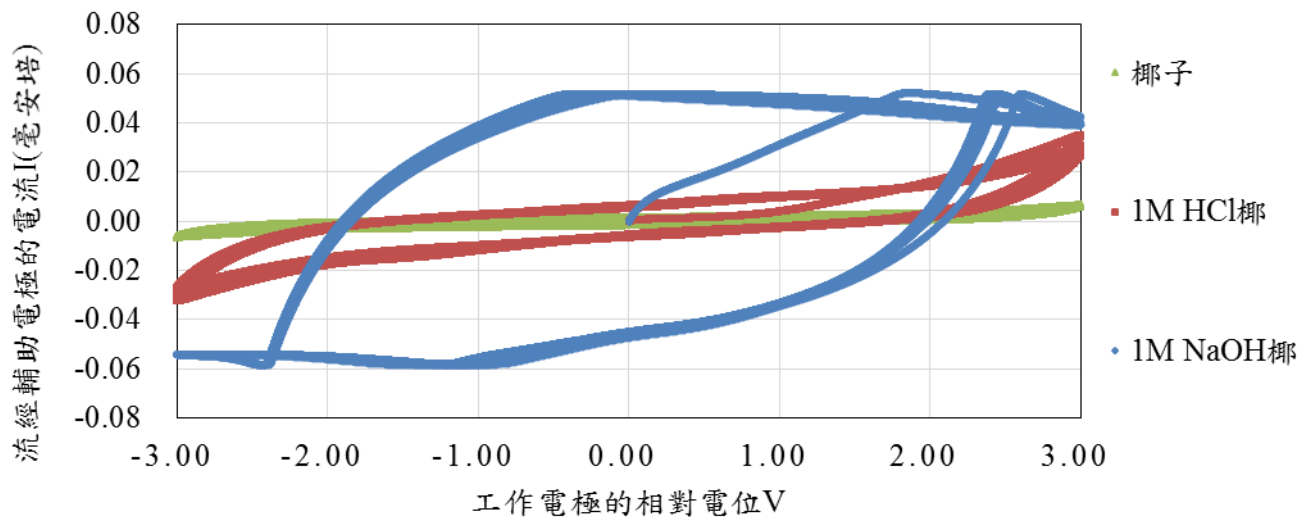


【圖】本研究孔洞碳材超級電容器與商用法拉第電容器(1F)以自製電路放電的 I-t 圖

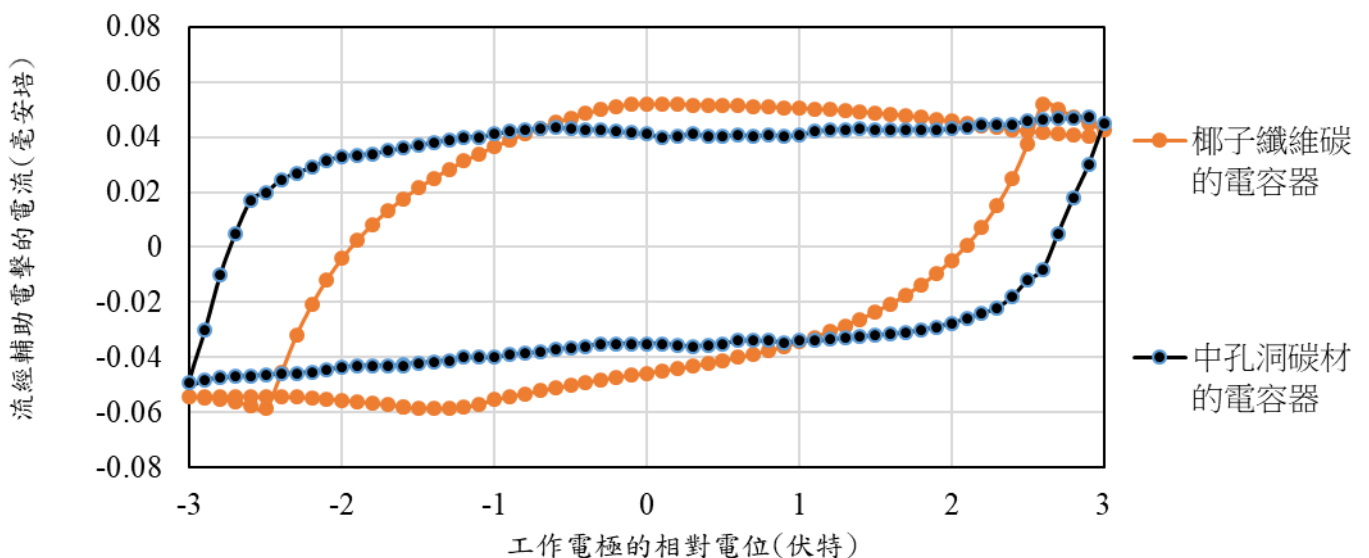
討論十四、以電化學分析儀對本研究的碳材電性進行 CV 測試



【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

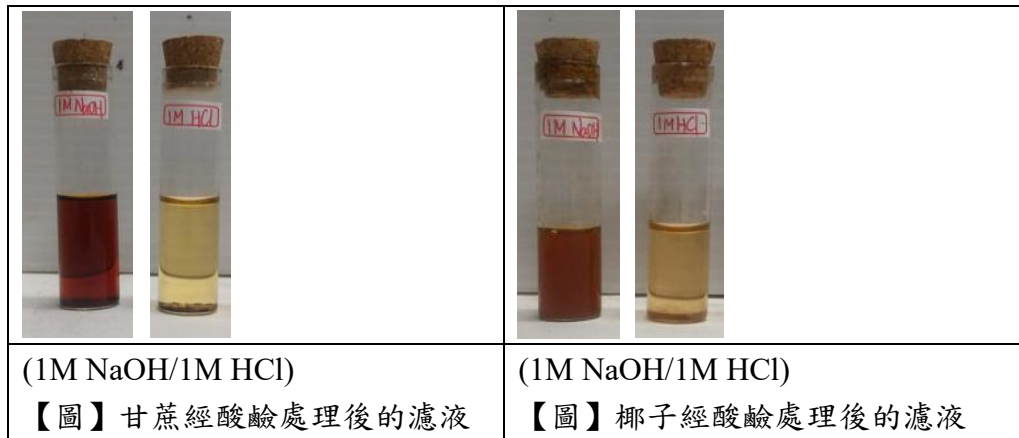


【圖】紅色為酸洗，藍色為鹼洗，綠色為無處理。以 0.01 V/s 對電容器兩極進行循環充放電



【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與鹼處理椰子纖維碳封裝成電容器，以 0.01 V/s 對電容器兩極進行循環充放電

討論十五、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



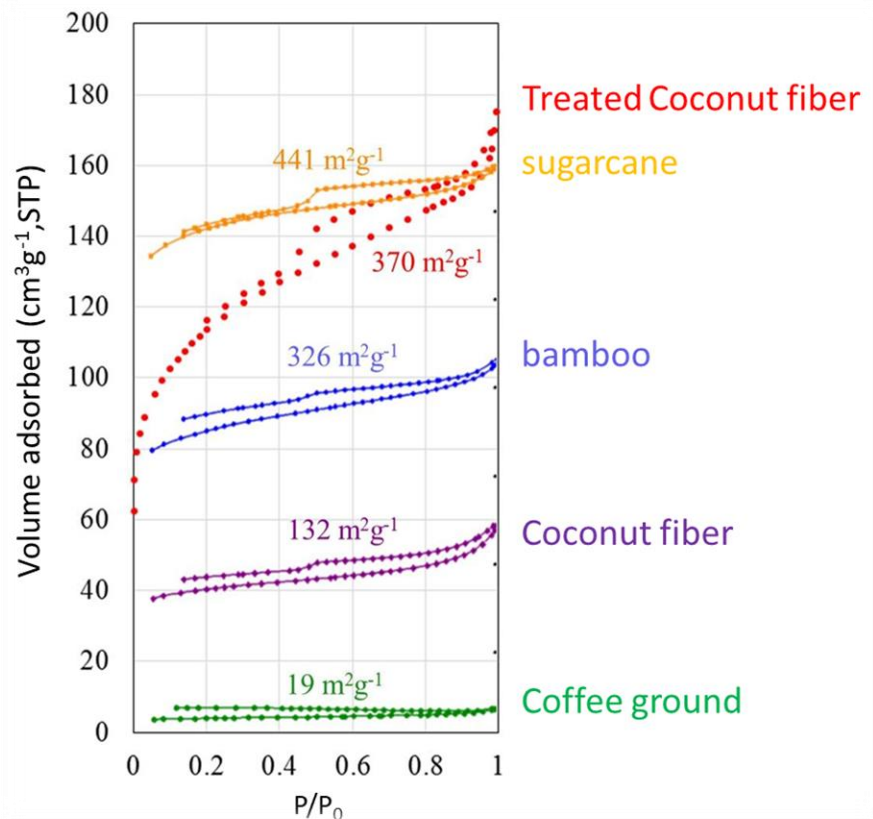
根據過去經驗，木質素溶於鹼呈紅棕色，因此由鹼洗濾液顏色結果初步判定甘蔗與椰子成分含有木質素，後來也與植物系教授確認此推測；而酸洗後的濾液呈現淺色，猜測是深色的木質素未溶出，由於植物細胞壁的其他成分例如纖維素不至於溶於鹼中，果膠成分在甘蔗或椰子中也極少，因此推論可能溶出的是較易溶於酸的半纖維素。

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。

從孔洞分析結果得知，不同的植物被碳化，有機會成為孔洞碳材，只是有不同的孔洞性質，而大多數屬於微孔。

以椰子纖維為例，進行鹼性的水熱處理再進行碳化能夠改變其發展成碳材後的孔洞性質，如圖，產生一部分的中孔洞。

生物碳材較廉價，若能素材於植物殘渣並將其改質成具有發展潛力的孔洞碳材，就能降低未來電極成本，同時避免燃燒這些有機物產生空汙問題。



【圖】曾經嘗試過的植物殘渣碳化後的孔洞性質(等溫氮氣吸脫附)

討論十六、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，將樹脂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 $3 \times 3 \text{cm}^2$ ，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):

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)
奈米氧化鋅	7 克約為 40 元
樹脂	1 克約為 0.1 元
植物殘渣	不需考慮材料成本
電解液	1 mL 約為 5 元
3x3 cm 隔離膜	約為 1 元
5x3 cm 不鏽鋼片	2 片 2 元
木夾	2 副 4 元
6x6 壓克力片	2 片 20 元
11 cm 濾紙	1 片 3 元
蒸餾水	100 mL 約為 1 元
無水乙醇	10 mL 約 5 元
絕緣膠布	約 1 元
微量吸量管耗材	約 1 元

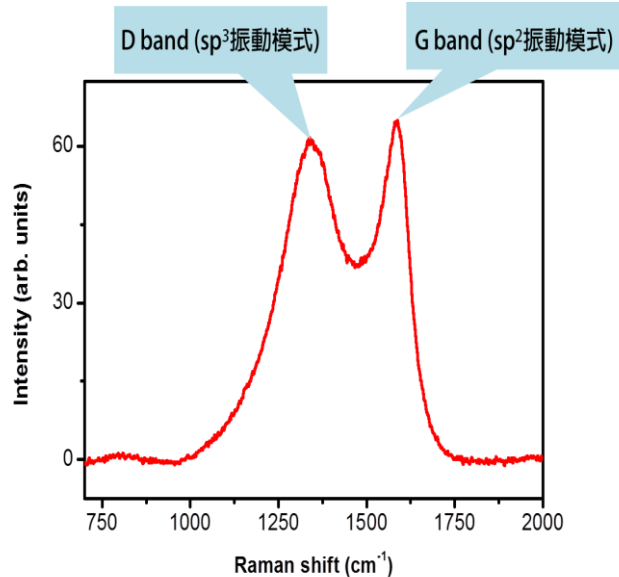
平均自製電容器成本為 85 元，經自製電路檢測電性效能與市售 10 元商用法拉電容器相當，可見在技術與市場上，本研究仍有極大改善空間。提高電極表面積則必須同時對抗碳薄膜龜裂問題。

1. 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($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$)，因此可確認本研究所選用之 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。

2. 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 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。(石墨的 G/D>5)



【圖】以本研究方法合成碳材之拉曼光譜

事實上，在碳材表面製造缺損：孔洞，本來就會影響碳材的石墨化程度(因為完美的石墨=沒有破損)，而實驗的努力點在於找到一個平衡點。

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，乃樹脂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. 將鹼處理之椰子纖維碳與樹脂合成之中孔洞碳材比較 CV 電性，仍是中孔洞碳材能維持長方形。
8. 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，得椰子纖維超容：2660 mC/3528 mC、樹脂孔碳超容：3083 mC /3662 mC、商用法拉電容：3233 mC/4342 mC。
9. 目前正在著手「柚子皮」以及「菱角」等農業廢棄物轉換之生物碳材，並嘗試改良其電性。

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.
10. K.-W. Chang, Z.-Y. Lim, F.-Y. Du, Y.-L. Yang, C.-H. Chang, C.-C. Hu, H.-P. Lin *Diamond & Related Mater.* **2009**, *18*, 448–451.
11. W.-C. Li, G.-Z. Nong, A.-H. Lu, H.-Q. Hu *J Porous Mater.* **2011**, *18*, 23–30.
12. X.-X. Lin, B. Tan, L. Peng, Z.-F. Wu, Z.-L. Xie *J. Mater. Chem. A*, **2016**, *4*, 4497-4505.
13. M. Wahid, D. Puthusseri, D. Phase, S. Ogale *Energy Fuels* **2014**, *28*, 4233–4240.

【評語】 030029

超級電容是現在儲電材料中重要的一環，利用快速充放電，可以產生極大的動能轉換，本研究探討多孔洞碳材的電容應用，運用多方面的實驗製備方法來準備材料，對於研究的熱情也表達出來，值得鼓勵。