

2019 年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號 160007

參展科別 物理與天文學

作品名稱 以奈米銦顆粒或鈉離子修飾竹子導電作為
新型熱電材料之研究

得獎獎項 大會獎：一等獎
青少年科學獎
出國正選代表

就讀學校 臺北市私立復興實驗高級中學

指導教師 馬瑪宣、陳洋元

作者姓名 勞志毅

關鍵詞 竹子(Bamboo)、
熱電材料(Thermoelectric Material)、
奈米銦顆粒(In Nanoparticles)

作者簡介



我是勞志毅，目前就讀高中三年級。在國中時開始對科學有興趣，並開始參加了科學的培育計畫和大學先修。雖然做實驗很累人，常常一做就要花掉一個禮，同時還要兼顧學校的課業，但是我還是很喜歡做實驗時的感覺。我從實驗裡學到許多，包括做任何事應該要有的態度以及謹慎。我希望運用這次參加國際科展的機會來報告我的研究，並且向更多人學習。

摘要

熱電材料的條件為導熱差，電導率高的材料，此特性可將熱能轉換成電能，為一新興的再生能源。竹子生長快，為一導熱差的材質，但電導率低。本實驗將野生孟宗竹加工裁切，浸泡於飽和食鹽水加上奈米銦顆粒(73mg/ml)環境中，以高壓蒸氣(121℃、1.1 atm/cm²)處理40分鐘後測量處理前後其電阻變化、增加兩端溫度差及電壓改變的電流密度、增加溫度改變的電流，及熱導率等，並以複式顯微鏡觀察，確認奈米銦顆粒的確有進入竹子維管束內。實驗結果顯示，以飽和食鹽水及奈米銦顆粒高壓蒸氣法處理的竹片，相對於對照組，電導率上升了約1706倍，但熱擴散度只上升了約10%，熱電優值(Thermoelectric Figure of Merit) ZT為 0.059。本實驗方法有效提升竹子的電導率，證實竹子是一個有潛力的新興熱電材料。

Abstract

The requirements of thermoelectric material are low thermal conductivity and high electrical conductivity. This property can exchange heat into electric power, making it a promising method to harvest sustainable energy. Bamboo is a fast-growing plant with a low thermal conductivity and electrical conductivity. This experiment cut *Phyllostachys edulis* and submerged it in saturated solution of salt water and InNPs (73mg/ml), then uses high pressure steam (121℃、1.1 atm/cm²) to treat the bamboo for 40 minutes. After the treatment, this experiment measures the change of electric resistance, the change of current density with the increase of temperature difference between the two end and voltage, the change of current with the increase of temperature, and thermal conductivity. In addition, this experiment uses compound microscope to make sure that InNPs is inserted in the bamboo vascular bundle. The experiment results show that, compared to the control group, using the treatment method, the electric conductivity increases 1706 times, but the thermal diffusivity only increases by 10%. And the Thermoelectric Figure of Merit for the InNPs inserted bamboo is 0.059. This experiment's treatment method can effectively increases the electric conductivity, confirming that bamboo is a new potential thermoelectric material.

一、前言

(一)、研究背景

1. 熱電材料

熱電材料(Thermoelectric Materials)是一種以席貝克效應(Seebeck Effect)和帕爾帖效應(Peltier effect) 的原理將熱能與電能互相轉換的材料。而熱電發電系統(Thermoelectric Generator)是以溫差發電的方式藉有材料兩端的溫差來導致載子移動來產生電流：以 P 型半導體為例，溫度較高的一端會使多數的電洞往冷端移動，而在 N 型半導體是電子往冷端流動。

因為不限制熱源的特性，熱電發電系統可以被廣泛的運用在不同領域(Polozine., 2014)。在有關於熱電材料的應用，最早的應用是在 1867 年時 M.G. Farmer 利用鎳銀(Cu60%, Ni20% and Zn20%-negative material)做出的熱電發電系統。但是因為熱電發電系統的容量急速流失，熱電發電系統並沒有普及化。因為成本比電動發電機高 3 至 4 倍的關係，熱電材料在熱電發電系統運用的發展並沒有什麼進展。直到 1993 年時 Hicks and Dresselhaus 提出將熱電材料限制於薄膜和超晶格(Hicks & Dresselhaus, 1993a) 或是奈米線(Hicks & Dresselhaus, 1993b) 可以提升熱電性，熱電材料的研究和應用才有繼續的發展。雖然研究結果顯示了奈米結構材料的熱電性的可能性，但是因為成本上和穩定性的限制，熱電材料在熱電發電系統上還是沒有被大量的應用(Brinks and Huijben, 2015)。

熱電材料是以熱電優值(Thermoelectric Figure of Merit) ZT 來進行熱電效率評

估，公式為： $ZT = S^2 T \sigma / \kappa$ 。S 為席貝克係數(Seebeck Coefficient)，T 為絕對溫度， σ 為電導率(Electrical Conductivity)， κ 為熱傳導係數(Thermal Conductivity)。而當材料的電導率增加時，熱傳導係有隨著增加，所以 ZT 的提高相當困難。目前最好的熱電材料是 Tin selenide，其 ZT 係數為 2.6 (Zhang and Taplin, 2014)。

2. 竹子

竹子是竹亞科(Bambusoideae)植物的通稱，屬禾本科(Poaceae)，已知超過有 1500 餘種。竹子適應環境能力佳，緯度分佈從 47° S 到 50° 30' N，海拔分度從海平面到 4300 公尺，在每一大陸除了歐洲以及南極以外都有原生種(Clark and Londoño and Ruiz-Sanchez, 2015)。竹子是世界上長的最快的植物，會因為環境而不同種導致不同成長效率，其中孟宗竹(學名: *Phyllostachys edulis*) 一天就可以長 119 公分 (Fu, 2001)。因為竹子纖維質微纖維的統一方向，竹子在軸向拉力以及軸向壓縮都比木頭來堅固。與木材相比，竹子的成長不但快速、便宜，且又不失強度，讓竹子被廣泛的運用在許多生活用品、家具、剩至是在建築上。在居家生活中，竹蓆是竹製物品中最普遍之一。而市售的竹蓆以竹子的選用部位分成三種，分別是大青（竹子最外層）、中青（竹子中層）、竹芯(竹子最裏層)。

有關於竹子導熱性，並沒有相關的論文討論為處理過的竹子，大多數是探討建築使用的竹板的熱導率。竹板熱導率的範圍為 0.121W/m-K 到 0.384W/m-K，並且纖維體密度會影響竹板的熱導率(Kiran 2012)。

(二)、研究動機

隨著人口的成長以及科技的發展，人類對於能源上的需求來到史無前列的量。除了能源危機以外，氣候變遷也同時是人類要面臨的一大問題。在臺灣至 2017，火力發電佔總發電量的 70.1%，而再生能源的佔比只有 11.4%。如果要提供足夠的電力同時減低火力發電的佔比，再生能源科技的研究以及進步是必需的。熱電材

料有環保、壽命長、可靠度高的多種好處，但是其發展限制在於熱電材料轉化效率低以及成本高的缺點。如果能夠克服電導率增加，熱傳導係有隨著增加的特性，熱電材料的效率將可以有效的提升，對再生能源的發展有莫大之影響。於是我試著將生活中常見、單價低、導熱差的竹子進行加工，增加竹子的電導率，看能不能成為一種有潛力的熱電材料。

(三)、研究目標

1. 找到可行的處理流程讓竹子的電導率增加，並且維持竹子導熱差的特性。
2. 證明經過高壓蒸氣的處理，InNPs 能夠進到竹子纖維裡。
3. 測量 InNPs Inserted 竹外、中、內的熱傳導性質以及導電率，並且計算是未處理的幾倍，證明 InNPs Inserted 竹子是有潛力、單價低的熱電材料。

(四)、研究方法

1. 觀察竹子的解剖型態，比較竹子內、中、外的差別，計算維管束 (Vascular Bundle) 密度。
2. 將野生竹子分成內、中、外三塊，泡在食鹽水和銻的混合液並在高壓環境下進行處理。
3. 觀察InNPs Inserted竹子的解剖型態，確認銻是否進到竹子纖維裡。
4. 以電源供應器測量InNPs Inserted後竹子內、中、外的導電率。
5. 以雷射閃光法熱物性測定裝置(Laser Flash)來測量熱傳導率。
6. 計算InNPs Inserted 的 ZT 值。

二、研究過程及方法

(一)研究設備及器材

實驗生物材料	野生竹子（孟宗竹）：採自於南港區舊莊桂花吊橋步道
實驗器皿及耗材	燒杯（500ml）、氯化鈉、錫、秤藥紙、鋸子、載玻片、蓋玻片、雙面刀片、透明膠帶、電池盒、AA電池、50K Ω 電阻、錫線、剪刀、鋸子、小刀、標籤貼、封口袋、棉線、血清瓶(250ml)、鐵架、量筒、電子溫度計
實驗儀器	筆記型電腦（MacBookAir Model A1466 EMC 2632），解剖顯微鏡（MICROTECH S-730L-SY），複式顯微鏡（MICROTECH BL-150SY），數位相機（SONY DSC-RX100M3），顯微測微器，微量天平（Hengx600），高壓滅菌器消毒鍋（TM 326），恆溫乾浴槽（EL-01-110），三用電表（HIOKI DT4282），Power Supply（AL 924A），光學顯微鏡（PSM-1000），Laser Flash（LFA 457）
	Origin Pro 7.5 (用於繪製及分析實驗數據圖) DAQNavi Data Logger（用於紀錄熱電偶溫度計數據）

(二) 研究方法

1. 裁切竹子，製作樣本

- (1) 將野外的竹子裁切成6cm長、3cm寬的長方竹塊。
- (2) 將長方竹塊厚度平均切成三等份（外、中、內）。
- (3) 把三片竹片放在銑床上，設定座標、將竹片同時磨薄到 1.6mm 厚。



圖 1. 運用銑床將竹片磨成 1.6mm 厚



圖 2. 裁切完的竹片。由上至下分別是:竹外、竹中、竹內

2. 竹子外、中、內的解剖型態比較

- (1) 在解剖顯微鏡底下，將竹子做橫切切片。
- (2) 做好的切片放到光學顯微鏡底下，觀察竹子內、中、外的差別，並且拍照。
- (3) 計算竹子外、中、內的維管束密度，並做數據統計分析。



圖 3. 解剖顯微鏡裝置

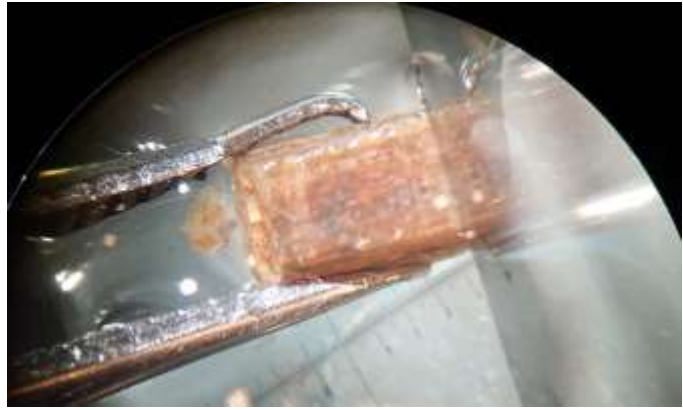


圖 4. 利用解剖顯微鏡將竹片切成顯微切片

3. 在高壓環境下，運用飽和食鹽水和奈米銮顆粒處理竹子

- (1) 以棉繩綁在裁切好的三種竹片來做標計：兩條短線為外、兩條長線為中、一長一短為內。
- (2) 將標記好的竹片放在血清瓶裡，在倒入飽和鹽水以及奈米銮顆粒(73mg/ml)的混合液，確任三片竹片都有完整泡到液體裡。
- (3) 放近高壓滅菌器消毒鍋裡，在 1.1 atm/cm^3 和 121° C 下蒸四十分鐘。
- (4) 四十分鐘後，用鑷子將三種竹片從血清瓶裡取出，放置冷卻、乾燥。



圖 5. 高壓滅菌器消毒鍋



圖 6. 將竹片泡浸奈米銮和飽和食鹽水混和液裡



圖 7. InNPs Inserted 的竹子

4. 觀察處理過後竹子的解剖型態

- (1) 將處理完的三種竹片在解剖顯微鏡底下進行橫切切片。
- (2) 將處理完的切片，放到光學顯微鏡底下，觀察是否奈米鈦顆粒有無進到竹子的維管束裡。

5. 以雷射閃光法熱物性測定裝置來測量熱傳導

將竹片裁切成直徑大於1.2 cm小於1.7cm 的圓形

- (1) 將儀器打開，預熱兩小時。
- (2) 利用測微器測量樣本厚度，測量多點的厚度，取平均值。
- (3) 用膠體石墨在樣本的表面上噴上石墨，放乾。重複三次。
- (4) 將樣本放在容器裡，蓋上蓋子。
- (5) 標記好外、中、內在儀器的位置。
- (6) 開啟Vacuum Pump。
- (7) 開啟軟體，啟動機器，讀取Diffusivity數值。
- (8) 計算 κ (Thermal Conductivity)值。

6. 以電源供應器(Power Supply)測量導電量

將處理過後的竹片切成，長5cm 厚1.6mm 寬1mm 的長方體，進行導電量以及電阻的測量。

- (1) 測量三種竹片的電阻
 - a) 將正負極接在竹片上，相距1mm，測量在室溫電阻的值。
 - b) 將一端的竹片放在乾浴槽裡進行加溫，加熱到50°C和70°C。
 - c) 在50°C和70°C時，測量並且紀錄三種竹片的電阻值。
- (2) 測量在不同伏特下，經過三種竹片的電流大小改變。
 - a) 將正負極接在竹片上，相距1mm，測量在室溫時電流的值。
 - b) 從1.5V開始紀錄電流值，以0.5V為單位紀錄，直到升高至17V為止。
 - c) 將數據繪製成IV 圖，並且比較竹子外、中、內的圖。

(3) 測量在兩端不同溫差下，三種竹片的電流密度改變。

$\Delta T = 0^{\circ}\text{C}$

- 將正負極接在竹片上，相距8mm，測量在1.5V時電流的值。
- 竹片兩端都在室溫下， $\Delta T = 0^{\circ}\text{C}$ 。
- 從1.5V開始紀錄電流值，以0.5V為單位紀錄，直到升高至17V為止。
- 將數據繪製成J-V 圖。

$\Delta T = +25$

- 將正負極接在竹片上，相距8mm，測量在1.5V時電流的值。
- 將竹片放在乾浴槽裡進行加溫，加熱到 50°C 。靠近加熱端的是正極，另外一端負極則是在室溫 25°C ， $\Delta T = +25^{\circ}\text{C}$ 。
- 從1.5V開始紀錄電流值，以0.5V為單位紀錄，直到升高至17V為止。
- 將數據繪製成J-V 圖。

$\Delta T = -25$

- 將正負極接在竹片上，相距8mm，測量在1.5V時電流的值。
- 將竹片放在微量離心管裡，再將微量離心管放近冰塊進行降溫，降溫到0度。靠近加冷端的是正極，另外一端負極則是在室溫 25°C ， $\Delta T = -25^{\circ}\text{C}$ 。
- 從1.5V開始紀錄電流值，以0.5V為單位紀錄，直到升高至17V為止。
- 將數據繪製成J-V 圖。



圖 8. 測量 J-V $\Delta 0^{\circ}\text{C}$ 實驗裝置照片



圖 9. 測量 J-V $\Delta +25^{\circ}\text{C}$ 實驗裝置照片

7. 測量席貝克係數(Seebeck Coefficient)

實驗流程圖：

1.



圖 10.正負接觸 0 mV
(電壓表有歸零)

2.



圖 11. 量測裝置在(25
°C)竹片兩端建立的電
壓為 122.1 mV

3.



圖 12.將竹片一端放在
加熱板(118 °C)所建立
電壓為 173.8 mV



圖 13. 加熱板的溫度為 118°C

原理：Seebeck coefficient 為兩端有溫度差時所產生的電壓差

公式： $\Delta V / \Delta K$

故竹芯(竹內)的 S： $(173.8-122.1) \text{ mV} / (118-25) \text{ K} = 0.57 \text{ mV/K}$

三、研究結果與討論

(一) 研究結果

➤ 竹子解剖型態觀察、比較

1. 竹子顯微切片觀察

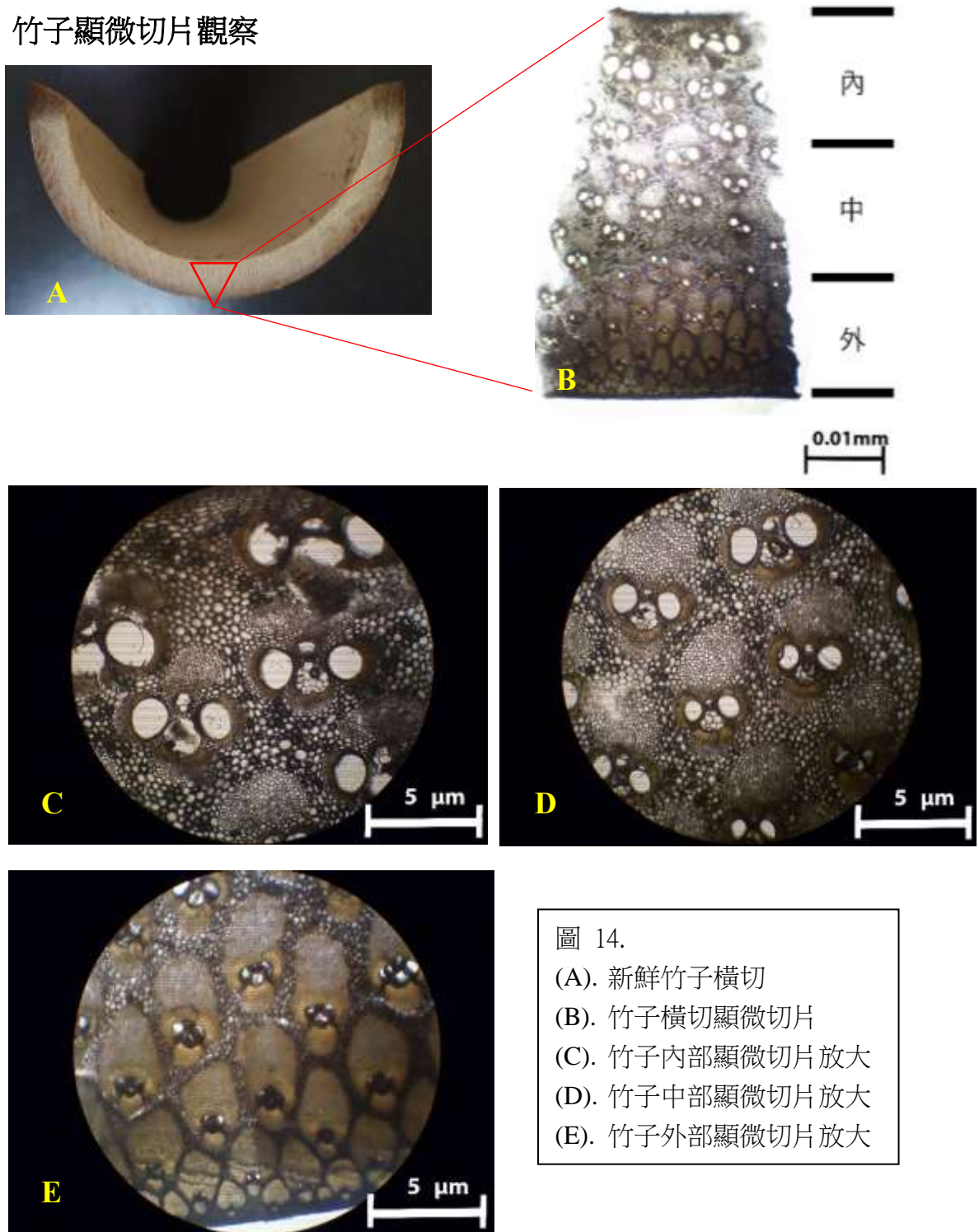


圖 14.

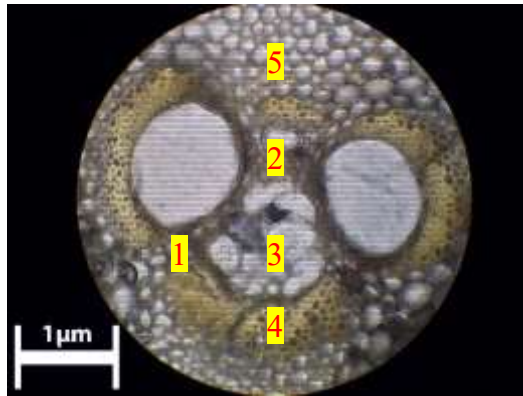
(A). 新鮮竹子橫切

(B). 竹子橫切顯微切片

(C). 竹子內部顯微切片放大

(D). 竹子中部顯微切片放大

(E). 竹子外部顯微切片放大



- 1:晚成木質部
- 2:早成木質部
- 3:韌皮部
- 4:纖維(維管束)
- 5:基本組織

圖 15. 竹子維管束顯微切片放大圖、維管束各部位標記

圖示說明：

- (1) 竹子外、中、內的維管束構造、大小截然不同。（圖 14B）
- (2) 隨竹子外層到內層，維管束直徑增大、密度減少。（圖 14B）
- (3) 隨竹外層到內層，晚成木質部（Secondary Xylem）、早成木質部（Primary Xylem）、韌皮部（Phloem）直徑增大，佔整體維管束大部份。（圖14C、D、E）
- (4) 隨外層到內層，基本組織（Ground Tissue）、纖維（Fiber）在維管束的佔比減少。（圖14C、D、E）
- (5) 已知晚成木質部、早成木質部的主要功能為將水與離子從植物根部向上運輸。韌皮部主要功能為將蔗糖從進行光合作用的器官像其他植物部位運輸。

2. 竹子外、中、內的維管束密度、木質部長度比較

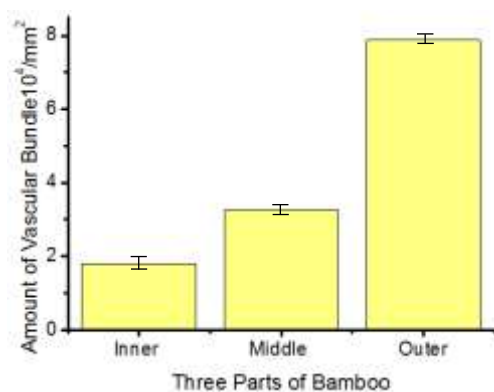


圖 16. 竹子外、中、內維管束密度

圖示說明：

- (1) 從拍下顯微的以顯微切片照片，計算竹子外、中、內的維管束密度。
- (2) 竹子外的維管束密度為 $7.8 \times 10^4/\text{mm}^2$ 竹子中的維管束密度為 $3.2 \times 10^4/\text{mm}^2$ ；
竹子內的維管束密度為 $1.8 \times 10^4/\text{mm}^2$ 。（圖16）

主要結論：

- (1) 竹子因為維管束的構造，竹材為多孔材料。
- (2) 竹子外、中、內維管束結構明顯不同。
- (3) 隨著竹子從外到內，竹子維管束度密度明顯下降。竹子外的維管束密度為
中的2.4倍，為內的4.36倍。
- (4) 推測木質部的空洞會導致竹子導熱差，由竹內導熱最差，竹中導熱其次，
而導熱最好為竹外。

➤ 比較InNPs Inserted 竹子片與對照組顯微切，證明InNPs進到竹子
維管束

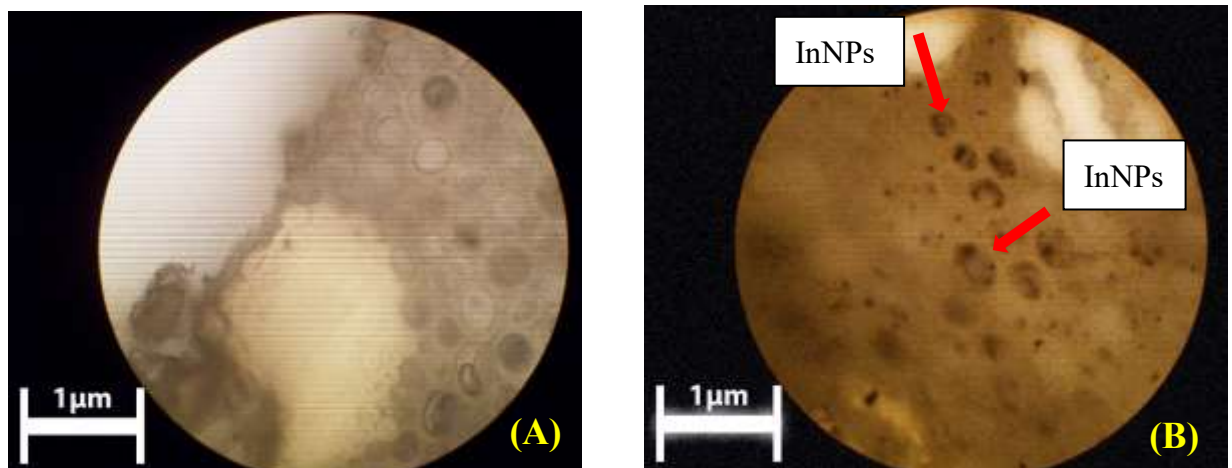


圖 17. (A) 未處理對照組顯微竹內切片 (B) InNPs Inserted 竹子顯微切片

圖示說明:

- (1) 製作對照組：將竹子泡在飽和食鹽水裡，在放進 121°C 和1.1氣壓的環境下

40分鐘。

- (2) 製作InNPs Inserted 竹子：將竹子泡在飽和食鹽水和InNPs 混合液裡，再放進121°C和1.1atm/cm³的環境下40分鐘。
- (3) 比較兩張顯微照片與未處理的竹子，InNPs Inserted竹子的薄壁細胞明顯有許多的黑色小點(紅色箭頭)，而對照組與新鮮竹子的顯微切片一樣。(圖AB)
- (4) 確認將竹子泡在飽和食鹽水和InNPs混和液裡，再放進121°C和1.1atm/cm³的環境下40分鐘，能夠成功將InNPs 蒸鍍進竹子裡。

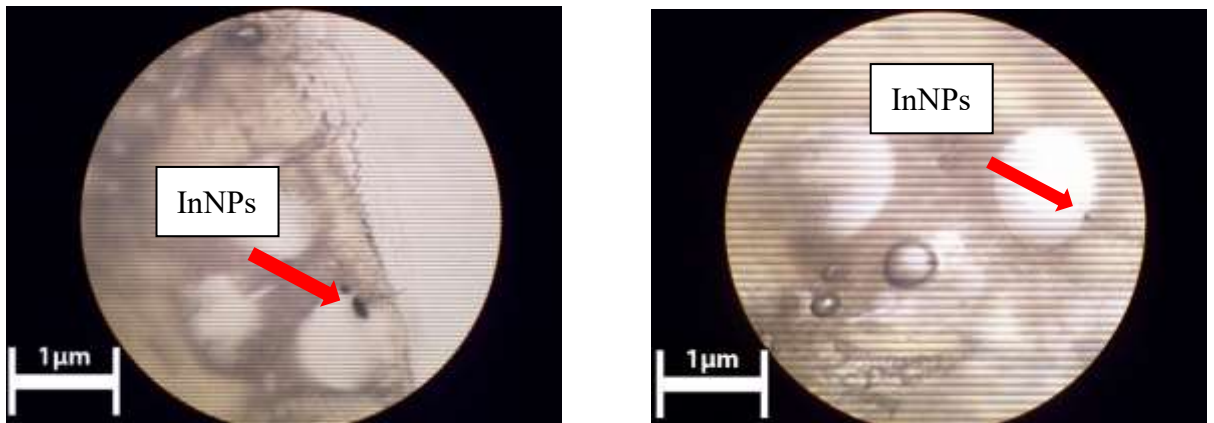


圖 18. (A)InNPs Inserted 竹子外顯微切片 (B) InNPs Inserted 竹子外顯微切片

圖示說明:

- (1) 紅色箭頭標記為InNPs。(圖18A、B)
- (2) 除了在薄壁細胞以外，在InNPs Inserted竹子的木質部也能夠看到InNPs。(圖18A、B)

主要結論:

- (1) 本實驗所運用的高壓、高溫的方法確實能夠將奈米銦蒸鍍在竹子維管束裡。
- (2) 竹子外、中、內的維管束差異不會影響InNPs Inserting。
- (3) 本實驗所運用的方法能夠將InNPs從竹子維管束木質部以及薄壁細胞進到竹子裡。

➤ InNPs Inserted 竹子的熱傳導係數

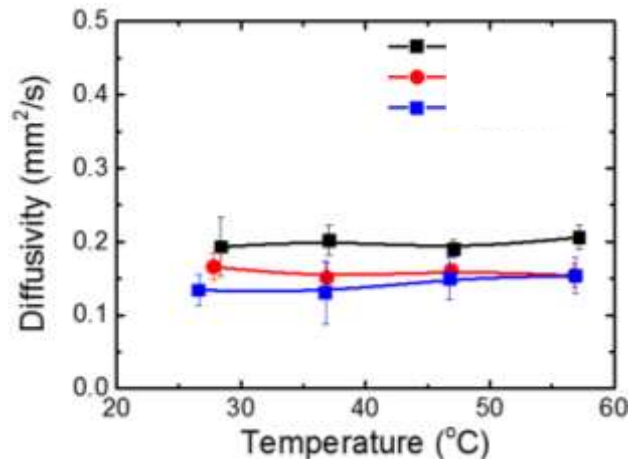


圖 19. 竹子外、內與 InNPs Inserted 竹子內的熱擴散改變

圖示說明:

- (1) 無論是哪一個部位的竹子或是InNPs Inserted竹子，熱擴散不會隨著溫度有太大改變，維持在 $0.15(\text{mm}^2/\text{s})$ 到 $0.2(\text{mm}^2/\text{s})$ 之間。(圖19)
- (2) InNPs Inserted 竹內與未處理的竹內，熱擴散率大約只相差了10%。
- (3) 以知 $\kappa = \text{Thermal Diffusivity} \times \text{Heat Capacity} \times \text{Density}$ 。
- (4) 結合Lazer Flash 所得到的熱擴散，以及密度與Heat Capacity，算出竹子內以及InNPs Inserted竹內的Thermal Conductivity。
- (5) 以知竹子的Heat Capacity會隨著溫度改變。(Huang and Chang 2014)
- (6) 竹內的Thermal Conductivity在 25°C : 0.18324 W/m-K
InNPs Inserted竹內的Thermal Conductivity在 25°C : 0.24433 W/m-K

主要結論:

- (1) InNPs Inserted 的竹內熱導率為 0.24433 W/m-K
- (2) 將InNPs Inserted進竹子不會大幅提升他的Thermal Diffusivity，只提升了10%。

➤ InNPs Inserted 竹子外、中、內的電阻(正極負極 probes 距離 8 mm)

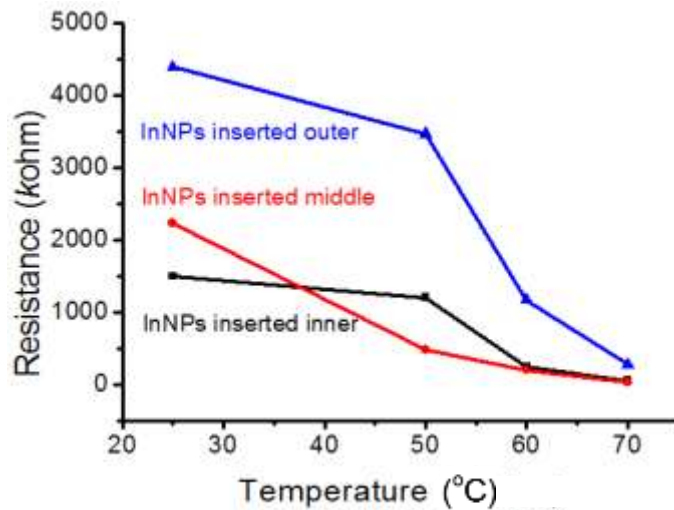


圖 20. InNPs 竹子外、中、內的電阻變化隨著溫度的升高

圖示說明:

- (1) InNPs Inserted 竹子在溫度升高下，電阻明顯減少。(圖20)
- (2) 在25°C室溫下，InNPs Doped 8mm竹子外、中、內的電阻平均為8.14M Ω 。
(圖20)
- (3) 在室溫下，InNPs竹內的電阻最低，導電性質最好。(圖20)
- (4) 在高溫下，InNPs Doped竹子內、中的電阻值相近，但都比InNPs竹外明顯的低。(圖20)

➤ InNPs Inserted 竹內的電阻(正極負極 probes 距離 1 mm)



圖 21. InNPs Inserted 竹子內的電阻測量方法

	未處理 竹內	飽和食鹽水高壓蒸氣 處理 竹內	InNPss Inserted + 飽和食鹽水 高壓蒸氣處理 竹內
電阻 (MΩ)	186	0.99	0.109
比例	1706	9.08	1

表1. 比較飽和食鹽水及奈米銦顆粒(InNPs) 處理前後的電導率差異

主要結論:

- (1) 竹子InNPs Inserted 之後可以有效的降低電阻。
- (2) InNPs Inserted 竹子中與內的電阻值類似，而 InNPs Inserted竹外電阻值比其他兩者高。
- (3) InNPs s Inserted 竹子的電阻為109 kΩ(0.109 MΩ)，未處理電阻為186 MΩ，處理後電阻降低1706 倍。
- (4) 電導率 σ 为电阻率 ρ 的倒数，即 $\sigma = 1/\rho$ 。因為未處理的竹內測量不到電流，因此用電阻來表示。未處理的竹內電阻 = 186 MΩ，InNPs Inserted 竹內 = 0.109 MΩ， $1/0.109 \div 1/186 = 1706$ ，本實驗方法可以大幅度提升竹子 電導率約 1706 倍。

➤ 處理過後竹子外、中、內的 I-V 表

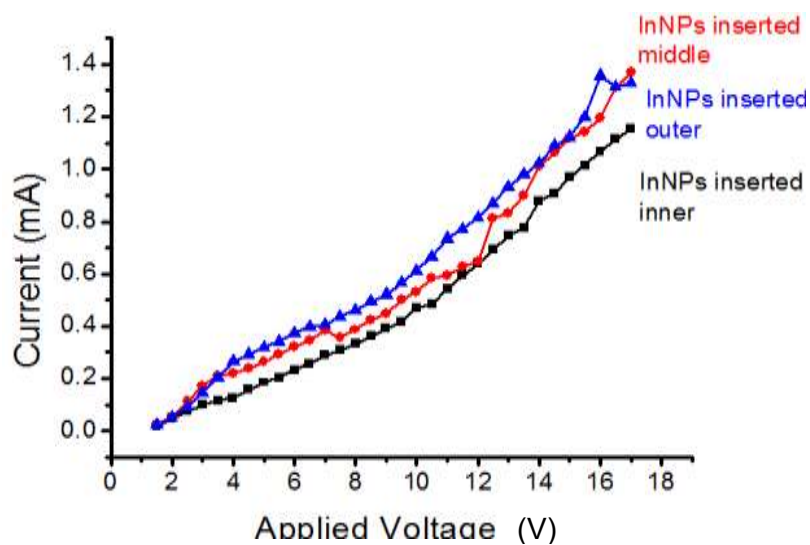


圖 22. InNPs Inserted 竹子外、中、內的 I-V

圖示說明:

- (1) 從IV圖的斜率，可以觀察到InNPs Inserted竹子的電阻值。
- (2) InNPS Inserted的竹外、中、內的電阻從I-V圖表上相近。(圖22)

主要結論:

- (1) InNPs Inserted的竹內電阻較低，而InNPs Inserted的竹外、竹中的電阻值類似。
- (2) 與先前用萬用電表測量電阻的結果有稍許所差異，顯示目前竹子是一種不穩定、不均勻的生物材料。

➤ 處理過後竹子外、中、內的電流密度

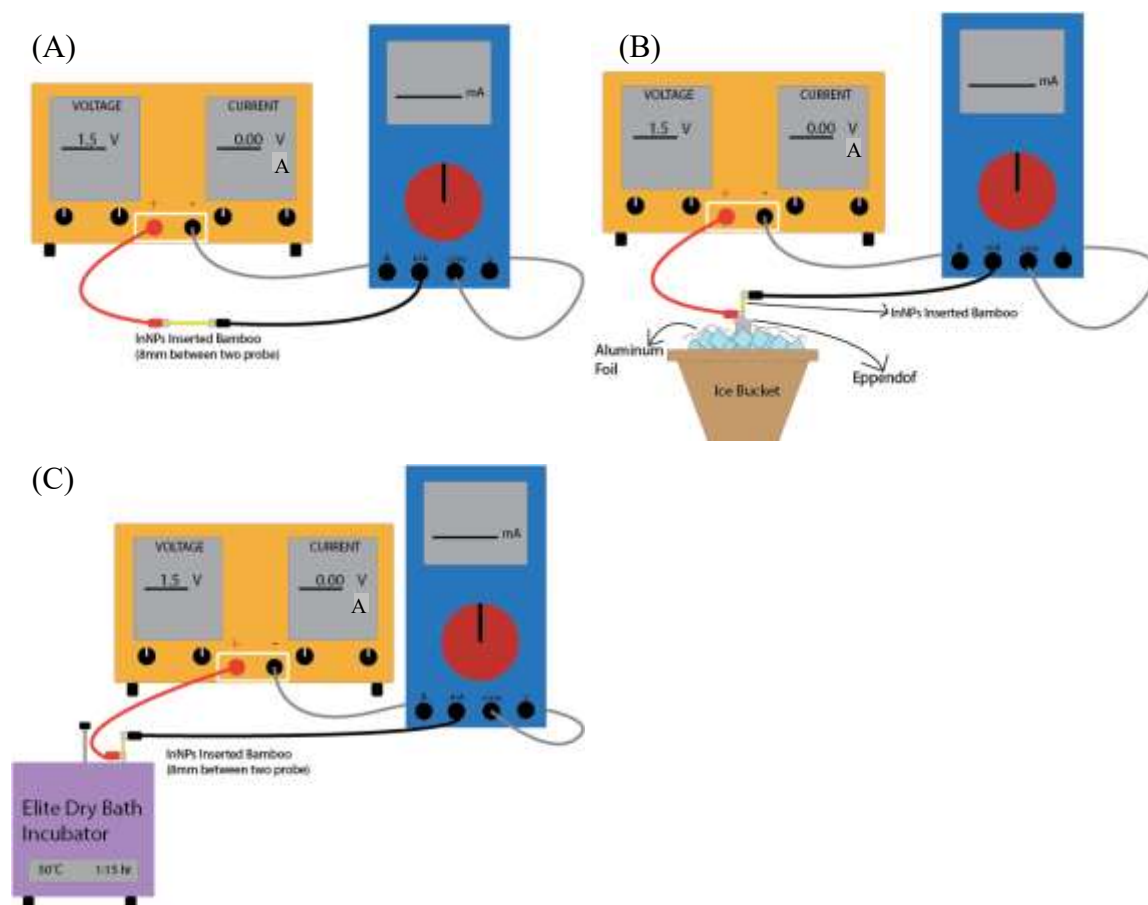


圖 23

(A). 測量 J-V $\Delta T = 0^\circ\text{C}$ 實驗裝置示意圖 (配合圖 8)

- Power Supply 的負極連接萬用電表的 COM 接口
- 竹子的一端連接正極 Power Supply，另一端連接到萬用電表的 mA 接口。兩端相距 8mm。
- 在 Power Supply 上調整 Voltage，記錄萬用電表上的 mA

(B). 測量 J-V $\Delta T = -25^\circ\text{C}$ 實驗裝置示意圖

- Power Supply 和萬用電表的連接與 J-V $\Delta 0^\circ\text{C}$ 實驗裝置一樣。
- 準備裝滿冰塊的冰桶，在冰塊堆中插入微量離心管。將連接正極的一端放進微量離心管裡，冷卻到 0°C 。
- 在冰塊上蓋上鋁箔紙，避免水氣上升。

(C). Δ 測量 J-V $\Delta T = +25^\circ\text{C}$ 實驗裝置示意圖 (配合圖 9)

- Power Supply 和萬用電表的連接與 J-V $\Delta 0^\circ\text{C}$ 實驗裝置一樣。
- 預熱乾浴槽到 50°C 。將連接正極的一端放進乾浴槽裡，加熱到 50°C 。

表 2 測量 J-V $\Delta T = 25^{\circ}\text{C}$ 、 $\Delta T = 0^{\circ}\text{C}$ 、 $\Delta T = -25^{\circ}\text{C}$ 的實驗裝置表

	正極	負極	溫度差	距離
$\Delta T = 25^{\circ}\text{C}$	50°C	25°C	25°C	8mm
$\Delta T = 0^{\circ}\text{C}$	25°C	25°C	0°C	8mm
$\Delta T = -25^{\circ}\text{C}$	25°C	0°C	-25°C	8mm

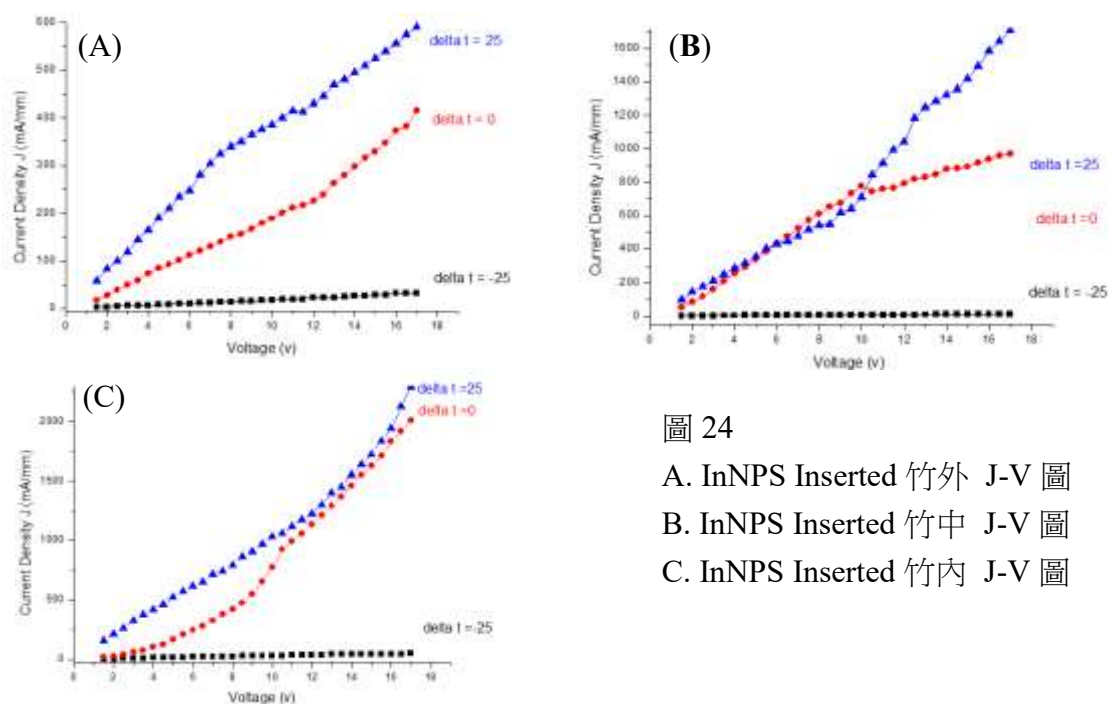


圖 24

A. InNPs Inserted 竹外 J-V 圖
B. InNPs Inserted 竹中 J-V 圖
C. InNPs Inserted 竹內 J-V 圖

圖示說明:

- (1) 在InNPs Inserted 竹外、中、內裡， $\Delta T = 25^{\circ}\text{C}$ 的斜率明顯高於 $\Delta T = 0^{\circ}\text{C}$ 、 $\Delta T = -25^{\circ}\text{C}$ 。顯示InNPs Inserted竹子在正極比較高溫時，電流量有提升。(圖 24. A、B、C)
- (2) 在InNPs Inserted 竹外、中、內裡， $\Delta T = -25^{\circ}\text{C}$ 的斜率明顯低於 $\Delta T = 0^{\circ}\text{C}$ 、 $\Delta T = 25^{\circ}\text{C}$ 。顯示InNPs Inserted竹子在正極比較低溫時，電流量有下降。(圖 24. A、B、C)

主要結論:

- (1) 當InNPs竹子兩端有溫差時，會產生電流。
- (2) InNPs 竹中的效果最明顯。 $\Delta T = 25^{\circ}\text{C}$ 的電流量是 $\Delta T = 0^{\circ}\text{C}$ 的兩倍。

➤ 整理計算數值

1. 計算 S：席貝克係數(Seebeck Coefficient)

Seebeck coefficient 為兩端有溫度差時所產生的電壓差

公式： $\Delta V / \Delta K$

$$S = (173.8-122) \text{ mV} / (118-25)\text{K} = 0.57 \text{ mV/K}$$

2. 計算 T：絕對溫度

$$T = 273 + 50 = 323 \text{ (}\Delta T = 25 \text{ 時的溫度)}$$

3. 計算 σ ：電導率(Electrical Conductivity)

原理：將兩端無溫差時的 J-V 圖，用 Origin 做線性回歸處理數據，計算斜率，

就是 InNPs inserted 的電導率

斜率計算：

$$\frac{(2045.95 - 1912.93) \text{ mA/mm}}{(18.55 - 17.57105) \text{ V}} = 135.8 \text{ mA / mm - V}$$

$$\sim 136 \text{ A/m-V}$$

4. 計算 κ ：熱傳導係數(Thermal Conductivity)

公式： $\kappa = \text{Thermal Diffusivity} \times \text{Heat Capacity} \times \text{Density}$

$$\text{Thermal Diffusivity} = 0.2 \text{ mm}^2/\text{s} = 2 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$\text{Heat Capacity} = 1.491 \text{ J/gK} = 1491 \text{ J/KgK}$$

$$\text{Density} = 0.819354 \text{ g/cm}^3 = 819.354 \text{ Kg/M}^3$$

$$\kappa = (2 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}) \times (1491 \text{ J/KgK}) \times (819.354 \text{ Kg/m}^3) = 0.24433 \text{ W/mK}$$

5. 計算 熱電優值(Thermoelectric Figure of Merit) ZT

公式： $ZT = (S^2 \sigma / \kappa) T$ $W \text{ (功率)} = AV \text{ (電流} \times \text{電壓)}$

$$S = 0.57 \text{ mV/K}$$

$$T = 273 + 50 = 323 \text{ K}$$

$$\sigma = 136 \text{ A/mV}$$

$$\kappa = 0.24 \text{ m-K/W}$$

$$ZT = \frac{(0.57 \times 10^{-3})^2 \times 136}{0.24} \times 323 \frac{V^2 \times A \times \text{m-K}}{K^2 \times \text{m-V} \times W} K = 0.059$$

(二) 討論

1. 竹子顯微結構觀察

- (1) 因為竹子的早成木質部、晚成木質部、以及韌皮部的空洞，竹子是一種多孔材料。
- (2) 竹子的莖可以分成三種部分，分別是外、中、內。
- (3) 隨著竹子從外層到內層，維管束的構造明顯不一樣。從外到內，纖維的密度下降，木質部以及韌皮部直徑上升。
- (4) 隨著竹子從外層到內層，竹子的維管束密度明顯下降。

	Bamboo	竹中	竹外
密度比	1	2.4	4.36

- (5) 因為木質部的維管束密度以及構造差異，造成竹子外、中、內的熱傳導率差異。
- (6) 本實驗也有經過簡易的竹板加熱實驗，利用 Thermocouple 測量，發現竹子平行於維管束方向的熱傳導比垂直於維管束方向的熱傳導來的好，大約相差了十倍。

2. 證明 InNPs Doping 方法能夠進入竹子裡

以複式顯微鏡觀察 InNPs Inserted 竹外、竹中、竹內，皆可以看到黑色的 InNPs 散佈於維管束結構各處(圖 17、18)，木質部、韌皮部、薄壁細胞皆有，並無明顯聚集之處。

證明高溫蒸氣法可以將 InNPs

3. 竹子熱傳導係數 κ (Thermal Conductivity) 與其他材料比較

- (1) 與木頭的熱傳導率相比，竹子熱傳導率是木頭的 0.0761 倍，選竹子為熱電材料加工材質。
- (2) 以飽和食鹽水及奈米銦顆粒(InNPs)高壓蒸氣處理竹子，其熱擴散係數比未處理的竹內約上升 10 % (0.19~0.2 mm²/s)，小幅度上升。
- (3) 於室溫(25°C，298 K)，InNPs Inserted 竹內 $\kappa = 0.24$ W/m-K，密度為：0.82 (g/cm³)。比較源自於南美洲，常用於建材的 *Guadua* 竹子 (*Guadua angustifolia*)，密度約為0.82 (g/cm³)的 *Guadua* 竹子， κ 約為 0.31 W/m-K，我們的InNPs Inserted 竹內 κ 比 *Guadua* 竹子小約22%。(Darshil U. Shah *et al.*, 2016)
- (4) 用於熱電材料的SnSe $\kappa = 0.23 \pm 0.03$ W/m-K at 973 K， $\kappa = 0.7$ W/m-K at 298 K。
(Zhao LD *et al.*, 2014)

4. InNPs Inserted 竹子的導電率 σ (Electrical Conductivity) 比較

- (1) 以飽和食鹽水及奈米銦顆粒(InNPs)高壓蒸氣處理竹子，其電導率比未處理的竹內約上升約 1706 倍。電導率 σ 為電阻率 ρ 的倒數，即 $\sigma = 1/\rho$ 。因為未處理的竹內測量不到電流，因此用電阻來表示。未處理的竹內電阻 = 186 M Ω ，InNPs Inserted 竹內 = 0.109 M Ω ， $1/0.109 \div 1/186 = 1706$ ，本實驗方法可以大幅度提升竹子電導率約 1706 倍。

5. InNPs Inserted 竹子熱電優值(Thermoelectric Figure of Merit) ZT 比較

經由計算結果，於室溫(25℃)InNPs Inserted 竹內 $ZT = 0.059$ 。

材料	碲化鉍 (Bi_2Te_3)	碲化鉍和硒化鉍 $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_0.5\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$	SnSe single crystals	InNPs Inserted 竹內
溫度	298 K	298 K	923 K	298 K
ZT	0.52	1	2.6	0.059

目前最好的 ZT 為 SnSe，於 923K。雖然本實驗以 InNPs Inserted 竹內 ZT 目前為 0.059，但是一個良好的開始。提升 InNPs 濃度，或高溫高壓處理時間，增加更多的 InNPs 進入竹子，如此改善導電度，可以增加 ZT。

四、結論與應用

(一) 結論

本實驗成功地以高壓蒸氣將奈米銦顆粒滲入竹子莖部維管束內，在小幅提升熱擴散係數情況下(~10 %)，大幅提升電導率(1706 倍)，經由計算，其熱電優值 $ZT = 0.059$ 。相較同樣於室溫下具有最高熱電轉換效率熱電材料之一：碲化鉍 (Bi_2Te_3) $ZT = 0.52$ ，本實驗的 InNPs Inserted 竹內部分 ZT，約為其 1/10 倍。

(二) 應用

竹子分布廣，生長快速且便宜，除了當作建材及竹蓆之外，經加工之後，具有潛力可 以成為具有高度經濟價值之熱電材料。因此，本實驗方法所開發的“高壓蒸氣滲入奈 米銦顆粒於竹子”的方法，為一可處理竹子為新型熱電材料的簡易良好方法。

五、未來展望

目前我們要在提升加工後竹子的電導率，可以用大一點尺寸的 InNPs，或是同樣便宜的 Sn，電導率較好的奈米金 (AuNPs) 或奈米銀 (AgNPs) 顆粒，延長高壓蒸氣處理時間，以達到最大的 $S^2 \sigma$ 值。

六、參考文獻

- Huang, P., Chang, W., Shea, A., Ansell, M. P., & Lawrence, M. (2014). Non-homogeneous Thermal Properties of Bamboo. *Materials and Joints in Timber Structures*, 657-664. doi:10.1007/978-94-007-7811-5_59
- Kiran, M. C., Nandanwar, A., Naidu, M.V., & Rajulu, K., (2012). Effect of Density on Thermal Conductivity of Bamboo Mat Board. *International Journal of Agriculture and Forestry*, 2(5): 257-261doi: 10.5923/j.ijaf.20120205.09.
- Mounika, M., Ramaniah, K., Prasad, A. R., Rao, K. M., & Reddy, K. H. (2012). Thermal Conductivity Characterization of Bamboo Fiber Reinforced Polyester Composite. *Journal of Materials and Environmental Science*, 3(6), 1109-1116. doi:10.1163/156855107782325186
- Polozine, A., Sirotinskaya, S., & Schaeffer, L. (2014). History of development of thermoelectric materials for electric power generation and criteria of their quality. *Materials Research*, 17(5), 1260-1267. doi:10.1590/1516-1439.272214
- Shah, D. U., Bock, M. C., Mulligan, H., & Ramage, M. H. (2015). Thermal conductivity of engineered bamboo composites. *Journal of Materials Science*, 51(6), 2991-3002. doi:10.1007/s10853-015-9610-z
- Yao, H., Fan, Z., Cheng, H., Guan, Xin., Wang, C., Sun, K., & Ouyang, J. (2018). Recent Development of Thermoelectric Polymers and Composites. *Macromolecular Rapid Communications*, 39(6).
- Zhao, L., Lo, S., Zhang, Y., Sun, H., Tan, G., Uher, C., Kanatzidis, M. G. (2014). Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals. *Nature*, 508(7496), 373-377. doi:10.1038/nature13184

【評語】 160007

1. 內容的新穎性:利用竹子導熱低的特性,修飾竹子提高電導性,成熱電材料,主題及方法均新穎。
2. 實驗設計、數據、分析的創新性:實驗設計具自創思維,以簡易方法修飾原材料,能清楚描述自製儀器的功能。
3. 內容完整性與可延伸性:內容豐富,調整修飾條件,實驗可以再進行,應能再提升熱電功效。
4. 結論、物理圖像清楚嗎:有討論多數變因,有擬突破的目標,可進一步討論各物理參數的主控機制,以利再提升功效。