

第七屆旺宏科學獎

成果報告書

參賽編號：SA7—048

作品名稱：植物源碳管電解電容器

姓名：黃韋誠

關鍵字：介電係數、離子氛、**BET**

作品名稱：植物源碳管電解電容器

作品摘要：

本實驗透過植物的莖在鹼性環境，高溫煅燒出各種碳材，經由 BET 測量微孔表面積、煅燒後碳材經 SEM 測量表面性狀、碳材密度測量、碳材吸水量及以自製電解質擴散裝置測量電解質擴散快慢，對照高微孔表面積的活性碳所組成電解電容器，發現一年生的地瓜、蘭草及甘蔗的碳材，所製的電容器其電容量較高，其中甘蔗甚至是活性碳的 651 倍，證明電解電容器添加的植物碳材，其電容的大小主要由碳材密度、表面性狀、碳材含水量及電解質在其中擴散的速率來決定，碳材含水量大及擴散慢具有較佳的電容，而不是由微孔表面積的大小所決定。由物理活化(水煤氣反應)實驗中發現，活化的確可以使同種植物電容量大於未活化者，若以甘蔗為例，最佳者是未活化的 4.93 倍。所以選擇適當的植物源遠比活化碳材為重要。另外，甘蔗碳粉電容器的電容量約為市售纖維紙電容器的 24 倍(在同樣質量和同樣電解液量下)，因此，要製作優良的植物碳管電容器，只需在一年生植物中尋找，因為其維管束較少填充木質素，管徑較大，蓬鬆及碳材吸水量大，再配合電解質的擴散測量即可得到適合的物種。

壹、研究動機

美國壬色列理工學院(Rensselaer Polytechnic Institute)的 Robert Linhardt 等人，利用纖維紙做為超級電容器的隔層，奈米碳管充當電極、鹽水為電解液，這項創新的技術可望為攜帶式元件為及植入式生醫裝置提供能量。但筆者希望從植物所煅燒的碳管發現電解電容控制的變因，使電解電容器有更經濟有效的製備方法。成為電池，及輕型的太陽能電池充電所用。

貳、研究目的

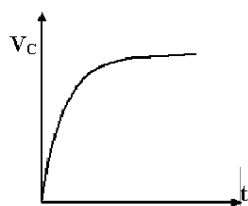
研究以不同植物(裸子植物、單子葉植物及雙子葉植物)所煅燒出的碳管為介質之特性(維管束大小、微孔表面積、密度及電解液的擴散速率)，如何決定電容器的電容大小。透過物理活化，研究不同含水量活化對電容量的關係。

參、研究原理：

$$1、 C = \frac{Q}{V} = \frac{\epsilon A}{d} \dots\dots\dots \text{Eq}(1)$$

A 為平行電板表面積；Q 為儲存電量；d 為板間距離； ϵ 為介電係數；V 為兩板電位差

$$2、 V_c = V_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{RC}} \right) \quad R \text{ 為負載電阻；} V_0 \text{ 為大輸出電壓}$$



肆、研究設備及器材

高溫爐、碳酸氫鈉(NaHCO_3)、碳酸鈣(CaCO_3)、氫氧化鉀(KOH)、銅(Cu)箔、活性碳、五年生孟宗竹、幼嫩七賢竹、甘蔗渣、地瓜藤、蘭草及圓柏、粗漆包線、壓克力噴膠、絕緣漆、電壓感測器、電導感測器、線路板及 Data Studio 介面卡

伍、研究過程與方法：

一、碳管的製備

1、竹子

- a. 去除竹子的節
- b. 取五年生的孟宗竹、初生之幼嫩七賢竹的莖，置於高溫爐中，以持溫 100°C 烘烤 20 小時，烘乾植物組織中的水分。
- c. 將乾燥後的孟宗竹、幼嫩七賢竹各 8 克，分別用陶瓷容器裝載，以 100 克碳酸氫鈉(NaHCO_3)及 30 克碳酸鈣(CaCO_3)填滿封口，放置於高溫爐中，以 600°C 持續加熱 1 小時，使其碳化。

2、甘蔗、地瓜藤及圓柏

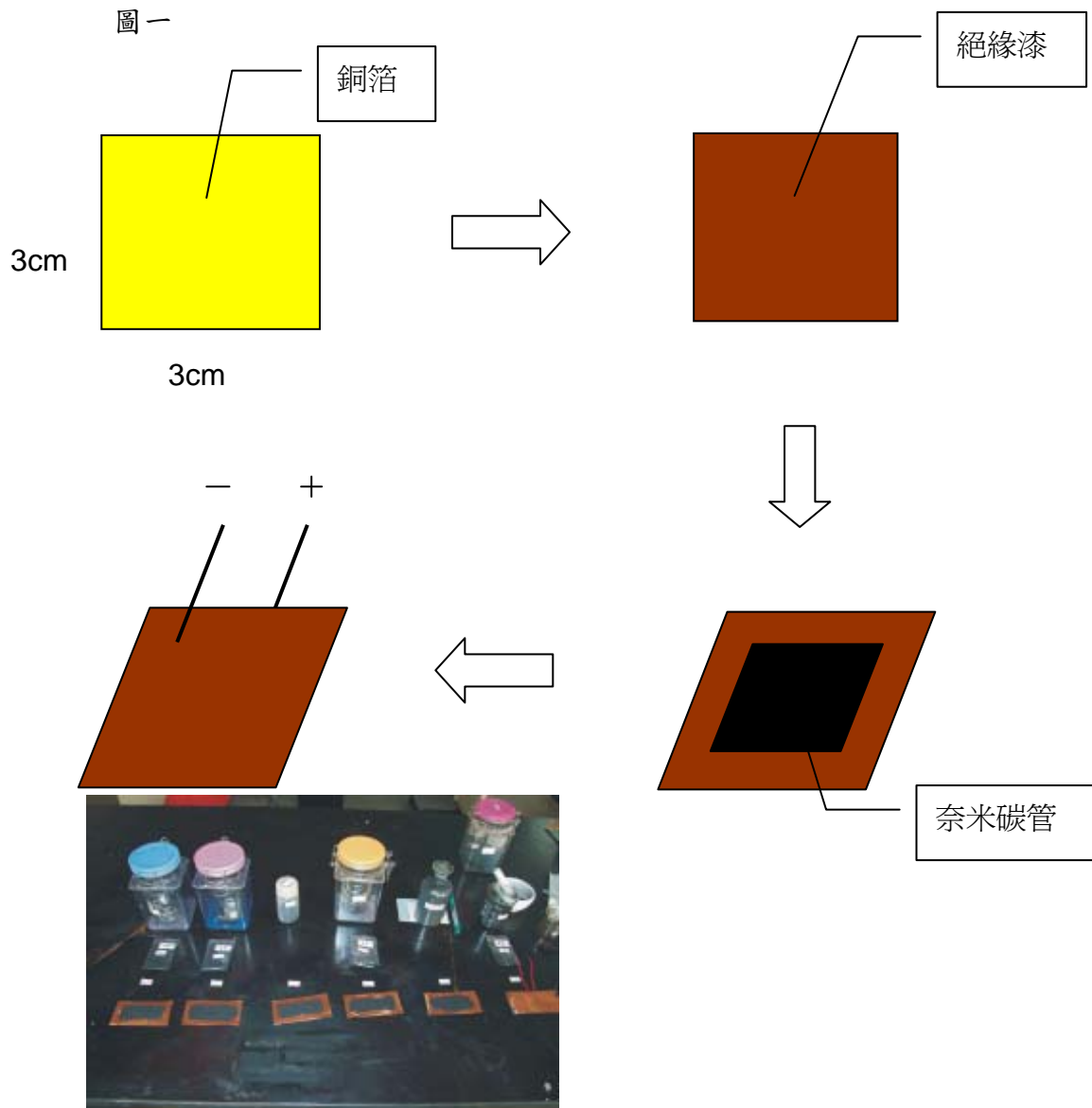
- a. 收集市場榨汁榨完所剩餘的甘蔗渣，將其放入高溫爐中，以持溫 100°C 烘烤 20 小時，烘乾殘存的水分。
- b. 將已經完整乾燥過後的甘蔗渣用陶瓷容器裝載，以碳酸氫鈉(NaHCO_3)及些許碳酸鈣(CaCO_3)填滿封口，放置於高溫爐中，以 600°C 持續加熱 20 分鐘，使其完整碳化（沒有灰化）。

- 3、所有碳管磨粉並用篩網篩過保存在乾燥盒中待用。

二、電容器的製作

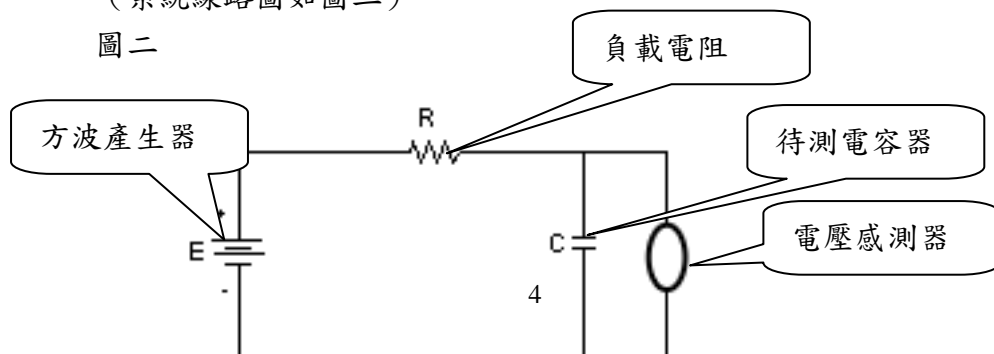
1. 剪一張 $4 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ ，用 1M 鹽酸把銅箔浸泡，用水清洗乾淨。
- 2、在銅箔中間面積 $3 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ 塗上絕緣漆，乾燥一天。
- 3、取 0.1 克各類植物碳粉，滴入 0.2 毫升 1M 氫氧化鉀溶液。

- 4、 均勻塗抹於銅箔中間。
- 5、 以一張3 cm × 3 cm銅箔覆蓋並以透明膠帶黏貼，同時黏上兩極電極線(如圖一)。



三、電解電容的檢測

- 1、 在檢測前，先將電解電容的兩根引腳相碰，以便放掉電容內殘餘的電荷。
- 2、 以 Data Studio 的輸出端提供 1V 0.5Hz 的方波。
- 3、 以 Data Studio 的輸入端，接上電壓感測器，紀錄電壓和時間的關係圖。
(系統線路圖如圖二)



四、與傳統電容器之比較

- 1、 裁剪一張 2x2 之牛皮紙(重 0.43g)，滴兩毫升 1M 氫氧化鉀溶液，製作成電容器。
- 2、 測量其電容量大小。

五、甘蔗的活化

- 1、 秤 1g 乾燥未煅燒之甘蔗渣，測試其最大吸水量。
- 2、 將上述吸水量分成五等分，(不加水/6g 甘蔗、8ml 水/6g 甘蔗、16ml 水/6g 甘蔗、24ml 水/6g 甘蔗、32ml 水/6g 甘蔗、40ml 水/6g 甘蔗) 加入乾燥之甘蔗渣進行煅燒。
- 3、 利用煅燒完之碳材，進行電容量之檢測。

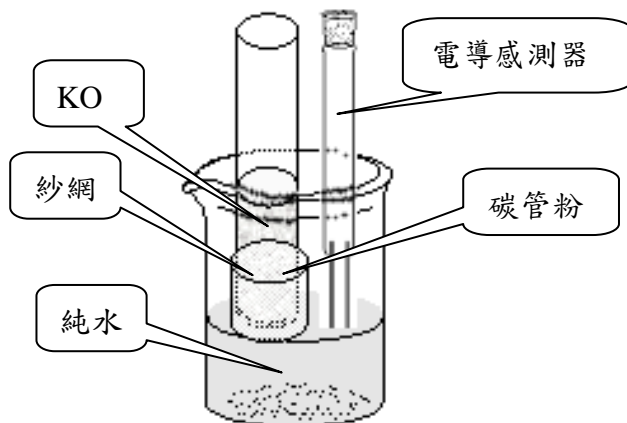
六、各種植物材料利用光學顯微鏡測量其維管束孔徑大小

七、碳管粉的蓬鬆度 (密度)：以量筒各裝各種碳粉 1mL，再秤重。

八、把碳粉做 SEM、BET 檢測，以確定碳粉的管徑及微孔表面積。

九、電解質在碳管粉中的擴散速率的檢測

圖三：電解質在碳管粉中的擴散速率裝置圖

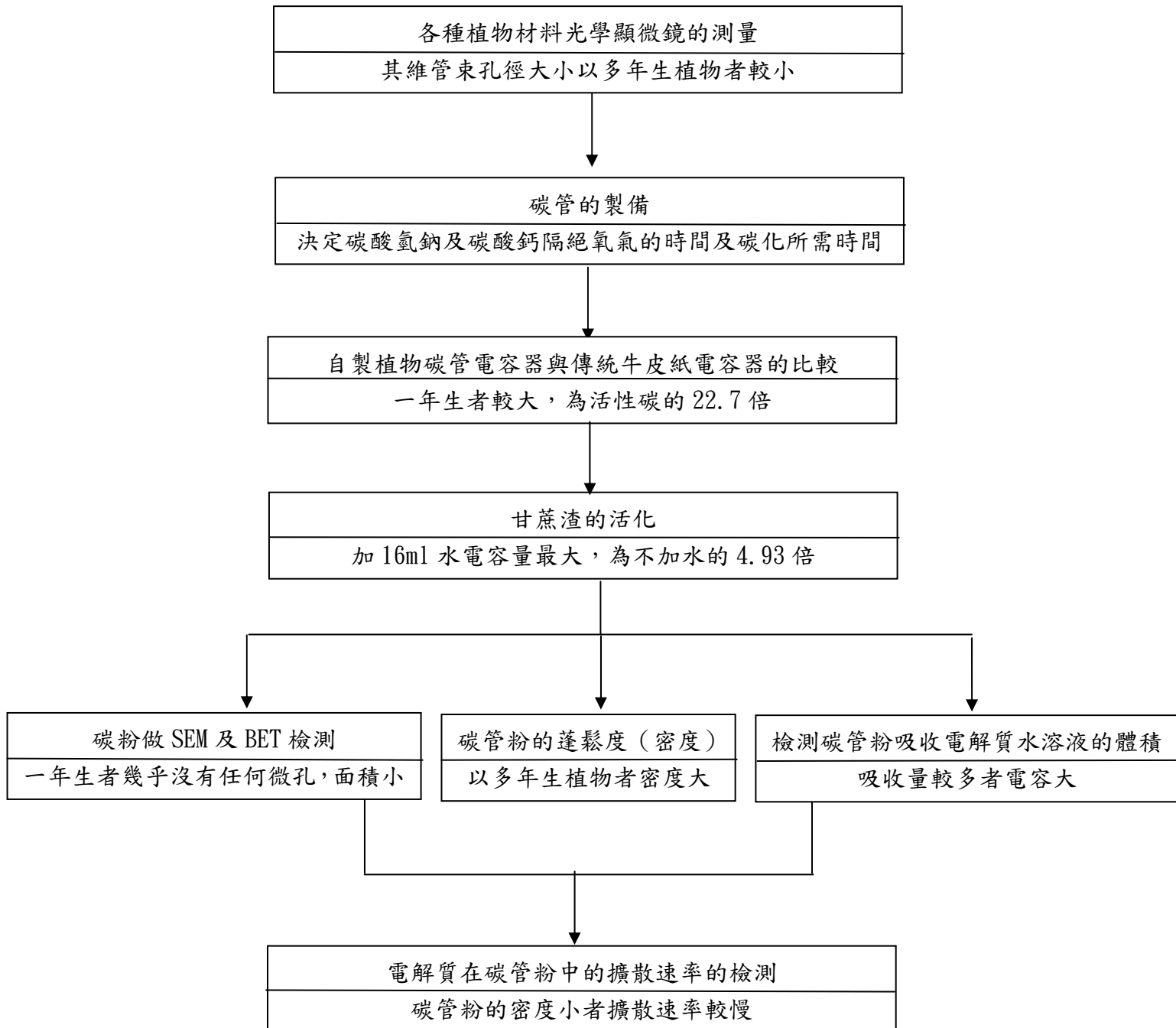


- 1、 1 克碳粉至於擴散管中，加入純水至與外面燒杯純水高度相等。
- 2、 啟動 Data Studio 並用注射筒滴入 0.25 毫升的 1M KOH。
- 3、 紀錄電導隨時間的變化。

十、各類碳粉吸收電解質水溶液的體積檢測

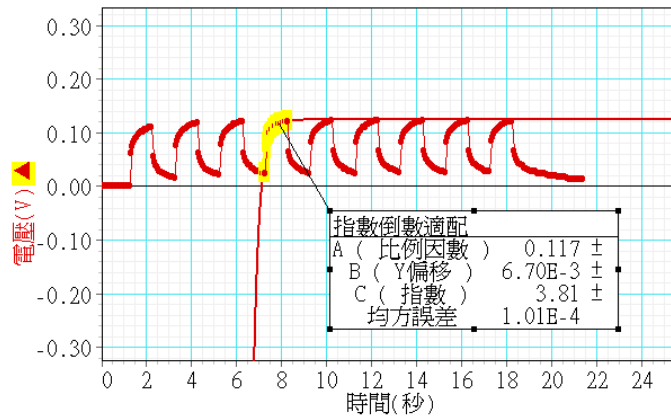
- 1、 秤取各種碳粉各 0.5 克
- 2、 以微量滴管滴入 1M 氫氧化鉀溶液，一邊攪拌，直至觀察到出現液態水溶液為止。

實驗流程圖



陸、研究結果與討論：

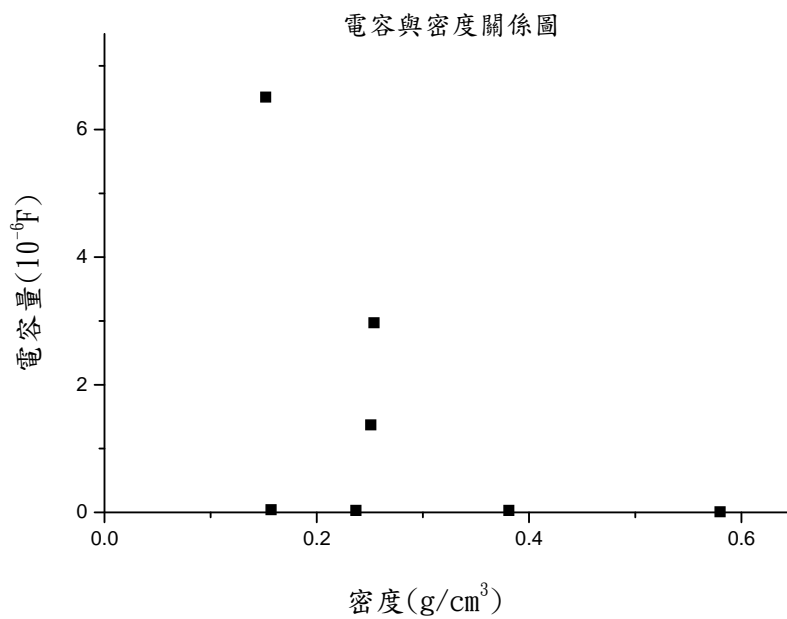
圖四、Data Studio 介面卡讀取甘蔗數據圖



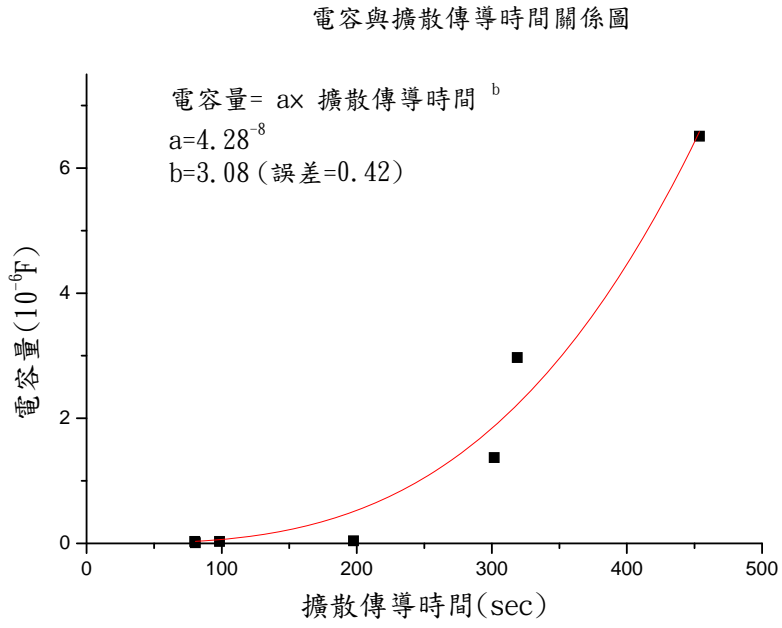
表一

	電容 ($10^{-6} \times F$)	電導時間 (sec)	密度 (g/mL)	BET 表面積 (m^2/g)	每克吸水 量(mL/g)	維管束孔徑 (μm)
甘蔗	6.51	453.74	0.152	8.5	3.4	131
蘭草	2.97	318.90	0.254	8.6	2.1	29
地瓜	1.37	301.80	0.251	2.4	2.0	90
圓柏	0.04	197.70	0.157	235.1	1.5	31
七賢竹	0.03	98.50	0.381	222.0	1.6	0
孟宗竹	0.03	80.00	0.237	236.1	1.4	0
活性碳	0.01	80.60	0.580	770.9	0.8	0

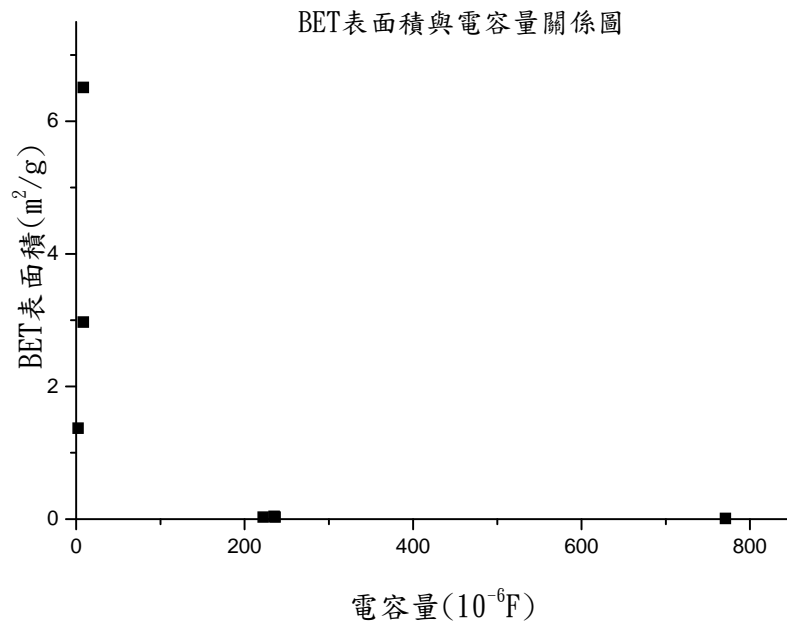
圖五、電容與密度關係圖



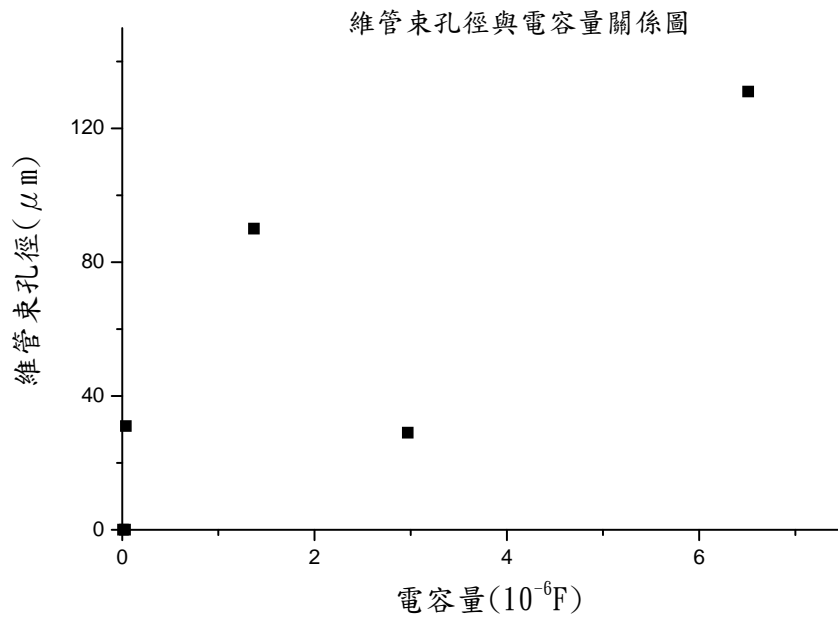
圖六、電容與擴散傳導時間關係圖



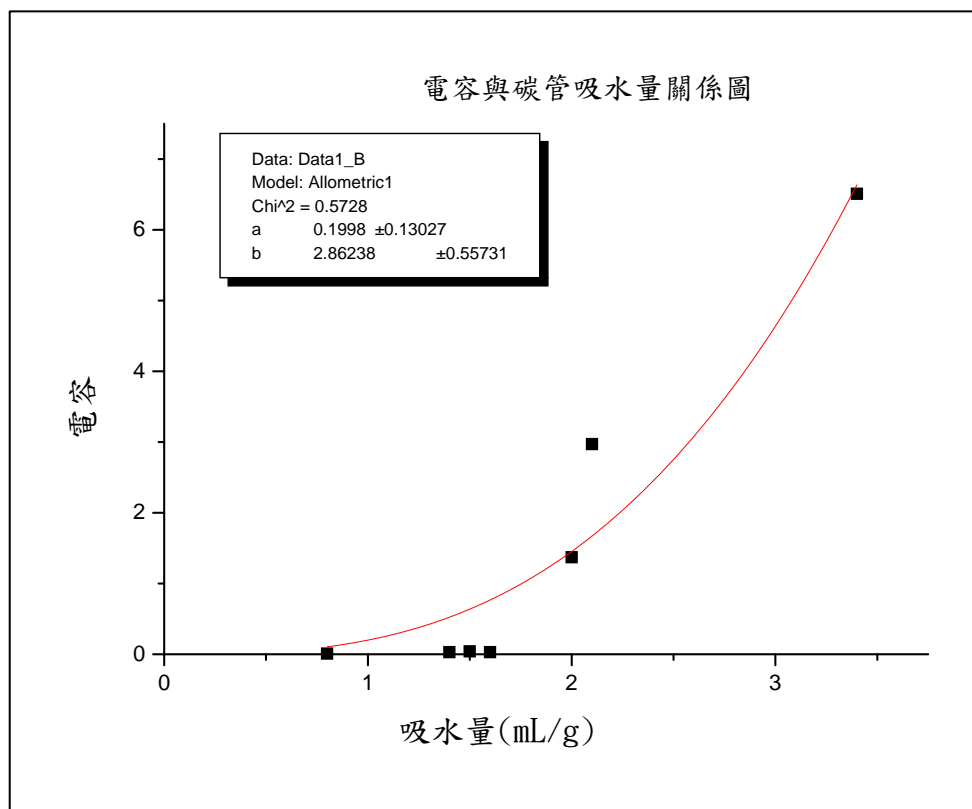
圖七 BET 表面積與電容量關係圖



圖八、維管束孔徑與電容量關係圖



圖九、電容與碳管吸水量關係圖

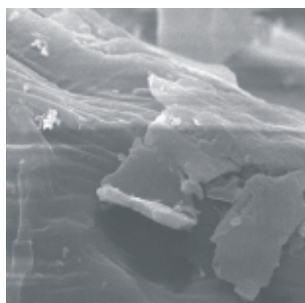


圖十、地瓜維管束圖

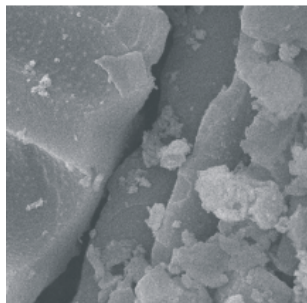


圖十一、SEM 圖

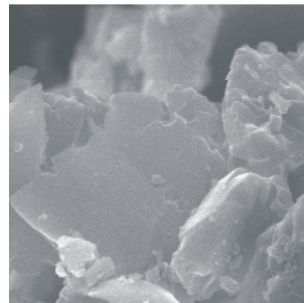
甘蔗



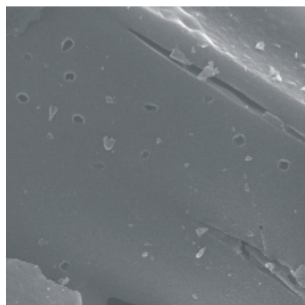
圓柏



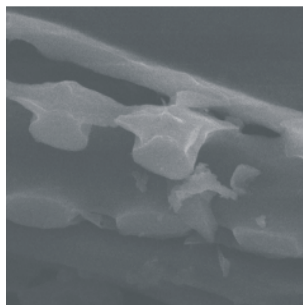
活性炭



七賢竹



蘭草



- 1、從表一發現維管束較小者（竹子及圓柏）其 BET 表面積相當的大，因為它們都是多年生植物，維管束中填充相當多的木植素，使管壁加厚，因此管壁構造較複雜，其中填充的纖維素及木植素煅燒時碳化成多孔性碳，而使 BET 表面積變大；蘭草、地瓜及甘蔗因為生長其較短維管束都為單層細胞壁，構造單純，因此產生多孔性碳較少，只具有微米級的大孔。
- 2、表一中發現維管束孔徑的大小和密度有關，其中地瓜莖因為含水量較大，很可能煅燒成碳管收縮較多而有不符；另外七賢竹的嫩枝，富含營養細胞，煅燒後形成較多碎片，故孔徑大小也和密度較不符合預

期。並且維管束孔徑偏差相當大，像圓柏及孟宗竹生長時間較長維管束管徑為零，故筆者把他剔除在主要影響電容量的變因之外。

3、圖八顯示，孔徑事實上有影響，例如孟宗竹及圓柏因為根本沒有中空的維管束故電容量都偏小，唯一的例外為蘭草，因為取得的樣品為乾燥後的材料，故維管束孔徑偏小。對照圖十一 SEM 圖發現，沒有維管束者缺乏層片狀結構，表面只具有破碎塊體及平坦表面；蘭草表面有 $1\mu\text{m}$ 的突起及 $0.3\mu\text{m}$ 的層狀結構；甘蔗則具有 40nm 厚的層狀結構；地瓜則具有 $0.5\mu\text{m}$ 的波浪摺曲。因為這些表面性質可能直接影響到吸水及電解質的擴散，並且維管束孔徑和它的關係，仍需更多的實驗加以證實，故筆者把它對電容量的影響併入擴散及吸水量來考慮。

4、吸水量決定大的孔隙及碳粉表面對電解質水溶液的吸附力故從實驗八結果顯示其影響非常大

5、從圖五發現電容量和植物碳管密度關係，相當沒有規則，根據

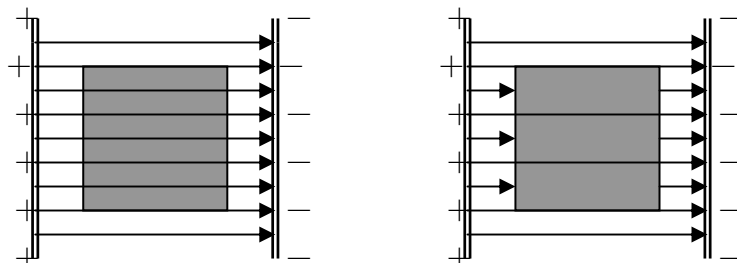
$$C = \frac{Q}{V} = \frac{\epsilon A}{d}$$

密度大者兩極間距離較近，電容會較大；但覆蓋面積卻

和電容成正比，所以和密度成反比。筆者發現，活性碳因為密度較大故在 0.1 克的碳粉不易完全覆蓋 $3\text{cm} \times 3\text{cm}$ 的銅箔上，但卻較薄，前者使電容變小，後者使電容變大，故密度對電容的影響應綜合其他變因共同考量。

6、在外加電場的作用下，介質的正、負電荷端會分開形成感應電荷，此感應電荷所產生的感應電場，與外加電場的方向相反，致使介質內部電場較原電場小，而降低兩端的電位差。因此離子氛越大溶液中不對稱極化會越明顯。

7、



(a) 介電質未極化

(b) 介電質極化後

8、從圖六發現電容量和電解質在植物碳管擴散速率有關

電容 $= 4.08^{-8} \times$ 擴散傳導時間 $^{3.08}$ ，根據 Stokes-Einstein Diffusion

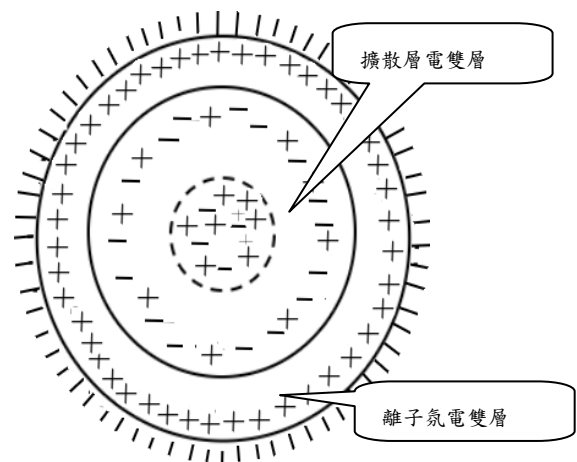
Equation 擴散係數 $D = \frac{RT}{6\pi\eta r N_A}$ 粒子擴散速率由黏度及粒子半徑決定

(η = 溶劑的黏度、 r = 平均半徑、 N_A = Avogadro 數、 R = 理想氣體常數、 T = 絕對溫度)；而離子在水中真實半徑由離子氛決定，根據 Debye-Hückel Theory 離子氛厚度 = $\left(\frac{\epsilon_0 \epsilon_r \kappa T}{N_A e^2 \sum_i c_i Z_i^2} \right)^{\frac{1}{2}}$ ，因此 ϵ_r = 介質的介電係

數(dielectric constant)的平方根會和離子氛成正比，和擴散係數成反比，即和擴散時間成正比。而離子在溶劑中移動會由鬆弛效應(relaxation effect)及電泳效應(electrophoretic effect)等效應決定，筆者因此認為電容量會和離子氛平方成正比。

- ϵ_0 = 真空裡的電容率(permittivity)
- ϵ_r = 介質的介電係數(dielectric constant)
- κ = Boltzman constant
- e = 電子電荷
- c_i = 離子的克分子濃度
- T = 絕對溫度
- Z_i = 離子的價數
- N_A = Avogadro 數

9、因為圖七中發現測量微孔及中孔表面積的 BET 似乎和電容量無關，可能和孔徑太小無法使電解質有效移動有關。由於電容量可視為擴散層及離子氛電雙層的串聯，無法使擴散層及離子氛電雙層有效進入孔動中者，或表面無法有效抓住電解質離子者電容量應該較小，因為這兩種原因，直接的結果都可使電解質在碳材中移動較快，故筆者認為測量電解質在碳材中的擴散速率是

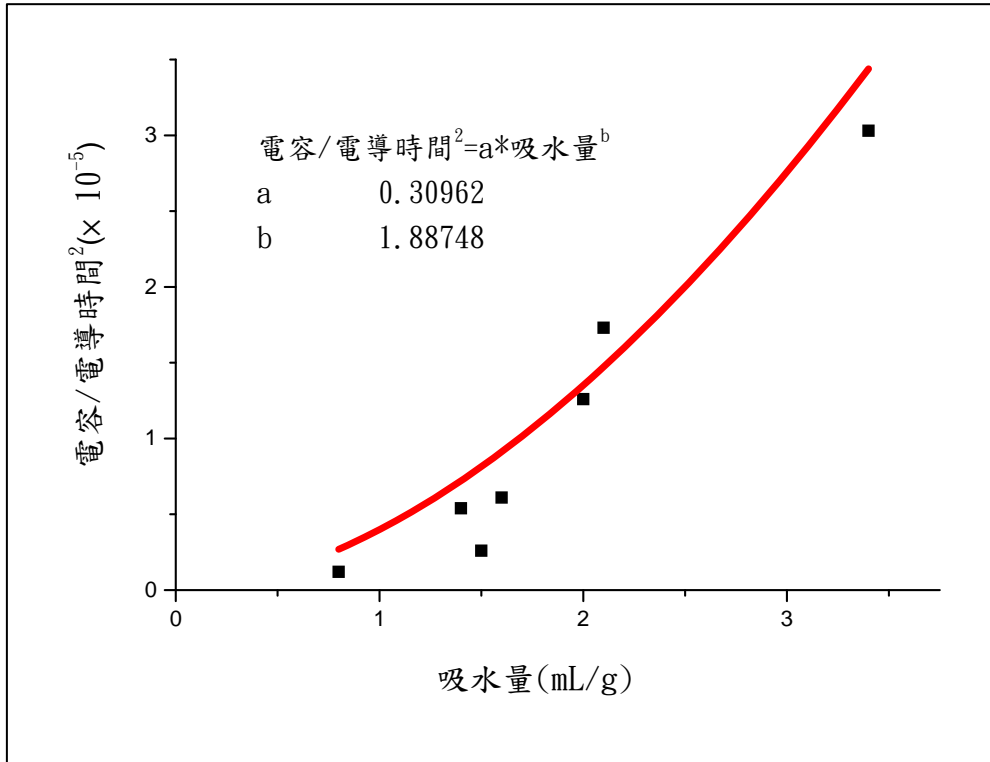


10、筆者假設電容和擴散時間平方成正比，並且和吸水量以某一因次成

正比，如此應會得到 $\frac{\text{電容量}}{\text{擴散時間}^2} \propto \text{吸水量}^x$ 利用 Origin 數學程式做

圖求因次 x 值，如圖十

圖十



整理出如下的關係式： $\frac{\text{電容量}}{\text{擴散時間}^2 \times \text{吸水量}^x} = \text{常數}$ ，如此得到表二如下

表二：

	電容(10 ⁻⁶ ×F)	電導時間(sec)	每克吸水量(mL/g)	常數(k)
甘蔗	6.51	463.28	3.4	0.35
蘭草	2.97	414.40	2.1	0.47
地瓜	1.37	328.80	2.0	0.37
圓柏	0.04	122.50	1.5	0.13
七賢竹	0.03	71.70	1.6	0.27
孟宗竹	0.03	72.30	1.4	0.30
活性炭	0.01	72.00	0.8	0.18

(以上數據之碳粉面積為 5x4cm²)

其中吸水量的因次為 1.88748，因為計算出來的常數非常接近，因此

證實筆者的假設： $\frac{\text{電容量}}{\text{擴散時間}^2 \times \text{吸水量}^{1.88748}} = \text{常數}$

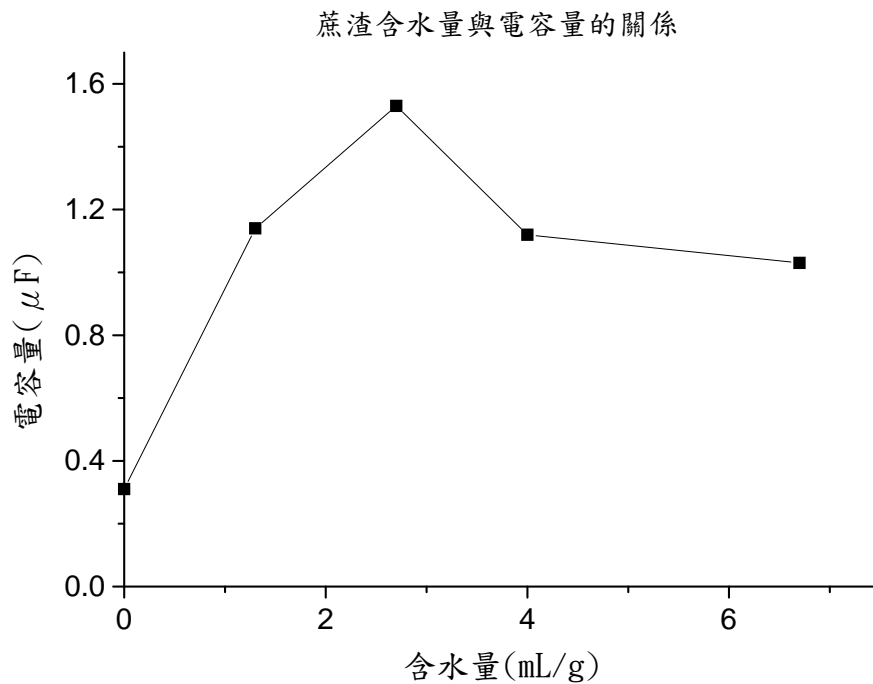
11、活性碳 BET 表面積非常大，但同質量下（0.1 克）卻為甘蔗電容量的 0.15%，故奈米孔洞的多寡，BET 表面積的大小，應不是超級電容的第一選擇。

12、表三：

蔗渣吸水量(ml/g)	指數倒數平均	電容量(微法拉)
0.0	31.95	0.31
1.3	8.76	1.14
2.7	6.53	1.53
4.0	8.95	1.12
6.7	9.68	1.03

(以上數據之碳粉面積為 $1 \times 1 \text{ cm}^2$)

從表三中發現：甘蔗渣在煅燒時加水活化（水煤氣反應）確實有助於增加電容器之電容量，但卻有個極限，[1g 甘蔗 / 6.7g 水] 電容量小於 [1g 甘蔗 / 2.7g 水]，筆者認為原因可能是活化可以增加碳材表面之孔洞大小及表面積，但如果活化太過，就會使的碳材表面孔洞過度的破壞，也使得表面帶電官能基受到破壞，導致電容量下降的結果。又發現 [1g 甘蔗 / 2.7g 水] 之電容量是沒加水的 4.93 倍，倍數遠小於 [甘蔗電容量是活性炭的 651 倍]，因此筆者認為，選擇正確適當的植物介質遠較活化碳材重要的多。



	纖維紙	蔗渣碳粉
電容量	11.4 μm	15.2 μm
吸電解液量(飽和)	0.1ml	0.6ml
質量	0.43g	0.1g

13、筆者對現今電解電容器(以纖維紙為介質)的電容量和筆者自製的植物源電容器做了比較，發現：纖維紙電容器和甘蔗碳粉電容器電容量分別為 11.4 μF 和 15.2 μF ，但是纖維紙吸收電解液的量卻和碳粉的吸容量差異很大，纖維紙只滴 2 滴便已無法再吸，但蔗渣碳粉可以吸電解液到 12 滴，吸電解液量差了 6 倍，而吸電解液量越多，電容量會越大。而且纖維紙和碳粉的質量又差了 4.3 倍，所以在同樣質量和同樣電解液量下，甘蔗碳粉電容器的電容量約為市售纖維紙電容器的 24 倍，因此證明植物源電容器之電容量還是大於纖維紙之電容量。

柒、研究結論及展望：

- 1、本實驗證實電解電容器利用碳粉或碳管當介質時奈米級孔洞的孔徑大小或奈米級孔洞表面積並不一定能決定電容量；反倒是維管束較大（10 微米以上）能煨燒成較蓬鬆的材質者較佳。
- 2、在微觀尺度上若碳管表面有較多破碎官能基或化學鍵，可使離子氛不對稱極化，使鬆弛效應明顯，應可進一步提昇離子極化效應，而使電容量提昇。
- 3、植物維管束因為扮演營養及水分供應，故管上多有更小的孔洞，以通細胞，但隨著多年生植物成長，較老維管束被木植素填充而變窄，管壁篩孔減少，故煨燒出來蓬鬆度變差，結果以單子葉及一年生草本植物較佳。所以很多合成的奈米碳管或許導電度非常好，管徑也較小，但本實驗證實其製備電容器時未必是經濟而有效的方法。
- 4、本實驗因為設備關係，無法在隔絕氧氣的狀況下煨燒，故想出以碳酸氫鈉及氧化鈣覆蓋，生成二氧化碳來隔絕氧。根據文獻資料顯示，鹼性環境應可使碳管更活化。
- 5、本實驗證明，選擇正確的植物源比其他條件重要，草本的植物或許是作電解電容較佳的選擇，未來希望往此方向多做探討，因為草本植物的維管束在管徑，材質韌性有很大差異，木植素較少，或許可做出更經濟便宜的超級電容。
- 6、多年生孟宗竹在現今竹碳的應用上似乎非常多樣，如催化、吸附、紅外線保暖素材及纖維應用，但本實驗證明竹子如要應用在電容器中應以竹子的嫩枝為佳。
- 7、根據文獻，活性碳可用化學活化或物理活化來改變表面性質，而使電容量大增。本實驗利用水蒸氣(水煤氣反應)活化碳材，據文獻，它可使表面積增大，但實驗後發現其電容量卻沒有大幅增加，最大的也只是原本

的 4.93 倍，證實增加表面積不是影響電容量的主因。因此真正影響電容量的主要原因是受碳材表面官能基的影響，所以選擇正確的植物比物理活化碳材表面來的重要。本實驗未來希望多尋找一些不同的植物來製作電容器，也希望以不同的化學活化改變其表面的官能基，找到影響電容量的關鍵因素，做出更經濟、製造簡便的超級電容。

捌、致謝：

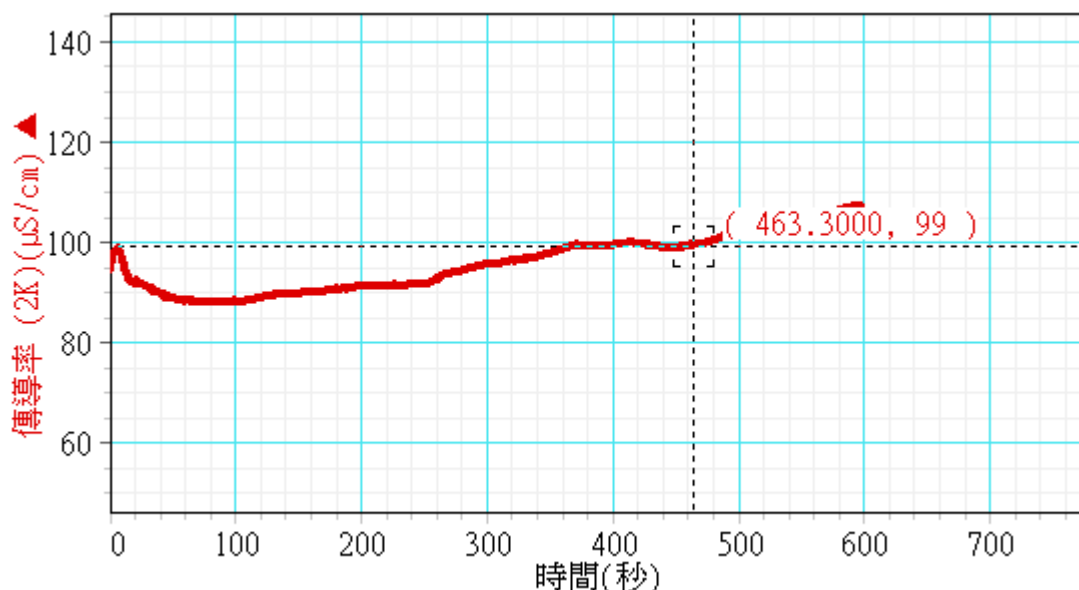
感謝國立成功大學化學工程系翁鴻山教授及鄧熙聖教授在理論及儀器分析上的協助

玖、參考資料及其他

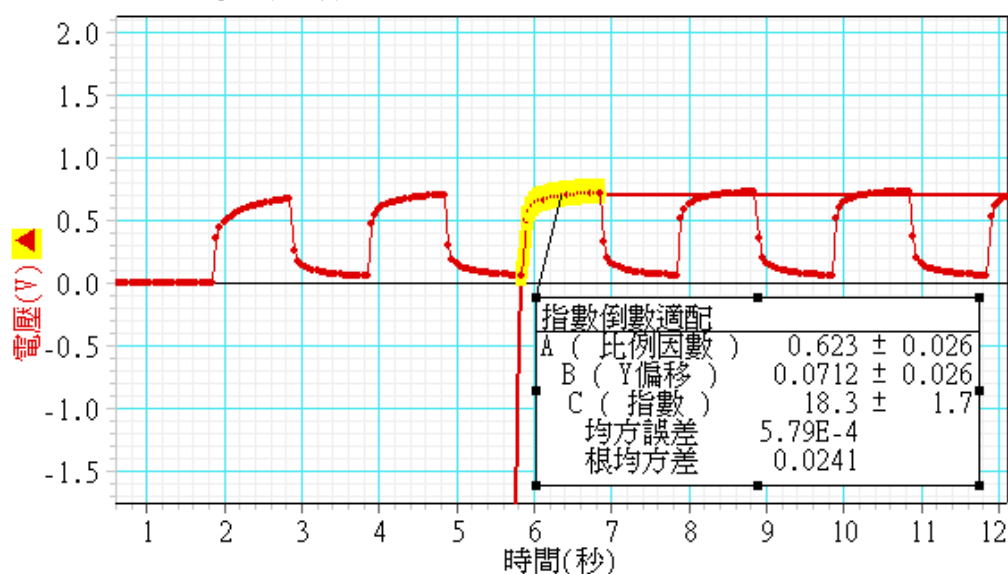
- 1、高級中學基礎化學第五第三節材料與化學，翰林書局，民國九六年版
- 2、高級中學生物(上) 第二章植物的營養 第一節：根、莖和葉的構造，南一書局，民國九六年版
- 3、吳琦初編著. 物理化學計算. 中央圖書出版社. (1997 二月初版)。
- 4、汪信、劉孝恒編著. 馮振基校訂. 奈米材料化學. 五南圖書公司. (2006)。
- 5、成會明編著. 張勁燕校訂. 奈米碳管. 五南圖書公司. (2004)。
- 6、<http://www.dangdangdz.com/article/view.asp?id=152>
- 7、http://www.nma.org.tw/bulletin/newslist.asp?web_id=msa&func_seq=3&serialno=806
- 8、奈米科學網 <http://nano.nchc.org.tw/>

拾、附錄

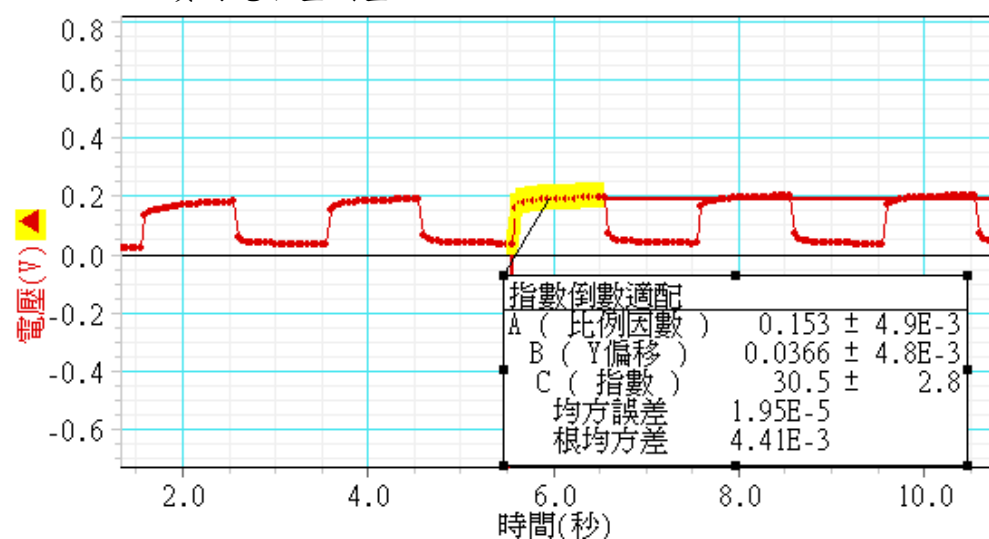
一、甘蔗電導變化圖



二、地瓜電容量測量



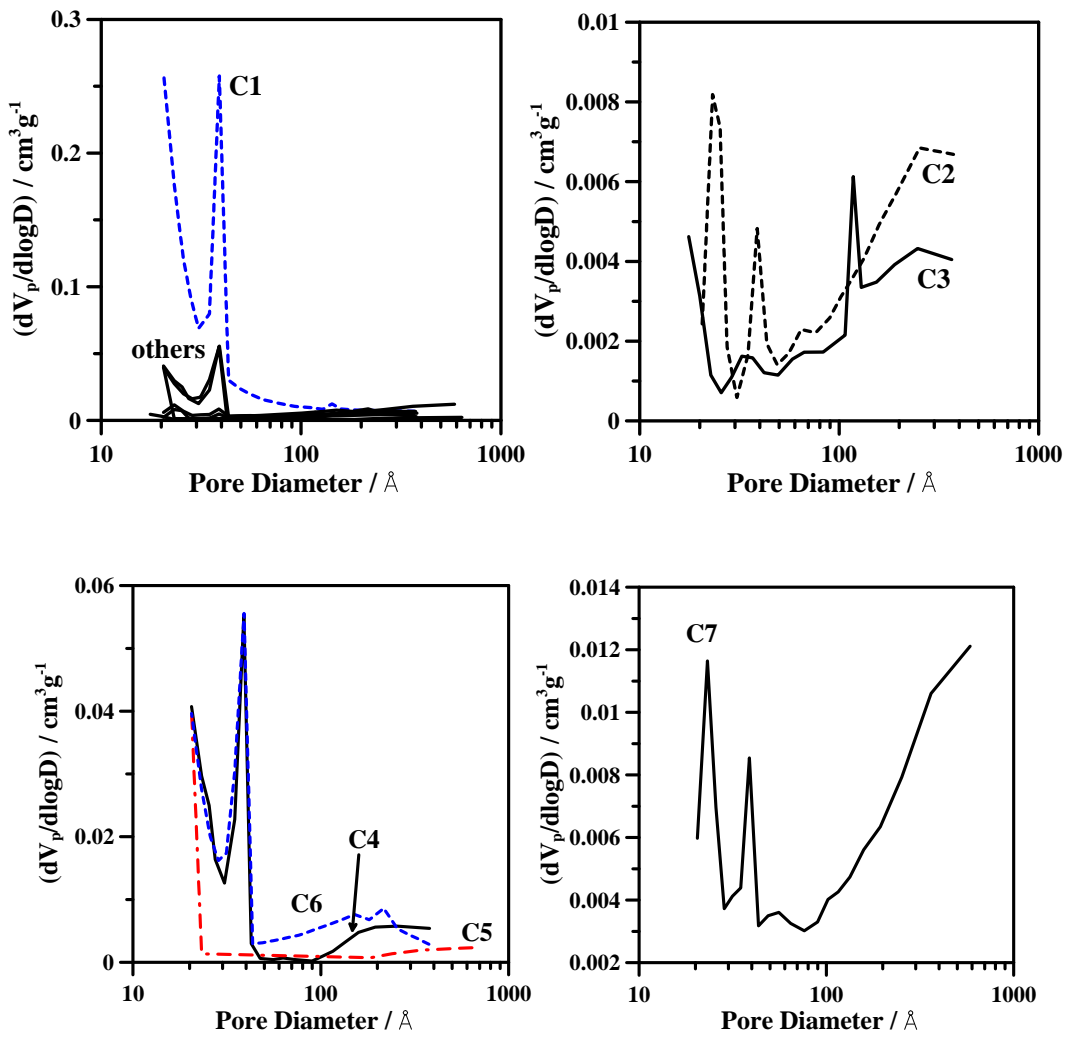
三、七賢竹電容量測量



四、BET 表面積

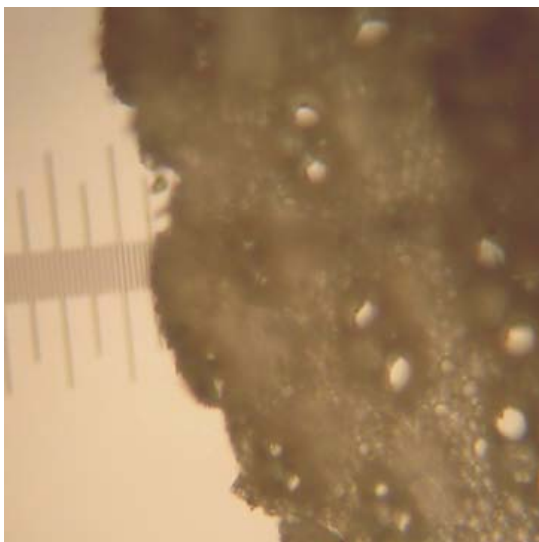
樣品		表面積 (m ² /g)
C1	活性炭	770.9
C2	地瓜莖(粉)	4.1
C3	地瓜莖(棒)	2.4
C4	五年竹(粉)	236.1
C5	七賢竹(粉)	270.2
C6	蘭草	8.6
C7	甘蔗粉	8.4

五、孔徑分布

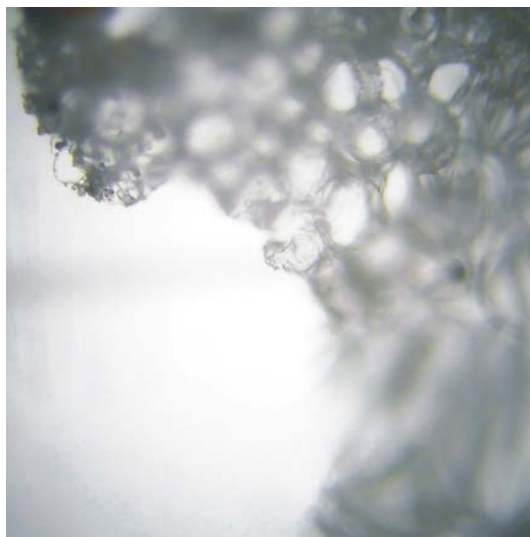


六、光學顯微鏡影像

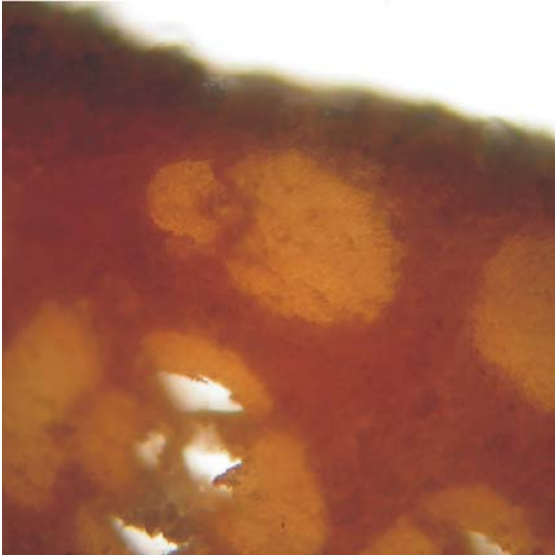
七賢竹



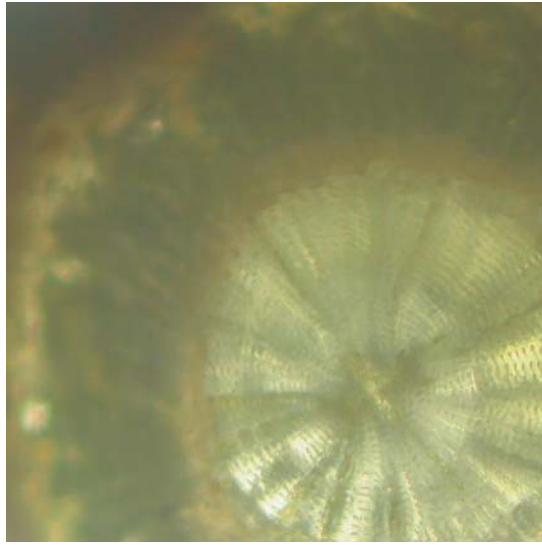
甘蔗



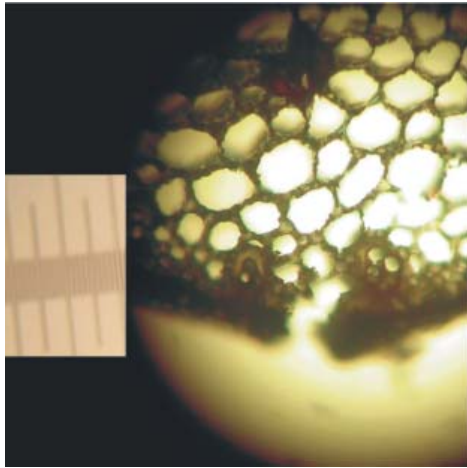
孟宗竹



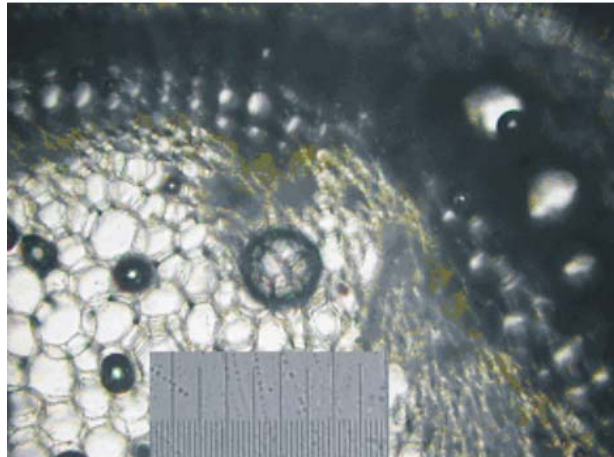
圓柏



蘭草

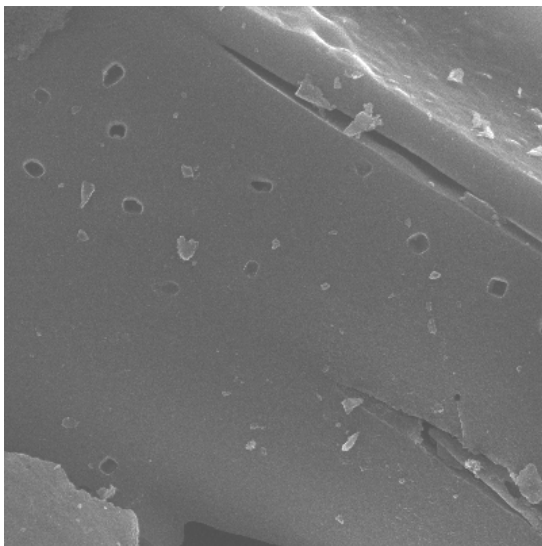


地瓜莖

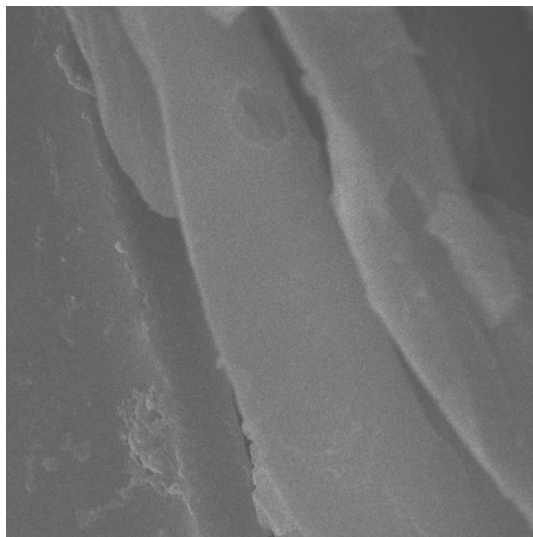


四、各植物碳材 SEM 的影像

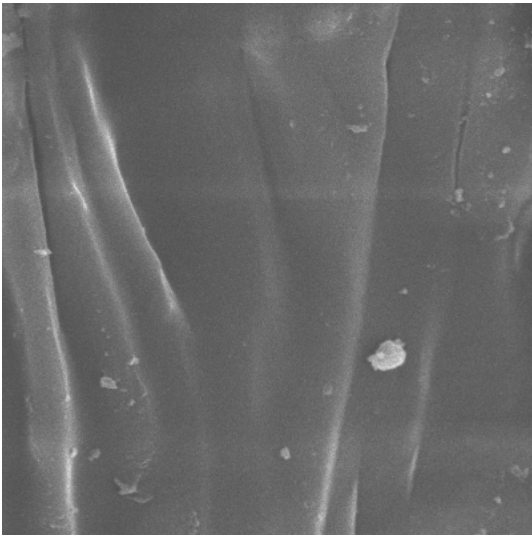
七賢竹



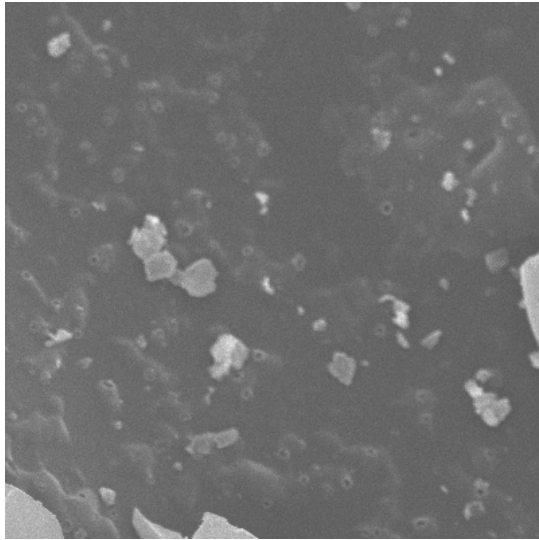
甘蔗



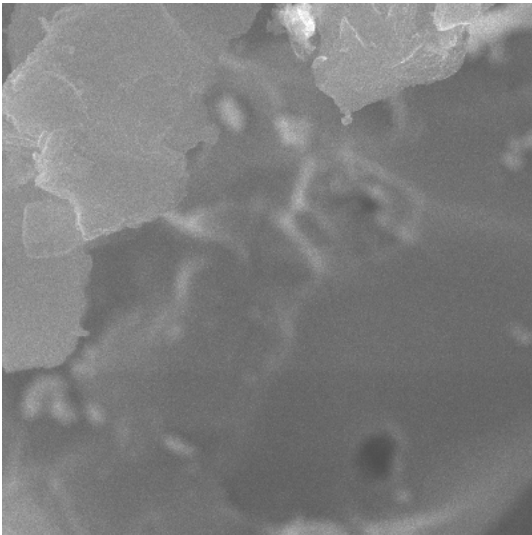
地瓜



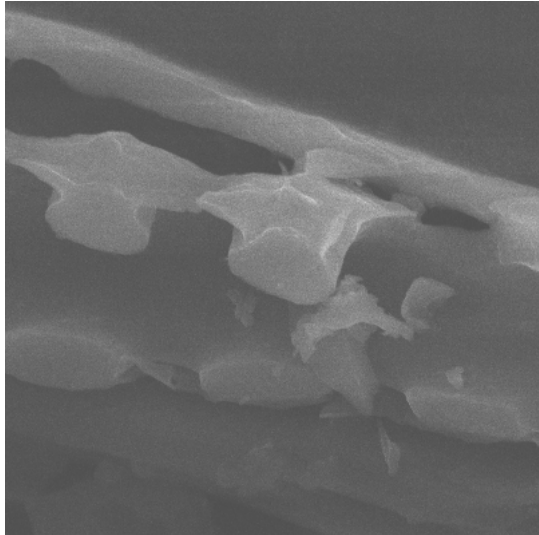
孟宗竹



活性炭



蘭草



圓柏

