

2022 年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號 100030

參展科別 工程學

作品名稱 竹片熱電流增益放大及熱電流充電器

得獎獎項

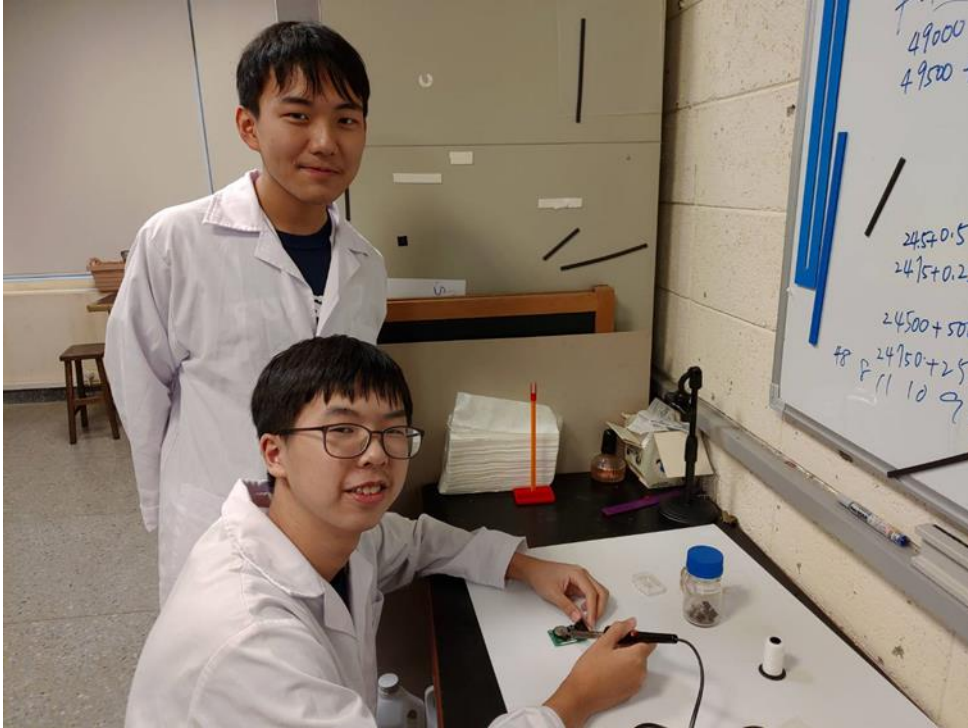
就讀學校 臺北市私立復興實驗高級中學

指導教師 馬瑪宣、李明威

作者姓名 李浩熏、何秉諺

關鍵詞 竹子(Bamboo)、熱電流(Thermal current)、電流
放大器(Current enhancer)

作者簡介



我是李浩熏，目前就讀復興實中。科展專題帶給我的，不只是科學的新知，更是實驗的精神。毅力與決心缺一不可，而我在過程中也接受了科學研究的各種考驗，俟我一一克服。感謝指導老師、教授、以及實驗室的學長學姊，耐心協助我們完成這次的報告；希望在這次國際科展競賽中能大開眼界，與對手們切磋琢磨，並得到寶貴的經驗。

我是何秉諺，目前就讀復興實中，這次是我第一次參加國際科展，從小我就對自己動手做東西很有興趣，這次參加的是工程科，在設計裝置的同時也遇到了許多困難，與夥伴之間的討論以及合作讓我學到了很多，在這次國際科展對我來說最大的挑戰是使用我不習慣的英語來報告，但我仍然會全力以赴，克服所有困難。

摘要

本實驗利用竹片導熱性差的天然特性，將奈米金屬顆粒以高壓蒸氣及低壓吸入法嵌入竹片的維管束中，並將 NaCl 蒸煮滲入竹片組織，形成導電通道，以提升修飾後竹片的電導率。量測實驗發現以氯化鈉及銀奈米顆粒修飾後的竹片，電導率提升達 11880 倍，而熱導率僅提升 10%，可成為常溫範圍熱電材料。NaCl 在解離成 Na^+ 與 Cl^- 導電率可提升 10^3 倍。我們將修飾後的竹片，密封在含水蒸氣的電絕緣小盒中，製作成竹片熱電裝置。LED 燈泡發光度實驗，當竹片兩端溫差為 45 度時，燈泡發光度提升 40%，為一熱電流增益放大器。串聯竹片熱電裝置在普魯士藍二次電池充電線路中，以 0.015 mA 電流充電，發現當竹片兩端溫差為 45 度時，充電電流提升到 0.025 mA，飽和充電時間從原本的 12 小時，縮短到 7 小時。

Abstract

Thermoelectric materials are capable in converting thermal energy into electrical energy by the appearance of temperature gradients in the materials. The key factors to effective thermoelectric performance are low thermal conductivity along with high carrier mobility. Consisting of Vascular Bundles in the body, Bamboo has a naturally extremely low thermal conductivity. In this project, we insert metallic nanoparticles into the Vascular Bundles, and NaCl into the body of bamboo. The electric conductivity is enhanced by 11880 times in an Ag-nanoparticles and NaCl modified bamboo. An enhancement of another 10^3 times on electric conductivity occurs when the bamboo is operated in wet condition where NaCl ionized into Na^+ and Cl^- . We encapsulated the modified bamboo in a small insulating box containing water vapor to form the thermoelectric bamboo. The illuminance of an LED light bulb increases by 40% when a temperature difference of 45 °C appears between the two ends of the bamboo, demonstrating that the bamboo can be a thermal current enhancer. In the secondary battery recharger connected to series of the modified bamboo, the charging current for Prussian-Blue Li-ion battery increases from 0.015 mA to 0.025 mA when a temperature difference of 45 °C appears between the two ends of the bamboo, such that the charging time to reach full capacity reduced from 12 to 7 hrs.

一、前言

(一) 研究背景

1. 竹子

竹子是世界上生長最快的植物，本實驗所運用的孟宗竹一天最多可生長 119 公分。竹子的纖維質排列方向統一，因此在軸向壓縮及拉力都有很好的表現。與木頭相比，竹子生長快速、價格便宜，又具高強度，最重要的是它符合熱電材料導熱差的特性。

我們選用內層導熱性差的竹子來作為本實驗熱電材料的原料。竹子的導熱性有文獻探討了竹板作為建築材料時的導熱率，但很少有文獻是關於竹子做為熱電材料時的導熱率，因此我們要修飾竹子，來探討其是否可成為一個具效能的熱電材料。

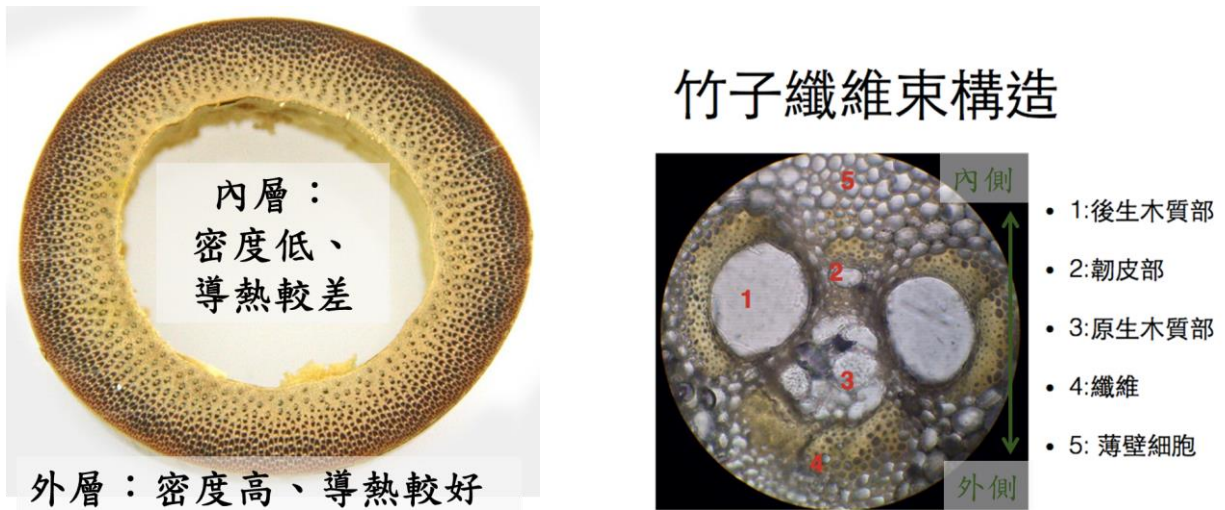


圖 1：(A)本實驗所使用的孟宗竹；(B)竹子維管束顯微相片及各構造名稱

2. 熱電材料

熱電材料係指能將熱能轉換為電能的材料，有關的效應主要有席貝克效應(Seebeck effect)與帕爾帖效應(Peltier effect)，而本實驗主要為席貝克效應的呈現。席貝克效應指的是當熱電材料兩端產生溫度梯度時，高動能電子會往低動能電子方向跑，造成材料內的電子分布不均，因此會產生電位差並產生熱電流。帕爾帖效應則是席貝克效應的逆反應，是指當熱電材料兩端有電位差時，會造成熱電材料產生溫度梯度。

(二) 研究動機

在這個能源的新世代，尋找火力發電等高污染發電方法的替代方案為一重要課題。熱電材料可作為其中一種環保能源的發展。熱電材料可運用於溫差發電，例如放射性同位素熱電機 (Radioisotope Thermoelectric Generator, RTG) 被運用在無法使用太陽能發電的太空無人遙控設備。現今熱電材料的運用主要在熱電偶溫度計與致冷晶片，而溫差發電則因熱能容易散失且轉換為電能的效率不高，未能被廣泛的運用。溫差發電的原理為根據席貝克效應，運用溫度梯度所產生的電位差，形成電流。

竹子為禾本科植物，廣泛分佈於熱帶、亞熱帶、溫帶地區。因內部的維管束具有空氣，使竹子具有導熱差的特性，符合熱電材料的條件，能將熱能留於材料中。本實驗以金屬奈米顆粒修飾竹子，使其導電增加並具有熱電材料的特性，並且測量電導率的提升、熱導率的變化，最終運用於能夠將溫差轉換為電能的迴路裝置中。

(三) 研究目的

1. 以熱蒸鍍法製備金屬奈米顆粒
2. 將導電載子嵌入至竹子維管束中並觀察嵌入情形
3. 測量處理過後竹子導電性的改變
 - (1) 以水及氯化鈉及金屬奈米顆粒提升導電載子
 - (2) 電導率提升
4. 普魯士藍鋰離子電池製作及充放電效率測試
5. 熱電裝置製作與熱電流生成測試
6. 竹片電流增益放大器－以普魯士藍電池驅動
7. 竹片電流增益放大器－以可調式電流供應器驅動
8. 竹片熱電流充電

二、研究方法與過程

(一) 研究設備及器材

表 1：研究設備及器材

原料	<ul style="list-style-type: none"> • 氫氣 • 液態氮 • 逆滲透水(RO water) 	<ul style="list-style-type: none"> • 銀 • 錫 • 鎳 	<ul style="list-style-type: none"> • 孟宗竹 • 去離子水(DI water) • 鋰片
藥品	<ul style="list-style-type: none"> • 食鹽(台鹽) • 氯化鐵 FeCl_3 • 亞鐵氰化鈉 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ • 檸檬酸 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 	<ul style="list-style-type: none"> • 聚偏二氟乙烯(PVDF) • 乙炔黑(ACET) • N-甲基吡咯烷酮(NMP) 	<ul style="list-style-type: none"> • 電解液 溶質：六氟磷酸鋰 LiPF_6 溶劑：EC / DEC = 50 / 50 (v/v)
儀器	<ul style="list-style-type: none"> • 熱蒸鍍儀器 • 鎢舟 • 銑床 • 腳踩式修角機 • 帶鋸機 • 砂帶機 • 電子天秤(LS-1200A) • 迴水自動快速滅菌釜(TOMIN Autoclave IAST00120-TM326A) • RO 逆滲透水過濾器 • 血清瓶 	<ul style="list-style-type: none"> • 解剖顯微鏡 • X 射線繞射儀 • 電源供應器(KEITHLEY 2231A-30-3) • 三用電表(HIOKI Digital Multimeter DT4282) • K-type 熱電偶溫度計 • 微量滴管 • 加熱攪拌板(Corning PC-420D) • 梨形分液漏斗 • 鋁箔紙 	<ul style="list-style-type: none"> • 燒杯 • 烘箱 • 離心機 • 鐵氟龍攪拌子 • 玻璃培養皿 • 瑪瑙研鉢 • 氣氛控制手套箱 • 簧片、重片、電池上下蓋 • 電線、鱷魚夾 • 壓克力盒 • 游標尺
軟體	<ul style="list-style-type: none"> • Gimp • OriginPro7.5 	<ul style="list-style-type: none"> • CMPR • GSAS 	<ul style="list-style-type: none"> • Phyphox

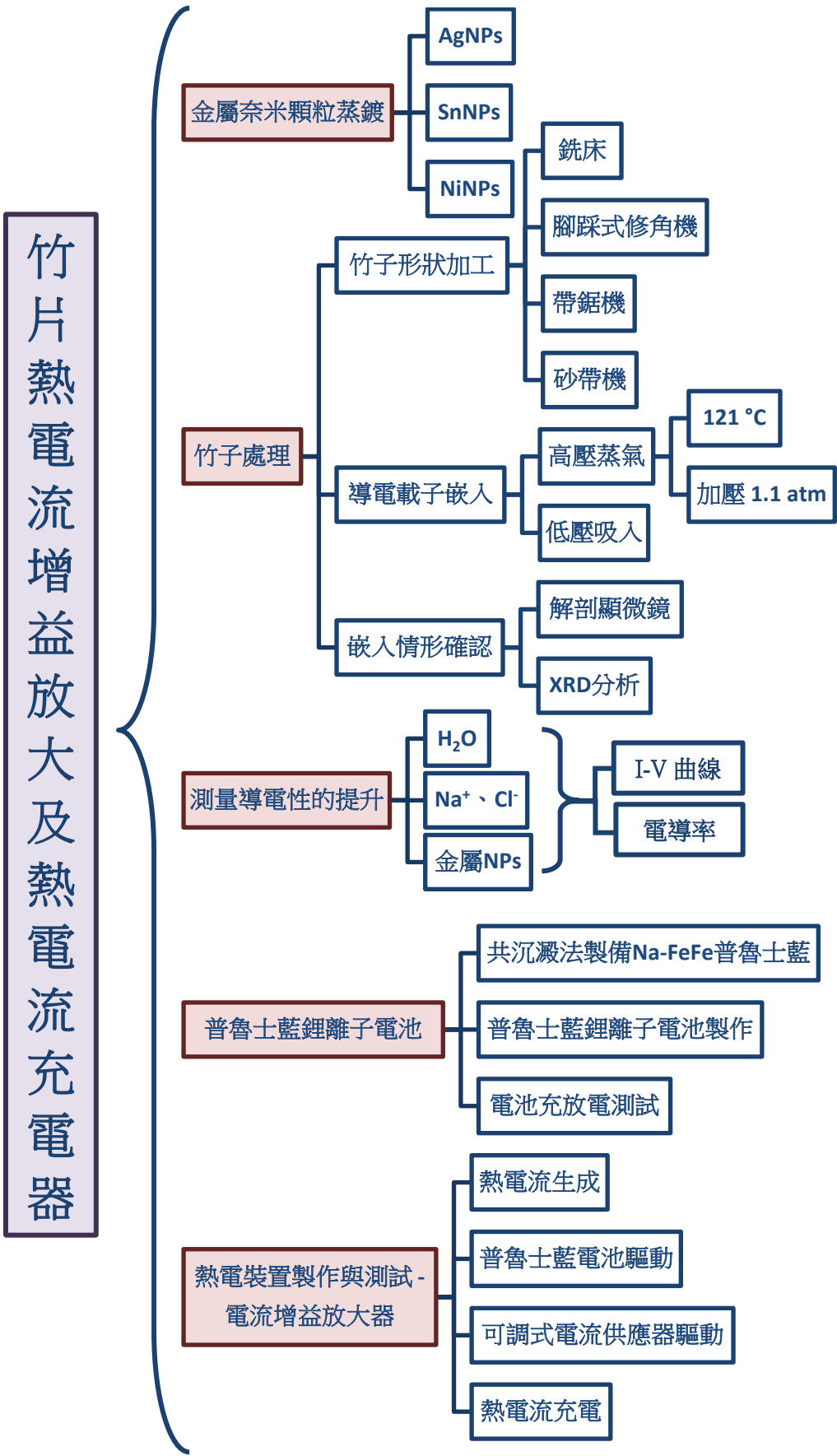


圖 2：研究架構

(二) 研究方法

1. 以熱蒸鍍法製備奈米金屬顆粒

實驗原理：

製備奈米材料的方法可分為物理方法與化學方法，而熱蒸鍍法為其中一種物理方法。本實驗使用的是物理氣相沉積(Physical vapor deposition)中的電阻蒸鍍法(Resistance PVD)。顆粒狀金屬原料置於鎢舟上，藉由通交流電使電阻生熱，根據焦耳—楞次定律 $P = I^2R$ （ P 為熱功率， I 為電流， R 為電阻），金屬固體會被加熱會汽化成為蒸氣。氣態的金屬會上升，等到達穩定的電流與狀態後會開始碰到頂部以液態氮冷卻的低溫的收集盤，凝結後成為奈米金屬顆粒。蒸鍍法的優點為製成簡單，電源設備價格便宜，缺點為製備速率有限，且須注意不可使鎢舟與材料產生反應，且不適用於高熔沸點材料。

2. 將導電載子嵌入至竹子維管束中並觀察嵌入情形

(1) 實驗原理

a) 竹子形狀加工

竹子加工分為三個階段，一為切削，用銑床將竹子削薄成適當且均勻厚度；二為切割，用腳踩式修角機與帶鋸機將竹子切成同樣大小；三為打磨，用砂帶機將竹子的尖角磨成圓角。

b) 氯化鈉與金屬奈米顆粒嵌入

竹子浸泡在飽和氯化鈉水溶液與金屬奈米顆粒中，置於滅菌釜中高溫高壓環境，在置於低壓吸入裝置中低壓滲透，使奈米金屬顆粒嵌入竹子表面與維管束中。

(2) 實驗步驟

a) 竹子形狀加工

- i) 將已風乾的竹子大略裁切成約 10 cm 長，3 cm 寬的竹片。
- ii) 以銑床將竹片厚度磨至約 5 mm 的均勻後度。
- iii) 以腳踩式修角機將竹片裁切。
- iv) 以帶鋸機將竹片裁切。
- v) 以砂帶機將裁切後的毛邊和尖角磨平。

b) 金屬奈米顆粒嵌入—高壓蒸氣

- i) 在血清瓶中加入 2 mL 飽和氯化鈉水溶液與金屬奈米顆粒。

- ii) 均勻混合後，將竹子浸泡於溶液中，如圖 3(A)。
- iii) 輕蓋蓋子不鎖緊，將血清瓶置於滅菌釜中。
- iv) 開啟滅菌釜，溫度會加熱至 121 °C，加壓 1.1 atm。
- v) 到達溫壓後將自動計時 20 分鐘並洩壓降溫。
- vi) 重複步驟 iii) ~ v)，若瓶中溶液已蒸發完畢則在加入 2 mL 飽和氯化鈉水溶液。
- c) 金屬奈米顆粒嵌入—低壓吸入
 - i) 架設裝置，如圖 3(C)。
 - ii) 開啟抽氣機，使飽和氯化鈉水溶液與金屬奈米顆粒吸入竹子的維管束。
- d) 嵌入情形觀察
 - i) 將處理過後竹子以刀片剖半。
 - ii) 以解剖顯微鏡觀察竹子的外側表面與內側維管束，是否有氯化鈉結晶或深色的金屬顆粒附著。

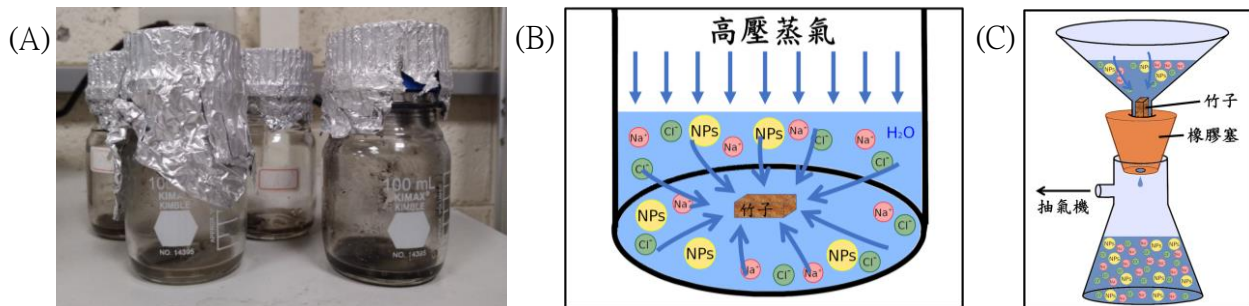


圖 3：(A)血清瓶中裝有竹子樣本、飽和氯化鈉水溶液、金屬奈米顆粒；(B)高壓蒸氣處理示意圖；(C)低壓吸入處理示意圖

3. 測量處理過後竹子導電性的改變

(1) 實驗原理

電導率是用歐姆定律來定義的，為電流密度和電場強度的比率，即 $J = \sigma \times E$ (J 為電流密度， σ 為電導率， E 為電場)。而電流密度 $J = \frac{I}{A}$ (I 為電流， A 為截面積)，且電場 $E = \frac{V}{d}$ (V 為電壓， d 為兩鱷魚夾間的長度)，因此可推導出電導率 $\sigma = \frac{J}{E} = \frac{I \times d}{A \times V}$ 。而單位為 $\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ 。

(2) 實驗步驟

- a) 線路架設，如圖 4(B)。
- b) 電源供應器開始通電，電壓由 0 至 18 伏特，逐一測量電流。

4. 測量熱電流的生成

(1) 實驗原理

熱電材料(thermoelectric material)係指能夠將熱能與電能互相轉換的材料。熱電效應則包括三個效應，分別為席貝克效應(Seebeck effect)、帕爾帖效應(Peltier effect)、湯姆森效應(Thomson effect)。其中，席貝克效應為溫度梯度生成電位。當物體兩端有溫差時，就可測到電位差，而在迴路中產生電流。

本實驗以加熱板將正電端加熱，使竹子兩端具有溫差，測量在電源供應器固定電壓下，通過竹子的電流變化。

(2) 實驗步驟

- 線路架設，如圖 4(B)。
- 電源供應器開始通電，電壓設為 18 伏特。
- 將竹子的正電端放置於加熱板上，紀錄溫度並量測電流。
- 當竹子的溫度與電流不再升高，將竹子停止加熱，並記錄降溫時的溫度與電流。

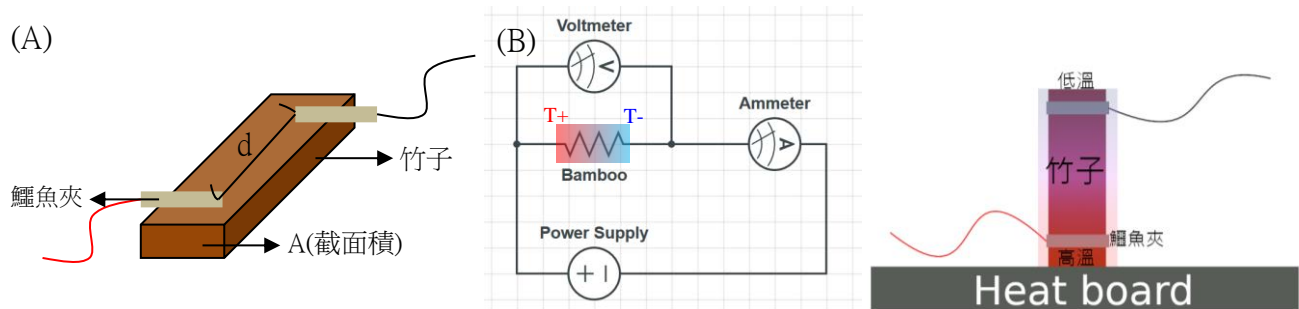
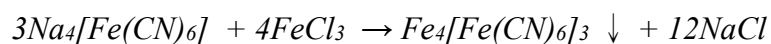


圖 4：(A)電導率測量示意圖；(B)實驗電路圖；(C)加熱竹子樣本正電端使其產生溫度梯度

5. 普魯士藍鋰離子電池製作

(1) 共沉澱法製備 Na-FeFe 普魯士藍

共沉澱法系取兩種溶液滴定，使原本溶解的離子在特定情況下能漸漸析出。本實驗在常溫下滴定 $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{(\text{aq})}$ 與 $\text{FeCl}_2_{(\text{aq})}$ 使其混合產生 Na-FeFe 普魯士藍沉澱和 NaCl。



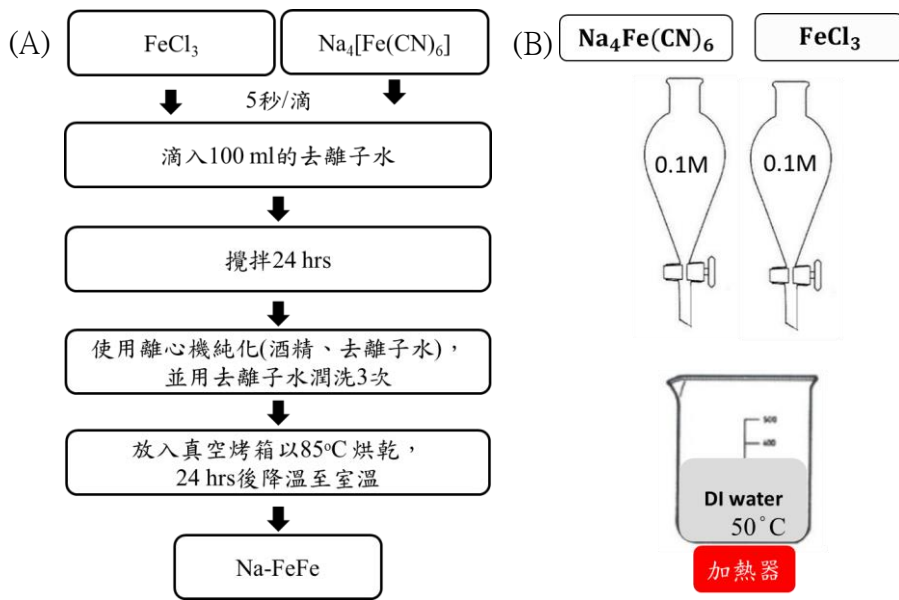


圖 5：(A) 共沉澱製備 Na-FeFe 普魯士藍流程；(B) 滴定示意圖

實驗步驟：

- 配製 300 毫升 1M FeCl_3 水溶液，放置於磁石攪拌機上低速攪拌 5 分鐘，製成 A 液。
- 配製 300 毫升 1 M $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 水溶液，製成 B 液。
- 在燒杯中裝入 200 毫升蒸餾水。
- 將 A 液與 B 液分別到入分液漏斗中，架設裝置。
- 以每 5 秒各 1 滴溶液速率滴定，同時以攪拌子低速攪拌，並控制溫度為 50°C 。
- 滴定完成後，持續攪拌 24 小時。
- 離心分離雜質，倒除廢液，以去離子水潤洗沉澱於離心管底部的深藍色物質 3 次。
- 以刮杓將底部物質刮入玻璃培養皿中，置入烘箱中 85°C 烘乾 24 小時。
- 以刮杓收集烘乾之普魯士藍，秤重。

(2) 普魯士藍鋰離子電池製作

鋰離子電池結構主要分為三個部分：極片、鋰片、以及其他零件(如外蓋和隔離膜)。鋰片為負極；含有普魯士藍的極片為正極。放電時，鋰片發生氧化反應，鋰離子 Li^+ 穿越隔離膜，透過電解液向負極普魯士藍游離。同時，補償電荷經外電路抵達負極，使 $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ 普魯士藍中的 Fe^{III} 還原為 Fe^{II} ，並嵌入 Li^+ 於結構空隙。

隔離膜為隔絕鋰片與極片避免短路，但其中微小孔洞仍可使 Li^+ 通過。重片能支撐電池結構，而簧片提供壓力避免各層錯位。電解液為 1M LiPF_6 ，溶劑為體積比碳酸乙烯酯(EC)：碳酸二乙酯(DEC)=1：1，能使 Li^+ 大量解離。

Na-FeFe 普魯士藍極片製作過程中，N-甲基吡咯烷酮(NMP)為漿料的溶劑，聚偏二氟乙烯(PVDF)為使漿料附著於鋁片的黏著劑，乙炔黑則可以增加導電性。漿料混合的質量比為 PB：乙炔黑：NMP：PVDF=7：2：52：1.75。

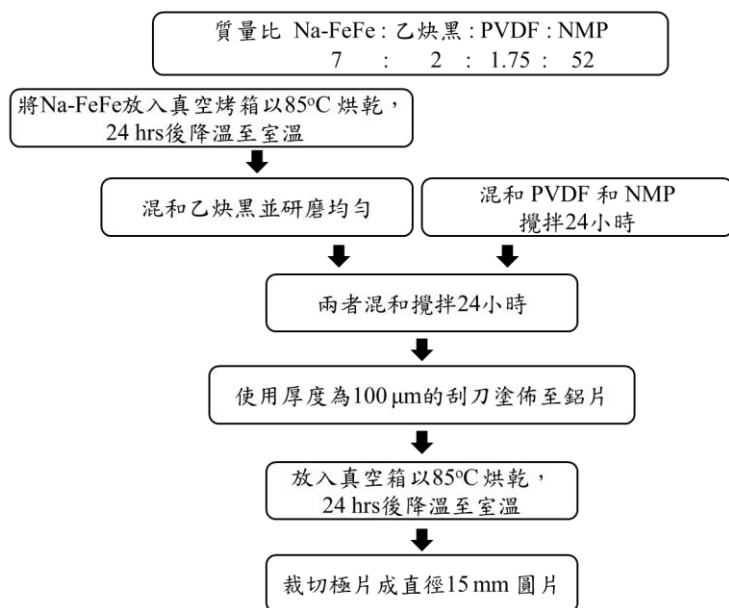


圖 6：(A)普魯士藍鋰離子電池製作流程；(B)鋰離子電池充電裝置

實驗步驟：

- a) 將普魯士藍樣品置於 85 °C 真空烘箱中烘乾 24 小時，並降至室溫。
- b) 將 0.3g 普魯士藍樣品與 0.0857g 乙炔黑混和，以瑪瑙研鉢研磨成均勻細粉。
- c) 將 2.357g NMP 與 0.075g PVDF 粉末倒入密封瓶中，以鐵氟龍攪拌子攪拌 24 小時。溶液應呈現透明膠狀。
- d) 將漿料混合，以鐵氟龍攪拌子攪拌 24 小時。
- e) 以 100 μm 刮刀將漿料均勻塗佈於鋁箔，置於 85 °C 真空烘箱中烘乾 24 小時，並降至室溫。
- f) 以沖片機將完成烘烤的極片打成直徑 15mm 之圓形。

※以下電池組裝步驟在充滿鈍氣，水氧值 0.01ppm 以下之手套箱中進行※

- g) 以空心鐵模將鋰金屬薄片壓成直徑 13mm 之圓片。
- h) 將極片浸入電解液，置於下蓋正中央。
- i) 將隔離膜浸入電解液，置於極片之上。
- j) 將鋰片置於重片與簧片合體上，鋰片朝下置於隔離膜之上。
- k) 以滴管滴過量電解液，確保電解液充滿整顆電池間隙。

l) 蓋上上蓋，拭去多餘電解液，以油壓式密封機包裝電池。

6. 普魯士藍鋰離子電池充放電效率

(1) 電池充放電效率測試

- 本實驗以 0.03 mA 電流充電普魯士藍鋰離子電池，觀察 1.5 V ~ 4.2 V 之充放電電壓。
- 第 500 次充放電循環中，庫倫效率為第 100 次循環的 98%，可見 Na-FeFe 普魯士藍電池壽命長，多次充放電後未影響電容。

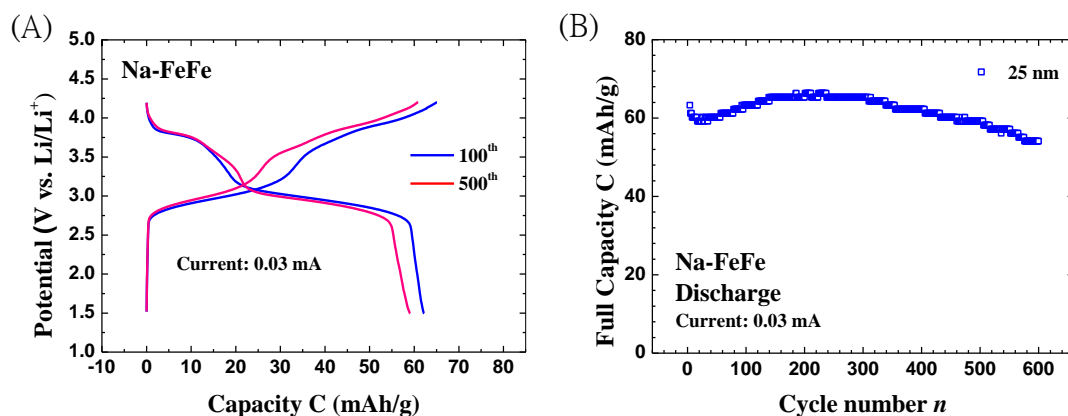


圖 7：(A)普魯士藍電池充放電測試圖；(B)充放電效率變化曲線

三、研究結果與討論

(一) 研究結果

1. 以熱蒸鍍法製備奈米金屬顆粒

(1) 蒸鍍步驟：

- a) 將~2 mm 金屬圓球分散置於兩端為電極的鎢舟上。
- b) 腔體抽至高真空，通入氬氣至氣壓 0.1 托(Torr，氣壓單位)。
氬氣能隔離原子蒸氣，防止碰撞凝聚成大顆粒。
- c) 開啟冷卻水循環，在收集盤上方加入液態氮使其降溫。
- d) 通電流使鎢舟與金屬原料加熱，如圖 8(B)。
- e) 電流到達約 45 安培，穩定後將擋板移除。金屬蒸氣開始接觸低溫收集盤，形成表層沒有吸附其他分子的奈米顆粒。
- f) 蒸鍍完成後等待腔體降至室溫，收集收集盤上的金屬奈米顆粒。

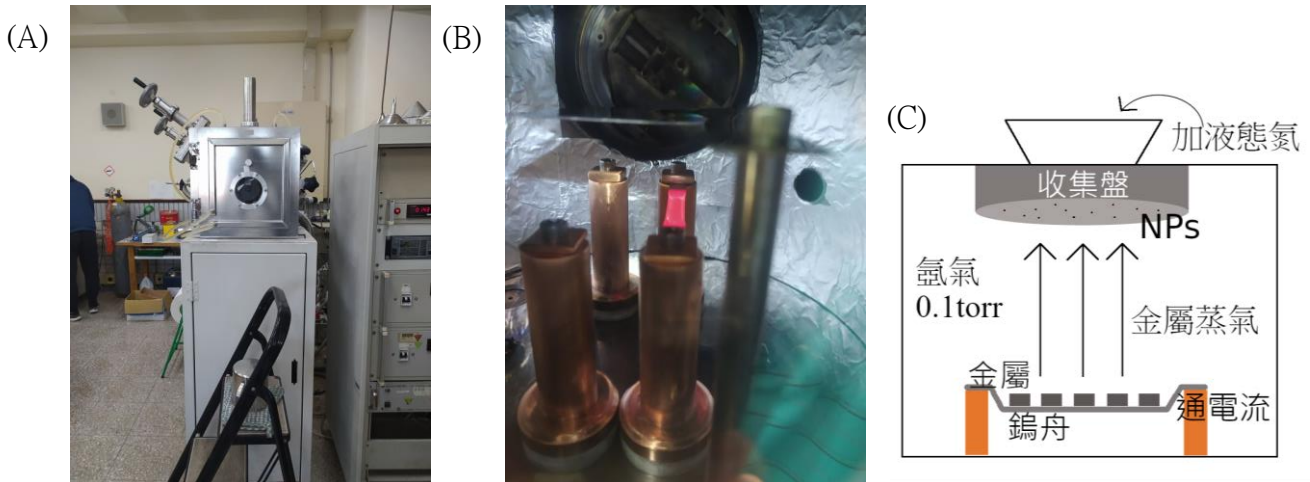


圖 8：(A)蒸鍍機外觀；(B)真空腔內鎢舟與液態金屬；(C)熱蒸鍍運作示意圖

(2) 結果分析：

- a) 成品：銀奈米顆粒(AgNPs)、錫奈米顆粒(SnNPs)、鎳奈米顆粒(NiNPs)
- b) 錫奈米顆粒蒸鍍過程中，在鎢舟上放置了 3.8718 公克的金屬錫原料，經過約 7 個小時的蒸鍍流程（包含降溫），共製備出了 232 毫克的錫奈米顆粒，僅約有 6%金屬在此期間汽化，凝結，形成奈米顆粒。
- c) 銀、錫、鎳奈米顆粒為黑色粉末狀。將其加入飽和氯化鈉水溶液時，鎳奈米顆粒所呈現的顏色最深。

2. 將導電載子嵌入至竹子維管束中並觀察嵌入情形

(1) 解剖顯微鏡觀察

- 各樣本置於高溫高壓環境的時間為每次 20 分鐘，加總起來約 16 個小時。
- 圖 9 為嵌入奈米顆粒後的各樣本，可見大小未有明顯改變，且經過處理的竹子表面顏色略深，推測為金屬奈米顆粒附著在竹子最外層表面。
- 圖 10 為各樣本之解剖顯微鏡影像，可見竹子內部維管束纖維有方體氯化鈉結晶，且結晶分布沿著維管束走向，與測量電流時電子運動的方向平行。奈米金屬顆粒則多團聚於表面，內部維管束之間略難觀察。

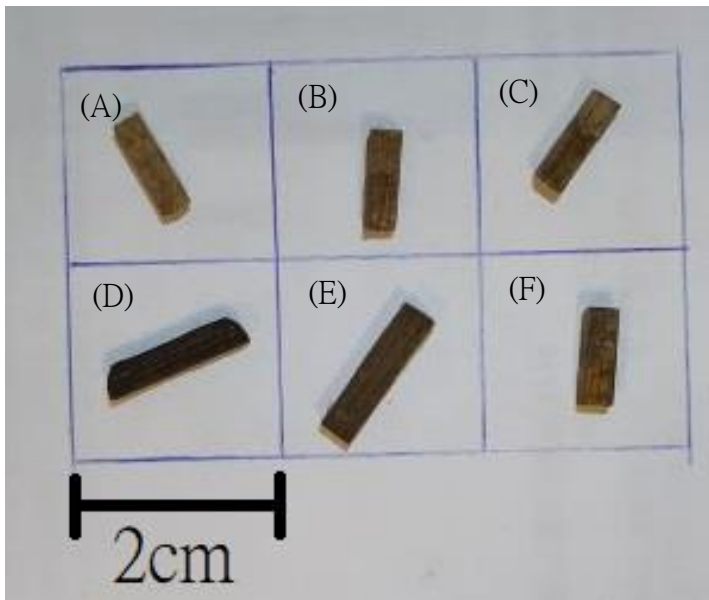


圖 9：(A)未處理的竹子，(B)泡過 RO 水的竹子，經過高溫高壓置於(C)飽和 NaCl 水溶液，(D)飽和 NaCl 水溶液 + AgNPs，(E)飽和 NaCl 水溶液 + SnNPs，(F)飽和 NaCl 水溶液 + NiNPs 處理的竹子樣本

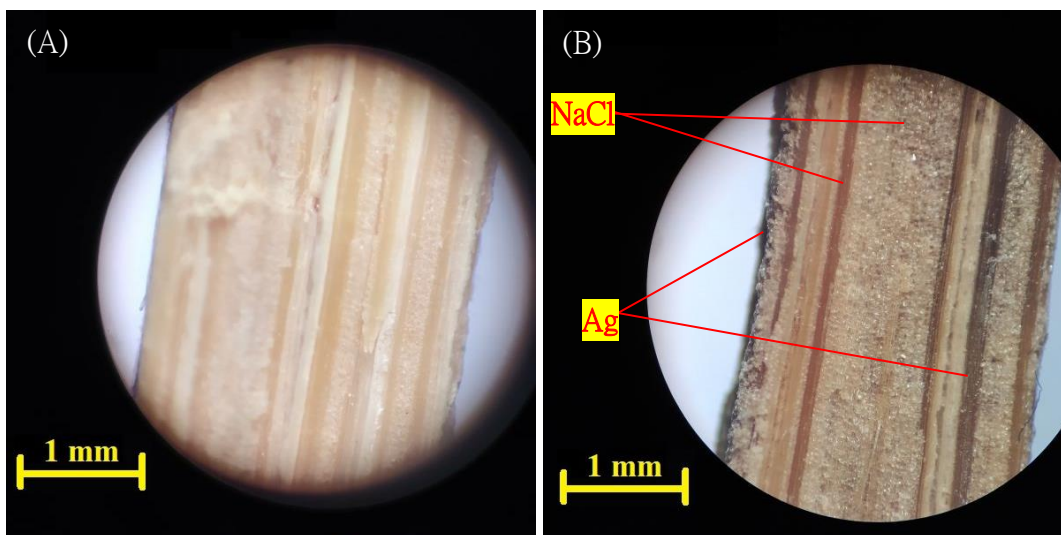


圖 10：(A)泡 RO 水(B)以飽和 NaCl 水溶液 + AgNPs 處理的竹子樣本之解剖顯微鏡影像

(2) XRD 原理與步驟

X 射線繞射 (X-ray diffraction) 為一種化學晶體分析方法。X 射線的波長介在 $10^{-12} \sim 10^{-8}$ 公尺之間，藉由電子對 X 射線的散射作用，獲得晶體內電子的分佈情形，進而推衍化學組成與晶體結構。根據得到的繞射譜圖，對照標準的分子譜圖數據，可檢測金屬奈米顆粒是否有嵌入至竹子中。

實驗步驟：

- d) 將樣本放置於載台，如圖 11(B)，關上防護玻璃罩。
- e) 粗略快速掃描，每 0.1 度一個數據點，15 度/分鐘，找出氯化鈉與金屬的繞射峰。
- f) 針對繞射峰慢速掃描，每 0.04 度一個數據點，0.5 度/分鐘，得到完整譜圖。

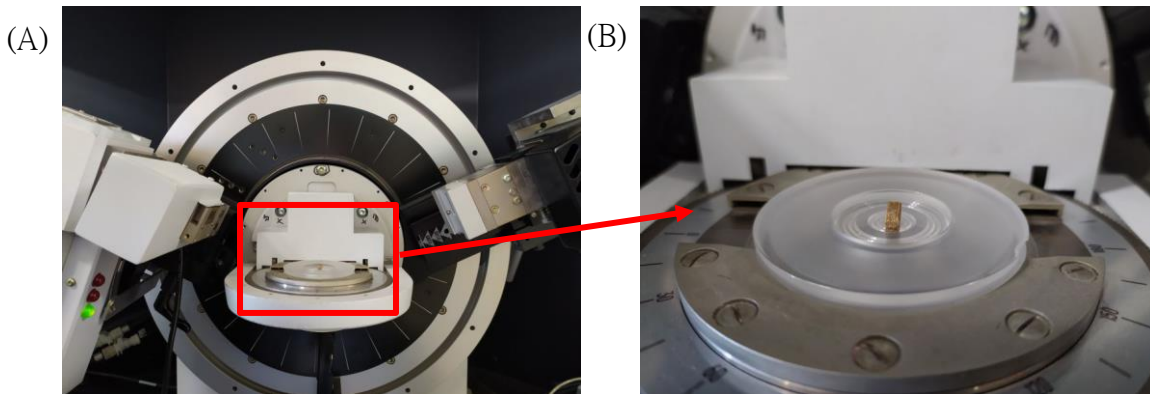


圖 11：(A)X 射線繞射儀(XRD)，左側為 X 射線光源，右側為接收器；(B)X 射線繞射儀之載台

(3) XRD 結果分析

- a) 圖 12 為以飽和 NaCl 水溶液 + AgNPs 處理之竹子樣本的 X 射線繞射譜圖，橫軸為兩倍繞射角度，縱軸為繞射強度。
- b) 兩樣本皆有氯化鈉表現的繞射峰，而添加銀奈米粒子處理的樣本具有奈米銀表現的繞射峰，可見氯化鈉與金屬皆有嵌入於竹子中。

(4) 結論

- a) 由顯微照片可知，經過高溫高壓處理，飽和氯化鈉水溶液有進入到竹子的維管束纖維中，且因溶液的蒸發而變為晶體態的氯化鈉。
- b) 由解剖顯微鏡難以得知金屬奈米顆粒是否有進入到竹子的維管束纖維中，但竹子外觀明顯因金屬奈米粉末而顏色加深。
- c) XRD 譜圖證明 NaCl 及各金屬 NPs 已嵌入竹子內部。

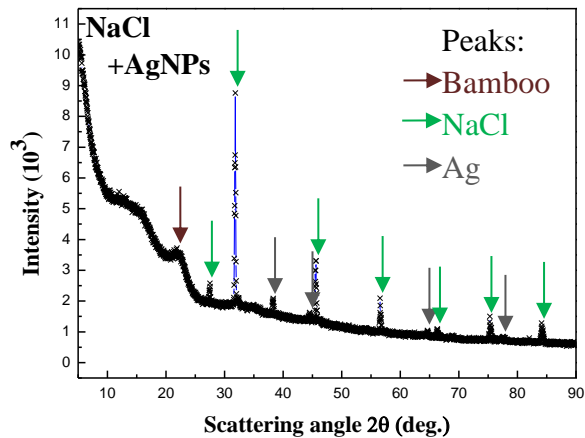


圖 12：以飽和 NaCl 水溶液 + AgNPs 處理之竹子樣本的 X 射線繞射譜圖，其中褐色箭頭指向竹子纖維素的繞射峰，綠色箭頭指向氯化鈉的繞射峰，灰色箭頭指向銀的繞射峰

3. 測量處理過後竹子導電性的改變

(1) 以水及氯化鈉及金屬奈米顆粒提升導電載子

- 各竹片樣的電流均隨電壓升高，線性增強，顯示均在歐姆區域。
- 添加金屬奈米顆粒處理的樣本，電流為乾竹子的 5505~7930 倍。
- 其中，以水及氯化鈉及銀奈米顆粒處理的樣本導電能力最佳，在電壓為 18 伏特時，電流為乾竹子的 7930 倍，電阻減少 99.987%。

(2) 電導率效率的提升

- 如圖 13，以水及氯化鈉及金屬奈米顆粒處理之樣本電導率大幅提升。
- 其中，在水及氯化鈉之外，添加 AgNPs 可使電導率再提升 75.9%。

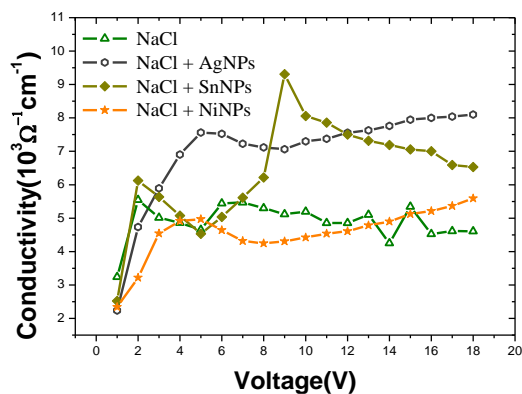


圖 13：各樣本的電導率-電壓曲線(C-V curve)

(3) 提升效果比較

表 2：電壓為 18 伏特時各樣本之電流與電導率

樣本	乾竹子	泡水竹子	+NaCl	+NaCl+AgNPs	+NaCl+SnNPs	+NaCl+NiNPs
增強倍數	≡1	156	4076	7170	5781	4948

(4) 結論

- 添加氯化鈉、奈米金屬顆粒可分別增加竹子的導電能力。
- 以飽和 NaCl 水溶液 + AgNPs 處理之竹子電導率最佳。

4. 熱電裝置製作與熱電流生成測試

(1) 導電效能優化

根據竹子大小改變及並聯實驗，得出的結論為「竹子在溶液中處理時，表面積較大，能夠有較高的導電效能」。因此，每片 $0.5\text{ cm} \times 0.5\text{ cm} \times 3\text{ cm}$ 的竹片先被縱切為 5 至 7 半，如圖 14(A)，分別標號後放入飽和氯化鈉水溶液中，如圖 14(B)。再根據電流測量實驗結果，添加導電效能提升最高幅度的銀奈米粒子。置於滅菌釜中高溫高壓處理約 10 小時後，將竹片逐一拼回原本的大小。

因為浸泡處理時樣本接觸氯化鈉溶液與奈米顆粒的表面積大，嵌入情形應會更佳。透過表面積增加、金屬奈米粒子輔助、高溫高壓處理等三個步驟，使竹子優化為導電效能較佳的熱電材料。

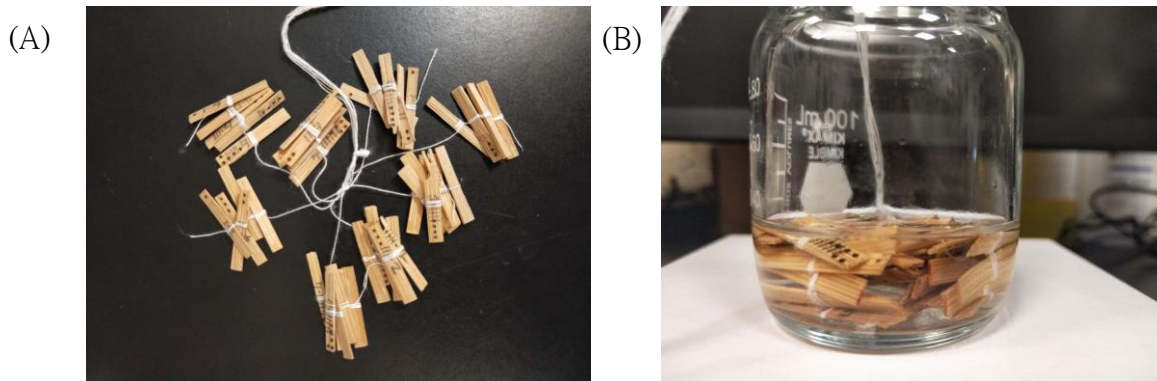


圖 14：(A)每堆竹子為 $0.5\text{ cm} \times 0.5\text{ cm} \times 3\text{ cm}$ 的竹片被縱切為 5 至 7 半之薄片，共有 8 堆；(B)縱切後竹子放入 NaCl 溶液加 0.1g AgNPs 處理

設計裝置時，竹子外罩上一層透明壓克力盒，如圖 15(B)。

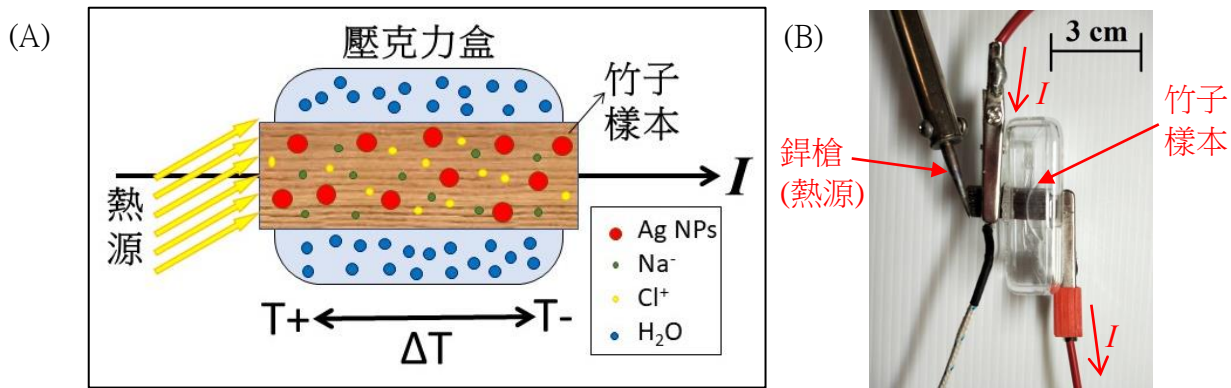


圖 15：(A)竹子壓克力盒裝置示意圖；(B)加熱壓克力盒中樣本實際操作，熱源為鋸槍

(2) 結果分析：

- a) 以飽和氯化鈉水溶液+銀奈米顆粒處理之竹子在具有溫差時所產生的熱電流最大，在溫差為 20 °C 時增加了 5.83 mA。

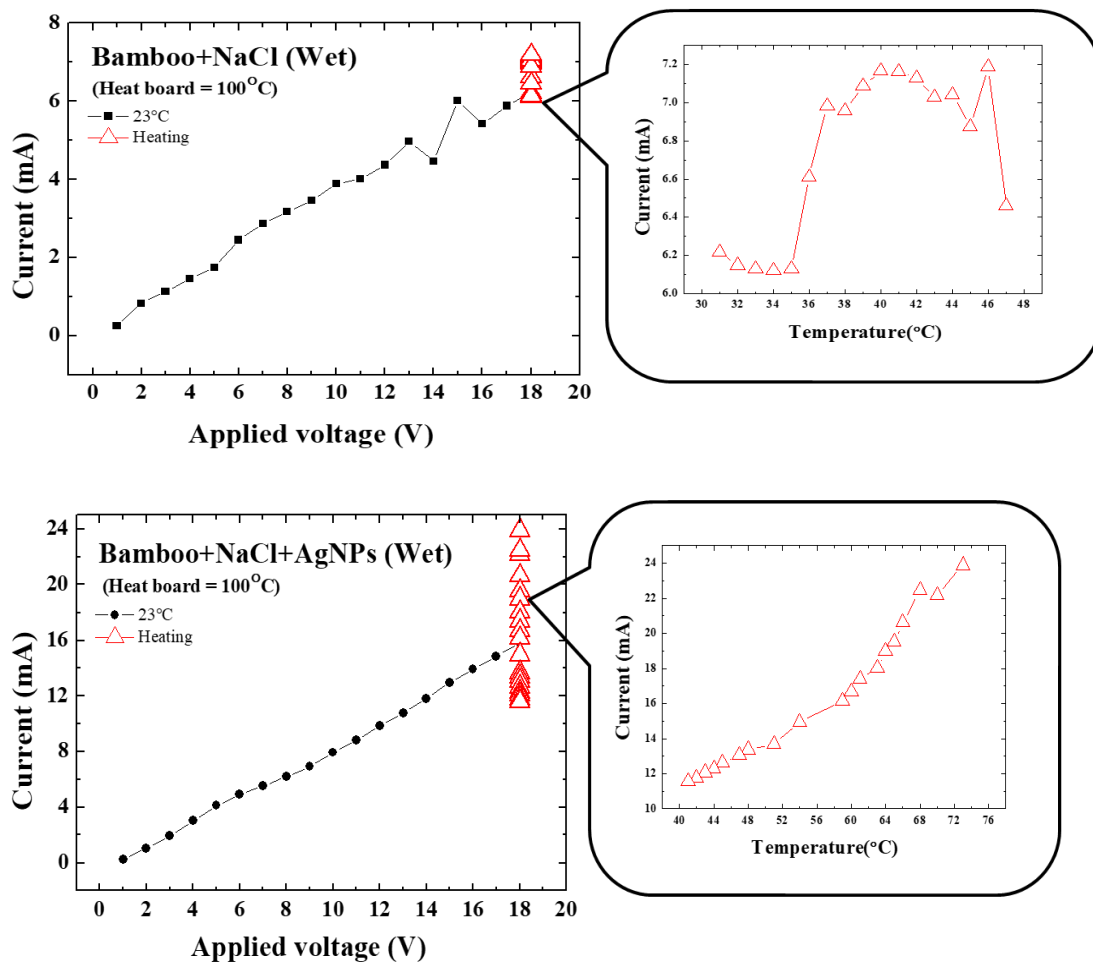


圖 16：黑色為室溫下逐漸增加電壓；紅色為對正極加溫、負極維持 23 度室溫使正負極有溫差存在，並同時通以固定外加電壓 18V，測量電流值是否提升

表 3：不同溫差時電流變化量

樣本		+NaCl	+NaCl+AgNPs	+NaCl+SnNPs	+NaCl+NiNPs
電流變化量(mA)	$\Delta T = 10^\circ C$	0.95	2.01	2.63	1.94
	$\Delta T = 20^\circ C$	-	5.83	2.47	5.33

5. 竹片電流增益放大器—以普魯士藍電池驅動

(1) 迴路設計

迴路中，普魯士藍鋰離子電池提供電位差，驅動電流產生。光源則代表外來的熱(本實驗使用方便取得與控制之熱源代替)，使竹子樣本的正電端溫度升高。藉由熱電材料的溫度梯度，造成電子分布不均，增加額外的電位差，進而讓 LED 燈泡亮度增加。

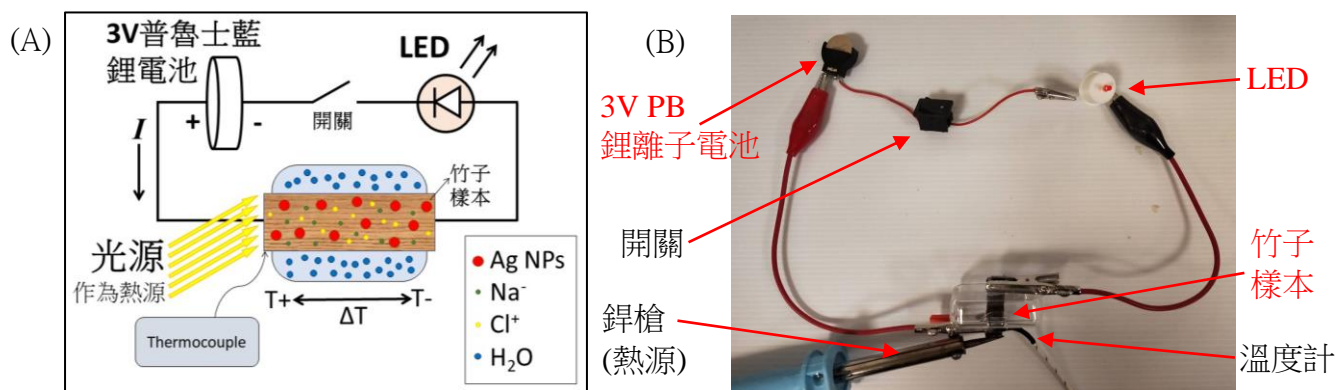


圖 17：(A)簡易熱電迴路設計圖；(B)簡易熱電迴路

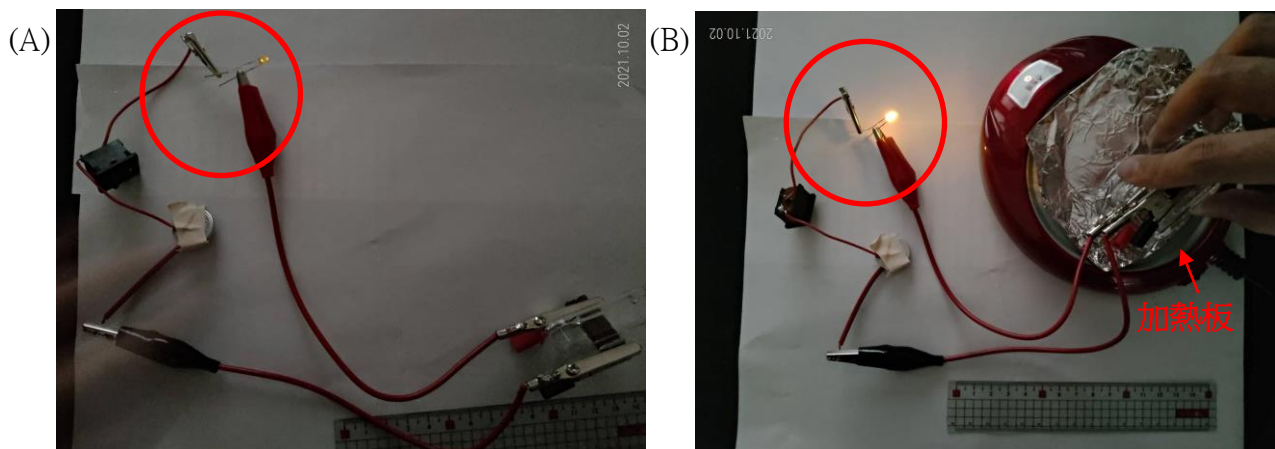


圖 18：普魯士藍鋰離子電池驅動的竹子電流增益放大器中，(A)未加熱時 LED 亮度；(B)將竹片正電端加熱，LED 變亮

為了避免長時間通電，使氯化鈉被電解而消耗竹子內的導電物質，迴路中設有簡易開關，控制電流的通過，確保竹子維持在最佳導電狀態。

(2) 實驗結果及分析

- 先將竹片切為薄片，處理過後再組裝，可使截面積不變，導電載子嵌入的表面積提升約 2.5 倍。
- 開始加溫前，接上竹子的迴路形成通路，燈泡發亮，證明奈米金屬確實有嵌入竹子當中，與未處理乾燥竹子相比，樣本的導電性有明顯上升。
- 將奈米金屬顆粒嵌入竹子當中，可將竹子製成熱電材料，藉由竹子兩端的溫差來達到電流增益放大的效果。

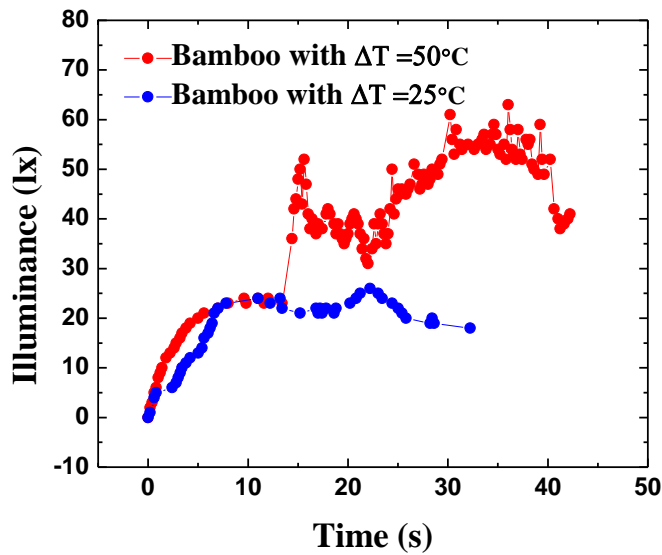


圖 19：簡易熱電迴路中，加熱竹子一端後 LED 亮度增加

6. 竹片電流增益放大器—以可調式電流供應器驅動

(1) 迴路設計

本迴路所採用的竹子樣本，製作方法與前項迴路相同：透過表面積增加、金屬奈米粒子輔助、高溫高壓處理等三個步驟，使竹子優化為導電效能較佳的熱電材料。並且，外面罩上透明壓克力盒，絕緣且方便操作。

為了量測出竹子樣本在不同電壓下，置於迴路中的效果，在此可控電壓的迴路中，我們將 3V 普魯士藍鋰離子電池換成電子電源供應器，以調整供給的電壓。

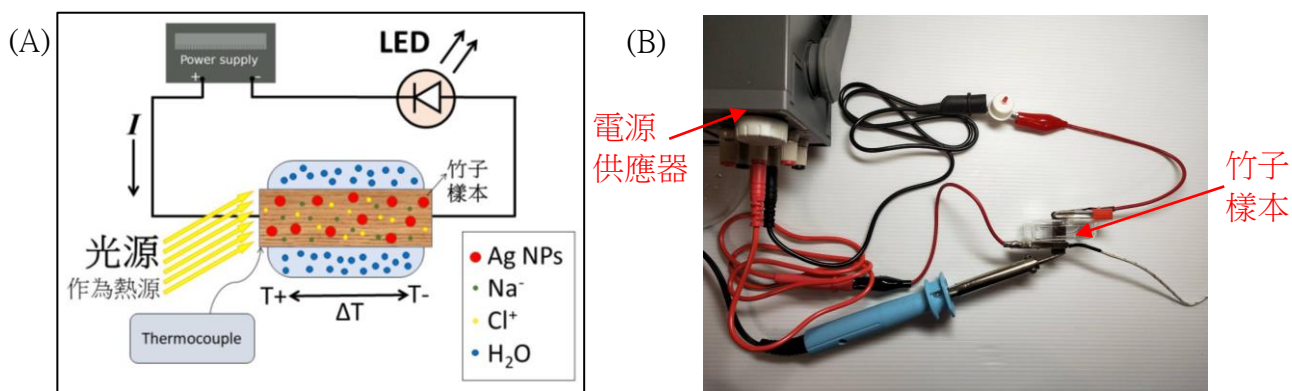


圖 20：(A) 可控電壓的熱電迴路設計圖；(B)竹子樣本加熱測量操作

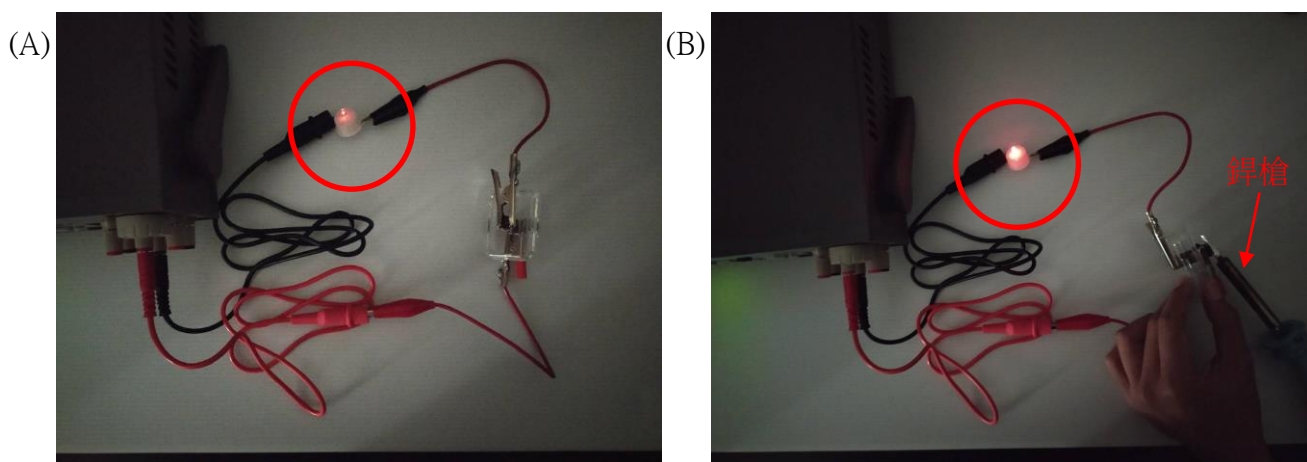


圖 21：電流供應器驅動的竹子電流增益放大器中，(A)未加熱時 LED 亮度；(B)將竹片正電端加熱，LED 變亮

(2) 實驗結果及分析

a) 溫度提升 45°C 所造成的電流增益，相當於升高供給電壓 100 mV 。

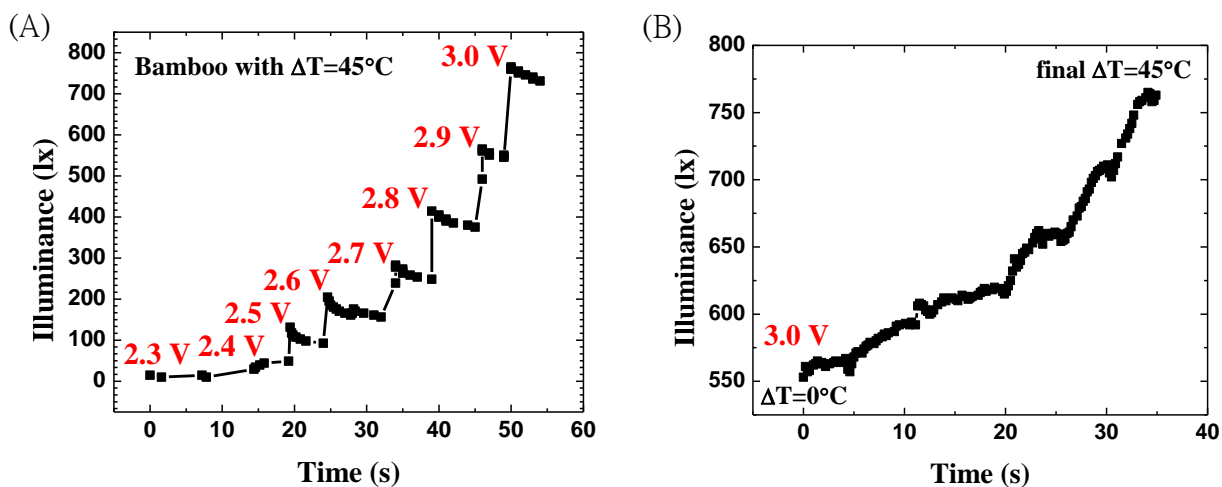


圖 22：(A)逐漸提升電壓，LED 亮度的變化；(B)給予竹子樣本兩端溫差，LED 亮度的變化

7. 竹片熱電流充電

(1) 迴路設計

熱電竹子能驅動燈泡亮度增加，可見熱電效應確實使竹子產生熱電流，將熱能轉換為電能。因此，為了收集熱電流，我們運用普魯士藍二次電池的充電，將電能轉換為化學能儲存。

迴路中連接了鋰離子電池的充電板，竹子產生的熱電流能縮短鋰離子電池充電時間。竹片兩端無溫差時，電源供應器以 0.015 mA 定電流充電，需 12 小時，可將普魯士藍電池充飽到 3V，若竹片兩端溫差為 45 °C 時，則電流提升到 0.025 mA，只需 7 小時，就可將普魯士藍電池充飽到 3V。

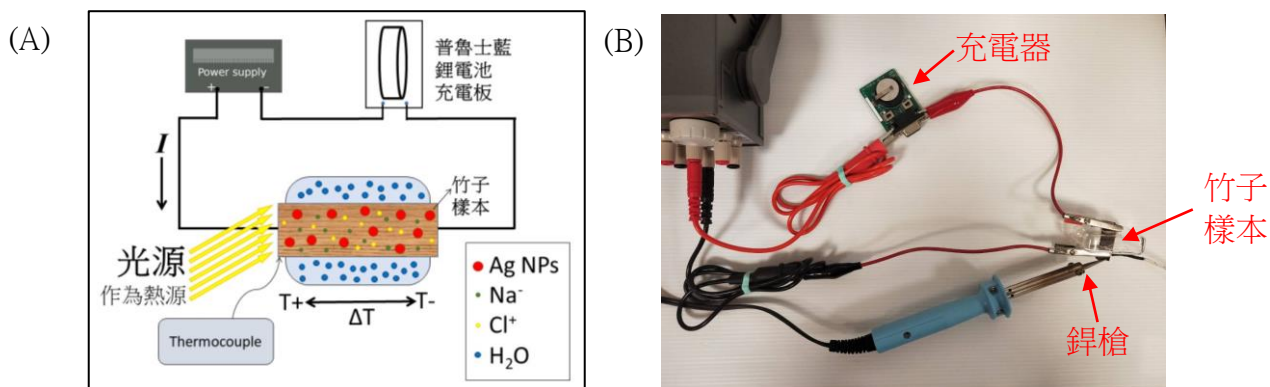


圖 23：(A)蓄電迴路示意圖；(B)鋰離子電池充電板

(二) 研究討論

※竹子樣本製作及處理

1. 竹子維管束成散生，遍布於整根竹莖。竹子可分為外層與內層，其中外層較年輕，維管束較小且內含較少空氣，密度較大，導熱較佳；內層較老，維管束較大且內含較多空氣，密度較小，導熱較差。
2. 蒸鍍原料僅有顆粒金屬，耗材則為抑制金屬活性的氫氣、冷卻收集盤所用的液態氮和電阻加熱乘載裝置錫舟，不像其他奈米顆粒製備方式，例如化學相態沉積法（運用還原劑使金屬離子反應成為金屬）會產生其他廢液，PVD 為相對環保之方法。
3. 從竹子的顯微相片可知，縱切時維管束可見會反光之透明長方晶體，推測即為氯化鈉結晶。以解剖顯微鏡就可觀察到樣本內的氯化鈉晶體，但難以分辨出金屬奈米顆粒。由外觀判斷，以肉眼觀察可發現泡在有金屬奈米顆粒的飽和氯化鈉水溶液中之樣本顏色較泡在飽和氯化鈉

水溶液中之樣本顏色深，因而推論氯化鈉有成功進入竹子的維管束中，但金屬奈米顆粒則只能確認其有附著於樣本表面，至於是否有嵌入在竹子的維管束中則需其他實驗佐證。

4. 在 X 射線繞射譜圖中可觀察到氯化鈉與金屬所表現之繞射峰，證實氯化鈉與金屬奈米顆粒有藉由高溫高壓環境嵌入竹子。而有些峰的強度並不是很明顯，推測原因為金屬奈米顆粒之濃度不高，沒有明顯反應。

※樣本導電效率測試

1. 在檢驗經處理後的竹子是否有導電效能的提升之實驗中，相同電壓下各處理過的樣本皆比對照組泡 RO 水的竹子有更高的電流，而考慮進截面積，電導率也有明顯的提升。其中，以氯化鈉水溶液處理的樣本較對照組泡水竹子之電流增加了 15.95 倍，電導率增加了 7.06 倍，可見氯化鈉在竹子導電中扮演重要角色。而效果最佳之樣本為以氯化鈉水溶液和銀奈米顆粒處理之樣本，較對照組泡水竹子之電流增加了 40.67 倍，電導率增加了 45.86 倍。
2. 測量時從裝有飽和氯化鈉水溶液與奈米顆粒的血清瓶中拿出後，先將樣本表面以試鏡紙擦乾，在迅速夾上鱷魚夾開始測量。只要樣本內水份完全蒸發，導電效果就會明顯下跌。
3. 推測竹子導電的方式為電解質導電，由維管束內的水分與氯化鈉，形成氯離子和鈉離子導電。而嵌入的金屬奈米顆粒在竹子中則大大提升氯化鈉的導電效果，又金屬銀的導電性居鎳、錫之上，是故以氯化鈉與銀奈米顆粒修飾之竹子具有最佳的導電性。

※熱電流測量

1. 測量溫差時，僅使用了一個熱電偶量測加熱正電端鱷魚夾位置的溫度，並假設另一端的溫度維持室溫。此方法會造成誤差，因雖然竹子導熱性能不好，熱能還是有可能傳導而達到熱平衡。因此，改善的方法為裝置兩個熱電偶，分別測量加熱正電端的溫度與負電端的溫度，算出溫差再做比較。

※熱電裝置設計及測試

1. 在各熱電迴路裝置中，竹子扮演電流增益的角色。由電池或電源供應器提供初始電壓，再給予竹子溫差，使 LED 燈泡亮度改變。
2. 竹子在有溫差時，亮度明顯改變，可見竹子成功展現熱電效應，能依據溫差改變兩端的電壓，驅動 LED 元件發亮。
3. 單個熱電竹子塊體（10 片薄竹片組合而成的 5 mm × 10 mm × 30 mm）在溫差下所增益的電流約等同於多供給 100 mV 電壓。推測若以多個熱電竹子塊體同時增益，將達到更高的效果。

※工程應用

1. 普魯士藍為新興鋰離子電池材料，兼具環保、低讀、低成本等優點，製作出的鋰電池在經過數百次充放電循環不產生記憶效應，電容衰退也非常微小。
2. 在溫差顯著的环境，例如會發熱的小家電表面，可運用熱電裝置將難以運用的熱能轉換為電能，提升用電效能，降低能量的消耗。
3. 將實驗中製作的迴路放大，並聯更多組熱電竹片，並把加熱裝置代替成廢熱或天然熱源，再將熱電流儲存於普魯士藍鋰離子二次電池中，即可作為運用熱能轉換為電能的永續發電方式。

四、結論與應用

(一) 研究結論

1. 竹子的低熱導率，提供竹片成為熱電材料的必要特性。
2. 以高溫高壓及低壓吸入，能使氯化鈉溶液與金屬奈顆粒嵌入竹子表層及內部，有效提升竹子的導電能力，可達 7170 倍，而僅小幅增加熱導率約 10%。
3. 本實驗製備的竹子樣本，可藉由控制竹子兩端溫差，啟動熱電流，成為一常溫範圍的熱電材料。
4. 竹子在迴路中可做為電流增益放大器，在兩端溫差 50 °C 時使 LED 燈泡亮度提升 124%。
5. 普魯士藍鋰離子二次電池充電過程中，連接熱電竹子的電流增益放大器，能儲存竹子產生的熱電流，縮短充電時間。

(二) 研究應用與未來展望

1. 裝置可運用於溫差控制之開關。
2. 將裝置規模擴大，將可回收廢熱或吸收自然熱源，轉換為電能發電。

五、參考文獻

- [1] 李欣瑜（民 96 年）。冷熱生電—熱電效應之席貝克效應。民 110 年 1 月 13 日，取自「台灣網路科教館」：<https://www.ntsec.edu.tw/Science-Content.aspx?a=6822&fld=&key=&isd=1&icop=10&p=1&sid=3089>
- [2] 奈米材料製作。高雄市：國立科學工藝博物館。民 110 年 1 月 20 日，取自：<https://nano.nstm.gov.tw/NanoConcept/Inspection/MaterialProduction.htm>

- [3] 楊啟榮。蒸鍍系統原理。台北市：國立臺灣師範大學。民 110 年 10 月 8 日，取自：
[http://mems.mt.ntnu.edu.tw/document/class/97%E4%B8%8A%E5%AD%B8%E6%9C%9F/%E6%A9%9F%E9%9B%BB%E6%95%B4%E5%90%88%E6%8A%80%E8%A1%93\(%E4%B8%80\)/%E5%AF%A6%E4%BD%9C%E6%8A%80%E8%A1%93%E8%A3%9C%E5%85%85%E8%B3%87%E6%96%99/%E8%92%B8%E9%8D%8D%E6%8A%80%E8%A1%93.pdf](http://mems.mt.ntnu.edu.tw/document/class/97%E4%B8%8A%E5%AD%B8%E6%9C%9F/%E6%A9%9F%E9%9B%BB%E6%95%B4%E5%90%88%E6%8A%80%E8%A1%93(%E4%B8%80)/%E5%AF%A6%E4%BD%9C%E6%8A%80%E8%A1%93%E8%A3%9C%E5%85%85%E8%B3%87%E6%96%99/%E8%92%B8%E9%8D%8D%E6%8A%80%E8%A1%93.pdf)
- [4] Shah, D.U., Bock, M.C.D., Mulligan, H. *et al.* Thermal conductivity of engineered bamboo composites. *J Mater Sci* 51, 2991 – 3002 (2016). Retrieved January 31, 2021, from <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9610-z>
- [5] Alexandre Polozine; Susanna Sirotinskaya; Lírío Schaeffer *et al.* History of Development of Thermoelectric Materials for Electric Power Generation and Criteria of their Quality. *Materials Research*. 2014; 17(5): 1260-1267. Retrieved January 31, 2021, from <http://dx.doi.org/10.1590/1516-1439.272214>
- [6] Heremans, J. The ugly duckling. *Nature* 508, 327 – 328 (2014). Retrieved January 31, 2021, from <https://doi.org/10.1038/508327a>
- [7] Huang, P.; Chang, W.S.; Shea, A.; Ansell, M.P.; Lawrence, M. Non-Homogeneous Thermal Properties of Bamboo. In *Materials and Joints in Timber Structures*; Springer: Dordrecht, The Netherlands, 2014; pp. 657 – 664. Retrieved January 31, 2021, from https://www.researchgate.net/publication/263773568_Non-Homogeneous_thermal_properties_of_bamboo
- [8] M . C. Kiran, Anand Nandanwar, M . Ve nugopal Naidu, K. Ch. Varada Rajulu. Effect of Density on Thermal Conductivity of Bamboo Mat Board. *International Journal of Agriculture and Forestry* 2012, 2(5): 257-261. Retrieved January 31, 2021, from <http://article.sapub.org/pdf/10.5923.j.ijaf.20120205.09.pdf>
- [9] M. Mounika1, K. Ramaniah, A.V. Ratna Prasad, K. Mohana Rao, K. Hema Chandra Reddy. Thermal Conductivity Characterization of Bamboo Fiber Reinforced Polyester Composite. *J. Mater. Environ. Sci.* 3 (6) (2012) 1109-1116. Retrieved January 31, 2021, from http://www.jmaterenvironsci.com/Document/vol3/vol3_N6/112-JMES-322-2011-Mounika.pdf
- [10] Khan, A., Rashid, A., Younas, R. *et al.* A chemical reduction approach to the synthesis of copper nanoparticles. *Int Nano Lett* 6, 21 – 26 (2016). Retrieved January 31, 2021, from <https://doi.org/10.1007/s40089-015-0163-6>

【評語】 100030

1. 本研究探討竹片熱電流增益放大及熱電流充電器。值得鼓勵。
2. 建議可以針對不同變因的影響原理與效益,作進一步探討.
3. 建議針對竹片在實際應用方式與影響,作進一步探討.
4. 在原型測試之外，建議可以用「應用情境」，發想此類裝置在生活中的應用場域。