

# Enhancement of bamboo charcoal supercapacitors by using higher sintering temperatures and better con

邱振昌、葉競榮

E-mail: 341874@mail.dyu.edu.tw

## ABSTRACT

The electrode materials for supercapacitors must be stable and with high specific surfaces so that better energy density and power density can be achieved. In previous studies, bamboo-charcoal electrode was used instead of graphite because of its higher specific surface. Although moderate results were obtained, the electrical resistance were still too large. In this study, we tried to overcome this problem by increasing the sintering temperature and improving the wire connection technique. The electrical resistance was significantly reduced, and we got larger cyclic voltammograms with better slope especially at a sintering temperature of 950 .

Keywords : Bamboo charcoal, supercapacitor, electrical resistivity, cyclic voltammograms

## Table of Contents

封面內頁 簽名頁 授權書 . . . . .	iii	中文摘要 . . . . .	
. . . . . iv 英文摘要 . . . . .		v 誌謝 . . . . .	
. . . . . vi 目錄 . . . . .		vii 圖目錄 . . . . .	
. . . . . x 表目錄 . . . . .		xii	
第一章 緒論 1.1研究目的 . . . . .	1	第二章 文獻回顧 2.1超級電容器 . . . . .	
. . . . . 2.2.1.1 電化學電容器的分類 . . . . .	5	2.1.2 電化學原理 . . . . .	
. . . . . 5.2.1.3 電化學反應系統 . . . . .	5	2.1.4 循環伏安法 . . . . .	8
2.2 竹炭 2.2.1 炭化 . . . . .	11	2.2 竹炭 2.2.1 炭化 . . . . .	11
. . . . . 13 2.2.2 導電性 . . . . .	12	2.2.3 比表面積 . . . . .	13
. . . . . 14 2.3 奈米碳管 2.3.1 奈米碳管的特性 . . . . .	18	2.2.5 竹炭之用途 . . . . .	
. . . . . 23 2.3.3 奈米碳管的成長機制 . . . . .	26	2.3 奈米碳管的應用 . . . . .	
. . . . . 28 2.4 電泳沈積法 2.4.1 電泳沉積的發展與優勢 . . . . .	29	2.3.2 奈米碳管的應用 . . . . .	
. . . . . 31 2.4.2 電泳沉積之原理 . . . . .	29	2.4 電泳沈積法 2.4.1 電泳沉積的發展與優勢 . . . . .	
. . . . . 34 2.4.4 用電泳沉積法沉積奈米碳管於電極表面 . . . . .	33	2.4.3 電泳溶液裝置 . . . . .	
. . . . . 34 3.2 實驗儀器設備 . . . . .	36	2.4.4 用電泳沉積法沉積奈米碳管於電極表面 . . . . .	33
. . . . . 39 3.3.2 奈米碳管之電泳沈積 . . . . .	40	第三章 實驗方法與設備 3.1 實驗藥品 . . . . .	
. . . . . 40 第四章 實驗結果與討論 4.1 導線連接性對電阻值及電容效應的影響 . . . . .	42	3.2 實驗步驟 3.3.1 竹炭電極之製備 . . . . .	
. . . . . 43 4.3 使用電泳沉積奈米碳管後的竹炭 4.3.1 化學修飾法 . . . . .	46	3.3.2 奈米碳管之電泳沈積 . . . . .	40
電泳前後之比較 . . . . .	49	3.4 電化學電容器裝置 . . . . .	
第五章 結論 . . . . .	52	4.1 導線連接性對電阻值及電容效應的影響 . . . . .	42
參考文獻 . . . . .	53	4.2 竹炭燒製溫度的影響 . . . . .	
圖目錄 圖2-1電容、電池、超級電容器的比較圖 . . . . .		4.3 使用電泳沉積奈米碳管後的竹炭 4.3.1 化學修飾法 . . . . .	46
2 圖2-2 電雙層示意圖 . . . . .	3	4.3.2 電泳前後之比較 . . . . .	49
6 圖2-4電流對電壓的CV圖 . . . . .	9	第五章 結論 . . . . .	52
10 圖2-6 碳化過程中分子結構之變化 . . . . .	12	參考文獻 . . . . .	53
17 圖2-9奈米碳管的捲曲方向示意圖 . . . . .	18	圖目錄 圖2-1電容、電池、超級電容器的比較圖 . . . . .	
19 圖2-11 不同晶格的奈米碳管導電特性 . . . . .	20	2 圖2-2 電雙層示意圖 . . . . .	3
24 圖2-13 奈米碳管成長機制示意圖, C2H2 經由金屬顆粒(M)催化分解而長成奈米碳管 . . . . .	27	6 圖2-4電流對電壓的CV圖 . . . . .	9
. . . . . 27 圖2-14 ( SOLID-LIQUID-SOLID ) 固-液-固的單壁奈米碳管成長機制 . . . . .	27	10 圖2-6 碳化過程中分子結構之變化 . . . . .	12
. . . . . 27 圖2-15 碳經由催化劑表面擴散機制示意圖 . . . . .	28	17 圖2-9奈米碳管的捲曲方向示意圖 . . . . .	18
29 圖2-17 電泳沈積法 . . . . .	30	19 圖2-11 不同晶格的奈米碳管導電特性 . . . . .	20
32 圖2-19 使用電泳沉積奈米碳管 . . . . .	33	24 圖2-13 奈米碳管成長機制示意圖, C2H2 經由金屬顆粒(M)催化分解而長成奈米碳管 . . . . .	27
36 圖3-2 流量控制器(MFC) . . . . .	37	. . . . . 27 圖2-14 ( SOLID-LIQUID-SOLID ) 固-液-固的單壁奈米碳管成長機制 . . . . .	27
37 圖3-3 恆電位分析儀 . . . . .	37	. . . . . 27 圖2-15 碳經由催化劑表面擴散機制示意圖 . . . . .	28
38 圖3-5 高解析穿透式電子顯微鏡 (HIGH		29 圖2-17 電泳沈積法 . . . . .	30
		32 圖2-19 使用電泳沉積奈米碳管 . . . . .	33
		36 圖3-2 流量控制器(MFC) . . . . .	37
		37 圖3-3 恆電位分析儀 . . . . .	37
		38 圖3-5 高解析穿透式電子顯微鏡 (HIGH	

RESOLUTION TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPE)	38	圖3-6 三極式電解槽
41 圖4-1 不同連接性之循環伏安比較圖。(100mv/s) (a)未改善前, (b)連接性改善後	41	
43 圖4-2 燒結溫度與電阻係數比較圖	43	
44 圖4-3 不同溫度燒製竹炭比較。(100mv/s)	44	
45 圖4-4官能基化MWNT示意圖	45	
47 圖4-5 各種化學接枝法	47	
48 圖4-6被切斷的奈米碳管	48	
49 圖4-7 電泳前後比較圖	49	
49 圖4-8 改善竹炭連接性前後CV圖比較	49	
50 圖4-9電泳10分鐘CV圖	50	
51 表目錄 表2-1 傳統電容器與超級電容器比較表	51	
4 表2-2 原子排列結構不同的奈米碳管及其性質	4	
20 表2-3 奈米碳管與其他材料之機械性質比較表(單位為GPa)	20	
21 表3-1 奈米碳管規格	21	
35 表3-2 實驗藥品總覽	35	

## REFERENCES

- [1] C. Niv, E. k. Sichel, R. Hoch, D Moy, H. Tennent, " High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes, " Appl. Phys. Lett, 70 1480-1482,(1997).
- [2] Kotz.R, Carlen M " Principle and applications of electrochemical capacitors. " *electrchimica Acta*, 45 2483-2498,(2000).
- [3] J. S. Mattson, and Jr. H. B. Mark, " Activated Carbon: Surface Chemistry and Adsorption from Solution, " Wiley-Vch: New York,(1998).
- [4] J. P. Zheng and T. R. jow, " A New Charge Strage Mechanism for Electrochemical capacitors, " *J Electrochem. Soc.*, 142, L6-L8 ,(1995).
- [5] A. J. Bard and L. R. Faulkner, " Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications " , John Wiley & Sons, Singapore,(1980).
- [6] D. Pletcher, " A First Course in Electrode Processes " , The Electrochemical Consultancy, England,(1991).
- [7] D. R. Crow, " Principles and Applications of Electrochemistry " , 2nd Chapman & Hall Ltd. London,(1997).
- [8] 胡啟章, " 電化學原理與方法 " , 五南圖書出版公司,2002年 [9] A. J. Bard, and L. R. Faulkner, " Electrochemical Principles, Methods, and Applications, " Oxford University, Britain,(1996).
- [10] Bard, A. J. and Faulkner, L. R. " Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications " , John Wiley & Sons, Canada ,(1980).
- [11] 夏滄琪、黃國雄、王瀛生、劉瓊霖, " 談竹炭性質之檢測與分析 " , 林業研究專訊, 第十卷第三期,(2003).
- [12] 謝建德, " 活性碳孔隙結構與製備條件對液相吸附的影響 " , 私立中原大學化學工程學系研究所碩士論文,(1998).
- [13] Caturla, F., M. Molina-Sabio, and F. Rodriguez-Reinoso " Preparation of activated carbon by chemical activation with ZnCl<sub>2</sub>. " ,(1991).
- [14] 松永一彥、新村孝善、西和枝、神野好孝、國生徹郎, " ??????炭化生成物?竹酢液?物性???? " , 鹿?島縣工業技術??-研究報告13:23-29,(1999).
- [15] 陳弘彬, " 孟宗竹炭與活性碳之研製 " , 國立屏東科技大學碩士論文120 頁,(2003).
- [16] 王松永、洪崇彬、王俊凱、汪偉杰、賴華雄, " 竹材之活化製程與性能檢測 " , 工業材料雜誌 205:86~92,(2004).
- [17] 石原茂久, " 木質系炭素材料素材開??新??展開 " , 木材??誌 42 ( 8 ) :717-723,(1996).
- [18] 藤原 敏、嶋 一徹、千葉喬三, " 竹炭?基本的特性?調?能 " 木材??誌 49 ( 5 ) :333-341,( 2003).
- [19] 陳明益, " 機能性竹炭之研製 " , 國立屏東科技大學木材科學與設計研究所碩士論文,(2005).
- [20] 鄧維豐, " 孟宗竹炭及其高溫乾餾產物之分析 " , 國立屏東科技大學木材工業研究所碩士論文,(2005).
- [21] S.Iijima,*Nature* 354,56,(1991).
- [22] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Saroy, J. Vazquez, and R. Beyers. " Cobalt-catalysed growth of carbon " .
- [23] M. S. Dresselhaus, G. Eklund, P.C. Eklund, " Fullerenes and carbon nanotubes, " Academic Press, San Diego,224,(1996).
- [24] M. M. J. treacy, T. W. Ebesen , J. M. Gibson, " Exceptionally high Young ' s modulus observed for individual carbon nanotubes, " *Nature* 381,678-680 ,(1996).
- [25] MR Falvo, GJ Clary, RM II Taylor, V Chi, FP Brooks, " S Washburn,RSuperfine, " *Nature* 389, 582,(1997).
- [26] N. Krishnankutty, C. Park, N. M. Rodriguez, R. T. K. Baker, " Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes, " ,*Carbon*, 27, pp. 925-930,(1995).
- [27]J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, " Nanotube molecular wires as chemical sensors, " H. Dai, *Science*, 287, p. 622,(2000).
- [28] J. H. Hafner, C. L. Cheung, C. M. Lieber, " Direct Growth of Single-Walled Carbon Nanotube Scanning Probe Microscopy Tips, " *Journal AmericaChemical Society*, 121, p. 9750,(1999).
- [29] B. Vigolo, A. Penicaud, C. Coulon, C. Sauder, R. Pailler, C. " Macroscopic Fibers and Ribbons of Oriented Carbon Nanotubes, " *Journet,P. Bernier, and P. Poulin, Science*, 290, p. 1331,(2000).
- [30] Gorbunov A, Jost O, Pompe W, Graff A, " Solid-liquid-solid growth mechanism of single-wall carbon nanotubes, " *Carbon* 40,113,(2002).
- [31] I. Corni, M. P. Pyan, A. P. Boccaccini, " Electrophoretic deposition:from traditional ceramics to nanotechnology, " *journal of the European cerarnic society*, 28,1353-1367,(2008).
- [32] A. T. Kuhn, " Industrial Plectrochemical Processes, " Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 128,(1971).

- [33] A. Formetro, L. Montanaro, M. V. Swain, " Micromechanical characterization of electrophoretic-deposited green films, " J. Am. Ceram. Soc., 82,3521-3549,(1999).
- [34] J. A. Lewis, " Colloidal processing of ceramics, " J. Am. Ceram. Soc. 82,2341-59,(2000).
- [35] J. A. Siracuse, J. B. Talbot, E. Sluzky, and K. R. Hesse, " The adhesive agent in cataphoretically coated phosphor screens, " J. Electrochem. Soc. 137,346-348,(1990).
- [36] B. E. Russ, and J. B. Talbot, " An analysis of the binder formation in electrophoretic deposition, " J. Electrochem. Soc. 145,1253-1256, (1998).
- [37] B. Gao, G. Z. Yue, Q. Qiu, Y. Cheng, H. Shimoda, L. Fleming, and O. Zhou, " Fabrication and Electron Field Emission Properties of Carbon Nanotube Films by Electrophoretic Deposition, " 23 1770-1773, (2001).
- [38] 周柏鈞, " 創新超級電容器之研製 ", 大葉大學電機工程學系碩士論文,(2009).
- [39] 藍浩繁, 賴宏亮, 鄧維豐, " 孟宗竹竹炭性質之研究 ", 作物、環境與生物資訊 5:180-186 技術報告,(2008).
- [40] 黃國雄、余欣怡、鳥羽曙, " 土窯炭化溫度對桂竹竹炭真密度與電阻係數之影響 ", 台灣林業科學 19(3):237-45,(2004) [41] S. Niyogi, M. A. Hamon, H. Hu, B. Zhao, P. Bhowmik, R. Sen, M. E. Itkis, R. C. Haddon, Acc. Chem. Res,35,1105,(2002).
- [42] J. Liu, A. G.Rinzler, H. Dai,; , J. H. Hafner, R. K. Bradley, P. J. Boul, A. Liu, T. Iverson, K. Shelimov, , C. B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y. S. Shon, T. R. Lee, D. T. Colbert, R. E. Smalley, " Fullerene Pipes ", Science 280,1253 ,(1998).