

東海大學電機工程學系  
碩士論文

奈米碳管紙熱電性質之研究

A study on the thermoelectric effect of buckypaper

研究生：姜瑀繁 Yu-Fan Chiang

指導教授：苗新元 博士 Prof. Hsin-Yuan Miao

中華民國 101 年 7 月

# 誌謝

兩年的時間很快就過去了，在這兩年當中有很多的人、事、物點滴在心頭；無論是喜、怒、哀、樂，對我來說都是一種考驗與收穫。

這一路上，論文得以完成，要感謝的人非常的多；首先，我想感謝我的指導教授，苗新元教授，兩年多來，教授如同我的父母一般，對我愛之深責之切以及不遺餘力的栽培與照顧，無論是在生活上或研究上都使我受益良多。而劉日新教授與龔正教授於平時與 meeting 當中提供我許多寶貴建議，使我的研究能夠更進一步，深感在心。

再者，感謝奈米實驗室的自遠、中立、少軒、昭遠、彬為、宏儒，學長們的照顧。同時我也要感謝實驗室同儕的哲瑋與智傑於實驗上與生活上給予我的幫助，使我各方面事半功倍，再次感謝在感謝。

此外，也要感謝實驗室的生力軍，仁輝、文吉、韋辰、致緯、孟嘉、正仁、政宏、煒皓，也因為有你們，讓我碩二這一年生活多采多姿，謝謝你們。

最後，我要感謝我的家人，當我感到挫折時給予我鼓勵，總是在背後默默支持著我，不吝嗇的給予我最好的資源與照顧，使我得以繼續堅持下去，我愛你們。

最後再次感謝，感謝天上所有的天使、神、佛們給予我的恩典。我很幸運以及感恩，感恩這兩年當中有這麼多的貴人及朋友的幫助；也謝謝曾經幫助過我的朋友，謝謝你們。也要謝謝曾經不看好我的人，是你們讓我有成長的空間，也謝謝你們。千言萬語，一時無法溢於言表，還是要謝謝在謝謝，感恩。

僅於此敬祝所有的朋友及家人們，平安、順心、順利，祝福大家。

姜瑀繁 謹誌

中華民國一百零一年七月



# 中文摘要

奈米碳管(Carbon Nanotubes, CNTs)自 1991 年發現以來，因具特殊之物性與化性表現與性質，因此引起全世界研究的興趣。目前，由於尺寸太小難以掌握且管與材料本身彼此性質歧異性大，致使其研究與應用受阻。

為使奈米碳管(CNTs)能真實應用於現實生活中，本研究利用獨特的分散與過濾製程，將多壁奈米碳管(multi-wall CNTs, MWCNTs)製成一管身呈隨機排列且質地均勻的均質材料，稱為巴克紙(Random Buckypaper, RBP)。此一方式是將 CNTs 在奈米級的優越特性放大至巨觀，也突破了 CNTs 應用的瓶頸。

本研究導入 Seebeck 之觀念並架設一熱電量測系統針對 RBP 作電熱效應之測試。在量測中發現 BP 是個非常好的熱電材料。

從實驗中發現，RBP 在熱轉電的電壓輸出中最大可達 3.7mV，為銅片的 10.8 倍，鋁片的 28.4 倍；在電流輸出中最大可達 330 $\mu$ A，為銅片的 2.5 倍，鋁片的 94.2 倍。由此數據發現 RBP 之熱電效應證據是明顯的(電壓和電流輸出明確)，且 RBP 電壓輸出級數更大，可高達 m 級數。

為了提高 BP 的熱電效應，本研究利用電鍍法，將 RBP 電鍍(Ag、Cu)不同濃度單金屬硝酸物；以及利用蒸鍍法，將 BP 蒸鍍不同金屬(Sb、Bi、Te) ，也將改質(電鍍、蒸鍍)之 RBP 透過串接、並接的方式加以放大電壓及電流，將其熱電特性發揮至更好。

從實驗中發現，電壓串接 3 組之電鍍 Cu 1M 為全部實驗中最大輸出值，其值為-19.85m V，是單層 RBP 的 5.36 倍；電流並接 3 組之 Te 為全部實驗中最大輸出值，其值為 1mA，是單層 RBP 的 3.03 倍；Seebeck 值串接 3 組之 Cu 1M 為全部實驗中最大輸出值，其值為-64 [ $\mu$  V/K] ，是單層 RBP 的 4.74 倍；由此數據發現電壓、電流、Seebeck 值輸出級數更大，將熱電性質發揮至更大效應。此外，RBP 電壓和電流的熱端和冷端電極輸出電性具呈方向性(在第四象限)；由此數據一一證明 BP 是為一良好之熱電材料。

本研究期望利用 BP 之良好的熱電特性，可透過材料的改質及改變接法之方式，以熱能轉換成發電原理，能夠應用在熱電池 & 廢熱能回收(Energy Harvester)上，並且成功開發出一套以 BP 材料為軸心之真正地應用在日常生活之能源關鍵器件。

關鍵詞：奈米碳管、巴克紙、熱電效應、熱電係數、能源回收、奈米碳管熱電池。

# Abstract

Carbon nanotubes (CNTs) have been caused a worldwide wave of research interests because of its excellent characteristics about optical, electrical and magnetic. But to the present, it's rarely being applied to life owing to its hard-handling, tiny-size and the nature of difference between each tube. In this study, in order to overcome the limit above, with the idea of bottom up, we filtrates the suspension of CNTs and make it as a sheet-like bulk material, so called buckypaper (BP).

BP gets lightweight, sheet-like, robust, high specific surface area and 78 % porosity, this allows it could be put on the applications of electrical field.

Under the test of thermoelectric measurement, on the same size of samples and temperature differences, BP could output 3.7 mV (max.).

That was 10.8 times than copper and 28.4 times than aluminum sample did. And, BP could output 330  $\mu$ A (max.). That was 2.5 times than copper and 94.2 times than aluminum sample did. The more important fact is that the output power of BP was located on the fourth quadrant, just like solar cell.

According to the evidence above, BP possesses the features of great properties of thermoelectric. Thus, it was considered to be an excellent thermoelectric material. It would be possible of BP to make a same revolution in material history as semiconductor did (to replace ferroalloy), because of its precedence electrical properties.

Keywords: Carbon Nanotubes · Buckypaper · Thermoelectric effect · seebeck effect · Energy Harvester · CNTs ThermoelectricCell

# 目錄

誌謝..... i

中文摘要 ..... iii

Abstract..... v

目錄..... vi

圖目錄 ..... xi

表目錄 ..... xvii

第 1 章 緒論 ..... 1

1-1 前言 ..... 1

1-2 研究動機與目的 ..... 1

第 2 章 文獻回顧與基礎理論 ..... 3

2-1 奈米碳管之發現 ..... 3

2-2 奈米碳管簡介 ..... 3

2-2-1 奈米碳管之優異特性.....	6
2-2-2 奈米碳管之熱傳導性質.....	6
2-3 巴克紙(Buckypaper, BP)介紹.....	9
2-4 熱電材料簡介.....	10
2-5 熱電理論分析.....	11
2-5-1 熱電效應(Thermoelectric effect).....	11
2-5-2 Seebeck effect.....	11
2-5-3 Peltier effect.....	12
2-5-4 Thomson effect.....	13
2-5-5 熱電優值(Thermoelectric Figure of Merit, zt 值).....	13
第 3 章 實驗架構與量測儀器分析.....	17
3-1 實驗架構.....	17
3-1-1 實驗儀器.....	19
3-2 實驗樣品備製.....	19
3-2-1 Buckypaper 製作.....	19
3-2-2 Buckypaper 之改質.....	21



3-2-3 電泳沉積法(電鍍).....	22
3-2-4 熱蒸鍍薄膜法.....	24
3-2-5 熱量測樣品製作.....	26
3-2-6 熱電量測系統架設與量測簡介.....	29
3-3 實驗儀器介紹.....	31
3-3-1 場發射電子顯微鏡(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM).....	31
3-3-2 能量散佈光譜儀(Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy).....	31
3-3-3 Keithley Model 2410 Meter.....	32
3-3-4 程式溫度控制器.....	34
第4章 實驗結果與討論.....	36
4-1 SEM 與 EDS 分析.....	36
4-1-1 CNTs 與 Buckypaper 之 SEM 與 EDS 分析.....	36
4-1-2 改質後 Buckypaper 之 SEM 與 EDS 分析.....	41

4-2 Buckypaper 之熱電特性分析.....	46
4-2-1 RBP 不同導線之熱電特性分析.....	46
4-2-2 銅片和鋁片與 RBP 正接及反接之熱電特性比較...	48
4-2-3 RBP 之 Seebeck 係數與溫度關係.....	52
4-2-4 小結.....	53
4-3 改質後 RBP 之熱電性質分析.....	54
4-3-1 RBP 電泳沉積法改質.....	54
4-3-1-1 RBP 電鍍改質之單層熱電特性分析.....	55
4-3-1-2 RBP 電鍍改質之單層 Seebeck 係數.....	59
4-3-1-3 小結.....	60
4-3-1-4 RBP 電鍍改質之串聯 3 組熱電特性分析.....	61
4-3-1-5 RBP 電鍍改質之串聯 3 組 Seebeck 係數.....	64
4-3-1-6 小結.....	66
4-3-1-7 RBP 電鍍改質之並聯 3 組熱電特性分析.....	67
4-3-1-8 RBP 電鍍改質前後樣品之並聯 3 組 Seebeck 係數...	69
4-3-1-9 小結.....	71
4-3-2 RBP 熱蒸鍍法改質.....	72

4-3-2-1 蒸鍍改質之單層 RBP 熱電特性分析.....	72
4-3-2-2 RBP 蒸鍍改質之單層 Seebeck 係數.....	76
4-3-2-3 小結 .....	77
4-3-2-4 RBP 蒸鍍改質之串聯 3 組熱電特性分析.....	78
4-3-2-5 RBP 蒸鍍改質之串聯 3 組 Seebeck 係數.....	83
4-3-2-6 小結 .....	84
4-3-2-7 RBP 蒸鍍改質之並聯 3 組熱電特性分析.....	84
4-3-2-8 RBP 蒸鍍改質之並聯 3 組 Seebeck 係數.....	89
4-3-2-9 小結 .....	90
第 5 章 結論與未來展望 .....	92
5-1 結論 .....	92
5-2 未來展望.....	96
參考文獻 .....	97

# 圖目錄

圖 2.1 奈米碳管構造示意圖 .....	4
圖 2.2 多壁奈米碳管(MWCNTs).....	4
圖 2.3 單壁奈米碳管(SWCNTs) .....	5
圖 2.4 單壁奈米碳管的熱導係數(低溫下).....	7
圖 2.5 單壁奈米碳管計算出的熱導係數 .....	7
圖 2.6 奈米碳管與 C <sub>60</sub> 之熱重分析 .....	9
圖 2.7 Seebeck 效應示意圖 .....	12
圖 2.8 Peltier 效應示意圖 .....	12
圖 2.9 Thomson 效應示意圖 .....	13
圖 2.10 細顆粒熱電轉換效率 .....	15
圖 2.11 不同材料不同溫度下的 ZT 值.....	15
圖 3.1 實驗架構流程圖 .....	18
圖 3.2 多壁奈米碳管懸浮液 .....	20
圖 3.3 巴克紙(Buckypaper) .....	21
圖 3.4 硝酸銅藥材 .....	22
圖 3.5 硝酸銀藥材 .....	22
圖 3.6 硝酸銅 0.01M 溶液.....	23

圖 3.7 硝酸銅 1M 溶液.....	23
圖 3.8 硝酸銀 0.01M 溶液.....	23
圖 3.9 硝酸銀 1M 溶液.....	23
圖 3.10 電泳沉積法(電鍍)示意圖 .....	23
圖 3.11 熱蒸鍍法(電鍍)示意圖.....	24
圖 3.12 本實驗室熱蒸鍍法真空之腔體 .....	25
圖 3.13 靶材銻(Sb).....	25
圖 3.14 靶材鉍(Bi) .....	25
圖 3.15 靶材鉍(Te) .....	25
圖 3.16 銻(Sb)薄膜.....	25
圖 3.17 鉍(Bi)薄膜 .....	25
圖 3.18 鉍(Te)薄膜 .....	25
圖 3.19 本實驗室熱蒸鍍機之儀器 .....	26
圖 3.20 Buckypaper 樣品製作圖 .....	28
圖 3.21 樣品製作流程圖 .....	29
圖 3.22 量測裝置示意圖 .....	30
圖 3.23 量測接腳剖面圖 .....	30
圖 3.24 Keithley Model 2410 Meter.....	32
圖 3.25 Keithley Model 2410 Meter 電壓錶軟體介面 .....	33

圖 3.26 Keithley Model 2410 Meter 電流錶軟體介面 .....	33
圖 3.27 程式溫度控制器正面(硬體).....	34
圖 3.28 程式溫度控制器背面(硬體).....	35
圖 3.29 程式溫度控制器軟體介面 .....	35
圖 4.1 (a) CNTs 5000 倍放大 SEM .....	37
圖 4.1 (b) CNTs 10000 倍放大 SEM .....	37
圖 4.1 (c) CNTs 30000 倍放大 SEM .....	37
圖 4.1 (d) CNTs 50000 倍放大 SEM .....	37
圖 4.2 (a) CNTs 粉末之 SEM .....	37
圖 4.2 (b) CNTs 粉末之 EDS 成分 .....	37
圖 4.3 (a) RBP 5000 倍放大 SEM .....	39
圖 4.3 (b) RBP10000 倍放大 SEM.....	39
圖 4.3 (c) RBP 30000 倍放大 SEM .....	39
圖 4.3 (d) RBP 50000 倍放大 SEM .....	39
圖 4.4 (a) RBP 之 SEM .....	40
圖 4.4 (b) RBP 之 EDS 成分分析.....	40
圖 4.5 (a) Ag 1M 5000 倍放大 SEM .....	42
圖 4.5 (b) Ag 1M 10000 倍放大 SEM .....	42
圖 4.5 (c) Ag 1M 30000 倍放大 SEM .....	42

圖 4.5 (d)Ag1M 50000 倍放大 SEM.....	42
圖 4.6(a) Ag 1M 之 SEM.....	43
圖 4.6 (b) Ag 1M 之 EDS 成分.....	43
圖 4.7 (a) Bi 5000 倍放大 SEM.....	44
圖 4.7 (b) Bi 10000 倍放大 SEM.....	44
圖 4.7 (c) Bi 30000 倍放大 SEM.....	44
圖 4.7 (d) Bi 50000 倍放大 SEM.....	44
圖 4.8 (a) Bi 之 SEM.....	45
圖 4.8 (b) Bi 之 EDS 成分.....	45
圖 4.9 RBP 在相同溫差與兩種不同量測導線下之熱電壓比較圖.....	46
圖 4.10 RBP 在相同溫差與兩種不同量測導線下之熱電流比較圖.....	47
圖 4.11 銅片和鋁片之熱電壓比較圖.....	49
圖 4.12 各種材料之 seebeck voltage 值.....	50
圖 4.13 RBP 正接和反接之熱電壓比較圖.....	50
圖 4.14 RBP 正接和反接之熱電流比較圖.....	51
圖 4.15 RBP Seebeck 係數與溫度關係圖.....	53
圖 4.16 RBP 單層電鍍改質前後正接之熱電壓比較圖.....	55
圖 4.17 RBP 單層電鍍改質前後反接之熱電壓比較圖.....	56
圖 4.18 RBP 單層電鍍改質前後正接之熱電流比較圖.....	57

圖 4.19 RBP 單層電鍍改質前後反接之熱電流比較圖.....	58
圖 4.20 RBP 電鍍改質之單層 Seebeck 係數比較圖 .....	60
圖 4.21 RBP 電鍍改質前後之串接 3 組熱電壓比較圖.....	62
圖 4.22 RBP 電鍍改質前後樣品之串接 3 組熱電流比較圖.....	64
圖 4.23 RBP 電鍍改質之串聯 3 組 Seebeck 係數比較圖 .....	65
圖 4.24 RBP 電鍍單層、串聯 3 組、並聯 3 組之 Seebeck 值比較 ....	66
圖 4.25 RBP 電鍍改質前後樣品之並聯 3 組熱電壓比較圖.....	68
圖 4.26 RBP 電鍍改質之並聯 3 組熱電流比較圖.....	69
圖 4.27 RBP 電鍍改質之並聯 3 組 Seebeck 係數比較圖 .....	70
圖 4.28 RBP 電鍍單層、串聯 3 組、並聯 3 組之 Seebeck 值比較 ....	71
圖 4.29 RBP 蒸鍍改質前後正接之單層熱電壓比較圖.....	73
圖 4.30 RBP 蒸鍍改質前後反接之單層熱電壓比較圖.....	74
圖 4.31 RBP 蒸鍍正接改質前後之單層熱電流比較圖.....	75
圖 4.32 RBP 蒸鍍反接改質前後之單層熱電流比較圖.....	76
圖 4.33 RBP 蒸鍍改質之單層 Seebeck 係數比較圖 .....	77
圖 4.34 RBP 蒸鍍單層改質樣品之 Seebeck 值比較 .....	78
圖 4.35 RBP 蒸鍍改質前後正接之串接 3 組熱電壓比較圖.....	80
圖 4.36 RBP 蒸鍍改質前後反接之串接 3 組熱電壓比較圖.....	80
圖 4.37 RBP 蒸鍍正接之串接 3 組熱電流比較圖.....	82



圖 4.38 RBP 蒸鍍反接之串接 3 組熱電流比較圖 .....	82
圖 4.39 RBP 蒸鍍改質之串接 3 組 Seebeck 係數比較圖 .....	83
圖 4.40 RBP 蒸鍍串接 3 組之 Seebeck 值比較 .....	84
圖 4.41 RBP 蒸鍍改質前後正接之並接 3 組熱電壓比較圖.....	86
圖 4.42 RBP 蒸鍍改質前後反接之並接 3 組熱電壓比較圖.....	86
圖 4.43 RBP 蒸鍍改質前後正接之並接 3 組熱電流比較圖.....	88
圖 4.44 RBP 蒸鍍改質前後反接之並接 3 組熱電流比較圖.....	88
圖 4.45 RBP 蒸鍍改質之並接 3 組 Seebeck 係數比較圖 .....	90
圖 4.46 RBP 蒸鍍單層、串聯 3 組、並聯 3 組之 Seebeck 值比較 ....	91



# 表目錄

表 3-1 實驗儀器 .....	19
表 4-1 原始 CNTs 粉末成分重量與原子百分比.....	38
表 4-2 RBP 之成分重量與原子百分比 .....	40
表 4-3 Ag 1M 之成分重量與原子百分比 .....	43
表 4-4 Bi 之成分重量與原子百分比 .....	45



# 第1章 緒論

## 1-1 前言

因經濟與工業的快速發展，石化燃料（石油、煤、天然氣…等）大量的使用，不祇耗竭了地球有限的資源，同時排放出的二氧化碳也是造成溫室效應的主因。今天地球的溫室效應與暖化現象，便是人類燃燒石化燃料，反向操作將二氧化碳再度釋回大氣的結果。如果我們能以陽光、風力、水力、地熱…等等這些再生能源代替石化燃料，此一平衡便可獲得維繫，達到地球永續發展的目的。[1]

## 1-2 研究動機與目的

由於全球暖化等議題，始得人們體會到，我們迫切需要可再生之能源(例如：陽光、風力、水力、地熱…等等)，以及能將廢能(例如：工業廢熱、核能廢熱、鍋爐廢熱、汽車引擎廢熱....等等)的回收能源(Energy Harvesting)。而在廢能中又以廢熱所佔的比例最大，要是能將廢熱回收再利用，便能減緩石化燃料的消耗；即回收廢熱，使廢熱不再只是廢能，而是可利用的能量。

自從 1991 年日本飯島澄男(S. Iijima)博士[2]，在一次實驗中發現了多壁奈米碳管(Multi-Wall Carbon Nanotubes, MWCNTs)，然而在 1993 年 Iijima 博士更進一步地製造出單壁奈米碳管(Single-Wall

Carbon Nanotubes, SWCNTs)[3,4]，奈米碳管之優異性質帶給人們很大的震撼，因此奈米碳管也成為全球最熱門的領域之一。

但是，目前奈米碳管與能源相關應用仍然寥寥可數，尺度仍然是最大的問題；在 1998 年便看見了曙光，諾貝爾獎得主 Smalley 及其團隊[5]將純化後的單壁奈米碳管透過過濾方式，將其均勻分佈在濾紙上，形成一種片狀薄膜材料，將其材料取下後命名為巴克紙(Buckypaper, BP)，透過巴克紙我們能將奈米碳管放大至巨觀世界中使用，無疑是一大福音。

本研究即是領悟到新能源對社會之重要性，遂以巴克紙為基礎，利用巴克紙(Buckypaper, BP)之優異特性在巨觀上展現。在研究中導入 Seebeck 之觀念並架設一套熱電量測系統，針對 RBP (Random Buckypaper, RBP)作為電熱效應之測試；在量測中發現 BP 是個非常好的熱電材料；並且 BP 也可透過改質及改變接法之方式增強其對外界能量反應，能夠以熱能轉換成發電原理，應用在熱電池和廢熱能回收(Energy Harvester)上，並且成功開發出一套以 BP 材料為應軸心之，能夠真正地應用在日常生活中，為奈米碳管與能源應用跨出重要的一步。

## 第2章 文獻回顧與基礎理論

### 2-1 奈米碳管之發現

奈米碳管在正式被命名及定義之前，它的優異性質帶給人們很大的震撼，因此奈米碳管紛紛成為全球熱門投入的領域之一。最早的奈米碳管之穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscopy, TEM)圖片在 1952 年公佈在一份俄羅斯的期刊，1970 年代日本科學家報導在氣相成長碳纖維的內層觀察到中空の管狀碳結構。而在 1899 年時，奈米碳管就以熱裂解甲烷所產生之碳絲作為燈泡絲被揭露，但由於在當下無法提出相關電子顯微鏡圖片作為佐證其中空與管狀結構，因此並未吸引太多目光。

### 2-2 奈米碳管簡介

1991 年可說是奈米碳管大放異彩的一年，日本飯島澄男(S. Iijima)博士[6]，在研究電弧發光放電的實驗中發現到有著黑色粉末的產物，透過 TEM 確定此碳絲之中空結構且做了一系列結構規格與特性研究後，得到此黑色粉末由直徑 4~30nm、長約 1 $\mu$ m、2~50 個同心管所構成，Iijima 博士隨即將它發表在 Nature 雜誌上，成為首先對外發表的人，並正式給與其名稱為”奈米碳管”(Carbon Nanotubes, CNTs)。

如圖 2.1[6]所示，圖 2.2[6] 為多壁奈米碳管(MWCNTs)。

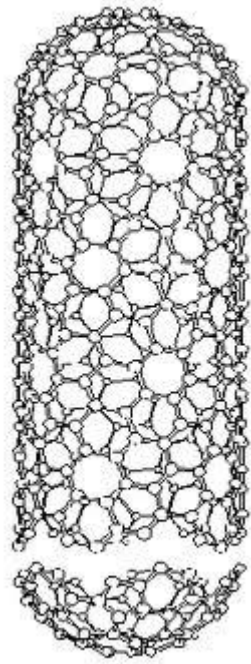


圖 2.1 奈米碳管構造示意圖 [6]

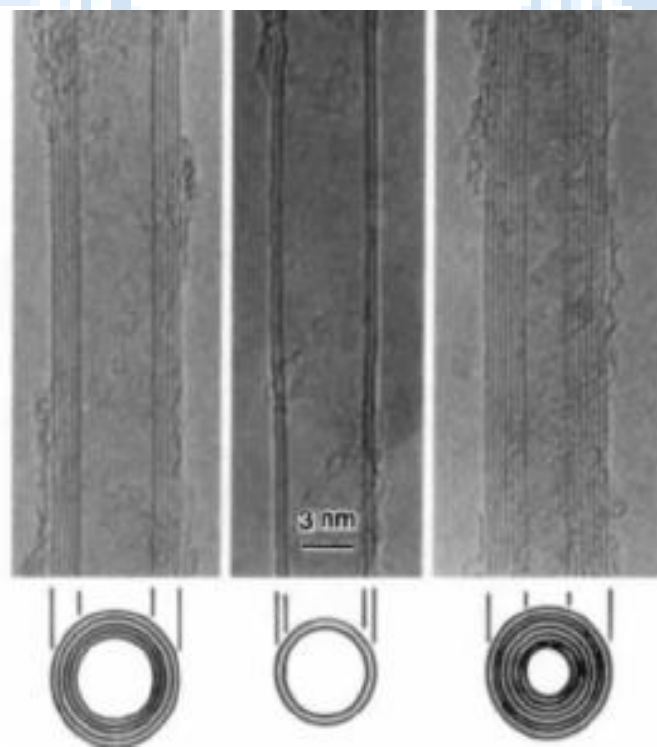


圖 2.2 多壁奈米碳管(MWCNTs) [6]

奈米碳管被發現之後，許多學者紛紛投入研究。1992年 T. W. Ebbesen 與 P. M. Ajayan[7]透過控制電弧放電法時之氬氣壓，可得到更多產量之奈米碳管。更新的突破則是發生在 1993 年，Iijima 博士研究團隊[8]與 D. S. Bethune[9]研究團隊合作，分別用鐵(Fe)與鈷(Co)混合在石墨電極當中，一舉成功地合成了單壁奈米碳管(Single-Wall Carbon Nanotubes, SWCNTs)，如圖 2.2 [9]所示。此舉驚人之處在於單壁奈米碳管(SWCNTs)是有意之下被合成製造出，而非多壁奈米碳管(MWCNTs)是在煙類氣相沉積製造碳絲時發現。

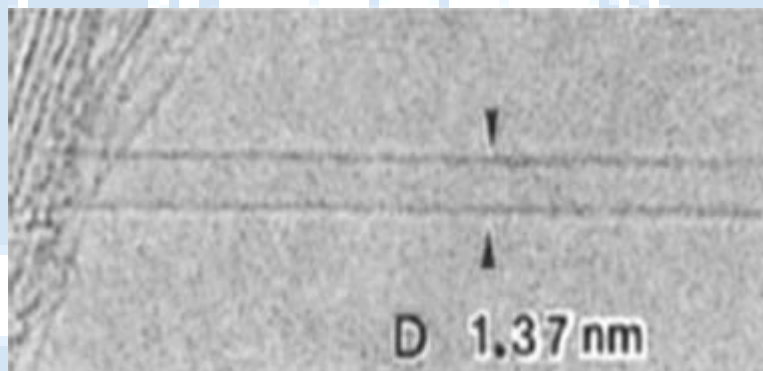


圖 2.3 單壁奈米碳管(SWCNTs) [9]

1993 年 SWCNTs 被製造出後，許多研究相繼出現。1995 年 T. Guo 團隊[10]使用雷射照射含有鎳(Ni)與鈷(Co)之碳複合靶材，一樣可獲得 SWCNTs，1996 年 T. Andreas [11]等人使用雙脈雷射法照射含鎳(Ni)與鈷(Co)之靶材，可以得到直徑更均勻之 SWCNTs。

## 2-2-1 奈米碳管之優異特性

奈米碳管具有許多優異之特性，它具有與金剛石相同的導熱和獨特的力學性質，其抗張強度比鋼的高100倍，但密度只有鋼的1/6；它是一種超纖維材料，在力學性能不僅強度高，同時具有很大的韌性，也有良好的可彎曲性。它在真空中的熱穩定溫度高達2700°C、具有金屬與半導體特性。奈米碳管又因具有高強度、高韌性、質量輕、可撓曲、高表面積、表面曲度大、高熱傳導度及熱穩定性、導電性…等等這些十分優良的特性，使它具有很多潛在的應用前景。

## 2-2-2 奈米碳管之熱傳導性質

如同一般的材料，奈米碳管的熱傳導性質和溫度有關。而溫度影響聲子平均自由徑(Phonon mean free path)及電子平均自由徑(electron mean free path)。J. Hone 等人[12]的研究發現，單層奈米碳管束的熱導(thermal conductivity)，在溫度 7K 至 25K 之間，對於溫度呈線性關係；溫度在 25K 至 40K 之間斜率增加；40K 到室溫隨溫度單調增加。對此現象 J. Hone 等人有提出一模型加以解釋。另外，他們亦發現單層奈米碳管束，在室溫下的熱導介於 1800 W/m-k 與 6000 W/m-k 之間。如圖 2.4[12]及圖 2.5[12]所示。



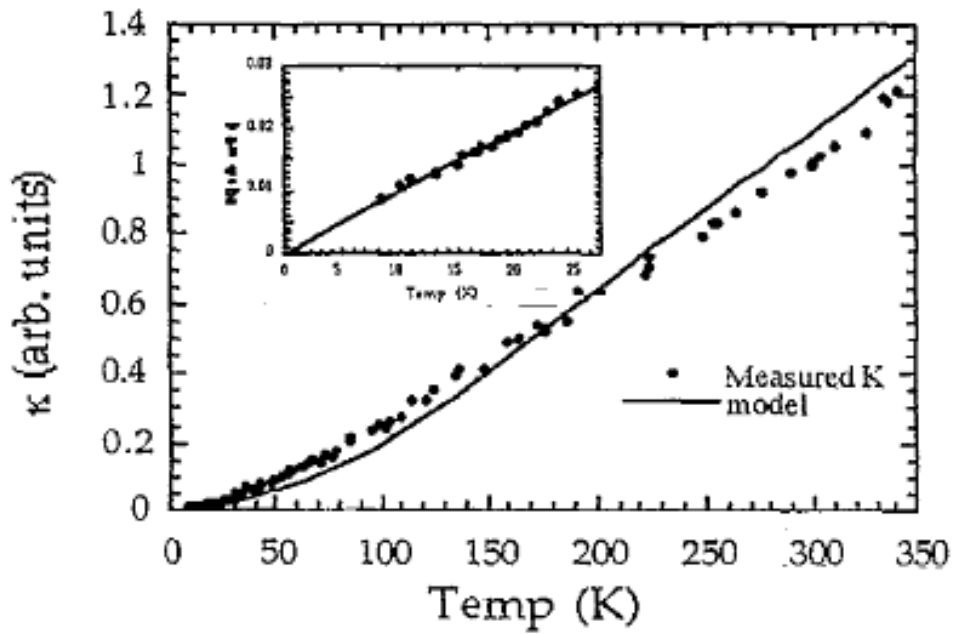


圖 2.4 單壁奈米碳管的熱導係數(低溫下) [12]

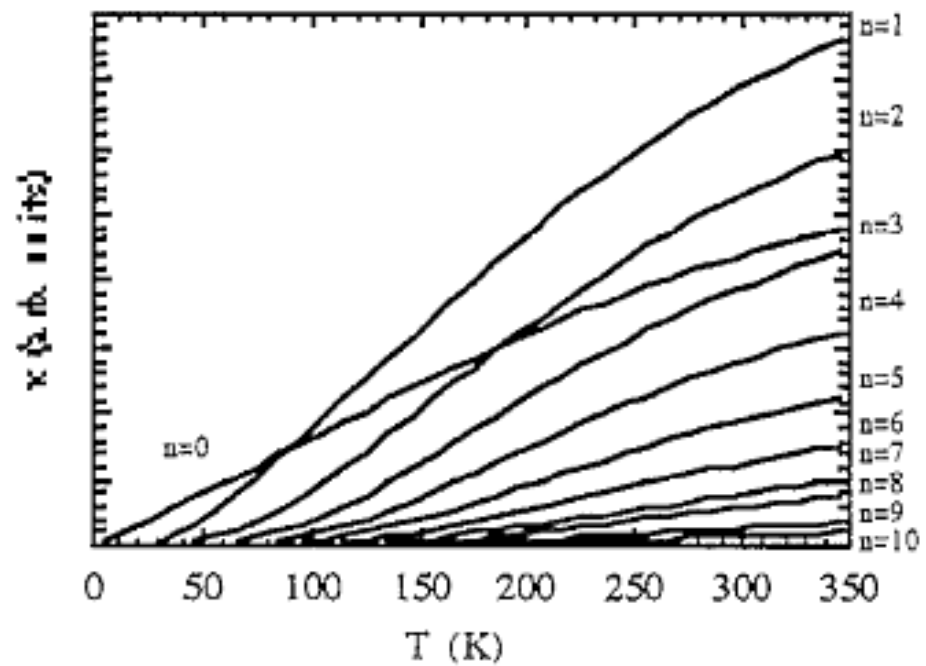


圖 2.5 單壁奈米碳管計算出的熱導係數 [12]

在 Osman [13] 等人研究中則發現，奈米碳管之熱傳導性會隨著溫度而改變，當碳管直徑較大時，最佳熱傳導性質出現溫度較

高，例如(5,5)、(10,10)、(15,15)，SWCNTs 之最佳熱傳導性質分別出現在 300 K、400 K、450 K，但最佳熱傳導溫度與奈米碳管之螺旋度無關。熱在石墨 basal plane 之間的傳遞則相當的差，石墨 basal plane 的熱傳導比奈米碳管差一個數量級，因為石墨層與層之間沒有鍵結存在。由此推測 MWCNTs 在徑向的熱傳導與石墨 basal plane 的熱傳導相似，因此具有高熱傳導性之複合材料在應用上有極大的潛力。

奈米碳管主要由碳原子之 $sp^2$ 混成結合為六元環所組成，碳管表面沒有未連結電子，因此具有高度的化學穩定性；以熱重分析法(TGA)研究在空氣中奈米碳管及 $C_{60}$ 之熱穩定性發現，奈米碳管在 $700^\circ\text{C}$ 時由應力較大的五元環開始失去重量， $800^\circ\text{C}$ 時碳管則完全地與氧反應生成CO與 $\text{CO}_2$ ；但 $C_{60}$ 則只能維持到 $660^\circ\text{C}$  [14]，如圖 2.6 [14] 所示，即完全反應。Hone J [15] 等人與Yi [16] 等人，藉由碳管團之熱性質，計算出奈米碳管之熱傳導性為 $1750\sim 5850\text{ W/m-K}$ 。

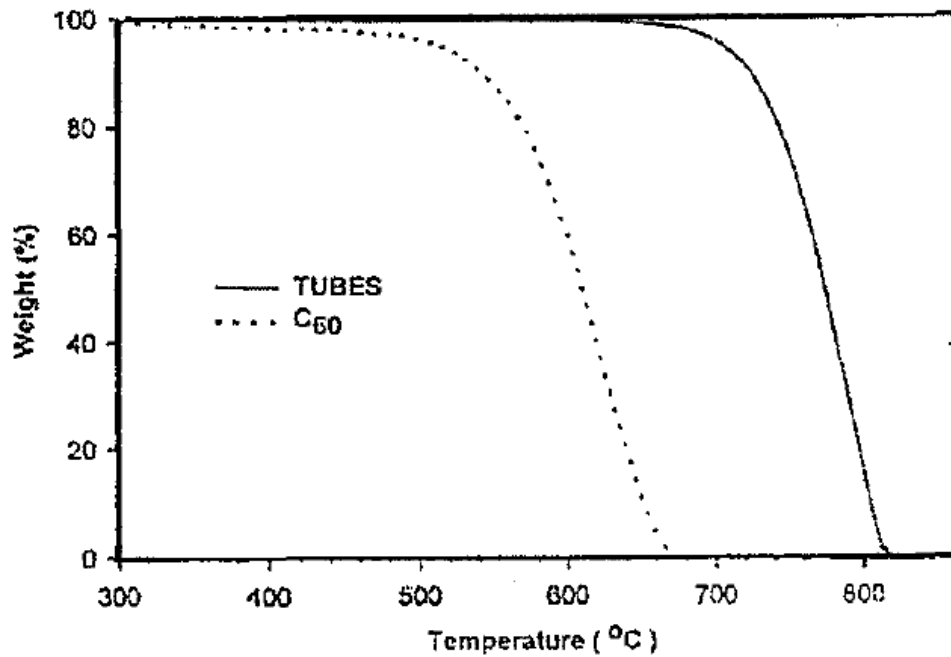


圖 2.6 奈米碳管與 C<sub>60</sub> 之熱重分析 [14]

### 2-3 巴克紙(Buckypaper, BP)介紹

自從 1991 年飯島澄男(S. Iijima)博士發現了奈米碳管後，奈米碳管之優異特性在許多領域下引起了很大的響應，但這些特性僅限於介觀尺度下單根 CNTs 或是 CNTs Bundle。因此，要如何將奈米碳管本身尺度與特性放大至巨觀呢？在眾人引領期盼下於 1998 年 Smalley 團隊[17]成為世上第一個做出巴克紙(Buckypaper, BP)的團隊，他們將單壁奈米碳管經過仔細的純化，再予以過濾在濾紙上，完成後將其取下，而取下後黑色的薄膜狀材料即是 Buckypaper。另外，Buckypaper 對於單壁奈米碳管或是多壁奈米碳管沒有限制，兩者皆可以構成

Buckypaper。

BP 是一種新興特殊材料，在現今的應用層面也越來越廣，許多領域都針對 BP 有不少研究；舉凡：熱傳導性 [12-16]、燃料電池 [18-20]、微型天線系統 [21-22]、有機二極體電極 [23]、氣體過濾元件 [24]、場致發射 [25-26] 等等。

## 2-4 熱電材料簡介

什麼是熱電材料呢？熱電材料是一種能將電能與熱能交互轉換的材料，此種材料是利用溫度差產生電位差的裝置，若外加電壓於此種物質，即變成熱幫浦，它可利用電能傳遞熱能。另一方面也能夠在供給一電流下產生吸熱或放熱的效應，進而達到以電生熱或製冷的現象。由於一般材料的熱電效率低，熱電現象幾乎停滯不前。一直到1954年，Goldsmid 和Douglas用有較高電熱效應的半導體材料，將其研發的熱電致冷器成功的冷卻至 0°C 以下，才因此引起全球性的研發熱潮。若要更了解熱電材料，就要先了解熱電材料中最基本的熱電效應。[27]

## 2-5 熱電理論分析

### 2-5-1 熱電效應(Thermoelectric effect)

在物理現象中，導體或半導體中的電荷載子除了能夠傳遞電荷之外也可以傳遞熱，而熱能和電能之間可以互相轉換之效應稱之為熱電現象。熱電效應為一種材料的本質特性，這種物理效應可以將「熱能」轉換成「電能」或者將「電能」轉換成「熱能」，這個效應也可用來產生電能、測量溫度，冷卻或加熱物體。熱電效應細分時可包含三個不同定義與用途的效應：包括 Seebeck effect、Peltier effect 及 Thomson effect 三種。[28]

### 2-5-2 Seebeck effect

科學家Seebeck[29]於1821年，將兩種導體連接形成一個迴路，當兩不同的導體或者是半導體在兩接點存在溫差( $\Delta T$ )時，如果是「封閉回路」的話會產生電流，而如果是「斷路」的話則是產生電位差(V)，後人稱此效應為Seebeck效應，如圖2.7[29]所示。

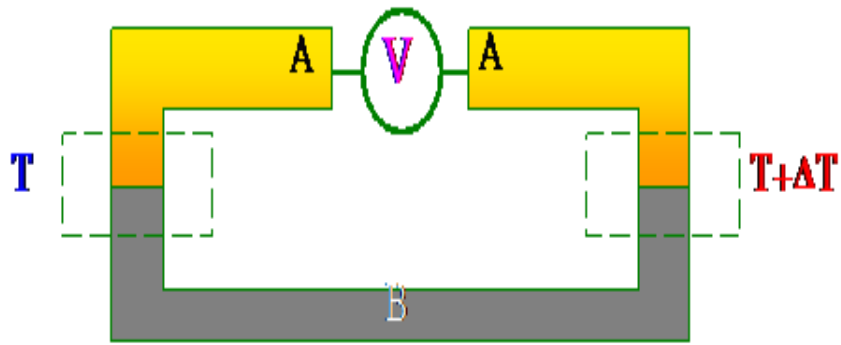


圖 2.7 Seebeck 效應示意圖 [29]

[圖 2.7：引用中興大學, 材料介面科技實驗室]

### 2-5-3 Peltier effect

法國物理學家Jean Charles Athanase Peltiert[30]於1834年，利用電流通過兩種不同導體或者是半導體結合而成的封閉迴路，當兩不同的導體或者是半導體所形成的封閉迴路通以一電壓產生電流時，會在兩個接點產生一端吸熱一端放熱的現象，此現象稱為Peltier效應，如圖2.8[30]所示。

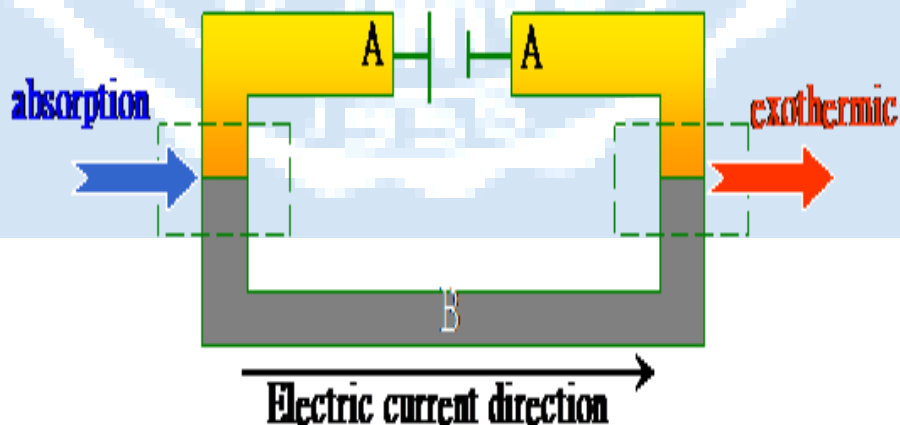


圖 2.8 Peltier 效應示意圖 [30]

[圖 2.8：引用中興大學, 材料介面科技實驗室]

## 2-5-4 Thomson effect

Thomson[31]也在1851年由Seebeck和Peltier係數之間的關係推測出第三個熱電效應，當單一導體或半導體在兩端有溫差以及有電流通過時，會在此導體或半導體上產生吸熱或放熱的現象，此即為Thomson effect，如圖2.9[31]所示。

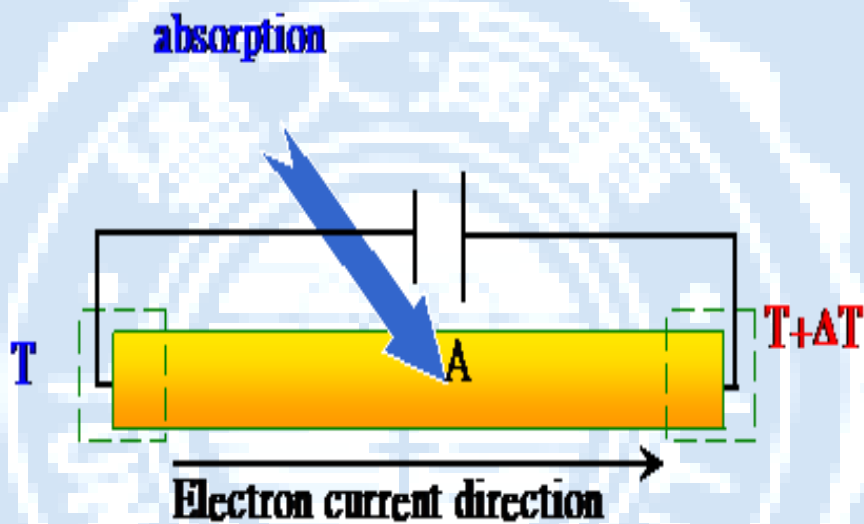


圖 2.9 Thomson 效應示意圖 [31]

[圖 2.9：引用中興大學,材料介面科技實驗室]

## 2-5-5 熱電優值(Thermoelectric Figure of Merit, $zT$ 值)

在1911年Altenkirch[32]推論出熱電材料最重要的特性，也就是熱電優值(Thermoelectric Figure of Merit)，又稱為 $ZT$ 值；要判斷一個熱電材料的效能，主要是由材料的熱電優值來判別， $ZT$ 值越大代表能量的轉換效率越好，其關係式如下：

$$ZT = S^2 T / \rho \kappa \quad (1)$$

其中(**s**)為熱電材料的Seebeck係數、( **$\rho$** )為電阻率，也可以用導電率( **$\sigma$** )來表示，它們之間互為導數關係；即 **$\sigma = 1/\rho$** ，所以 **$S^2 \sigma$** 又稱為功率因子(**Power factor**)、( **$\kappa$** )為熱傳導係數、(**T**)為絕對溫度。

因此，為了提升熱電元件的品質，熱電材料的Seebeck係數要越大越好(**增加熱電效應**)；導電係數必須高，以減少內電阻(**低電阻，降低焦耳熱效應**)；導熱係數必須低，以免過度散熱(**降低熱傳導效應**)；適當調變這些參數，可有效提升ZT值；因此ZT值越高，則表示此種材料的熱電轉換效率越好。

如何提高ZT值？一個好的熱電材料需要有高導電性以避免因為電阻導致電功率損失。同時亦需有高熱阻抗才能使材料兩端溫差不會因熱傳導改變。現今提高ZT值的方式有兩種：(1)增加載子濃度提高電功率。(2) 增加聲子散射降低熱傳導率。如**圖2.10[33]**所示。



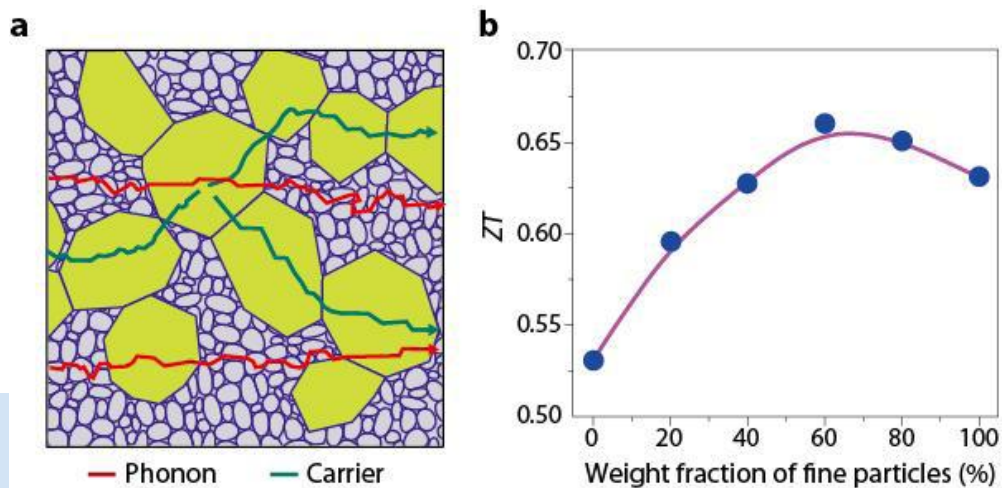


圖 2.10 細顆粒熱電轉換效率 [33]

目前熱電效應最好的材質是三碲化二鉍(碲化鉍)( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ )，為現今室溫下，最佳之塊材熱電材料，其ZT值接近1。圖2.11[34]所示。

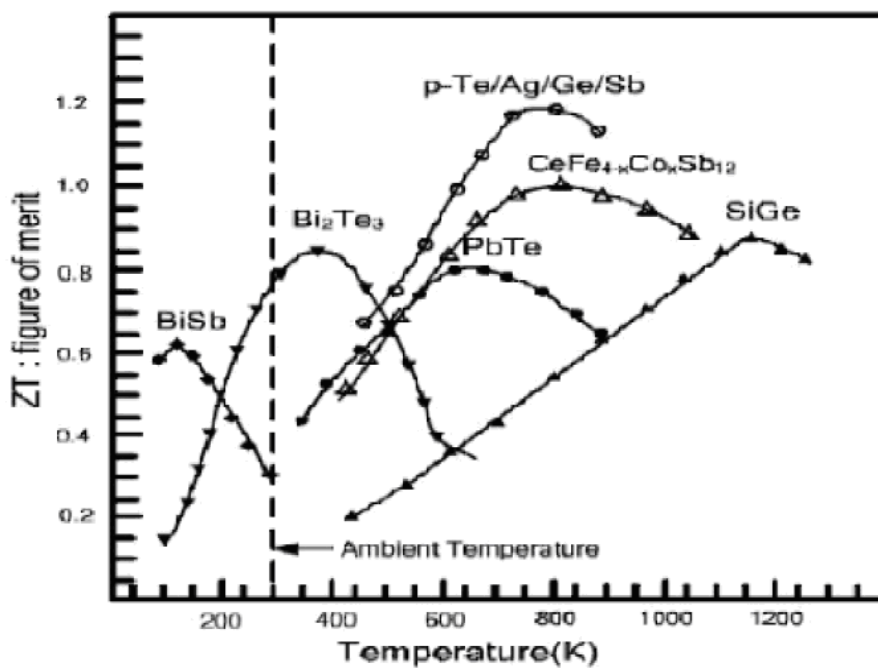


圖 2.11 不同材料不同溫度下的 ZT 值 [34]

目前的應用與發展，以熱電效應為基礎所製造的產品可分為兩大用途：冷卻〈控溫〉、發電。因此目前的應用與發展必須分為兩個部分討論。

1.發電：在發電方面，不似以往的發電機需要透過渦輪轉動產生電能，熱電材料所製成的發電設備是利用材料本身的特性產生電壓差。不需要機械能的轉換程序，少了一種能量的轉換過程，使其在能源利用上更不浪費。除此之外，熱電材料發電設備對於熱源的溫度要求也比傳統的發電機少很多；因此，在熱電材料發電元件的運用方面，主要著眼於廢熱的回收、能源的輔助。

2.冷卻〈控溫〉：比起傳統的控溫裝置，熱電原件的控溫不必透過冷媒的幫助，這對於地球的臭氧層可是一大福音！沒有冷媒的使用，意味著傳統控溫器材中冷凝管與壓縮機沒有存在的必要；所以，熱電元件製成的控溫裝置比起傳統的控溫裝置就顯得十分靈巧簡便，噪音也可以降低許多。

最後，熱電材料的開發，一點一滴的幫我們把熱能回收轉成電能。本研究利用奈米碳管的獨特熱傳導現象，研發更高效率的熱電材料，以紓解現今社會對石化燃料的倚賴，這些看似不起眼的幫助，在能源利用上將會扮演一個舉足輕重的角色。

## 第3章 實驗架構與量測儀器分析

### 3-1 實驗架構

自 CNTs 發現以來，它的獨特之優異性質使得其成為熱門材料，為了克服 CNTs 尺度之缺點，本實驗室透過 Bottom-up 方式，將奈米等級的 CNTs 堆疊累積，經獨特製程成功地製造出 Buckypaper，並將 CNTs 介觀尺度下的特性放大至巨觀等級使用。

本實驗室致力於 Buckypaper 與能源領域之研究，故實驗目標在於探討 Buckypaper 在熱能生電能下之表現與能源轉換相關應用。為了更凸顯 Buckypaper 在熱特性的表現，故使用了電泳沉積法(電鍍法)、熱蒸鍍薄膜法之兩種方式將 Buckypaper 進行改質，希望藉由改質，能將 Buckypaper 之優異性質在熱特性上更加放大與應用。

經由電泳沉積法(電鍍法)之改質：故本實驗準備了硝酸銅、硝酸銀二種單金屬電鍍液，再將二種單金屬分別調製成 0.01M 體積莫爾濃度及 1M 體積莫爾濃度溶液，透過 Keithley 2410 給予一電場使得電鍍液內金屬離子開始解離，進而吸附在 Buckypaper 上；經由熱蒸鍍薄膜法之改質：將我們的靶材，銻(Sb)、鉍(Bi)、碲(Te)，利用鎢舟加熱達到熔化溫度，使原子蒸發並附著在 Buckypape 表面上。

故本實驗將未改質之 Buckypaper、改質之 Buckypaper(電泳沉積法、熱蒸鍍薄膜法)這三種方式，將樣品分別製作出：單層、串聯3組、並聯3組，共3組樣品；接著將熱電性質量測之數據進行分析與結果討論。實驗架構流程圖如圖 3.1 所示。

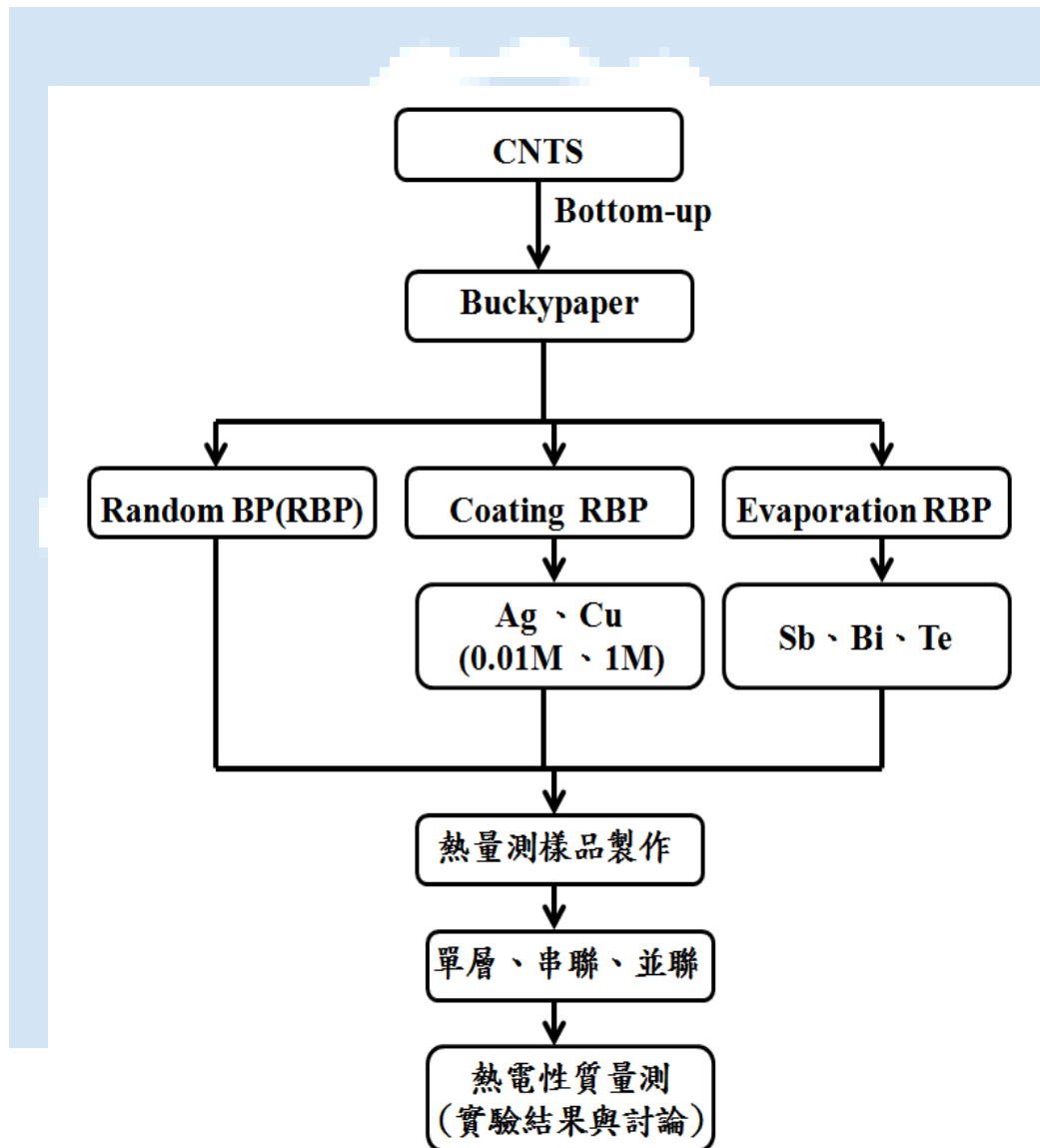


圖 3.1 實驗架構流程圖

### 3-1-1 實驗儀器

表 3-1 實驗儀器

儀器設備	廠牌
RO 純水製造機	OTUN
電子天秤	METTLER TOLEDO
超音波破碎機	MISONIX
真空烘箱	DENG YNG
2410 Source Meter	KEITHLEY
FE-SEM	JEOL- JSM-7000F
蒸鍍機	OPERATION MAUNAL
冰水機	KC-A & KC-W SERIES
高溫金屬加熱板	LCEH
程式溫度控制器	SHINKO

### 3-2 實驗樣品備製

#### 3-2-1 Buckypaper 製作

Buckypaper 在製成上是由兩個系統構成的，分別是懸浮液系統與真空過濾系統：

奈米碳管處於粉末狀時，管與管之間彼此因凡德瓦力之作用而聚集成團，造成當中有非常多之間隙，自然地特性表現會因間隙過多而受影響，懸浮液系統最主要的目的就是解決 CNTs 因凡德瓦力而聚集成團之現象。

懸浮液系統：

CNTs溶液是將奈米碳管粉末摻與介面活性劑所調配而成，製成多壁奈米碳管懸浮液。之後將懸浮液一齊送入超音波破碎機，透過超音波，已摻有介面活性劑的奈米碳管能確實平均分散，不再彼此聚集成束。圖3.2 所示。



圖 3.2 多壁奈米碳管懸浮液

真空過濾系統：文獻[35]當時是將懸浮液透過蠕動式幫浦加以過濾，卻發現到 Buckypaper 成品的表面會因過濾器具形狀而受影響，導致結構不完整，優異特性就無法展現出來。有鑑於此，真空過濾法能改善表面結構受器具影響的問題，真空過濾法能使得懸浮液均勻承受真空壓，最終的 Buckypaper 表面有別於文獻[35]，是相當平整的成品。圖 3.3 是本實驗室利用真空過濾法，製作出來的巴克紙 (Buckypaper)。



圖 3.3 巴克紙(Buckypaper)

### 3-2-2 Buckypaper 之改質

為了更凸顯 Buckypaper 在熱特性的表現，故使用了電泳沉積法 (電鍍)、熱蒸鍍薄膜法之兩種方式將 Buckypaper 進行改質，希望藉由改質，能將 Buckypaper 之優異性質在熱特性上更加放大與應用。

### 3-2-3 電泳沉積法(電鍍)

要使用電泳沉積法首先要先準備電鍍液，故準備了硝酸銅圖 3.4、硝酸銀圖 3.5 二種單金屬，二種單金屬分別調製成 0.01M 體積莫爾濃度及 1M 體積莫爾濃度溶液圖 3.6 - 圖 3.9；透過 Keithley 2410 給予一電場使得電鍍液內金屬離子開始解離，進而吸附在 Buckypaper 上，在 Buckypaper 表面上形成一肉眼看不見之薄膜。電鍍正極部分則是放上純石墨，因 Buckypaper 本身絕大多數為石墨。而電鍍完後將樣品送入烘箱，給與高溫氧化，使得金屬離子能更均勻地分佈在 Buckypaper 上。圖 3.10 為電泳沉積法(電鍍)示意圖。



圖 3.4 硝酸銅藥材

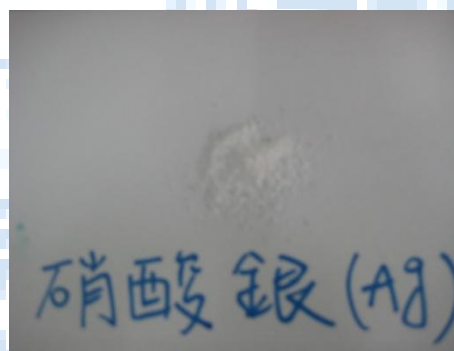


圖 3.5 硝酸銀藥材



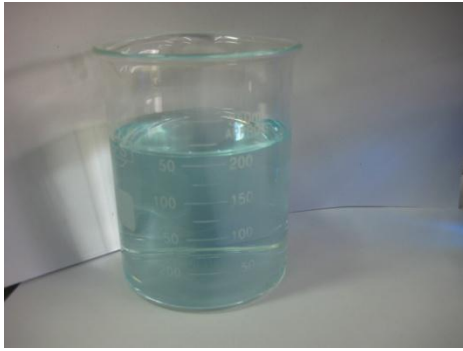


圖 3.6 硝酸銅 0.01M 溶液



圖 3.7 硝酸銅 1M 溶液

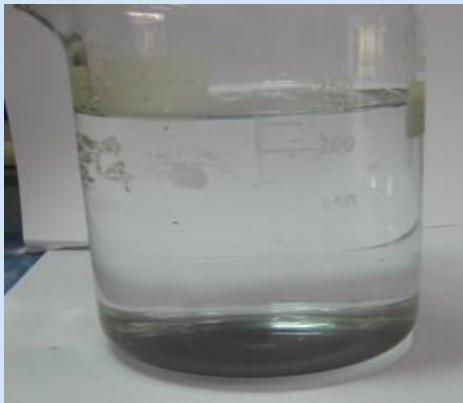


圖 3.8 硝酸銀 0.01M 溶液

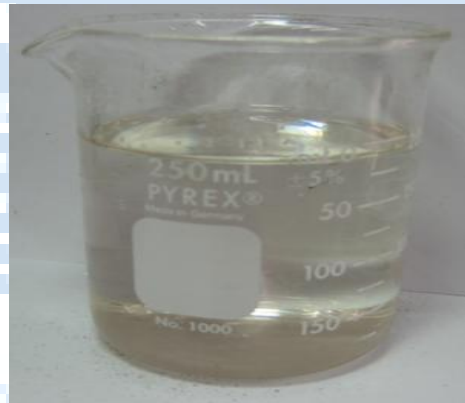


圖 3.9 硝酸銀 1M 溶液

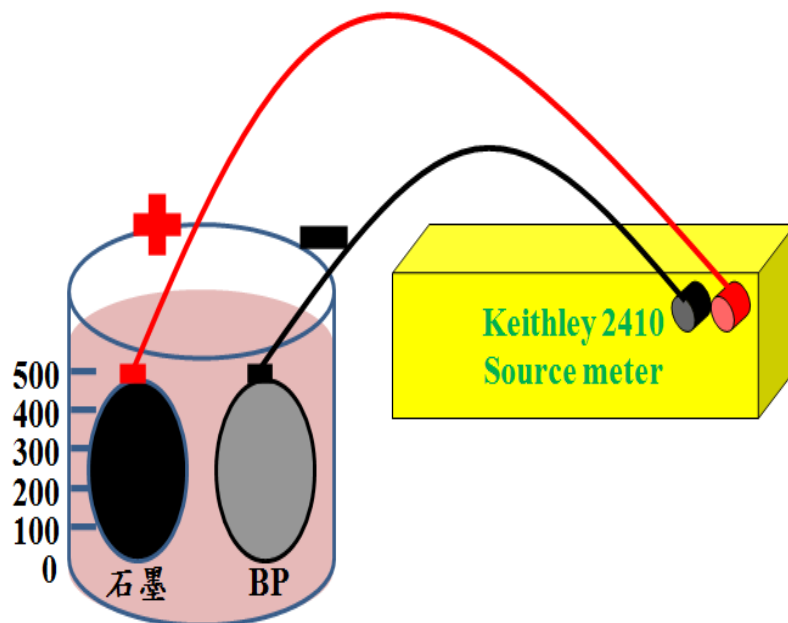


圖 3.10 電泳沉積法(電鍍)示意圖

### 3-2-4 熱蒸鍍薄膜法

本實驗的另外一項改質之方式是利用熱蒸鍍薄膜法圖 3.11，熱蒸鍍薄膜法是在高真空狀況下圖 3.12，將我們的靶材：銻(Sb) 圖 3.13、鉍(Bi) 圖 3.14、碲(Te) 圖 3.15，利用鎢舟加熱達到熔化溫度；使原子蒸發，到達並附著在 Buckypape 表面上，且在 Buckypaper 表面上形成一層均勻薄膜，形成良好的鍵結而不致剝落；如圖 3.16，圖 3.17，圖 3.18。本實驗室熱蒸鍍機之儀器，如圖 3.19 所示。

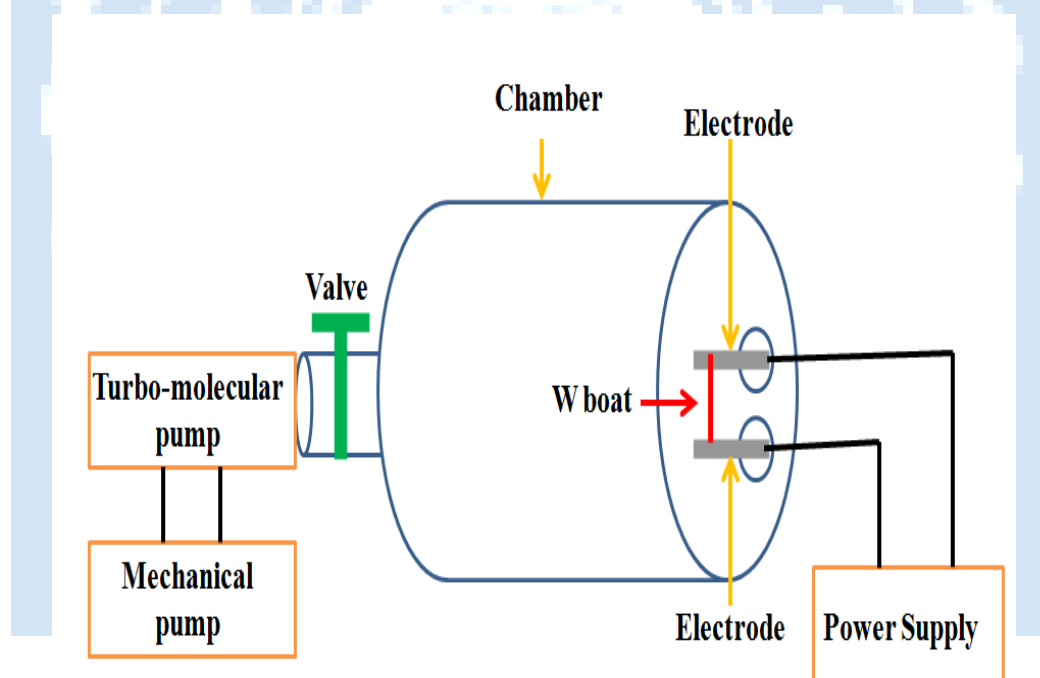


圖 3.11 熱蒸鍍法示意圖

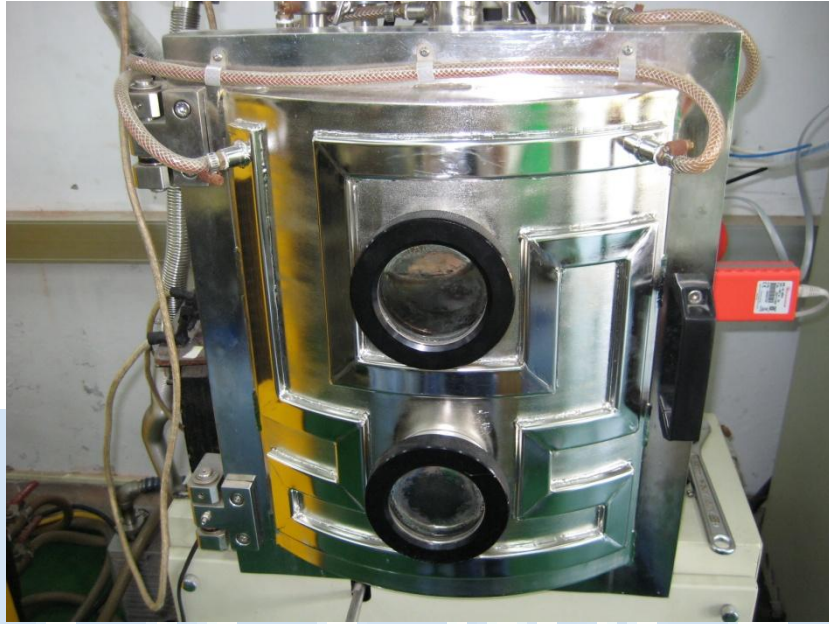


圖 3.12 本實驗室熱蒸鍍法真空之腔體



圖 3.13 靶材銻(Sb)



圖 3.14 靶材鉍(Bi)



圖 3.15 靶材碲(Te)

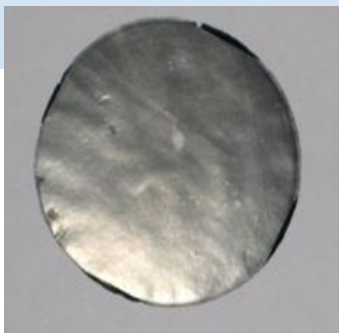


圖 3.16 銻(Sb)薄膜

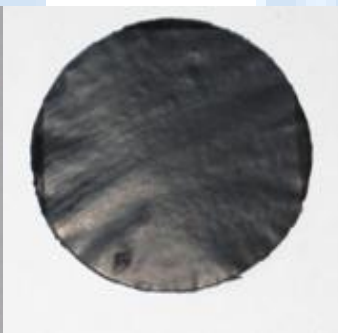


圖 3.17 鉍(Bi)薄膜



圖 3.18 碲(Te)薄膜



**圖 3.19** 本實驗室熱蒸鍍機之儀器

### 3-2-5 熱量測樣品製作

一開始過濾完之 Buckypaper 並不能直接測量，因為 Buckypaper 屬於敏感之材料，對熱、光、磁等外在物理量皆會有反應，因此必須將 Buckypaper 加以保護與隔絕，加工製作成更完美的量測樣品，也可降低實驗誤差，提高實驗精準度。分為以下步驟講解：

步驟 1：

將過濾完之 Buckypaper 送入高溫烘箱烘烤，並將烘箱內抽真空，當真空度到達 76cm-Hg 時，再開始加熱以 120°C 的溫度烘烤 1 小時，主要是要除去 Buckypaper 內多餘水分。

步驟 2：

將 Buckypaper 樣品裁切成寬 0.5cm、長 2.5cm 的長方形。

步驟 3：

再將樣品(1)電鍍：硝酸銅和硝酸銀溶液，分別為 0.01M 和 1M。

(2)蒸鍍：銻(Sb)、鉍(Bi)、碲(Te)。

步驟 4：

將鍍銀導線外層絕緣皮以剝線鉗去除，並使用超音波震盪機清洗乾淨，當作量測用之導線。

步驟 5：

使用導電性非常良好之銀膠把鍍銀導線以兩側接點之方式固定在 Buckypaper 上，為了預防導線脫落還會再以具導電性之碳膠帶作最後固定。

步驟 6：

導線固定好後將整體以鐵氟龍膠帶覆蓋住(鐵氟龍膠帶，主要是可耐熱至少 350°C，樣品不易因加熱而損壞)，完成之成品可隔絕空氣、耐熱，排除許多誤差因素。

步驟 7：完成 Buckypaper 樣品製作，如圖 3.20 所示。

步驟 8：

量測樣品前必須接地，使 Buckypaper 內部能量能完全導出，量測才準確。

步驟 9：

完成上述加工步驟後，即可完成量測所需之樣品；再搭配溫度程控儀器與 Keithley 2410 即為實驗量測之方式。

最後，樣品製作流程圖如圖 3.21 所示。

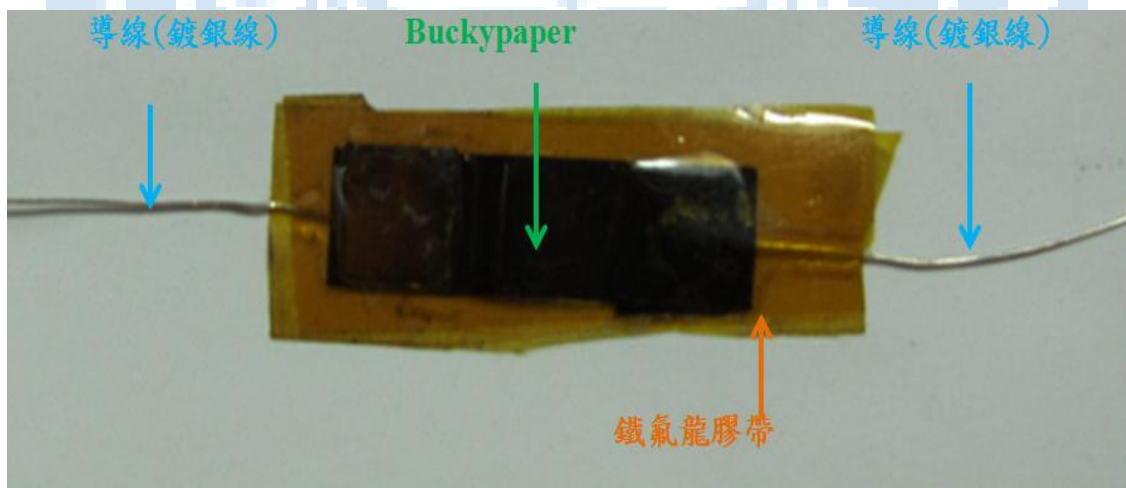


圖 3.20 Buckypaper 樣品製作圖

# 樣本製作流程圖

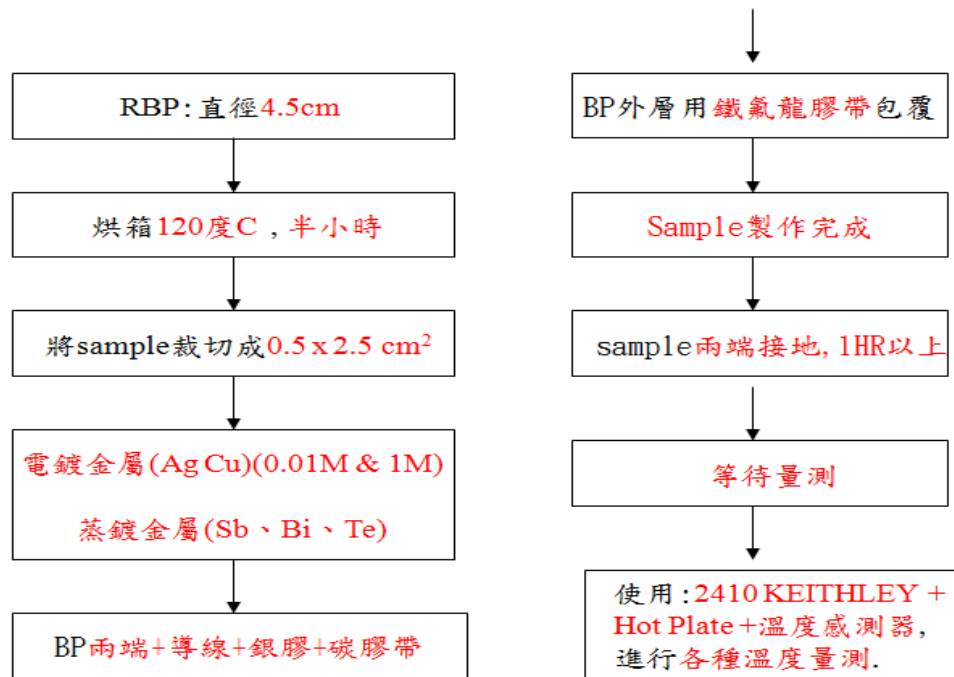


圖 3.21 樣品製作流程圖

## 3-2-6 熱電量測系統架設與量測簡介

透過上述 3-2-5 步驟將 Buckypaper 製成量測樣品後，就可開始進行量測。RBP 單層串、並接之熱電效應量測裝置如圖 3.22 所示，我們把一 RBP 樣本分置於兩個板塊量測，分別為熱端和冷端；接量測接腳方式為兩側接點如圖 3.23 所示。為確立 RBP 熱電池之極性，所以在量測上有正接、反接之方式量測，並將 RBP 樣品進行電壓和電流之量測，以凸顯 RBP 在熱特性的表現。另外，RBP 串接 3 組、並接 3 組之熱電效應量測裝置分別為：圖 3.24、圖 3.25 所示。

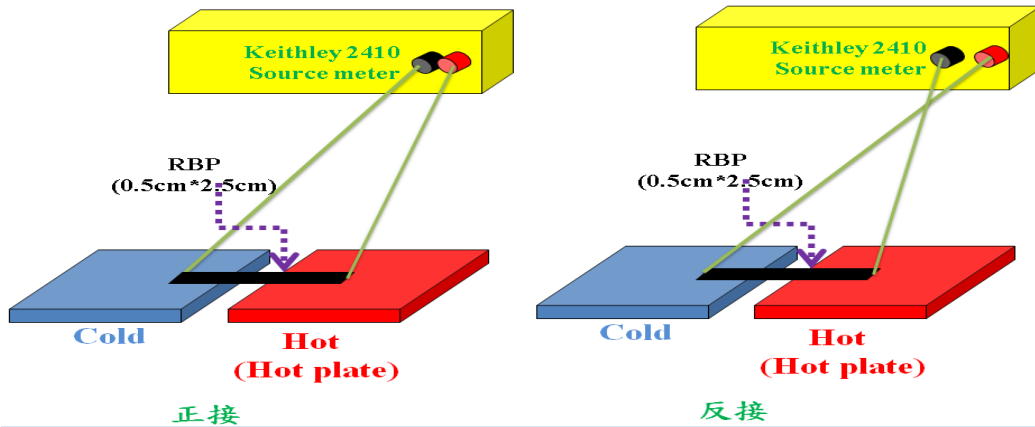


圖 3.22 RBP 單層串、並接量測裝置示意圖

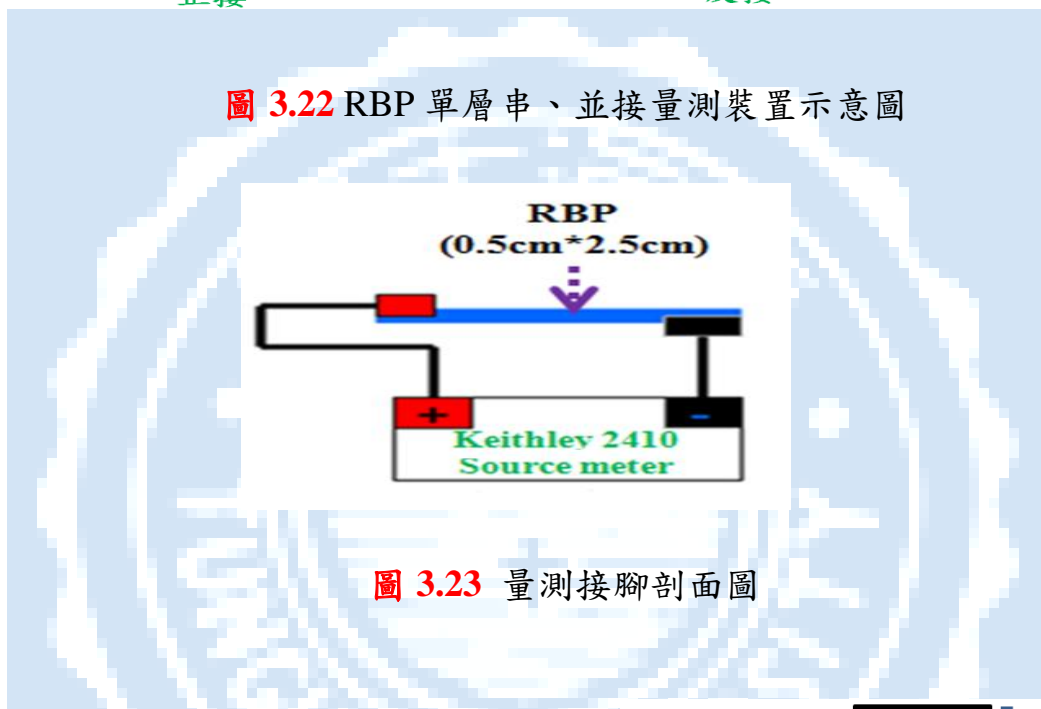


圖 3.23 量測接腳剖面圖

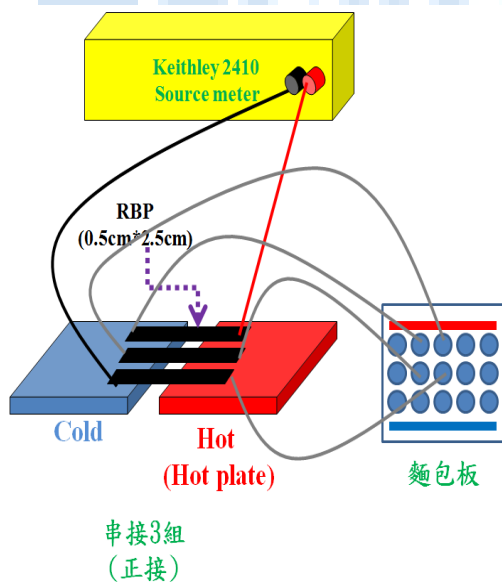


圖 3.24 RBP 串接 3 組示意圖

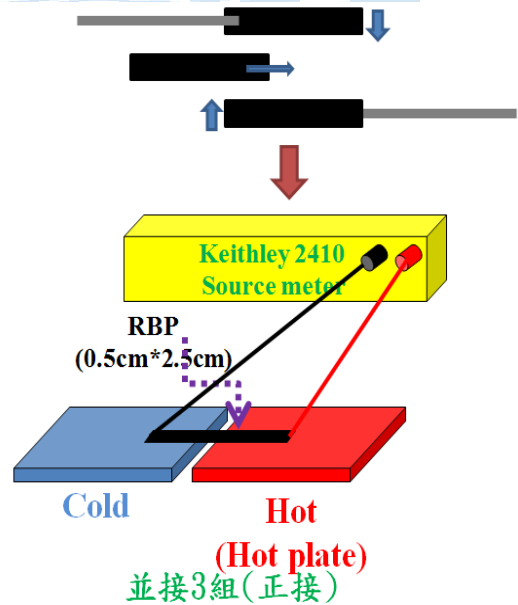


圖 3.25 RBP 並接 3 組示意圖



## 3-3 實驗儀器介紹

### 3-3-1 場發射電子顯微鏡

#### (Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)

東海大學貴儀中心之 FE-SEM 型號為 JEOL- JSM-7000F, FE-SEM 透過高電壓(30kV)在電子槍上形成一高能量電子束，電子束經過透鏡組而匯聚成直徑約 10nm 之電子束，電子束直接照射待測物品表面，照射會與物體表面原子產生撞擊，所以產生了彈性碰撞與非彈性碰撞；最後 SEM 透過偵測器收集非彈性碰撞下被撞擊出的二次電子與背向散射電子訊號，再透過螢幕將訊號相對應地呈現出來。

### 3-3-2 能量散佈光譜儀

#### (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy)

能量散佈光譜儀主要在分析試品之成分,EDS 所偵測之訊號為每種元素皆不同的特性 X-Ray 訊號,當強能量電子束直擊試品表面時,會與試品表面原子產生非彈性碰撞,入射電子使原子內層電子游離,此時外層電子就會掉入低能階,並放出特性 X-Ray,此時分析特性 X-Ray 之波長與強度之能量散佈圖,即可知道試品組成元素。

### 3-3-3 Keithley Model 2410 Meter

Keithley Model 2410 Meter 為一種電壓源、電流源、電壓錶、電流錶四合一之儀器，如圖 3.26 所示。並可使用四點探針量測電阻率，另外透過 GBIP-USB-HS 來與個人電腦作資料存取動作，透過 GBIP 最高傳輸速度可來到 7.2MB/s，其高速度傳輸，對於存取實驗數據與分析都有極大的幫助。本實驗主要用 Keithley Model 2410 meter 之電壓錶軟體功能量測電壓，如圖 3.27 所示；用 Keithley Model 2410 meter 之電流錶軟體功能量測電流，圖 3.28 所示。



圖 3.26 Keithley Model 2410 Meter

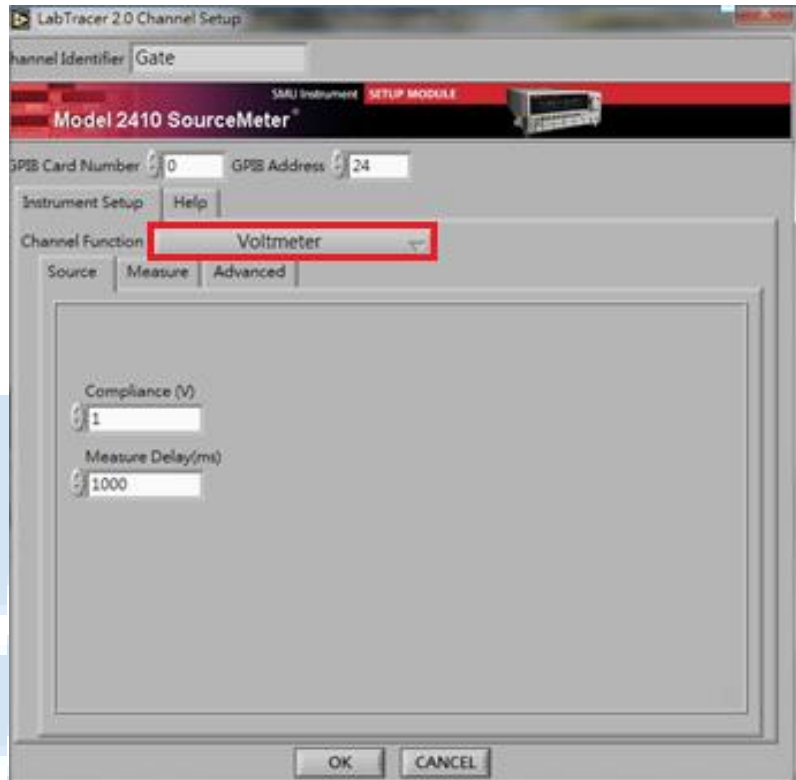


圖 3.27 Keithley Model 2410 Meter 電壓錶軟體介面

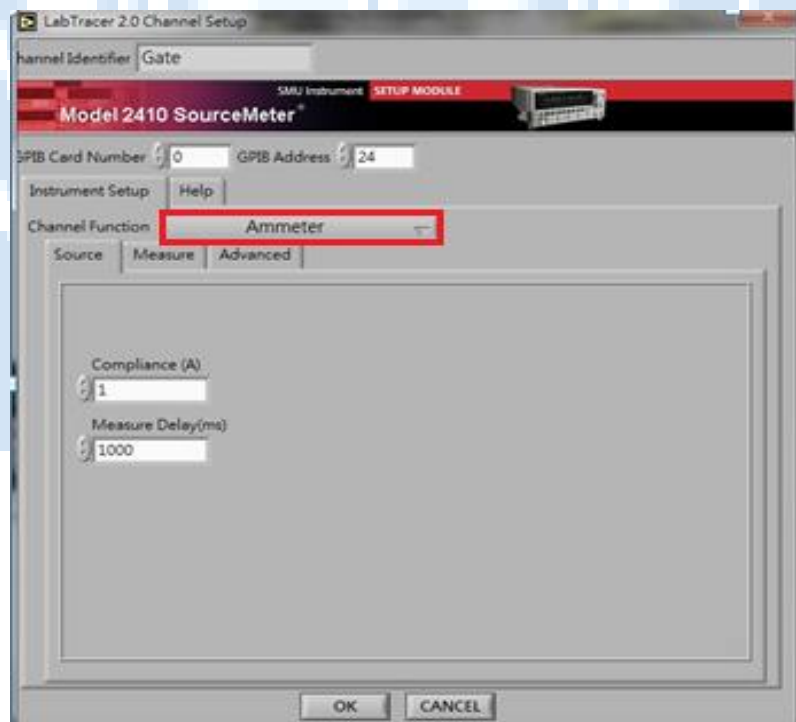


圖 3.28 Keithley Model 2410 Meter 電流錶軟體介面

### 3-3-4 程式溫度控制器

本實驗所使用之程式溫度控制器分為硬體及軟體兩個部分，硬體部分(由力全電熱公司所製造)：主要是由鋁合金加熱板搭配高溫合金電熱管，適用範圍至由 0 度加熱至 400 度，如圖 3.29 及圖 3.30。軟體部分(由神港電機所製造)：控制單元採數位高精度程式溫度控制器，可搭配 ON/OFF RELAY、SSR、SCR、過熱斷電保護裝置或計時器等；針對各種物件均能提供穩定均勻之加熱效果，如圖 3.31。



圖 3.29 程式溫度控制器正面(硬體)

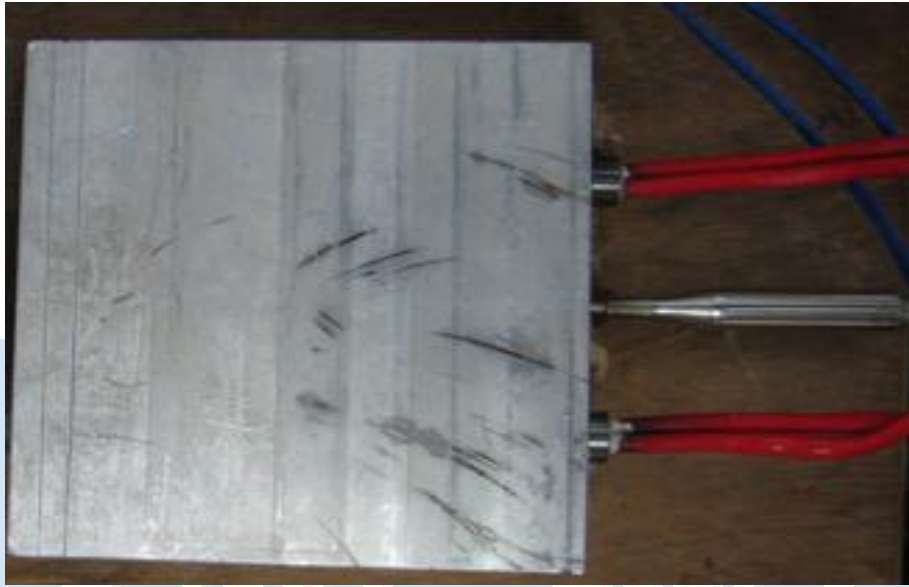


圖 3.30 程式溫度控制器背面(硬體)

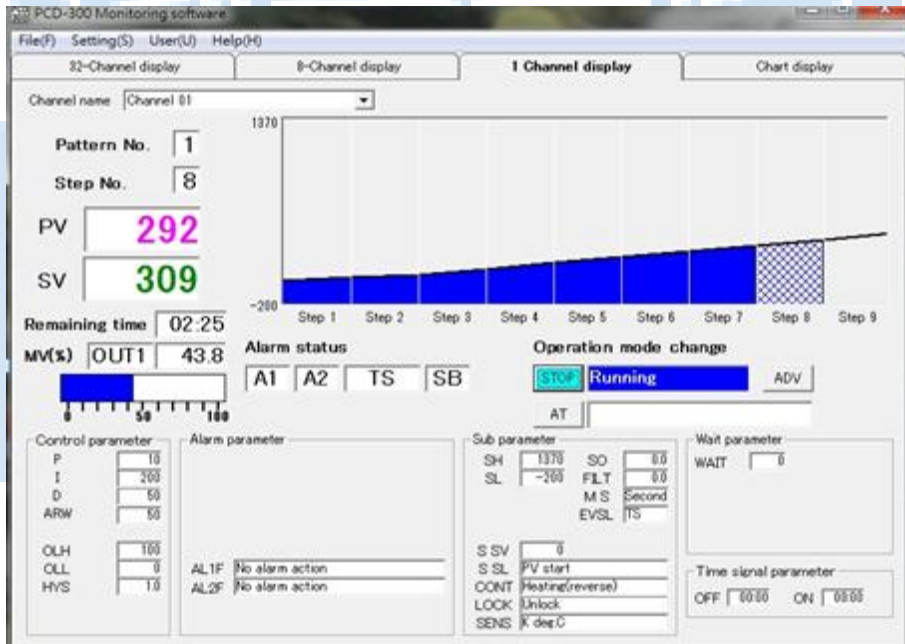


圖 3.31 程式溫度控制器介面(軟體)

# 第4章 實驗結果與討論

## 4-1 SEM 與 EDS 分析

### 4-1-1 CNTs 與 Buckypaper 分析

本實驗以 SEM 對原材料(CNTs)與成品(Buckypaper)做表面形貌之分析，提供實驗結果最好的依據。

**圖 4.1(a)~(d)**為粉末狀奈米碳管，藉由多種不同放大倍數可以觀察 CNTs 分布的情形；由 SEM 圖中可以發現到，許多 CNTs 彼此因凡德瓦力糾結在一起，然而不同團之間所構成之 CNTs 數目不見得相同，因此多處出現了或大或小之孔隙，這些孔隙也無平均分佈可言；**圖 4.1(a)(b)**是放大倍率較低之 SEM，可以觀察出團與團之間的孔隙，而放大倍率較高之圖，如**圖 4.1 (c)(d)**所示，則可觀察出，管與管之間的距離以及密度不全然相同，種種因素皆會影響到 CNTs 之特性表現。

而**圖 4.2(a)**、**圖 4.2 (b)**分別為原始 CNTs 粉末之 SEM 與 EDS 分析圖，可以看出奈米碳管含碳的成分相當地高，超過了 90%，至於鐵則是 CNTs 在生長時所用的催化劑，因沒有完全處理好而殘留所致。

**表 4.1**所要呈現的是 CNTs 粉末所含元素種類重量百分比，可以得知碳佔了超過九成。

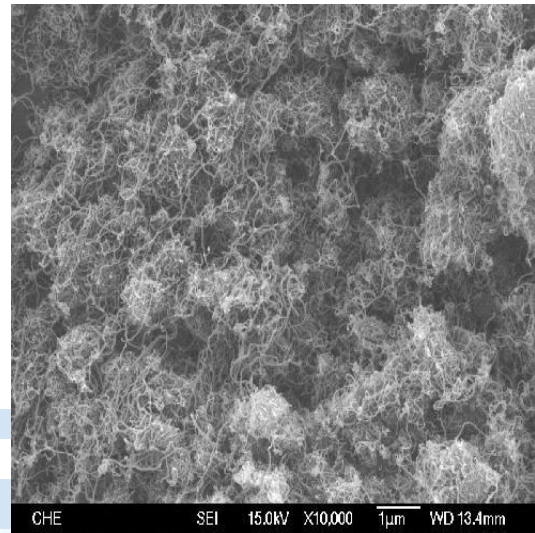
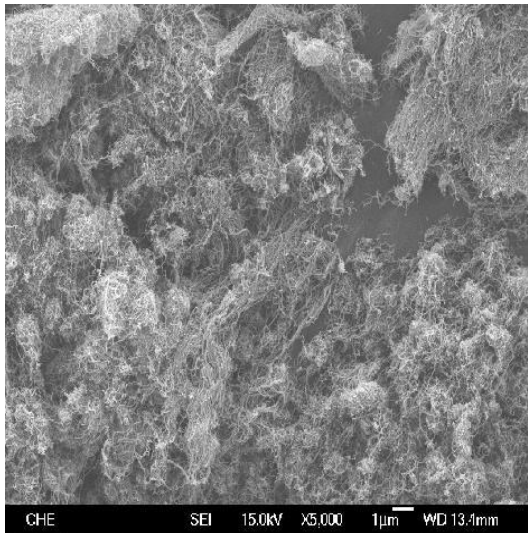


圖 4.1(a) CNTs 5000 倍放大 SEM    圖 4.1(b) CNTs 10000 倍放大 SEM

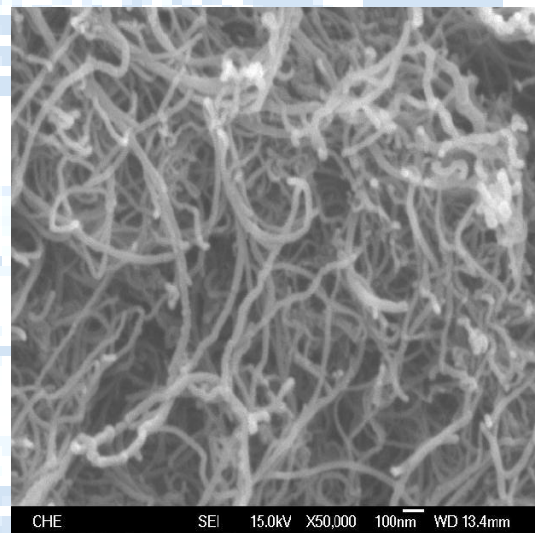
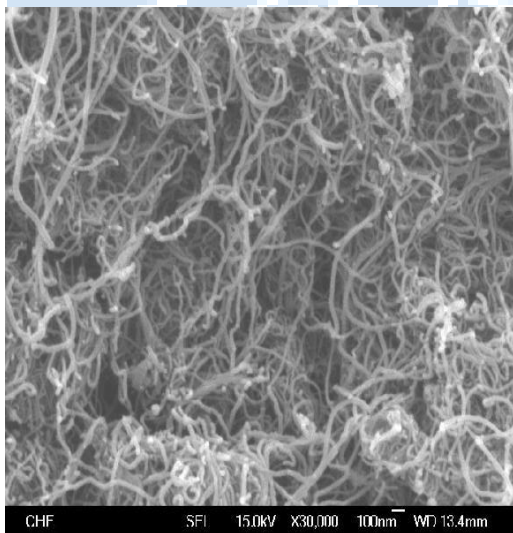


圖 4.1(c) CNTs 30000 倍放大 SEM    圖 4.1(d) CNTs 50000 倍放大 SEM

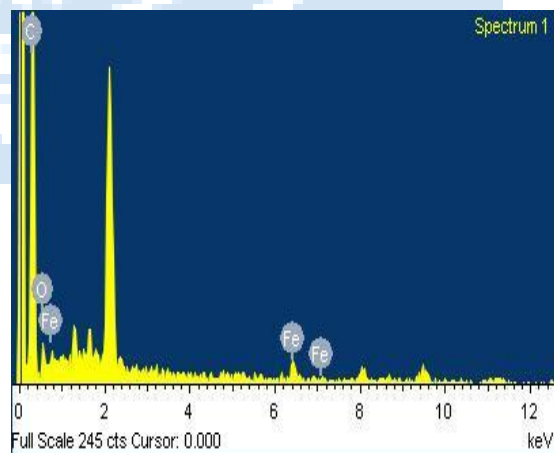
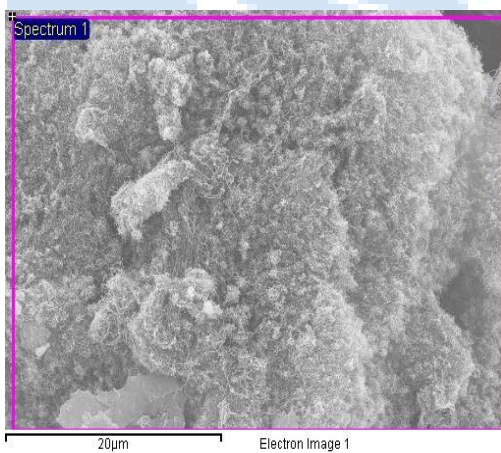


圖 4.2(a) CNTs 粉末之 SEM    圖 4.2(b) CNTs 粉末之 EDS 成分

Element	Weight%	Atomic%
C K	85.26	91.64
O K	8.60	6.94
Fe K	6.14	1.42

**表 4.1** 原始 CNTs 粉末成分重量與原子百分比

**圖 4.3(a)~(d)**呈現的是 Buckypaper(RBP)在不同放大倍率下的 SEM 圖，並與**圖 4.1**CNTs 來作分析比較。首先在同樣倍率下，由**圖 4.1(a)(b)**與**圖 4.3(a)(b)**來作相比較；在**圖 4.3(a)(b)**部分可以觀察出經由本實驗室特殊製成之 Buckypaper 方式的確能讓內部 CNTs 間空隙減少許多，密度或是 CNTs 分佈情形也較均勻，在高放大倍率下的**圖 4.3(c)(d)**則是觀察出 CNTs 之間孔隙變成小而緊密。

而**圖 4.4**則是 Buckypaper 之 EDS 分析，C 是本身的碳，Fe 是生長催化劑所殘留，而 Ti 與 Al 則推測是製作懸浮液使用超音波破碎機之振動頭所殘留之元素。



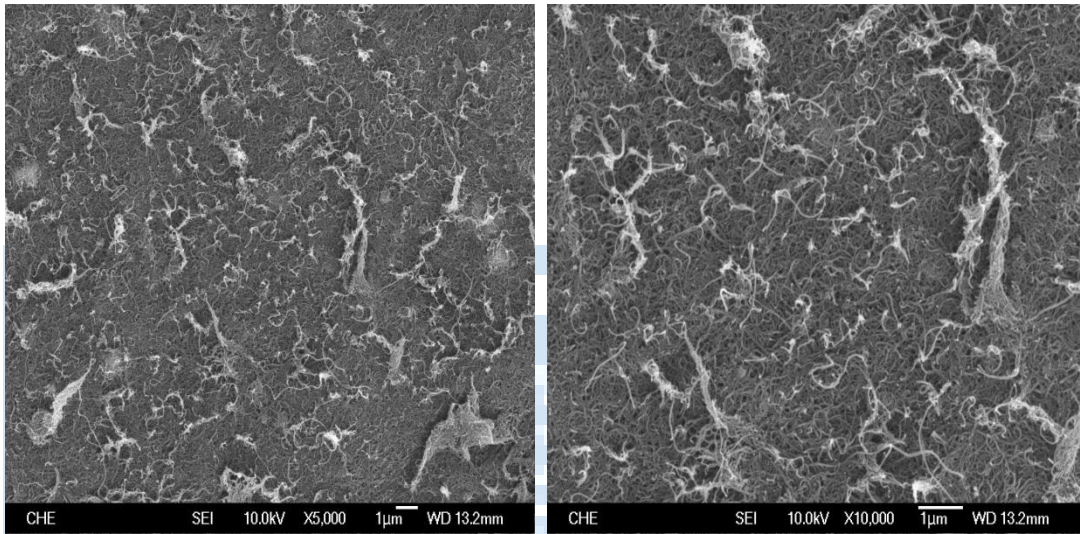


圖 4.3(a) RBP 5000 倍放大 SEM      圖 4.3(b) RBP10000 倍放大 SEM

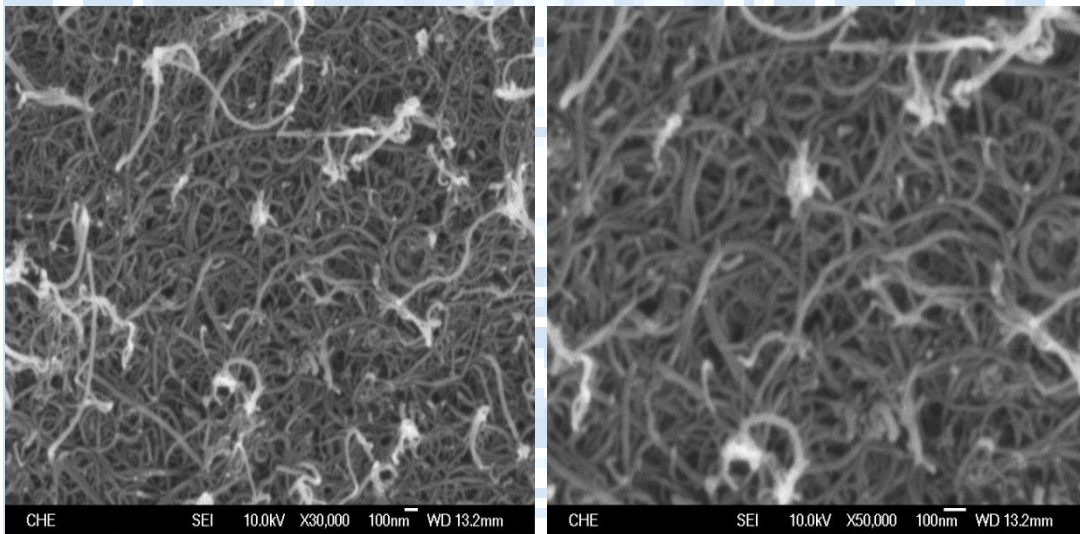


圖 4.3(c) RBP 30000 倍放大 SEM      圖 4.3(d) RBP 50000 倍放大 SEM

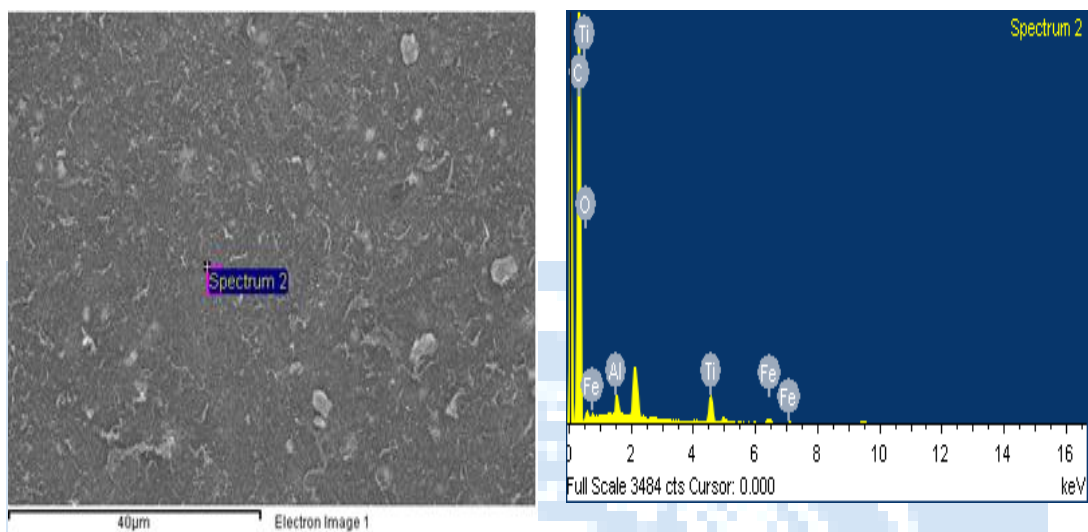


圖 4.4(a) RBP 之 SEM

圖 4.4(b) RBP 之 EDS 成分分析

Element	Weight%	Atomic%
<b>CK</b>	<b>87.97</b>	<b>95.36</b>
<b>OK</b>	<b>2.23</b>	<b>1.81</b>
<b>AlK</b>	<b>1.17</b>	<b>0.57</b>
<b>TiK</b>	<b>6.39</b>	<b>1.74</b>
<b>FeK</b>	<b>2.25</b>	<b>0.52</b>
<b>Totals</b>	<b>100.00</b>	

表 4.2 RBP 之成分重量與原子百分比

由圖 4.1 與圖 4.3 可以得到明顯之差異，Buckypaper 之懸浮液透過超音波破碎機與表面活性劑的配合能將彼此糾結的凡德瓦力打散，讓奈米碳管能以單根形式均勻分散在懸浮液裡面，之後透過本實驗室之真空過濾法使得單根奈米碳管再以凡德瓦力糾結在一起，最後取下得到 Buckypaper。

## 4-1-2 改質後 Buckypaper 之 SEM 與 EDS 分析

下面要介紹利用電鍍法及熱蒸鍍法來改質 BP 後之 SEM 及 EDS 分析。

使用電鍍法時需準備電鍍液，分別為硝酸銅、硝酸銀二種溶液，二種溶液分別調製成 0.01M 及 1M 體積莫爾濃度。

另外，使用熱蒸鍍法，是在高真空狀況下，將我們的蒸鍍物：銻(Sb)、鉍(Bi)、碲(Te)，利用鎢舟加熱達到熔化溫度後使該原子蒸發。

電鍍法部分就以電解液 1M 銀(Ag)單金屬為例子；而熱蒸鍍薄膜法則是以蒸鍍薄膜鉍(Bi)為例。最後，藉由 SEM 與 EDS 進行實驗結果與分析。

**圖 4.5(a)~(d)**為電鍍 1M 銀(Ag)改質 BP 之 SEM，低倍率 **圖 4.5 (a)(b)**乍看之下與一般 Buckypaper 似乎沒有甚麼改變，而旁邊許多白點則是電鍍之銀顆粒(由 **表 4.3** EDS 分析可得知)。當倍率放大至 **圖 4.5 (c)** 的 30000 倍以上時可以觀察到 CNTs 上面有附著一些金屬氧化物，隨著放大倍率越高可以看的越清楚。**圖 4.6(a)(b)**以及 **表 4.3** 所表達的是電鍍法電鍍過後之 EDS 分析，從兩者當中可以佐證實驗改質電鍍法確實對於 Buckypaper 有鍍層之功效，能將電鍍液裡頭之金屬鍍上 Buckypaper 表面，形成 Coating 之效果。

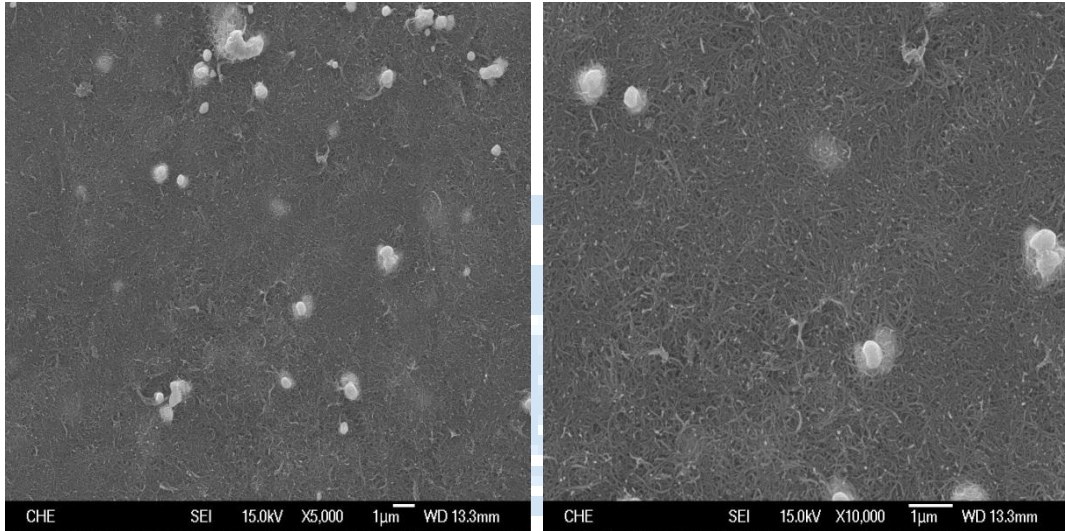


圖 4.5(a) Ag 1M 5000 倍放大 SEM 圖 4.5(b) Ag 1M 10000 倍放大 SEM

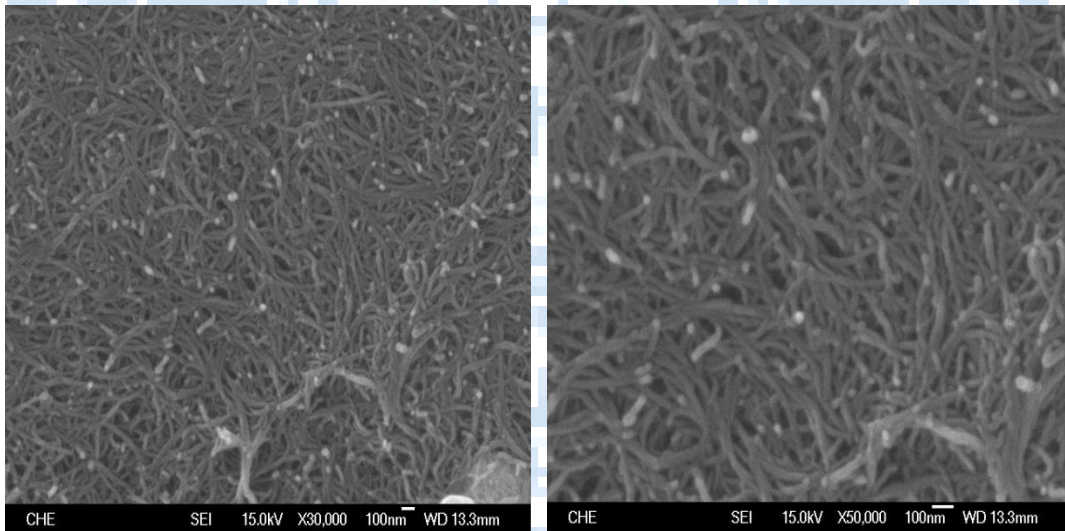


圖 4.5(c) Ag 1M 30000 倍放大 SEM 圖 4.5(d) Ag 1M 50000 倍放大 SEM

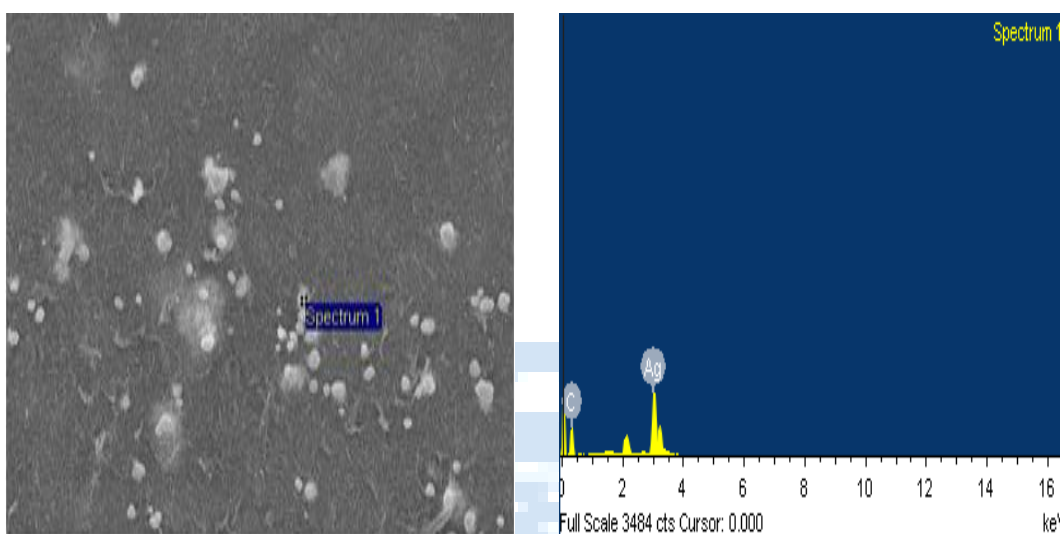


圖 4.6(a) Ag 1M 之 SEM

圖 4.6(b) Ag 1M 之 EDS 成分

Element	Weight%	Atomic%
CK	15.96	63.04
Ag L	84.04	36.96
Totals	100.00	

表 4.3 Ag 1M 之成分重量與原子百分比

圖 4.7(a)~(d)則是蒸鍍鈹(Bi)改質之 SEM 圖。由圖 4.7(c)(d)可以看到熱蒸鍍鈹(Bi)改質後之 Buckypaper 在內部間隙部分皆被金屬填滿，相較於未改質之 Buckypaper 來說結構更緊實飽滿；圖 4.7(d) 的 50000 倍來看，內部更加透亮且間隙更少。圖 4.8(a)(b)以及表 4.4 之 EDS 分析當中，也可看出 C 成分為主要比例，占 90%左右；而 Bi 成分占 0.91%，Ti 與 Al 及則是懸浮液使用超音波破碎機所殘留之元素。

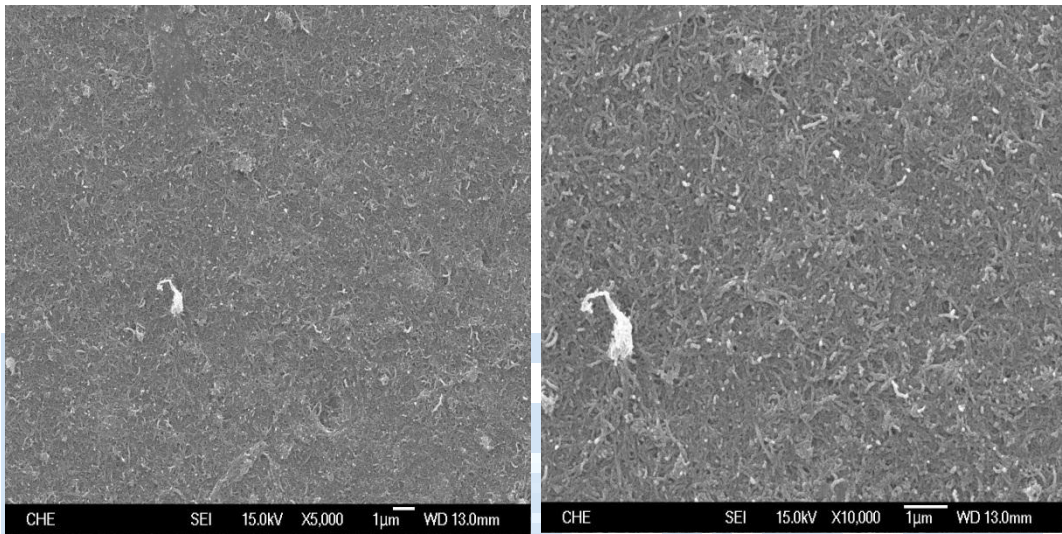


圖 4.7(a) Bi 5000 倍放大 SEM      圖 4.7(b) Bi 10000 倍放大 SEM

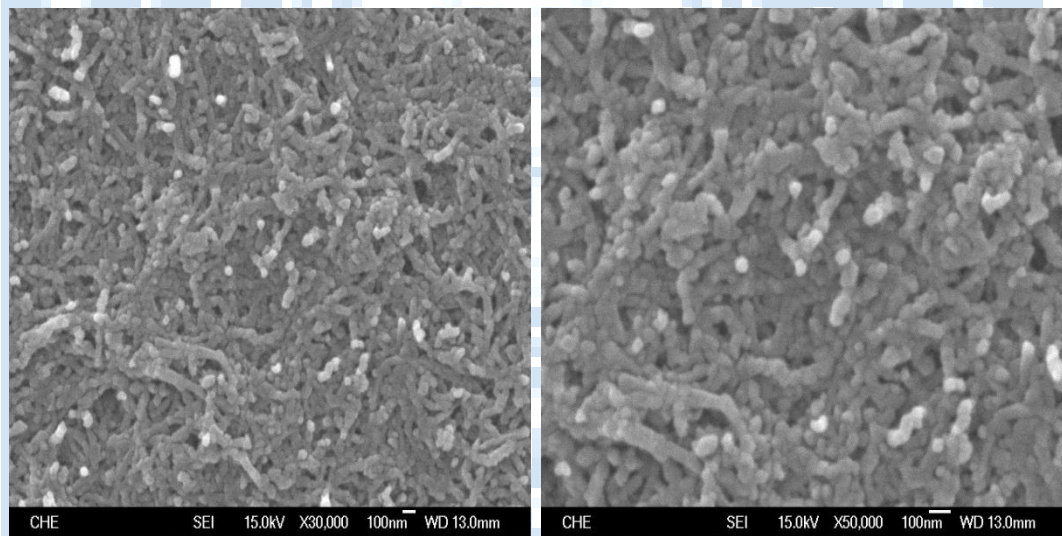


圖 4.7(c) Bi 30000 倍放大 SEM      圖 4.7(d) Bi 50000 倍放大 SEM

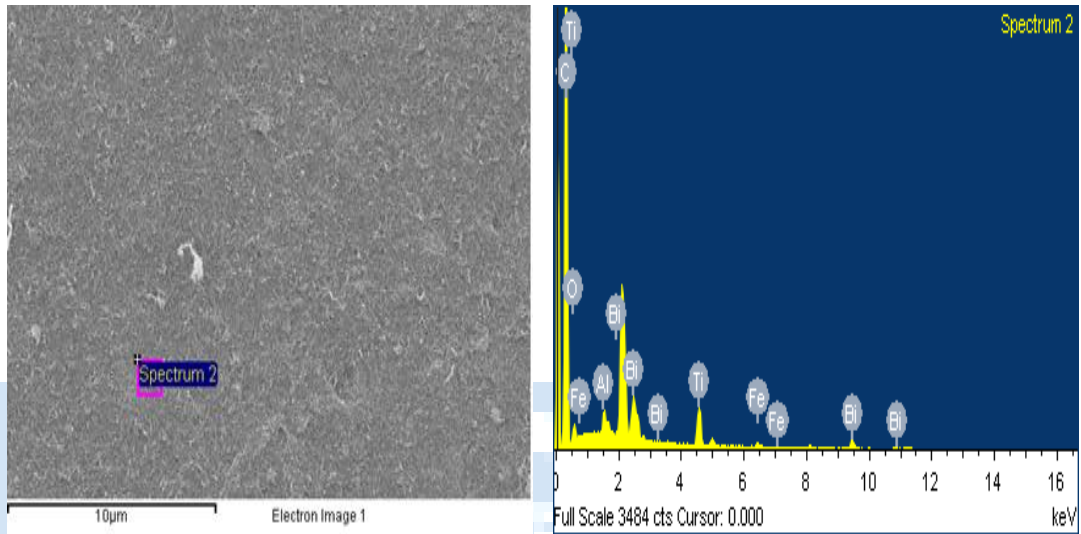


圖 4.8(a) Bi 之 SEM

圖 4.8(b) Bi 之 EDS 成分

Element	Weight%	Atomic%
CK	70.59	90.39
OK	4.81	4.62
AlK	0.94	0.53
TiK	9.33	3.00
FeK	2.00	0.55
BiM	12.34	0.91
Totals	100.00	

表 4.4 Bi 之成分重量與原子百分比

## 4-2 Bucky paper 之熱電特性分析

### 4-2-1 RBP 不同導線之熱電特性分析

將真空過濾法製作出的 RBP，經由 3-2-5 節介紹的樣品製作過程，製成量測用樣品。至於量測用導線部分，為了解導線上之鍍層是否會影響量測之結果，故分別以鍍銀導線及銅導線兩種導線來量測 RBP 樣品(將兩種樣品放上程式溫度控制器之金屬加熱板上及搭配 Keithley 2410)，量測之熱電效應如圖 4.9 與圖 4.10。熱電壓及熱電流量測溫度範圍，由常溫加熱至溫差  $350^{\circ}\text{C}$ ，觀察在不同溫差下( $\Delta T$ )( $^{\circ}\text{C}$ )兩種樣品之熱電壓差( $\Delta V$ )、熱電流差( $\Delta I$ )之變化。

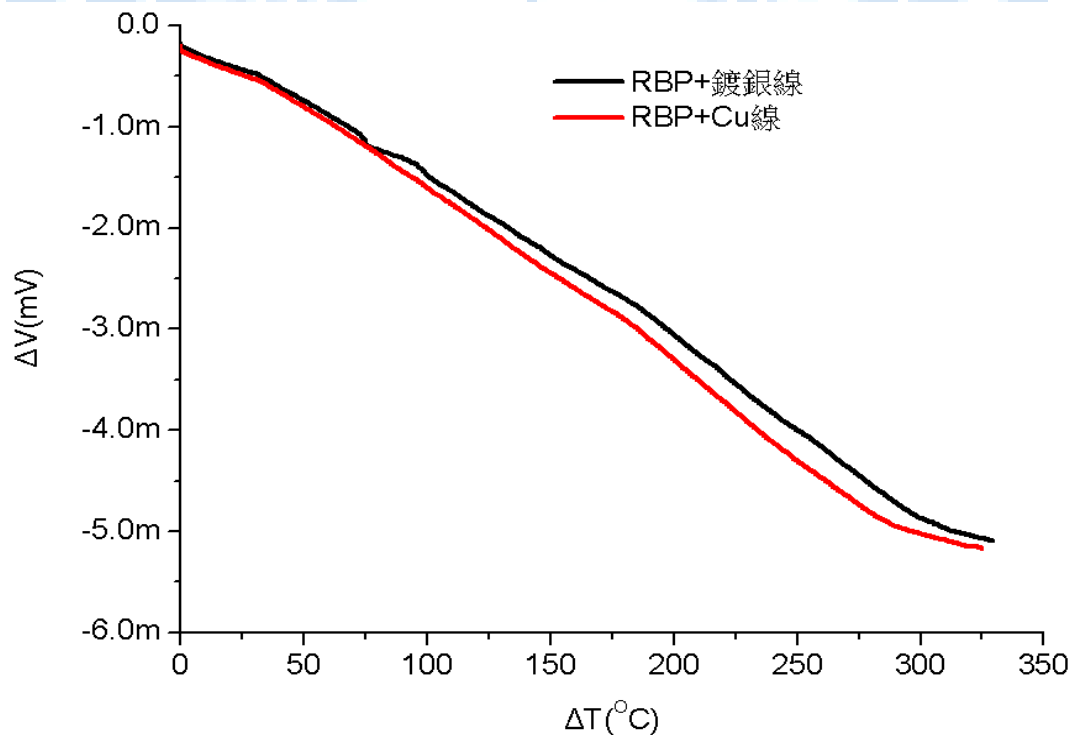
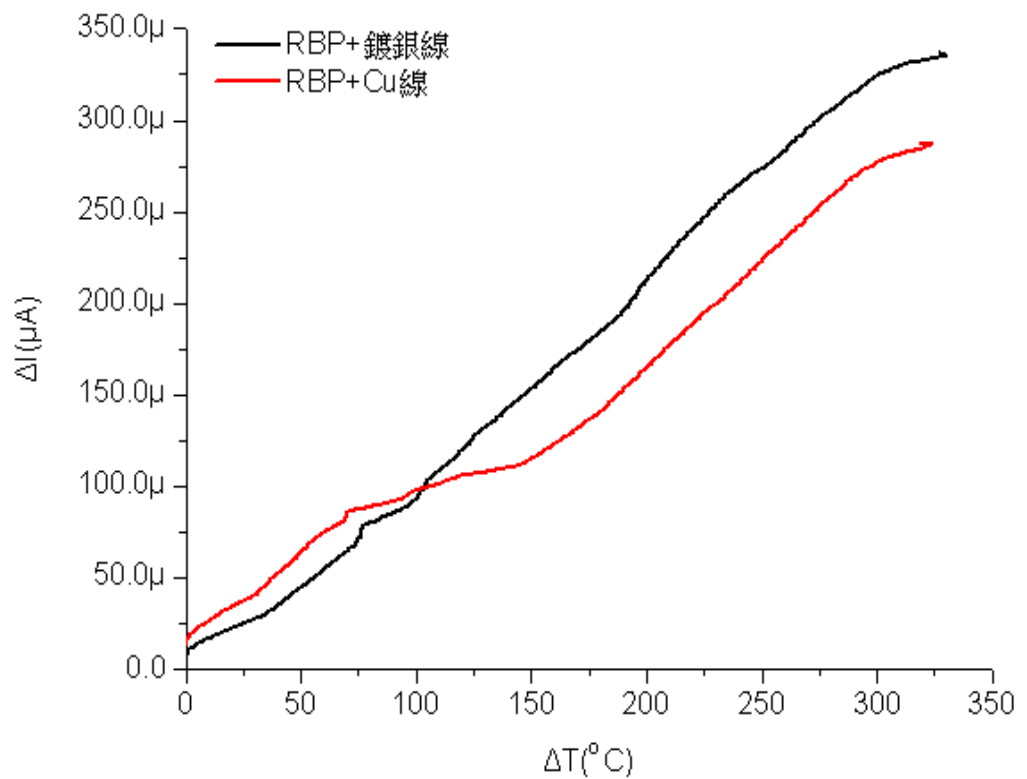


圖 4.9 RBP 在相同溫差與兩種不同量測導線下之熱電壓比較圖





**圖 4.10** RBP 在相同溫差與兩種不同量測導線下之熱電流比較圖

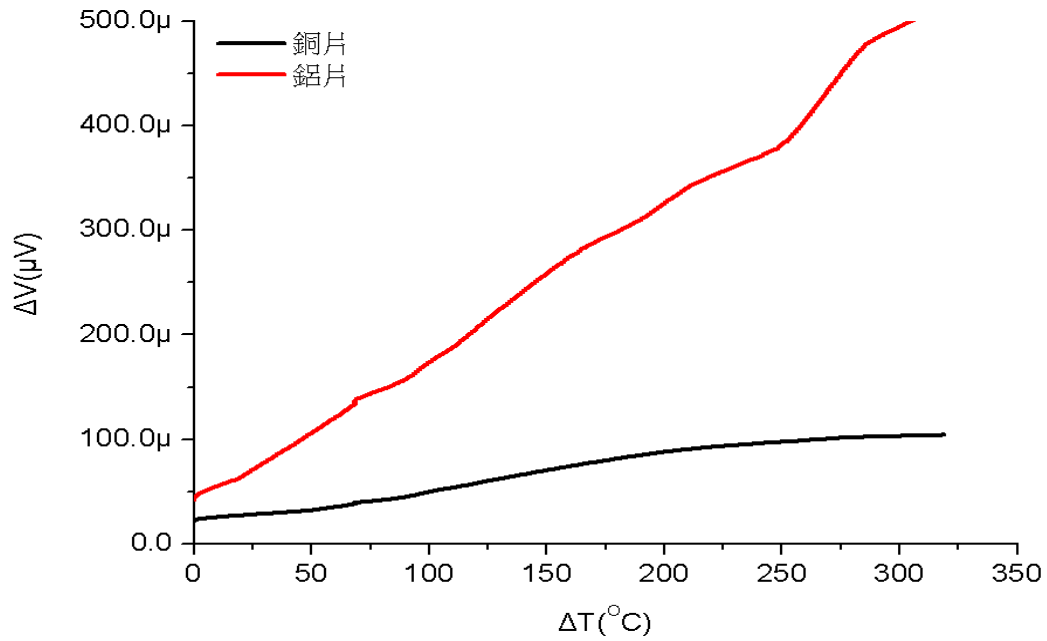
由圖 4.9、圖 4.10，觀察到 RBP 在不同的溫差下( $\Delta T$ )( $^{\circ}\text{C}$ )，熱電壓和熱電流皆具有明顯變化，而且熱電壓輸出級數可大至為“m”級數；當  $\Delta T$  為  $320^{\circ}\text{C}$  左右時，兩種導線熱電壓為  $-5\text{mV}$  左右，熱電流為  $280\mu\text{A}$ (鍍銀線) $\sim 320\mu\text{A}$ (銅線)之間。在扣除實驗用電壓與電流源之量差後，兩者之輸出在可視為相同之等級，故兩者在本實驗中未有太大之不同表現。在加上鍍銀線較容易取得，所以之後的 RBP 樣品製作，導線就以鍍銀線為主。

由熱電壓及熱電流實驗數據得知，RBP 的電壓在第四象限，電流在第二象限，所以 RBP 乘出來的功( $P=IV$ )是負的，對元件來說是輸出功率之元件，可當作一個“熱電池”。

#### 4-2-2 銅片和鋁片與 RBP 正接及反接之熱電特性比較

在這小節將討論銅片和鋁片，與 RBP 在正接及反電極下之熱電特性比較。和前一小節 3-2-5 相同，也是將真空過濾法製作出的 RBP，製作成量測用樣品，導線部分如前一小節 3-2-5 以鍍銀導線為主。

最後，將樣品放上可程式溫度控制器之金屬加熱板上及搭配 Keithley 2410，量測銅片和鋁片樣品之熱電壓圖 4.11 與 RBP 正接及反接樣品之熱電壓圖 4.13、熱電流圖 4.14，兩者進行比較。兩者熱電壓及熱電流量測溫度範圍。觀察在不同溫差下( $\Delta T$ )( $^{\circ}\text{C}$ )兩種樣品之熱電壓差( $\Delta V$ )、熱電流差( $\Delta I$ )之變化。為什麼 RBP 是好的熱電材料？從以下的實驗數據結果可得知。



**圖 4.11** 銅片和鋁片之熱電壓比較圖

由**圖 4.11**得知銅片和鋁片在不同的溫差下( $\Delta T$ )( $^{\circ}\text{C}$ )，熱電壓輸出級數為“ $\mu$ ”級數；當 $\Delta T$ 為 $320^{\circ}\text{C}$ 左右時，熱電壓分別為 $500\mu\text{V}$ 及 $90\mu\text{V}$ ，為何銅片的熱電壓會比鋁片級數來得大呢？推測由**圖 4.12[36]**得知因為鋁片的 seebeck voltage 較大，所以比起銅片的電壓差還要來的大。

Material	Al	Cu	Ag	W	(Bi,Sb) <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> (Te,Se) <sub>3</sub>	ZnSb	InSb	Ge	TiO <sub>2</sub>
Seebeck voltage [ $\mu\text{V/K}$ ] [ $V_{\text{hot}}-V_{\text{cold}}$ ]	-0,20	+3,98	+3,68	+5,0	+195	-210	+220	-130	-210	-200

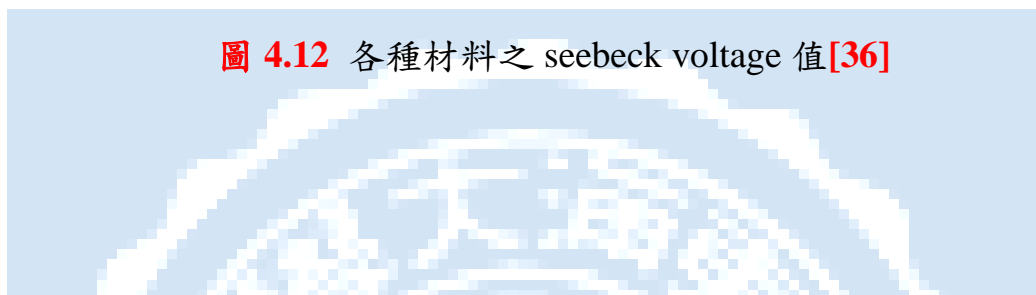


圖 4.12 各種材料之 seebeck voltage 值[36]

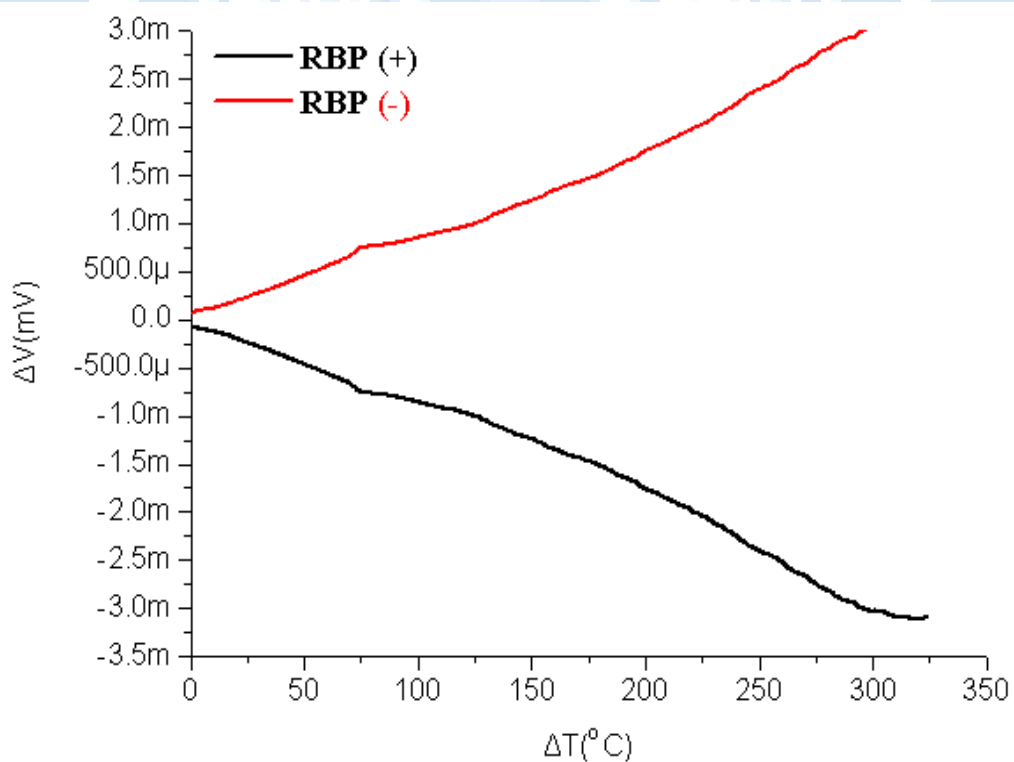


圖 4.13 RBP 正接和反接之熱電壓比較圖

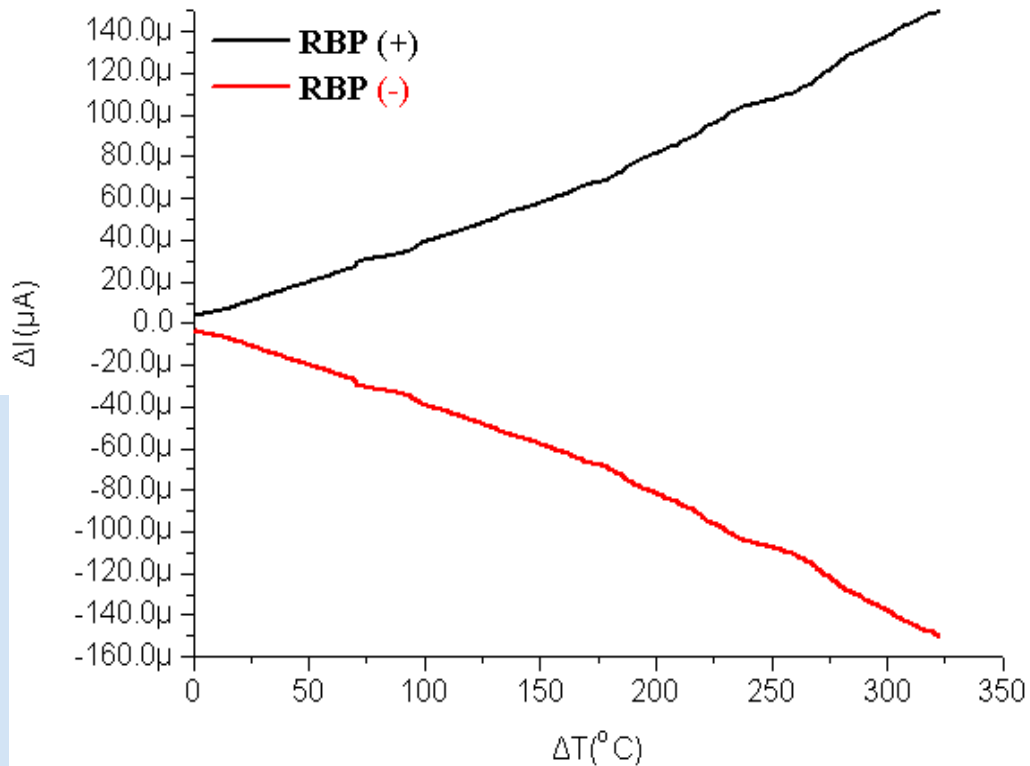


圖 4.14 RBP 正接和反接之熱電流比較圖

由圖 4.13 得知 RBP 正接和反接在不同的溫差下( $\Delta T$ )( $^{\circ}\text{C}$ )，熱電壓輸出級數很大，為“m”級數；當  $\Delta T$  為  $320^{\circ}\text{C}$  左右時，正接熱電壓為  $-3.3\text{ mV}$ ，反接熱電壓為  $3\text{ mV}$ 。明顯在電壓輸出上是具有方向性的。

由圖 4.14 得知，熱電流輸出級數為“ $\mu$ ”級數；當  $\Delta T$  為  $320^{\circ}\text{C}$  左右時，正接時熱電流為  $155\mu\text{A}$ ，反接時熱電流為  $-150\mu\text{A}$ ；熱電流輸出具備方向性。

由圖 4.13、圖 4.14 數據發現熱電壓和熱電流皆有明顯且具方

向性的輸出，且電壓輸出級數很大，可到達“m”級數。RBP 之熱電壓輸出為相同尺寸下銅片的 10.8 倍，鋁片的 28.4 倍。由以上數據一一證明 BP 是為一良好之熱電材料。

### 4-2-3 RBP 之 Seebeck 係數與溫度關係

已知 Seebeck 係數的定義為： $S=\Delta V/\Delta T$ ，其中  $\Delta V$  為樣品兩端經由 2410 量測所產生的熱電壓差， $\Delta T$  為樣品兩端的溫度差。其 Seebeck voltage 公式定義為： $\text{Seebeck voltage}=\mu\text{V}/\text{K}$ 。根據此定義，便可進行 Seebeck 係數之計算，在熱電材料中，Seebeck 係數要越大越好，以增加其熱電效應。

從量測所得數據觀察，如圖 4.15 所示，而 RBP 之樣品 Seebeck 係數為負值，代表其樣品為接法為正接。當  $\Delta T$  為  $320^{\circ}\text{C}$  左右時，Seebeck 值約為  $-13.4[\mu\text{V}/\text{K}]$ ；和圖 4.12 各種材料之 seebeck voltage 值比較，RBP 之 Seebeck 值確實比起銅片與鋁片之值還來的好。

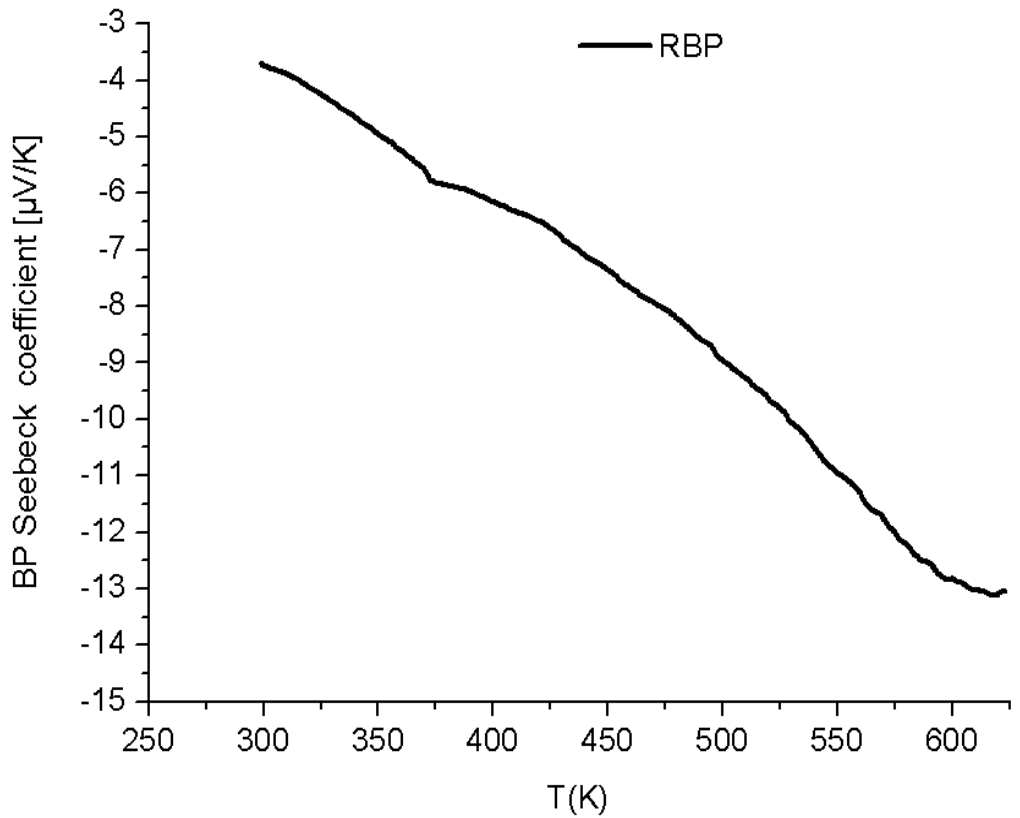


圖 4.15 RBP Seebeck 係數與溫度關係圖

#### 4-2-4 小結

由實驗結果顯示，RBP 可以拿來當作熱電池使用，在熱電效應的測試中溫度差與電壓和電流間之轉換輸出是明顯的，尤其是電壓輸出級數呈現 m 級，電壓和電流輸出也呈方向性且輸出功呈負值。由此數據證明 RBP 可做為一良好之熱電池之材料。

## 4-3 改質後 RBP 之熱電性質分析

為了更增強 Buckypaper 在熱領域之特性與應用，遂對 Buckypaper 進行了一系列之改質實驗，包含電鍍改質與熱蒸鍍法。電鍍與熱蒸鍍在 4-3-1、4-3-2 中有詳述，本節將著重在實驗結果之論述。

### 4-3-1 RBP 電泳沉積法改質

本節介紹電鍍法之實驗結果。電鍍法改質示意圖如圖 3.10 所示，透過 Keithley 2410 給與電鍍液一電場，使電鍍液中正負帶電離子分開，負極是為被鍍物 Buckypaper，而正極為純石墨，如此一來 Buckypaper 就可以 Coating 上電解液中微量的金屬離子，而成為金屬鍍層。

關於濃度方面可分為 0.01M 與 1M 體積莫爾濃度，溶液種類則是選擇硝酸銀、硝酸銅。在實驗方面以同樣熱電量測方式探討經電鍍改質後之 Buckypaper 與原始未鍍前之 BP，有何不同之數據呈現，並以單層、串聯 3 組、並聯 3 組之組合以比較熱電壓與熱電流是否具加性。



### 4-3-1-1 RBP 電鍍改質之單層熱電特性分析

RBP 電鍍改質之單層熱電特性分析，分為正接及反接兩個部分進行熱電壓與熱電流之量測。圖 4.16 是 RBP 單層在電鍍改質前後之正接熱電壓比較。首先，可發現熱電壓輸出級數皆為“m”級數。

RBP 電鍍改質之樣品皆比起未電鍍改質前效果來的最佳。另外，也可以發現到電鍍 1M 相較於 0.01M 佳，熱電壓也有明顯的增加。當  $\Delta T$  為  $320^{\circ}\text{C}$  左右時，Cu 1M 熱電壓為  $-6.8\text{ mV}$ ，單層為電鍍改質中最大的電壓值輸出。

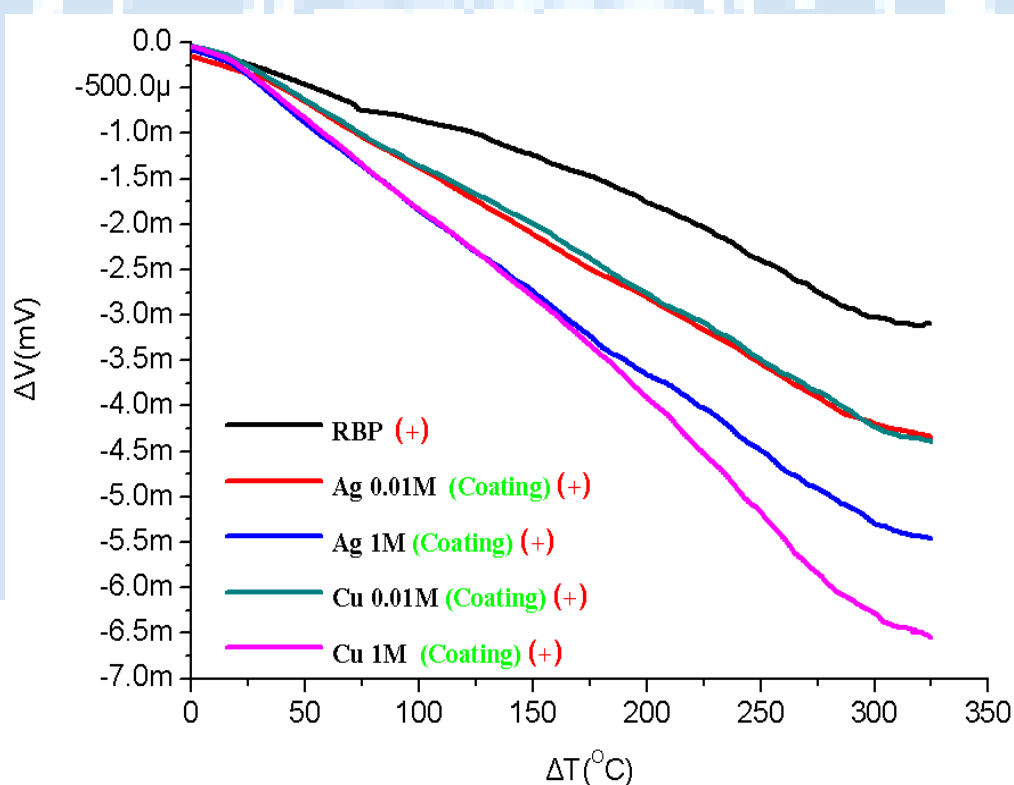


圖 4.16 RBP 單層電鍍改質前後正接之熱電壓比較圖

圖 4.17 是 RBP 單層與 RBP 電鍍單層之 Buckypaper 反接熱電壓比較，可以發現到，和正接相同的是熱電壓輸出級數也為“m”級數。當  $\Delta T$  為  $320^{\circ}\text{C}$  左右時，Cu 1M 熱電壓為 7.5mV，為單層電鍍改質中最大的電壓值輸出。最後，無論正接與反接之熱電壓之值都相差不多，由此證明 RBP 確實是有正負端的差別。

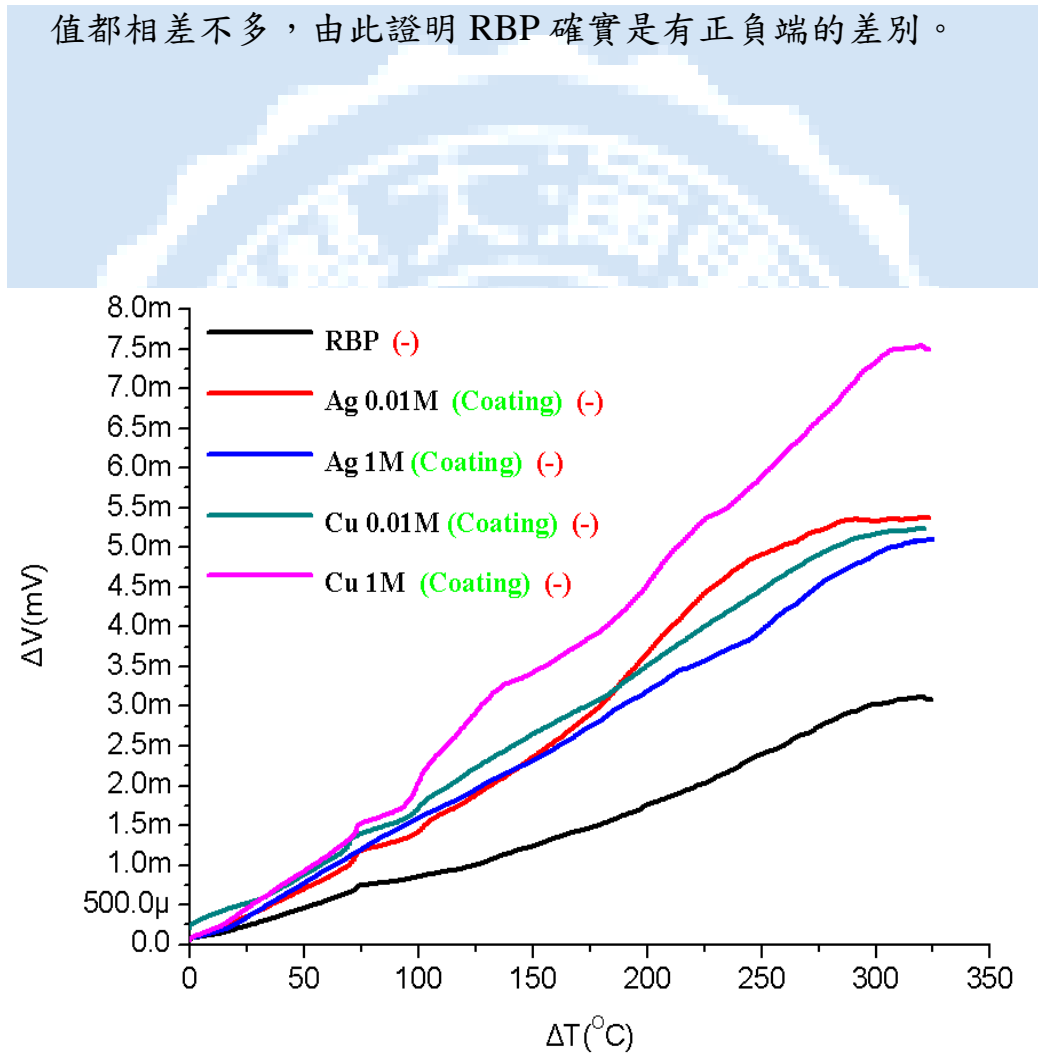
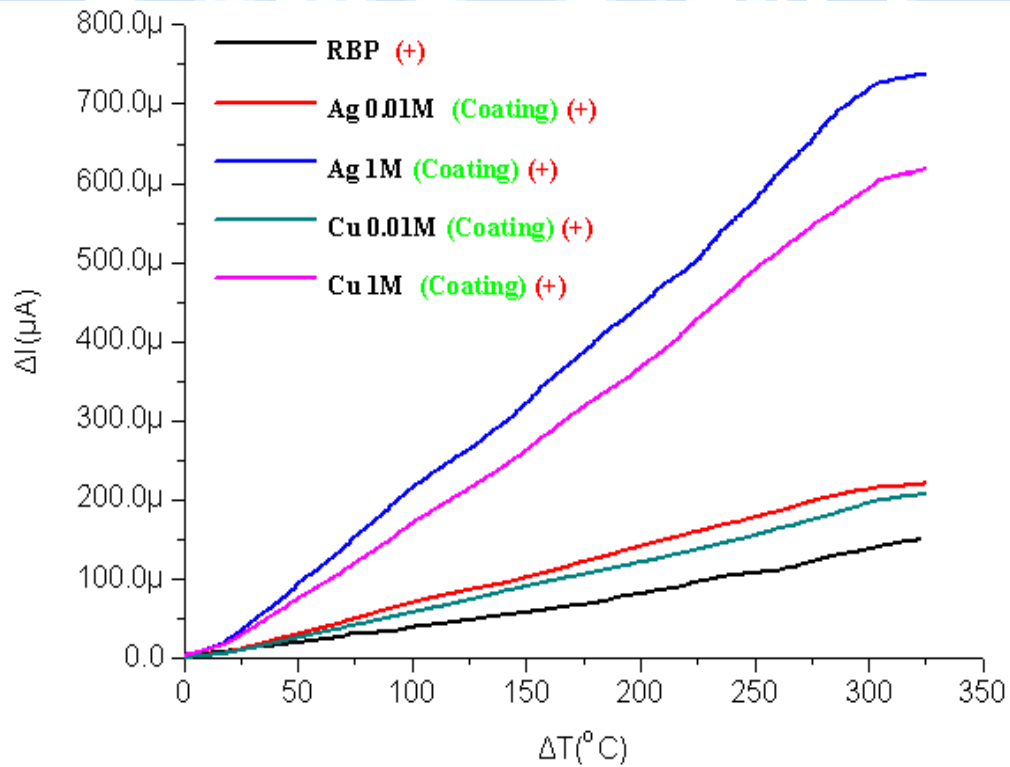


圖 4.17 RBP 單層電鍍改質前後反接之熱電壓比較圖

**圖 4.18** 是 RBP 單層電鍍改質前後之 Buckypaper 正接熱電流比較。首先發現，熱電流輸出級為“ $\mu$ ”級數，RBP 電鍍改質後之樣品也是比起未電鍍之 RBP 效果來的佳。另外，也可以發現，由於熱電流也有明顯的增加，所以電鍍 1M 也相較於 0.01M 佳。當  $\Delta T$  為  $320^{\circ}\text{C}$  左右時，Ag 1M 熱電流為  $730\mu\text{A}$  左右，為電鍍改質單層中最大的電流值輸出。



**圖 4.18** RBP 單層電鍍改質前後正接之熱電流比較圖

圖 4.19 是 RBP 單層電鍍改質前後之 Buckypaper 反接熱電流比較，可以發現到，和正接相同的是熱電流輸出級為“ $\mu$ ”級數。當  $\Delta T$  為  $320^{\circ}\text{C}$  左右時，Ag 1M 熱電流為 1mA 左右，為單層電鍍改質中最大的電流值輸出。最後，無論正接與反接之熱電流之值都相差不多，由此證明 RBP 確實是有正負端的差別。另外，電壓和電流輸出也呈方向性(在第四象限)，所以對 RBP 的熱端及冷端是有電極正負號的差別。

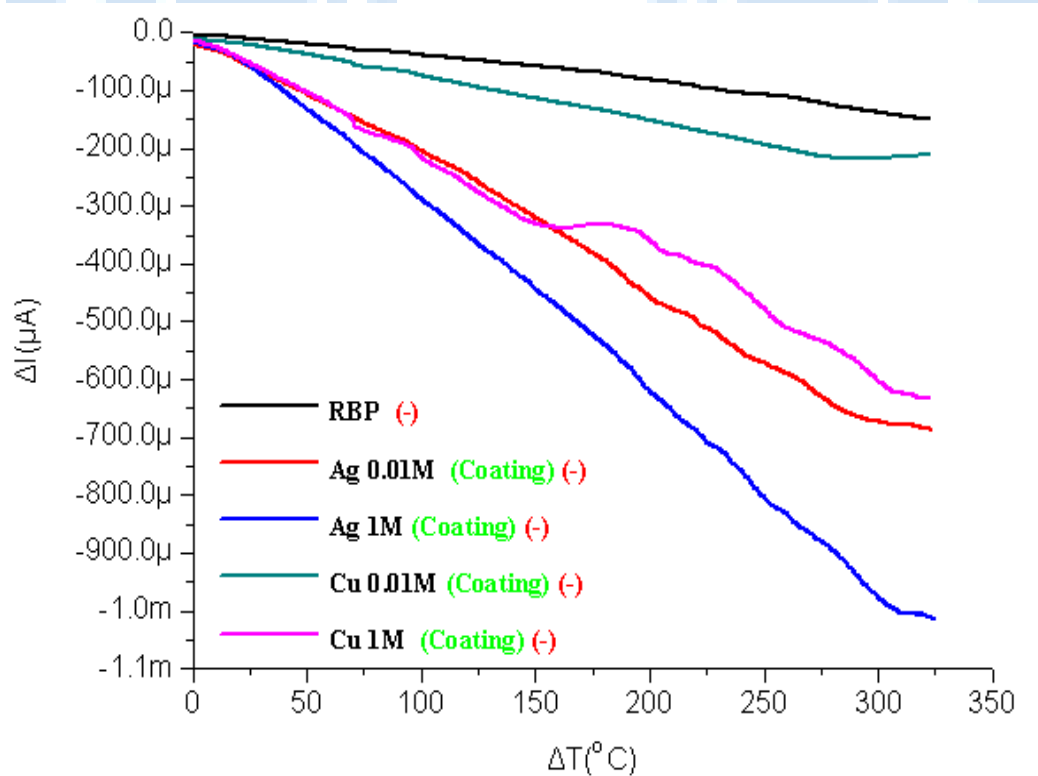


圖 4.19 RBP 單層電鍍改質前後反接之熱電流比較圖

### 4-3-1-2 RBP 電鍍改質之單層 Seebeck 係數

已知Seebeck係數的定義為： $S=\Delta V/\Delta T$ ，其中 $\Delta V$ 為樣品兩端經由2410量測所產生的熱電壓差， $\Delta T$ 為樣品兩端的溫度差。其Seebeck voltage公式定義為：Seebeck voltage= $\mu\text{V}/\text{K}$ 。根據此定義，便可進行Seebeck係數之計算，在熱電材料中，Seebeck係數要越大越好，以增加其熱電效應。

從量測所得數據觀察，如圖 4.20 所示，單層 RBP 樣品之 Seebeck 值約為 $-13.5[\mu\text{V}/\text{K}]$ ，而電鍍單層 RBP 0.01M 樣品之 Seebeck 值約為 $-17.5[\mu\text{V}/\text{K}]$ 、Ag 1M 之 Seebeck 值約為 $-20.5[\mu\text{V}/\text{K}]$ 、Cu 0.01M 之 Seebeck 值約為 $-16.5[\mu\text{V}/\text{K}]$ 、Cu 1M 之 Seebeck 值約為 $-24.5[\mu\text{V}/\text{K}]$ ，電鍍單層中以 Cu 1M 之 Seebeck 值為最佳。整體而言，電鍍改質後之樣品確實比原始之 RBP 來的佳。

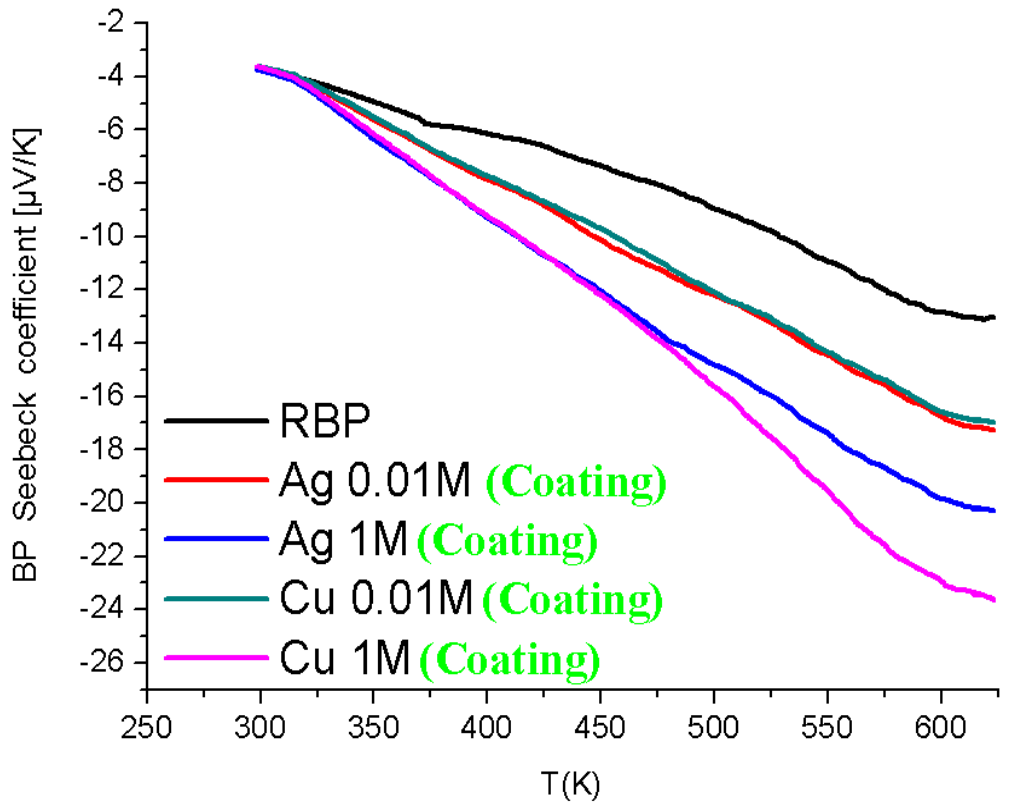


圖 4.20 RBP 電鍍改質之單層 Seebeck 係數比較圖

#### 4-3-1-3 小結

1. RBP 電鍍改質之單層熱電特性分析，發現熱電壓和熱電流輸出明顯，且電壓輸出級數可到達“m”級數。
2. 電鍍改質後之熱電壓和熱電流輸出級數確實都比 RBP 之輸出級數來的佳。
3. 無論正接與反接之熱電壓和熱電流值相差不大，但具方向性。
4. 電壓和電流輸出之乘積(P 功率)，可視為一熱電池。

5. 電鍍改質之單層 Seebeck 值，確實比 RBP 及其他單金屬之 Seebeck 值之輸出級數來的佳。

Material	Al	Cu	Ag	W	(Bi,Sb) <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> (Te,Se) <sub>3</sub>	ZnSb	InSb	Ge	TiO <sub>2</sub>
Seebeck voltage [ $\mu$ V/K] [V <sub>hot</sub> -V <sub>cold</sub> ]	-0,20	+3,98	+3,68	+5,0	+195	-210	+220	-130	-210	-200

RBP 電鍍單層	RBP (未電鍍)	Ag 0.01M	Ag 1M	Cu 0.01M	Cu 1M
Seebeck voltage [ $\mu$ V/K] [V <sub>hot</sub> -V <sub>cold</sub> ]	-13.4 [ $\mu$ V/K]	-17.5 [ $\mu$ V/K]	-20.5 [ $\mu$ V/K]	-16.5 [ $\mu$ V/K]	-24.5 [ $\mu$ V/K]

表 4-5 RBP 電鍍單層之比較

#### 4-3-1-4 RBP 電鍍改質之串聯 3 組熱電特性分析

在上一小節討論 RBP 熱電壓、熱電流之表現與 Seebeck 值之確實能因電鍍法電鍍外質金屬層而被提升。此節則是要進行電鍍改質之串接樣品熱電特性之分析。將電鍍銀與銅兩種單金屬之 0.01M 與 1M，期待能將整體樣品之熱電壓、熱電流及 Seebeck 值其特性提升。在此節中 RBP 電鍍改質串接以 3 組串接來討論，但只有做正接的介紹，前述證明 RBP 確實是有正負端的差別，所以反接的部分就不再做說明。

**圖 4.21** 是 RBP 串聯 3 組與 RBP 電鍍串聯 3 組改質前後正接熱電壓比較。可以發現熱電壓輸出級，也為“m”級數，RBP 電鍍 0.01M、1M 之

樣品比起未電鍍之 RBP 效果來的最佳。另外，也可以發現到電鍍 1M 相較於 0.01M 佳，熱電壓也有明顯的增加。當  $\Delta T$  為  $320^{\circ}\text{C}$  左右時，Cu 1M 熱電壓為  $-19.85\text{mV}$ ，為電鍍改質串聯 3 組中最大的電壓值輸出。RBP 電鍍串聯 3 組分別和單層電鍍來做比較，上升幅度分別為：RBP 的 2.8 倍、Ag 0.01M 的 3.3 倍、Ag 1M 的 3 倍、Cu 0.01M 的 3 倍、Cu 1M 的 3 倍，串聯之熱電壓的部分確實是有比單層之熱電壓部分明顯的增加，其熱電特性較明顯。

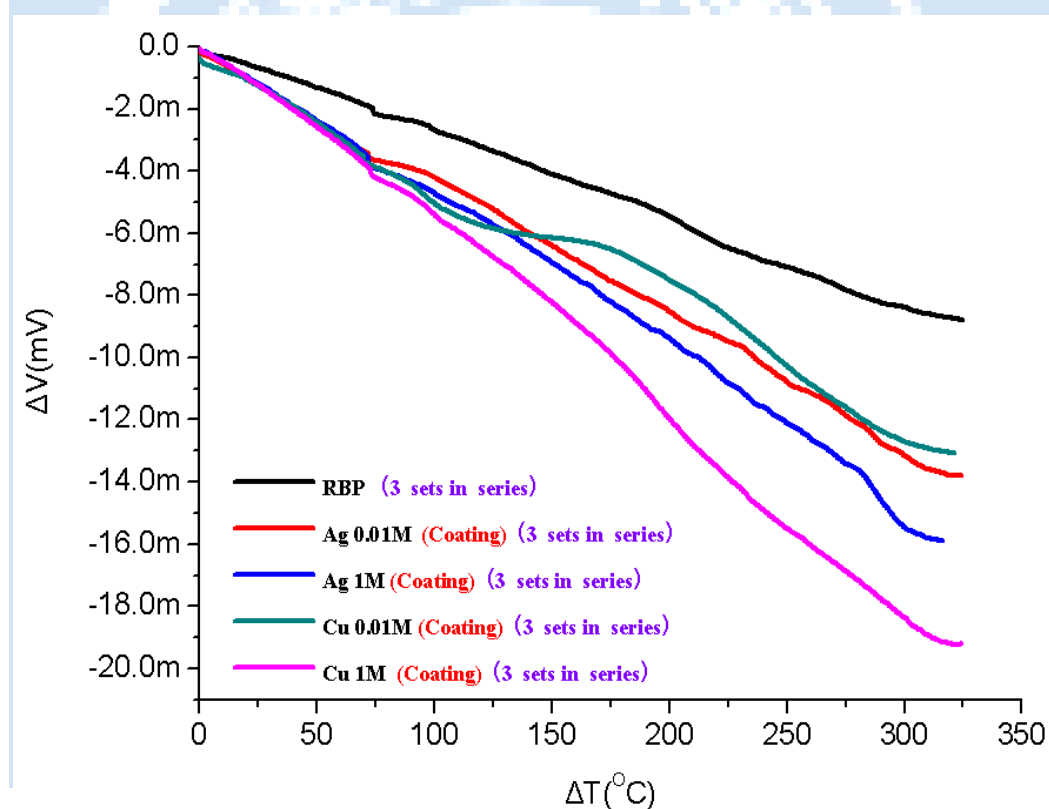


圖 4.21 RBP 電鍍改質前後之串接 3 組熱電壓比較圖



**圖 4.22** 是 RBP 串聯 3 組與電鍍改質前後之熱電流比較，可以發現到，熱電流輸出級為“ $\mu$ ”級數，RBP 電鍍 0.01M、1M 之樣品也是比起未電鍍之 RBP 效果來的最佳。另外，也可以發現到電鍍 1M 也相較於 0.01M 佳，熱電流也有明顯的增加；除了 Ag 1M 例外，推測串接 3 組可能使 Ag 1M 達到飽和的狀態，反而熱電流部分沒有明顯增加之趨勢。

當  $\Delta T$  為  $320^{\circ}\text{C}$  左右時，Cu 1M 熱電流為  $630\mu\text{A}$  左右，為電鍍改質串聯 3 組中最大的電流值輸出。

另外，RBP 電鍍串聯 3 組分別和單層電鍍來做比較，除 Ag 1M 外，其個別上升幅度分別為：RBP 的 1.4 倍、Ag 0.01M 的 1.1 倍、Cu 0.01M 的 2.2 倍、Cu 1M 的 3 倍，串聯之熱電壓的部分確實是有比單層之熱電壓部分明顯的增加，其熱電特性較明顯。

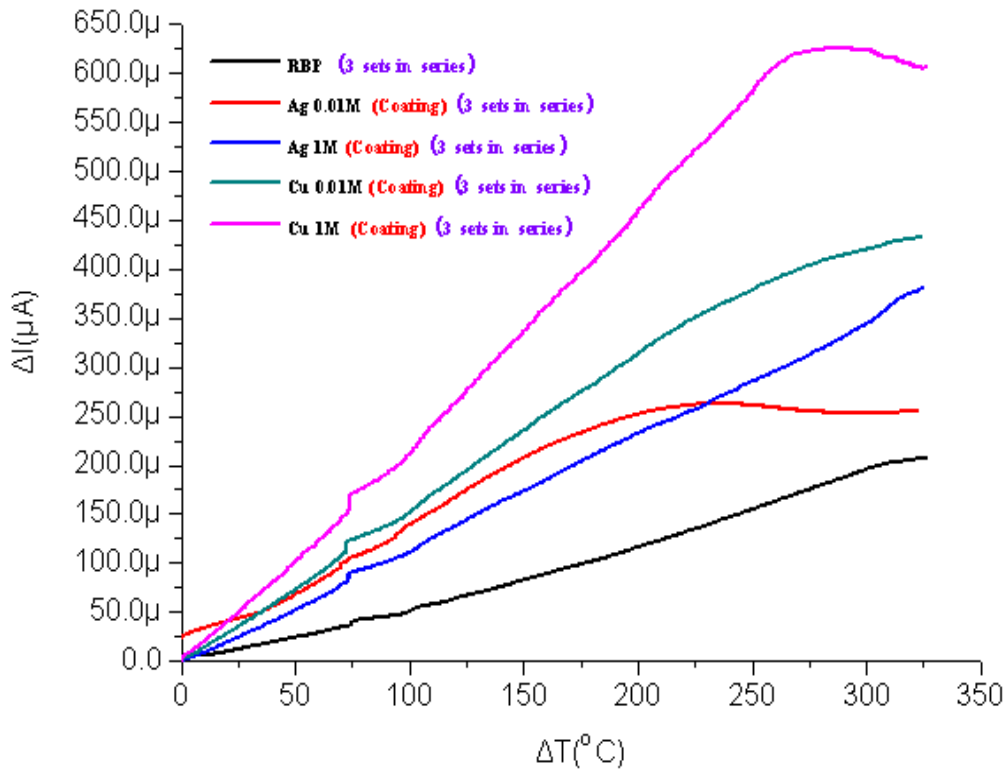


圖 4.22 RBP 電鍍改質前後之串接 3 組熱電流比較圖

#### 4-3-1-5 RBP 電鍍改質之串聯 3 組 Seebeck 係數

已知 Seebeck 係數的定義為： $S = \Delta V / \Delta T$ ，其中  $\Delta V$  為樣品兩端經由 2410 量測所產生的熱電壓差， $\Delta T$  為樣品兩端的溫度差。其 Seebeck voltage 公式定義為：Seebeck voltage =  $\mu V / K$ 。根據此定義，便可進行 Seebeck 係數之計算，在熱電材料中，Seebeck 係數要越大越好，以增加其熱電效應。

從量測所得數據觀察，如圖 4.23 所示，電鍍單層 RBP 之 Seebeck 係數為負值，代表接腳接法為正接。當  $\Delta T$  為  $320^{\circ}C$  左右時，RBP

之 Seebeck 值約為 $-30[\mu\text{V}/\text{K}]$ 、Ag 0.01M 之 Seebeck 值約為 $-47[\mu\text{V}/\text{K}]$ 、Ag 1M 之 Seebeck 值約為 $-53[\mu\text{V}/\text{K}]$ 、Cu 0.01M 之 Seebeck 值約為 $-45[\mu\text{V}/\text{K}]$ 、Cu 1M 之 Seebeck 值約為 $-65[\mu\text{V}/\text{K}]$ ，電鍍串接 3 組中以 Cu 1M 之 Seebeck 值為最佳。整體比起來，電鍍串接 3 組之 Seebeck 值確實比起電鍍串接 3 組 RBP 及電鍍單層之級數來的佳。

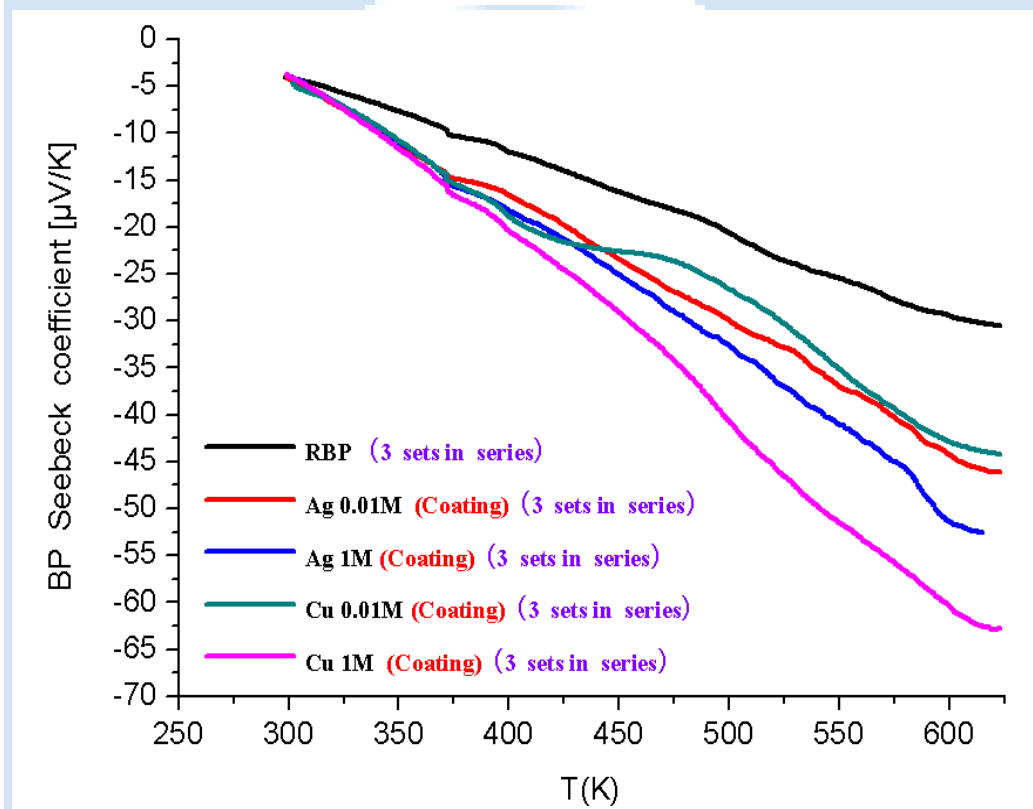


圖 4.23 RBP 電鍍改質之串聯 3 組 Seebeck 係數比較圖

### 4-3-1-6 小結

圖 4.24 電鍍改質前後樣品串接 3 組之熱電壓、熱電流、Seebeck 值，確實比起 RBP 電鍍串接 3 組及 RBP 電鍍單層之輸出級數來的佳。

Material	Al	Cu	Ag	W	(Bi,Sb) <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> (Te,Se) <sub>3</sub>	ZnSb	InSb	Ge	TiO <sub>2</sub>
Seebeck voltage [ $\mu$ V/K] [V <sub>hot</sub> -V <sub>cold</sub> ]	-0,20	+3,98	+3,68	+5,0	+195	-210	+220	-130	-210	-200

RBP 電鍍單層	RBP (未電鍍)	Ag 0.01M	Ag 1M	Cu 0.01M	Cu 1M
Seebeck voltage [ $\mu$ V/K] [V <sub>hot</sub> -V <sub>cold</sub> ]	-13.4 [ $\mu$ V/K]	-17.5 [ $\mu$ V/K]	-20.5 [ $\mu$ V/K]	-16.5 [ $\mu$ V/K]	-24.5 [ $\mu$ V/K]

RBP 電鍍串聯3組	RBP (未電鍍)	Ag 0.01M	Ag 1M	Cu 0.01M	Cu 1M
Seebeck voltage [ $\mu$ V/K] [V <sub>hot</sub> -V <sub>cold</sub> ]	-32 [ $\mu$ V/K]	-46 [ $\mu$ V/K]	-52 [ $\mu$ V/K]	-45 [ $\mu$ V/K]	-64 [ $\mu$ V/K]

圖 4.24 RBP 電鍍單層、串聯 3 組、並聯 3 組之 Seebeck 值比較

### 4-3-1-7 RBP 電鍍改質之並聯 3 組熱電特性分析

在此節則是要進行電鍍改質之並接 3 組熱電特性分析。RBP 電鍍改質並聯 3 組的部分，也只有做正接的介紹。

**圖 4.25** 是 RBP 並聯 3 組之 Buckypaper 正接熱電壓比較，可以發現熱電壓輸出級仍為“m”級數，RBP 電鍍 0.01M、1M 之樣品比起未電鍍之 RBP 效果來的佳。另外，也可以發現到電鍍 1M 相較於 0.01M 佳，熱電壓也有明顯的增加。當  $\Delta T$  為  $320^{\circ}\text{C}$  左右時，Cu 1M 熱電壓為  $-5.3\text{mV}$ ，為電鍍改質並聯 3 組中最大的電壓值輸出。RBP 電鍍並聯 3 組分別和 RBP 電鍍串聯 3 組、單層電鍍來做比較，RBP 電鍍並聯 3 組之熱電壓並沒有明顯的增加。推測，並聯主要是放大電流，所以電壓的部分可能不會增加許多，所以並聯的部分是強調熱電流的部分；但熱電壓輸出部分也為“m”級數，熱電之特性表現優良。

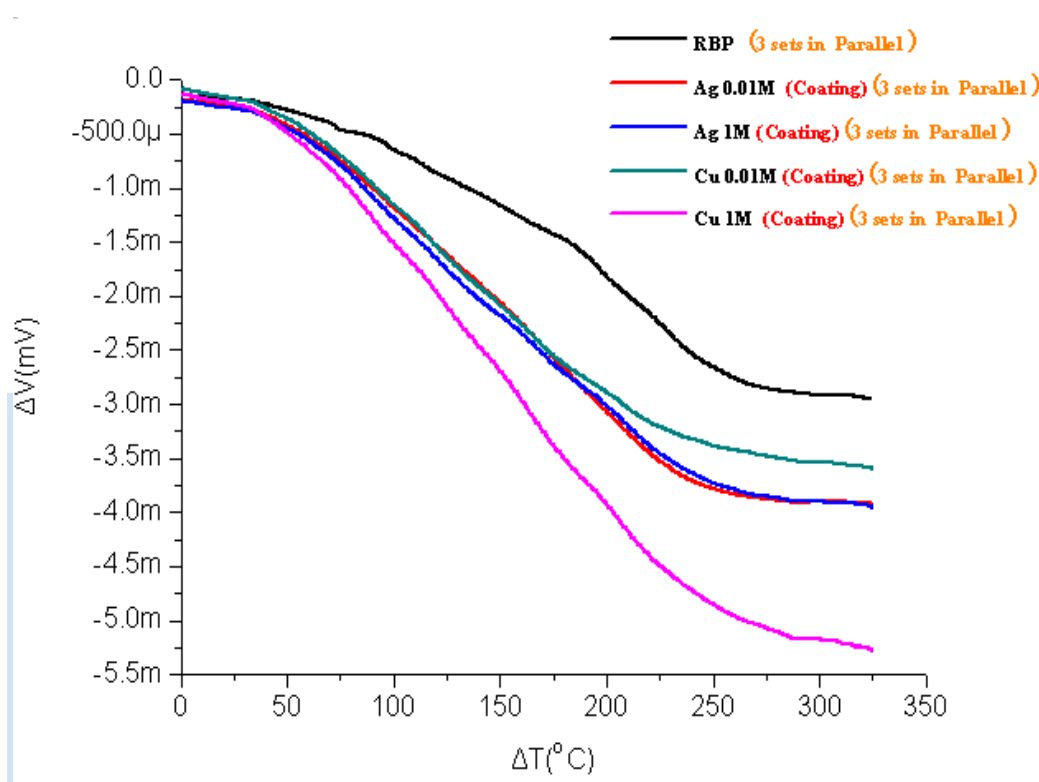


圖 4.25 RBP 電鍍改質前後樣品之並聯 3 組熱電壓比較圖

圖 4.26 是 RBP 並聯 3 組改質前後樣品之熱電流比較，可以發現到，熱電流輸出級為“ $\mu$ ”級數。RBP 電鍍 0.01M、1M 之樣品也是比起未電鍍之 RBP 效果來的最佳。另外，也可以發現到電鍍 1M 也相較於 0.01M 佳，熱電流也有明顯的增加，電鍍 1M 之 Ag、Cu 甚至輸出級數為“m”級數，當  $\Delta T$  為  $320^{\circ}\text{C}$  左右時，Cu 1M 熱

電流為 1 mA 左右，為電鍍改質並聯 3 組中最大的電流值輸出。

在此推測得證，並聯確實是有將電流放大，熱電流確實比起：電鍍單層、電鍍並聯 3 組來的更佳。

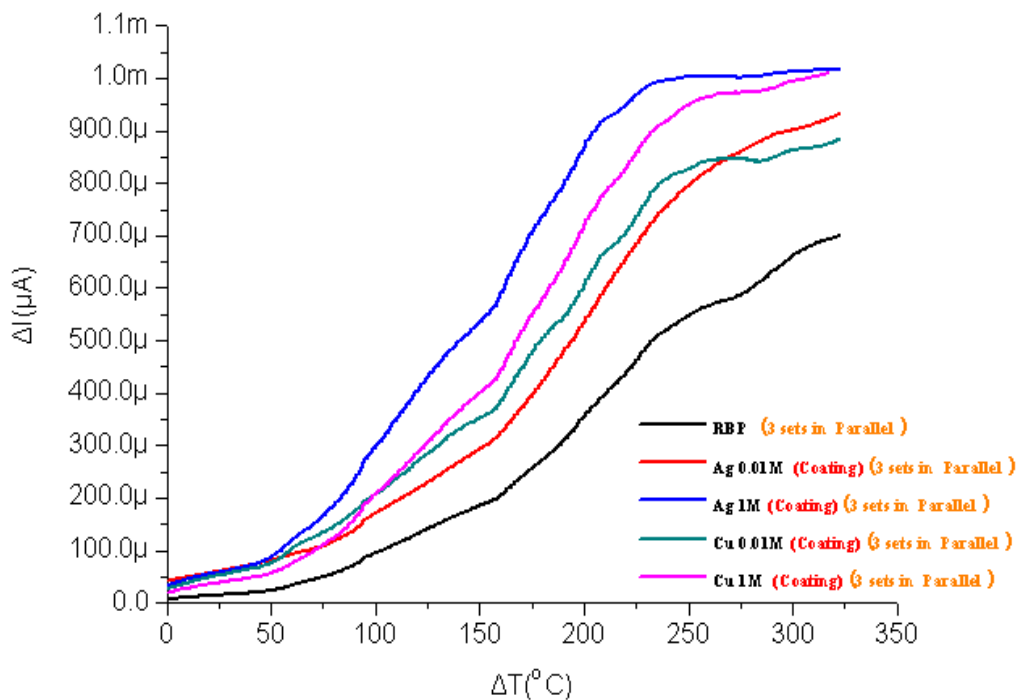


圖 4.26 RBP 電鍍改質之並聯 3 組熱電流比較圖

#### 4-3-1-8 RBP 電鍍改質前後樣品之並聯 3 組 Seebeck 係數

已知 Seebeck 係數的定義為： $S = \Delta V / \Delta T$ ，其中  $\Delta V$  為樣品兩端經由 2410 量測所產生的熱電壓差， $\Delta T$  為樣品兩端的溫度差。其 Seebeck voltage 公式定義為：Seebeck voltage =  $\mu V / K$ 。根據此定義，便可進行 Seebeck 係數之計算，在熱電材料中，Seebeck 係數要越大越好，以增加其熱電效應。

從量測所得數據觀察，如圖 4.27 所示，電鍍單層 RBP 之 Seebeck 係數為負值，代表接腳接法為正接。當  $\Delta T$  為  $320^{\circ}C$  左右時，RBP 之 Seebeck 值約為  $-13.5[\mu V/K]$ 、Ag 0.01M 之 Seebeck 值約為

-17.9[ $\mu\text{V}/\text{K}$ ]、Ag 1M 之 Seebeck 值約為-18[ $\mu\text{V}/\text{K}$ ]、Cu 0.01M 之 Seebeck 值約為-16[ $\mu\text{V}/\text{K}$ ]、Cu 1M 之 Seebeck 值約為-21.5[ $\mu\text{V}/\text{K}$ ]，電鍍並接 3 組中以 Cu 1M 之 Seebeck 值為最佳。但是，整體比起來，和電鍍單層之 Seebeck 值差不多，與電鍍串接 3 組之 Seebeck 值差。

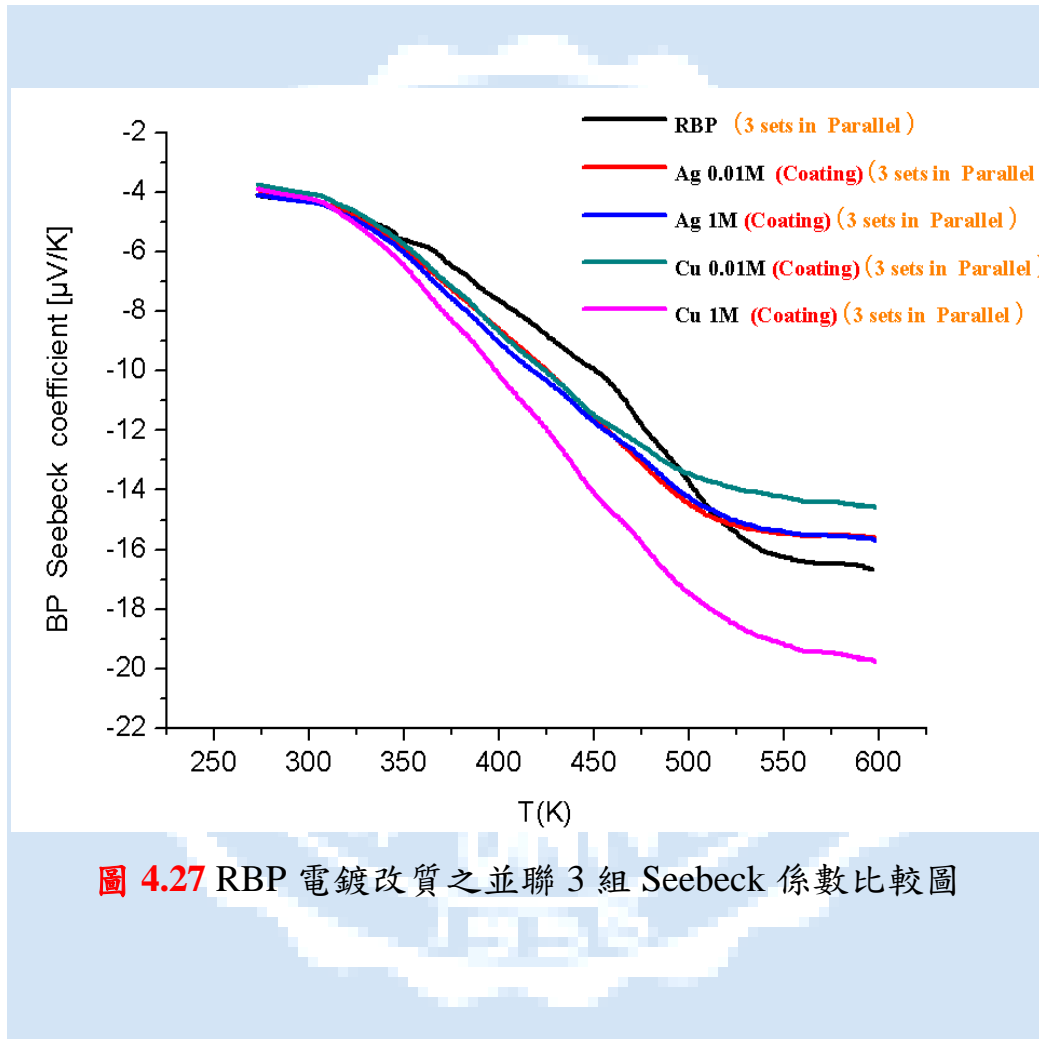


圖 4.27 RBP 電鍍改質之並聯 3 組 Seebeck 係數比較圖



### 4-3-1-9 小結

RBP 電鍍並聯 3 組分別和 RBP 電鍍串聯 3 組、單層電鍍來做比較，如圖 4.28 所示，RBP 電鍍並聯 3 組之熱電壓並沒有明顯的增加。

另外，RBP 電鍍並聯 3 組之 Cu 1M 熱電流為 1 mA 左右，由此證明，並聯確實是有將電流放大，熱電流確實比起：電鍍單層、電鍍並聯 3 組來的更佳。

<b>RBP 電鍍單層</b>	<b>RBP (未電鍍)</b>	<b>Ag 0.01M</b>	<b>Ag 1M</b>	<b>Cu 0.01M</b>	<b>Cu 1M</b>
Seebeck voltage [ $\mu\text{V/K}$ ] [Vhot-Vcold]	-13.4 [ $\mu\text{V/K}$ ]	-17.5 [ $\mu\text{V/K}$ ]	-20.5 [ $\mu\text{V/K}$ ]	-16.5 [ $\mu\text{V/K}$ ]	-24.5 [ $\mu\text{V/K}$ ]
<b>RBP 電鍍串聯3組</b>	<b>RBP (未電鍍)</b>	<b>Ag 0.01M</b>	<b>Ag 1M</b>	<b>Cu 0.01M</b>	<b>Cu 1M</b>
Seebeck voltage [ $\mu\text{V/K}$ ] [Vhot-Vcold]	-32 [ $\mu\text{V/K}$ ]	-46 [ $\mu\text{V/K}$ ]	-52 [ $\mu\text{V/K}$ ]	-45 [ $\mu\text{V/K}$ ]	-64 [ $\mu\text{V/K}$ ]
<b>RBP 電鍍並聯3組</b>	<b>RBP (未電鍍)</b>	<b>Ag 0.01M</b>	<b>Ag 1M</b>	<b>Cu 0.01M</b>	<b>Cu 1M</b>
Seebeck voltage [ $\mu\text{V/K}$ ] [Vhot-Vcold]	-13.5 [ $\mu\text{V/K}$ ]	-17.9 [ $\mu\text{V/K}$ ]	-18 [ $\mu\text{V/K}$ ]	-16 [ $\mu\text{V/K}$ ]	-21.5 [ $\mu\text{V/K}$ ]

圖 4.28 RBP 電鍍單層、串聯 3 組、並聯 3 組之 Seebeck 值比較

## 4-3-2 RBP 熱蒸鍍法改質

本小節將要介紹的是 RBP 以熱蒸鍍法改質樣品之實驗結果。熱蒸鍍法改質方式如 3-2-4 小節所示。熱蒸鍍法是在高真空狀況下，將我們的靶材：銻(Sb)、鉍(Bi)、碲(Te)，利用鎢舟加熱使靶材達到熔化溫度。以致蒸發並附著在被鍍物 Buckypape 表面上，且在 Buckypaper 表面上形成一層均勻薄膜，以增加與改變原始 BP 對熱之反應性。熱蒸鍍法，以如前述同樣之量測方式探討經蒸鍍改質前後之 Buckypaper：單層、串聯 3 組、並聯 3 組，熱電特性改變。

### 4-3-2-1 蒸鍍改質之單層 RBP 熱電特性分析

RBP 蒸鍍改質之單層熱電特性分析，分為正接及反接兩個部分進行熱電壓與熱電流之實驗量測與 Seebeck 值分析。正接部分為蒸鍍面加熱(為 Keithley 2410 正端接金屬加熱板熱端)，負端接受測樣品之冷端；反接部分為未蒸鍍膜面加熱(為 Keithley 2410 正端接金屬加熱板冷端)，負端接受測樣品之熱端。圖 4.29、圖 4.30

是 RBP 蒸鍍單層改質前後之 Buckypaper 正接、反接之熱電壓比較。可以發現，無論正接與反接，熱電壓的輸出級數都為“m”級數。正接部分之熱電壓分別：RBP 為 -3mV、Sb 為 -4.4mV、Bi 為 -4.6mV、Te 為 -5.4mV；反接部分之熱電壓分別：RBP 為

2.8mV、Sb 為 4.9mV、Bi 為 4.75mV、Te 為 5.4mV。且正、反接輸出為相反值，故具方向性。當  $\Delta T$  為  $320^{\circ}\text{C}$  左右時，正接與反接之熱電壓都為 Te 有較大的電壓值輸出，分別為 -5.4mV 與 5.4mV。也代表著熱電壓不但有大輸出級數，且輸出具有方向性。

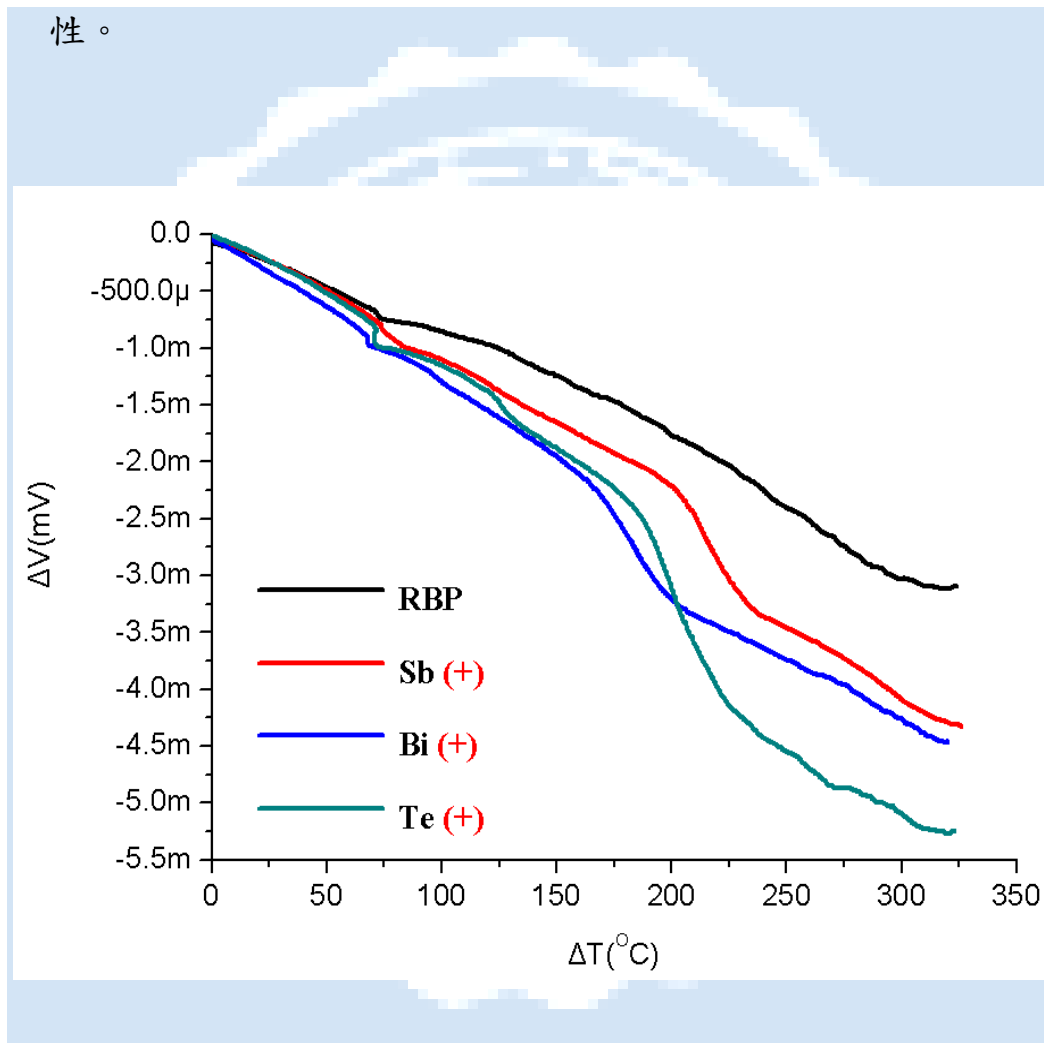


圖 4.29 RBP 蒸鍍改質前後正接之單層熱電壓比較圖

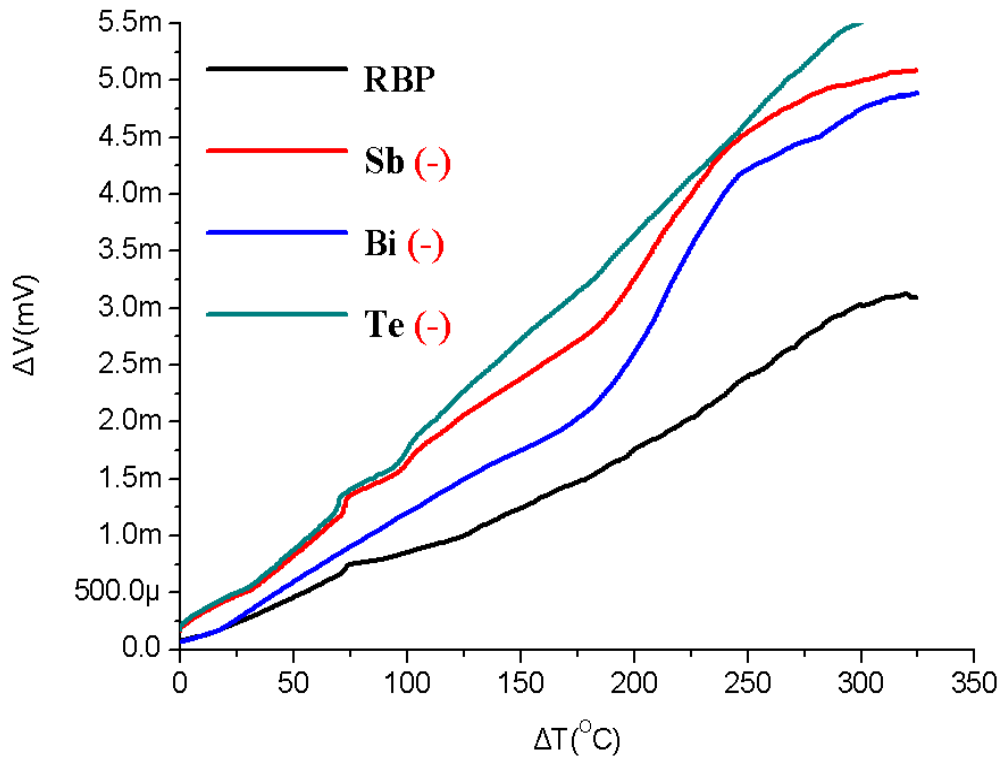


圖 4.30 RBP 蒸鍍改質前後反接之單層熱電壓比較

圖 4.31、圖 4.32 是 RBP 單層蒸鍍改質前後樣品之正接、反接熱電流比較。同樣的，無論正接與反接之熱電流輸出同為“ $\mu$ ”級數，蒸鍍單層熱電流部分都有明顯的比改質前增加。正接部分之熱電流分別：RBP 為  $140\mu\text{A}$ 、Sb 為  $600\mu\text{A}$ 、Bi 為  $430\mu\text{A}$ 、Te 為  $400\mu\text{A}$ ；反接部分之熱電流：RBP 為  $-140\mu\text{A}$ 、Sb 為  $-280\mu\text{A}$ 、Bi 為  $-420\mu\text{A}$ 、Te 為  $-370\mu\text{A}$ 。當  $\Delta T$  為  $320^\circ\text{C}$  左右時，正接之熱電流為 Sb 為最大輸出，為  $600\mu\text{A}$ ；反接之熱電流為 Bi 為最大輸出，為  $-420\mu\text{A}$ 。正接與反接部分只有 Sb 差距為較大。為何正接之熱電流會比反接之熱電流來的大，推測其原因，正接之熱電子效應

比較高，其輸出級數會比反接之熱電子輸出級數還來的高，所以 Sb 正接之熱電流會比反接之熱電流還來的大一些，即元素 Sb 之熱電子產生量受溫差效應之影響較大。最後，無論正接與反接之輸出也具有方向性，由此證明 RBP 蒸鍍單層也確實是有正負端的差別。

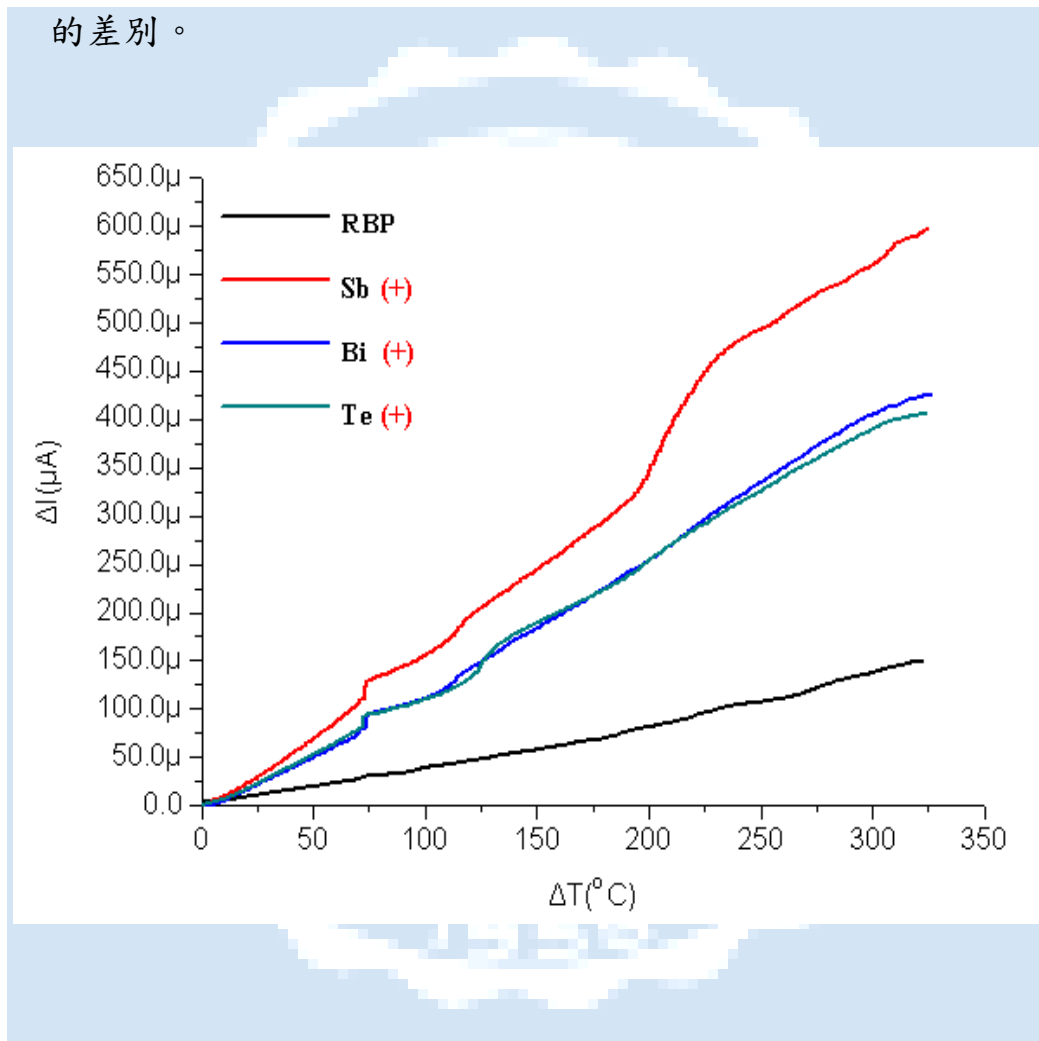


圖 4.31 RBP 蒸鍍正接改質前後之單層熱電流比較圖

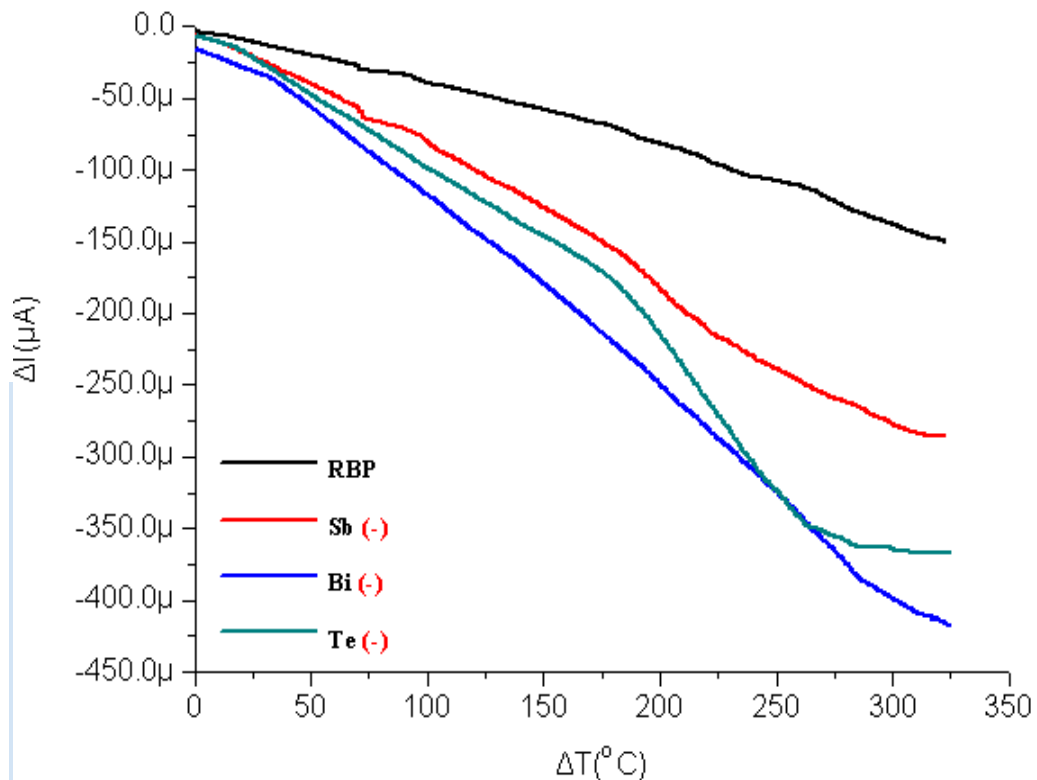


圖 4.32 RBP 蒸鍍反接之單層熱電流比較圖

#### 4-3-2-2 RBP 蒸鍍改質之單層 Seebeck 係數

蒸鍍單層 RBP 之 Seebeck 係數以正接為主，其量測值為負值，代表接腳接法為正接(鍍膜面)。從量測所得數據觀察，如圖 4.33 所示，當  $\Delta T$  為  $320^{\circ}\text{C}$  左右時，RBP 之 Seebeck 值約為  $-13.5[\mu\text{V}/\text{K}]$ 、Sb 之 Seebeck 值約為  $-17[\mu\text{V}/\text{K}]$ 、Bi 之 Seebeck 值約為  $-18[\mu\text{V}/\text{K}]$ 、Te 之 Seebeck 值約為  $-20.5[\mu\text{V}/\text{K}]$ ，蒸鍍單層中以 Te 之 Seebeck 值為最佳。整體比起來，蒸鍍改質後之 Seebeck 值較佳。

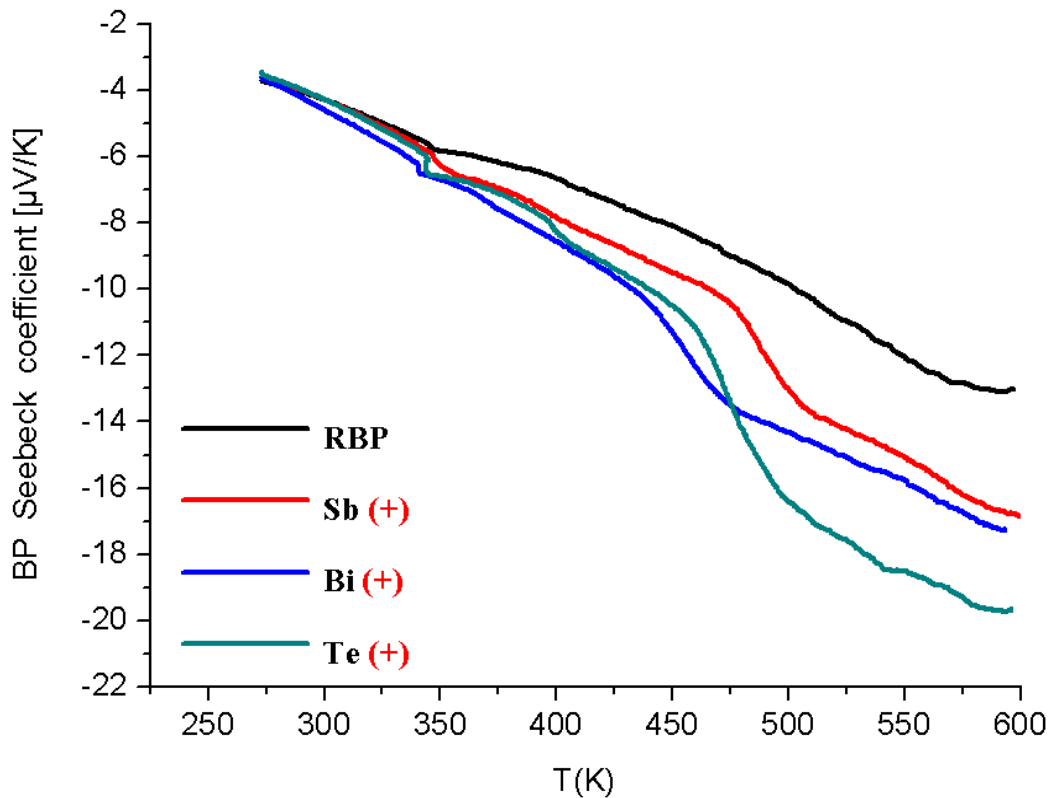


圖 4.33 RBP 蒸鍍改質之單層 Seebeck 係數比較圖

#### 4-3-2-3 小結

1. 蒸鍍改質前後之單層 RBP 熱電特性分析，發現熱電壓和熱電流輸出明顯，且電壓輸出級數可到達“m”級數。
2. 蒸鍍改質後之熱電壓和熱電流輸出級數確實都比 RBP 之輸出級數來的佳。
3. 無論正接與反接之熱電壓和熱電流值相差不大，但具方向性。
4. 電壓和電流輸出之乘積(P 功率)，可視為一熱電池。

5. 蒸鍍改質之單層 Seebeck 值，確實比 RBP 及其他單金屬之 Seebeck 值之輸出級數來的佳。

RBP 蒸鍍單層(鍍膜面)	RBP (未鍍膜)	Sb (鍍膜面)	Bi (鍍膜面)	Te (鍍膜面)
Seebeck voltage [ $\mu\text{V/K}$ ] [ $V_{\text{hot}}-V_{\text{cold}}$ ]	-13.5 [ $\mu\text{V/K}$ ]	-17 [ $\mu\text{V/K}$ ]	-18 [ $\mu\text{V/K}$ ]	-20.5 [ $\mu\text{V/K}$ ]

圖 4.34 RBP 蒸鍍單層改質樣品之 Seebeck 值比較

#### 4-3-2-4 RBP 蒸鍍改質之串聯 3 組熱電特性分析

此節要討論 RBP 蒸鍍改質後之串接 3 組熱電特性分析。在此，分為正接及反接兩個部分進行熱電壓與熱電流之實驗量測與 Seebeck 值分析；正反接之方式在 4-3-2-1 討論過。

圖 4.35、圖 4.36 分別為 RBP 串接 3 組蒸鍍改質前後之串接

Buckypaper 樣品，正接、反接之熱電壓比較。可以發現，無論正接與反接，熱電壓的輸出級數都為“m”級數。改質後正接部分之熱電壓分別：RBP 為 -8.2mV、Sb 為 -12mV、Bi 為 -9.5mV、Te 為 -15mV；反接部分之熱電壓分別：RBP 為 8.4mV、Sb 為



11.8mV、Bi 為 9.8m V、Te 為 14.5m V。正接與反接之熱電壓都有明顯的增加，當  $\Delta T$  為  $320^{\circ}\text{C}$  左右時，正接與反接之熱電壓都為 Te 有較大的電壓值輸出，分別為 -15mV 與 14.5m V；也代表著串接之熱電壓有加成性，無論正接與反接之輸出也具有方向性。

另外，RBP 蒸鍍串聯 3 組分別和 RBP 蒸鍍單層來做比較，其個別上升幅度分別為：RBP 的 2.73 倍、Sb 的 2.72 倍、Bi 的 2 倍、Te 的 2.77 倍，串聯之熱電壓的部分確實是有比單層之熱電壓部分明顯的增加，其熱電特性也較明顯。

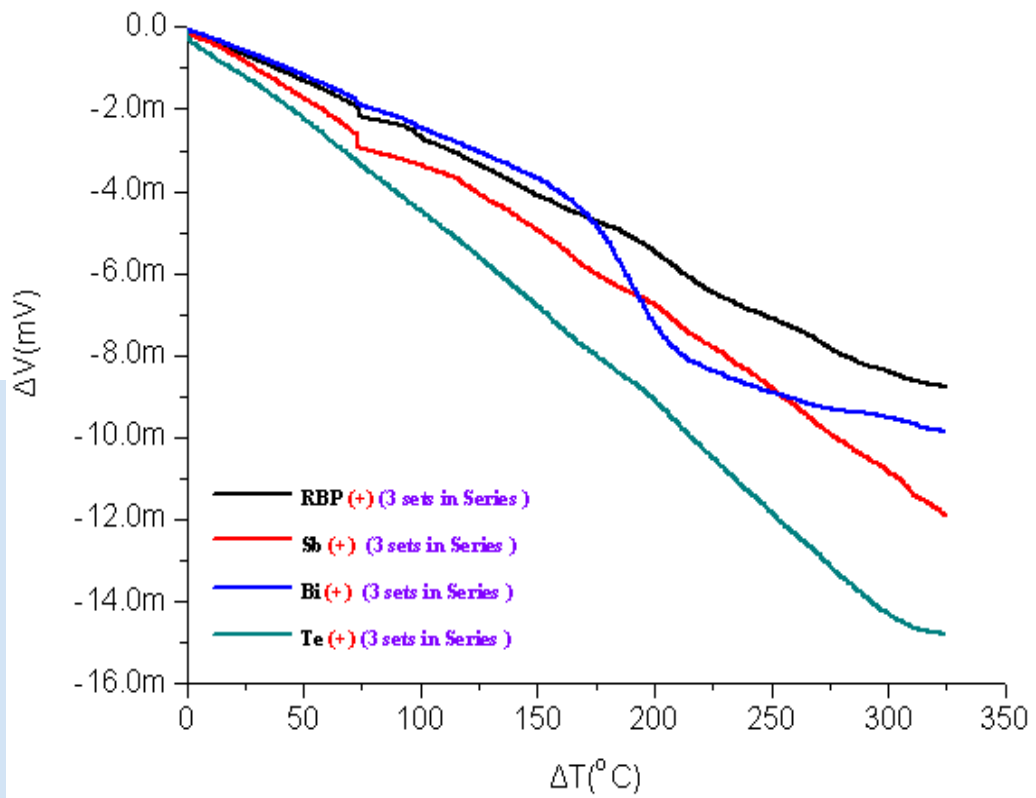


圖 4.35 RBP 蒸鍍改質前後正接之串接 3 組熱電壓比較圖

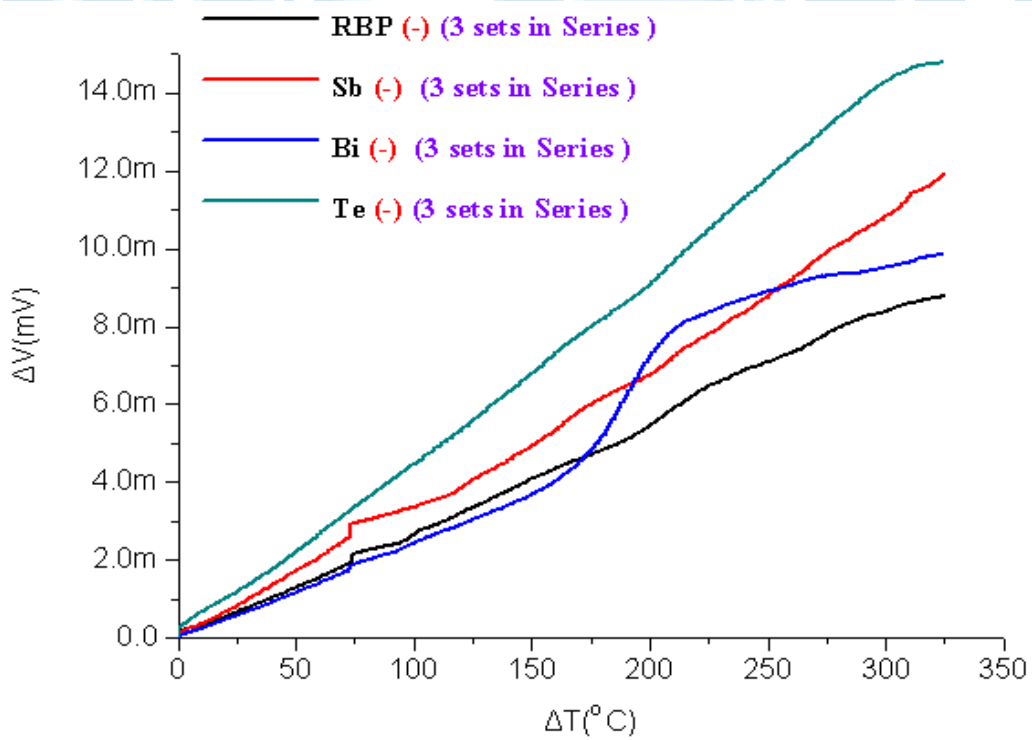


圖 4.36 RBP 蒸鍍改質前後反接之串接 3 組熱電壓比較圖

**圖 4.37、圖 4.38** 分別為 RBP 串接 3 組與 RBP 蒸鍍改質之串接 3 組之 Buckypaper，正接、反接之熱電流比較。可以發現，無論正接與反接，熱電流的輸出級都為“ $\mu$ ”級數，唯獨 Te 輸出級可達到“m”級數。正接部分之熱電流分別：RBP 為  $180\mu\text{A}$ 、Sb 為  $760\mu\text{A}$ 、Bi 為  $490\mu\text{A}$ 、Te 為  $1.05\text{mA}$ ；反接部分之熱電流分別：RBP 為  $-170\mu\text{A}$ 、Sb 為  $-1.05\text{mA}$ 、Bi 為  $-500\mu\text{A}$ 、Te 為  $-1.05\text{mA}$ 。當  $\Delta T$  為  $320^\circ\text{C}$  左右時，正接與反接之 Te 熱電流為  $1.05\text{mA}$  與  $-1.05\text{mA}$  左右，為蒸鍍改質串接 3 組中最大的電流值。

另外，RBP 蒸鍍串聯 3 組分別和單層蒸鍍來做比較，其個別上升幅度分別為：RBP 的 1.21 倍、Sb 的 3.75 倍、Bi 的 1.1 倍、Te 的 2.83 倍，明顯顯示在改質後，熱電壓、熱電流明顯都有增加之趨勢。

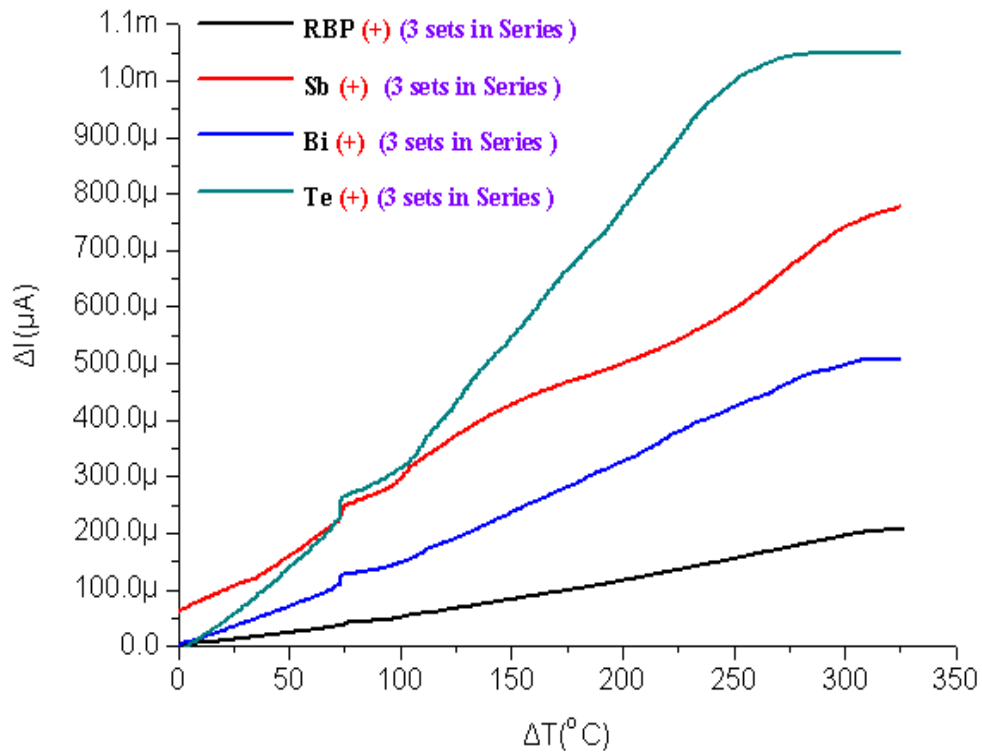


圖 4.37 RBP 蒸鍍正接之串接 3 組熱電流比較圖

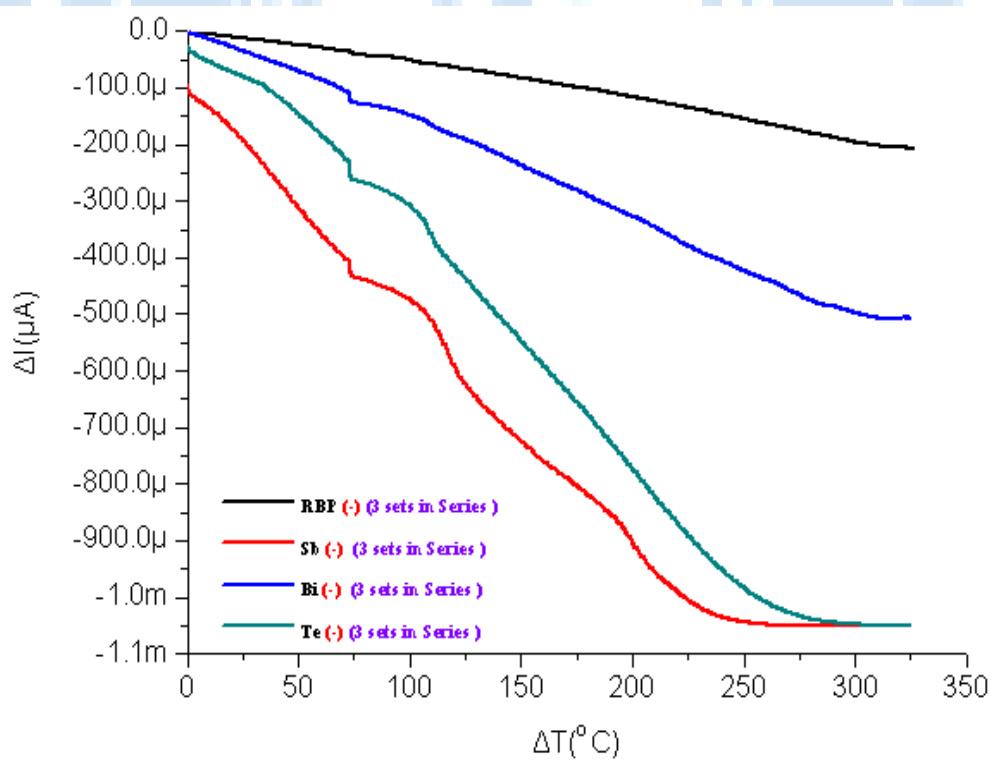


圖 4.38 RBP 蒸鍍反接之串接 3 組熱電流比較圖

### 4-3-2-5 RBP 蒸鍍改質之串聯 3 組 Seebeck 係數

從量測所得數據觀察，如圖 4.39 所示，蒸鍍串接 3 組 RBP 之 Seebeck 係數為負值，代表接腳接法為正接。當  $\Delta T$  為  $320^{\circ}\text{C}$  左右時，RBP 之 Seebeck 值約為  $-32[\mu\text{V}/\text{K}]$ 、Sb 之 Seebeck 值約為  $-40[\mu\text{V}/\text{K}]$ 、Bi 之 Seebeck 值約為  $-36[\mu\text{V}/\text{K}]$ 、Te 之 Seebeck 值約為  $-51[\mu\text{V}/\text{K}]$ ，蒸鍍串接 3 組中以 Te 之 Seebeck 值為最佳。整體比起來，蒸鍍串接 3 組之 Seebeck 值確實比起蒸鍍單層之級數來的佳。

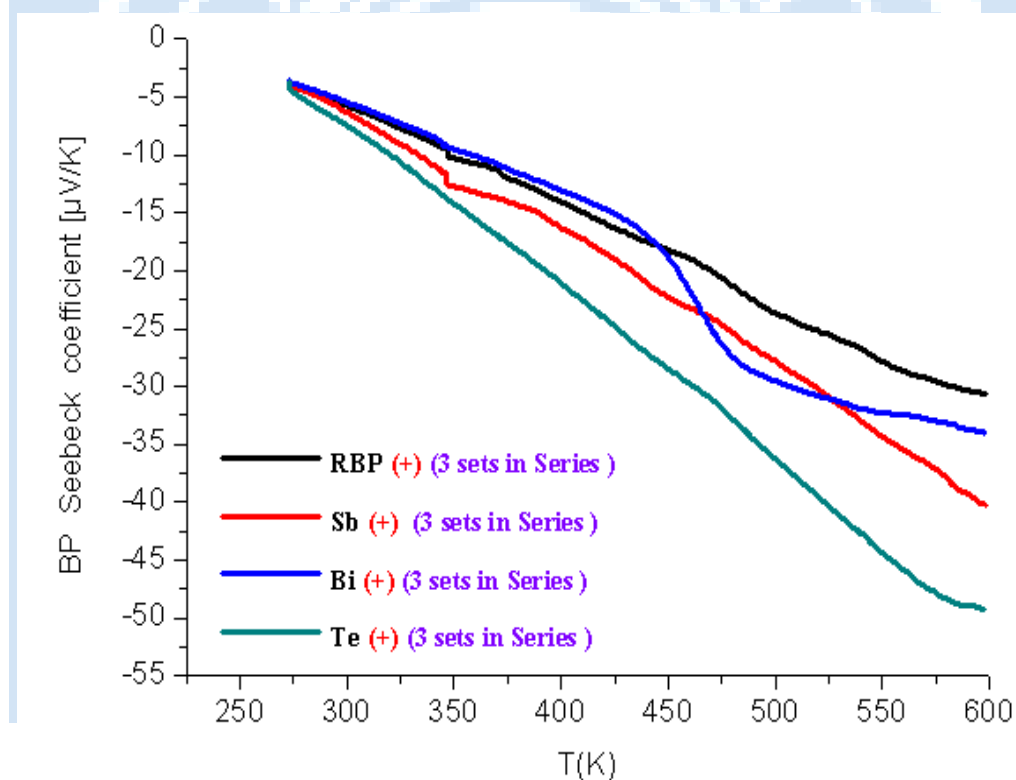


圖 4.39 RBP 蒸鍍改質之串接 3 組 Seebeck 係數比較圖

### 4-3-2-6 小結

**圖 4.40** 蒸鍍串接 3 組之熱電壓、熱電流、Seebeck 值，確實比起 RBP 蒸鍍單層之輸出級數來的佳。

RBP 蒸鍍單層(鍍膜面)	RBP (未鍍膜)	Sb (鍍膜面)	Bi (鍍膜面)	Te (鍍膜面)
Seebeck voltage [ $\mu\text{V/K}$ ] [ $V_{\text{hot}}-V_{\text{cold}}$ ]	-13.5 [ $\mu\text{V/K}$ ]	-17 [ $\mu\text{V/K}$ ]	-18 [ $\mu\text{V/K}$ ]	-20.5 [ $\mu\text{V/K}$ ]
RBP 蒸鍍串聯3組 (鍍膜面)	RBP (未鍍膜)	Sb (鍍膜面)	Bi (鍍膜面)	Te (鍍膜面)
Seebeck voltage [ $\mu\text{V/K}$ ] [ $V_{\text{hot}}-V_{\text{cold}}$ ]	-31 [ $\mu\text{V/K}$ ]	-40 [ $\mu\text{V/K}$ ]	-36 [ $\mu\text{V/K}$ ]	-51 [ $\mu\text{V/K}$ ]

**圖 4.40** RBP 蒸鍍串接 3 組之 Seebeck 值比較

### 4-3-2-7 RBP 蒸鍍改質之並聯 3 組熱電特性分析

在這一小節則是要進行蒸鍍改質之並接 3 組熱電特性分析。RBP 蒸鍍改質並接 3 組的部分，也只有做正接的介紹。

**圖 4.41**、**圖 4.42** 分別為 RBP 並接 3 組與 RBP 蒸鍍改質之並接 3 組之 Buckypaper，正接、反接之熱電壓比較。可以發現，無論正接與反接，熱電壓的輸出級數也很大，都為“m”級數。正接部分之熱電壓分別：RBP 為 -3.3mV、Sb 為 -3.8mV、Bi 為 -1.3mV、

Te 為  $-4\text{mV}$ ；反接部分之熱電壓分別：RBP 為  $3.25\text{mV}$ 、Sb 為  $3.8\text{mV}$ 、Bi 為  $1.4\text{mV}$ 、Te 為  $3.9\text{mV}$ 。蒸鍍改質之並接 3 組，正接與反接之熱電壓比起 RBP 並接 3 組之熱電壓都有明顯的增加；當  $\Delta T$  為  $320^\circ\text{C}$  左右時，正接與反接之熱電壓都為 Te 有較大的電壓值輸出，分別為  $-4\text{mV}$  與  $3.9\text{mV}$ ；無論正接與反接的誤差很小，也代表著並接之熱電壓不但有輸出，且無論正接與反接之輸出也具有方向性。另外，RBP 蒸鍍並聯 3 組分別和 RBP 蒸鍍串聯 3 組、單層蒸鍍來做比較，RBP 蒸鍍並聯 3 組之熱電壓並沒有明顯的增加。並聯主要是放大電流，所以電壓的部分可能不會增加許多，所以並聯的部分是反而是強調熱電流的部分；但熱電壓輸出部分也為“m”級數，熱電之特性也算是很好。

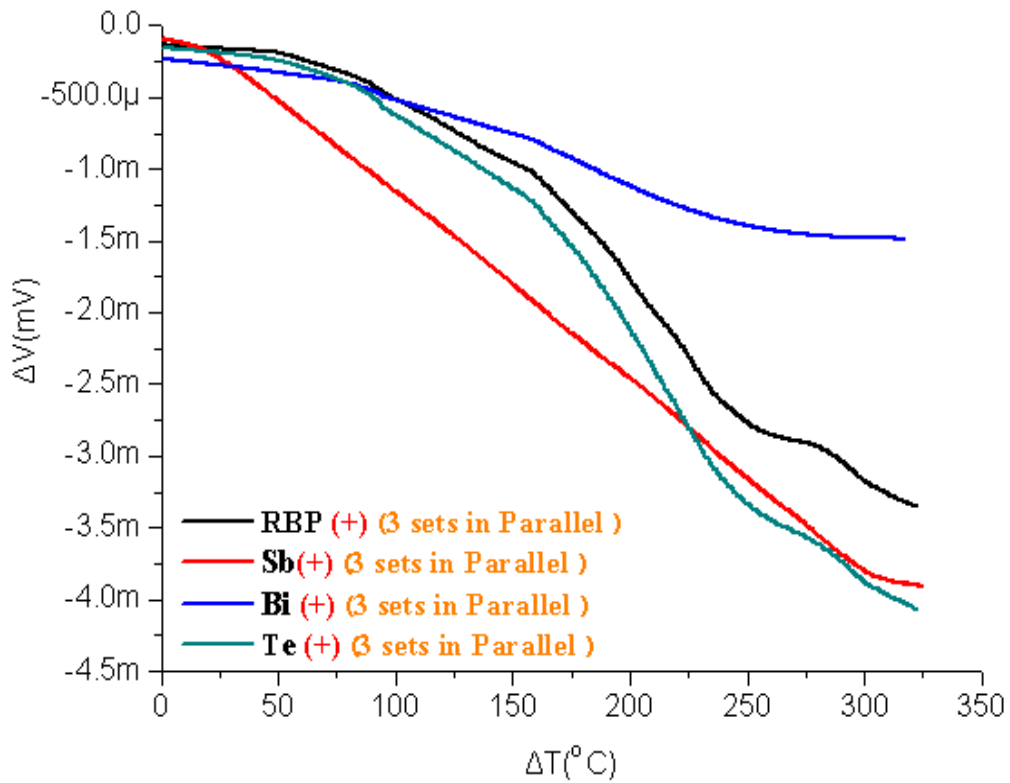


圖 4.41 RBP 蒸鍍改質前後正接之並接 3 組熱電壓比較圖

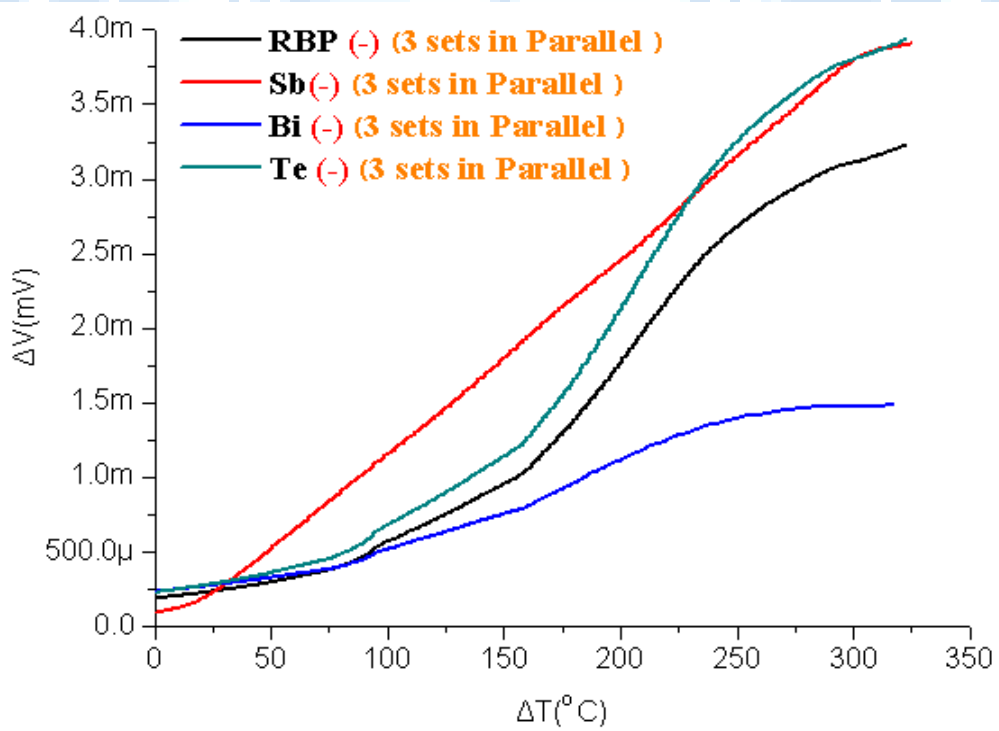


圖 4.42 RBP 蒸鍍改質前後反接之並接 3 組熱電壓比較圖



圖 4.43、圖 4.44 分別為 RBP 並接 3 組與 RBP 蒸鍍改質之並接 3 組之 Buckypaper，正接、反接之熱電流比較。可以發現，無論正接與反接，熱電流的輸出級都為“ $\mu$ ”級數。正接部分之熱電流分別：RBP 為  $700\mu\text{A}$ 、Sb 為  $800\mu\text{A}$ 、Bi 為  $420\mu\text{A}$ 、Te 為  $450\mu\text{A}$ ；反接部分之熱電流分別：RBP 為  $-690\mu\text{A}$ 、Sb 為  $-790\mu\text{A}$ 、Bi 為  $-410\mu\text{A}$ 、Te 為  $-450\mu\text{A}$ 。當  $\Delta T$  為  $320^\circ\text{C}$  左右時，正接與反接之 Sb 熱電流為  $800\mu\text{A}$  與  $-790\mu\text{A}$ ，為蒸鍍改質並接 3 組中最大的電流值。為何 RBP 並接 3 組比起 RBP 蒸鍍改質之並接 3 組之 Bi、Te 熱電流還來的大；由此得知，並聯時會加大電流。

但是，RBP 蒸鍍並聯 3 組分別和 RBP 單層蒸鍍來做比較，其個別上升幅度分別為：RBP 的 5 倍、Sb 的 1.3 倍、Bi 的 0 倍、Te 的 1.1 倍；雖然上升幅度很少；不過，整體來看，RBP 蒸鍍並接 3 組比起 RBP 蒸鍍單層之熱電壓、熱電流明顯都有增加之趨勢。

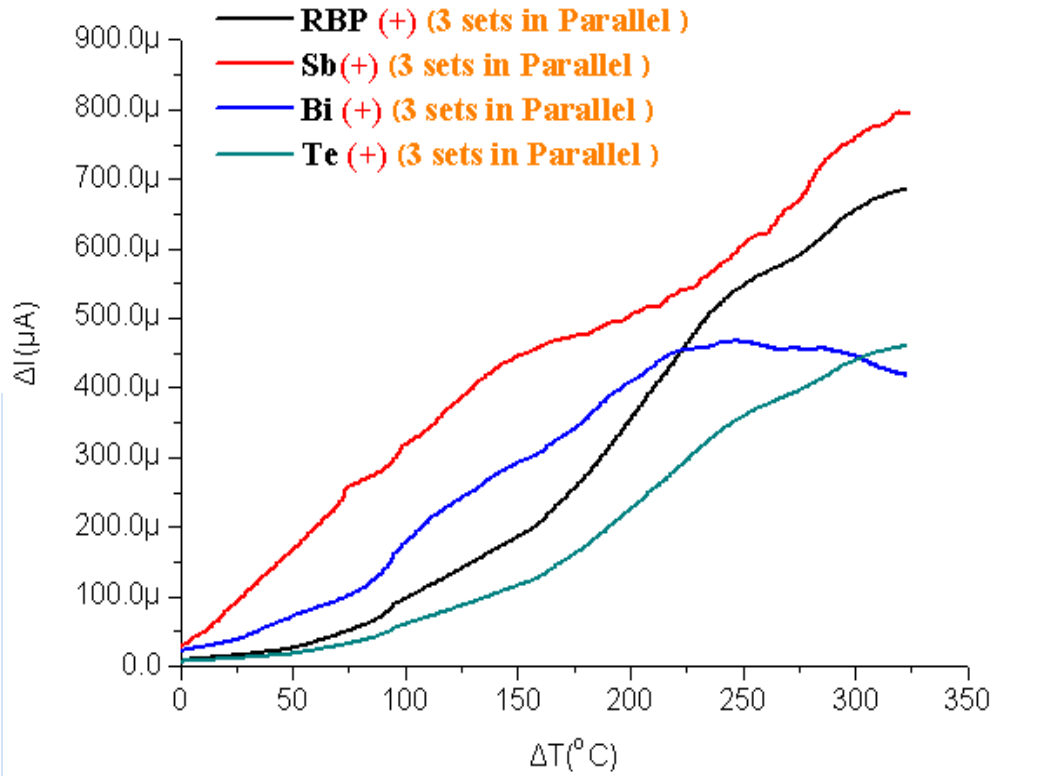


圖 4.43 RBP 蒸鍍改質前後正接之並接 3 組熱電流比較圖

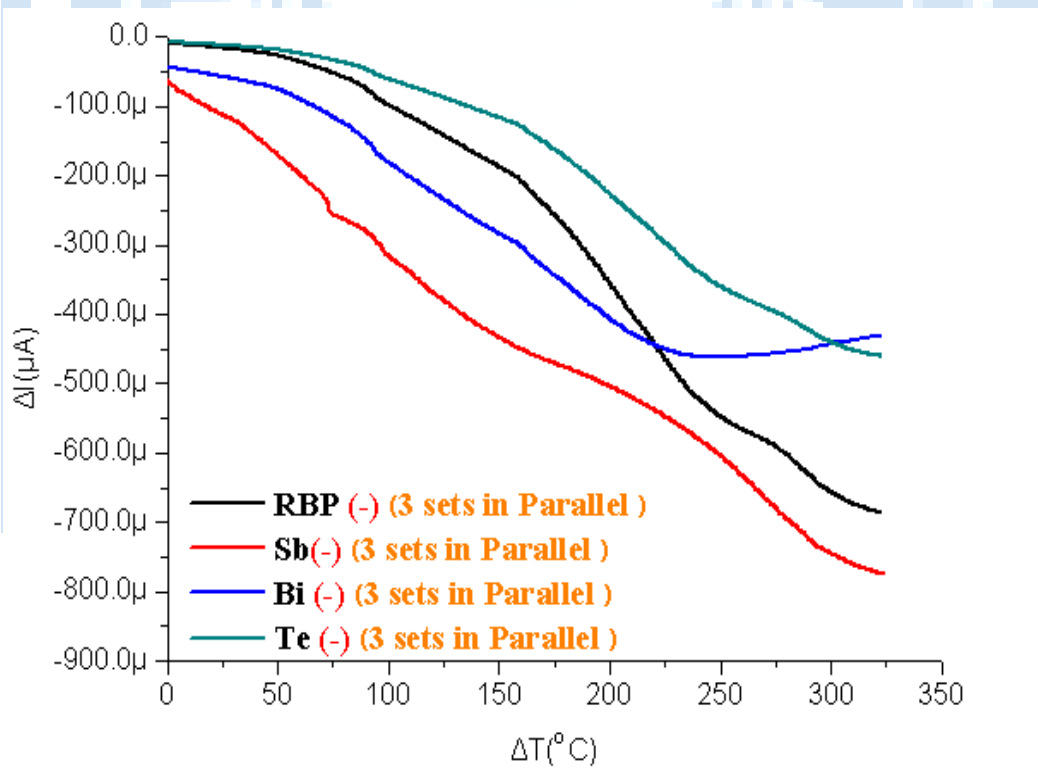


圖 4.44 RBP 蒸鍍改質前後反接之並接 3 組熱電流比較圖

#### 4-3-2-8 RBP 蒸鍍改質之並聯 3 組 Seebeck 係數

從量測所得數據觀察，如圖 4.45 所示，蒸鍍並接 3 組 RBP 之 Seebeck 係數為負值，代表接腳接法為正接。當  $\Delta T$  為  $320^{\circ}\text{C}$  左右時，RBP 之 Seebeck 值約為  $-14[\mu\text{V}/\text{K}]$ 、Sb 之 Seebeck 值約為  $-16[\mu\text{V}/\text{K}]$ 、Bi 之 Seebeck 值約為  $-8.4[\mu\text{V}/\text{K}]$ 、Te 之 Seebeck 值約為  $-16.5[\mu\text{V}/\text{K}]$ ，蒸鍍並接 3 組中以 Te 之 Seebeck 值為最佳。

另外，蒸鍍並接 3 組之 Seebeck 值整體來看，確實比起蒸鍍單層之級數來的佳；除了 Bi 外，推測原因當 Bi 隨著溫度升高時，它的熱電子不斷的往內衝，所以量不到外面的輸出，就算有輸出卻很少有熱電子跑出來；所以，Bi 之 Seebeck 值沒有很大的原因。

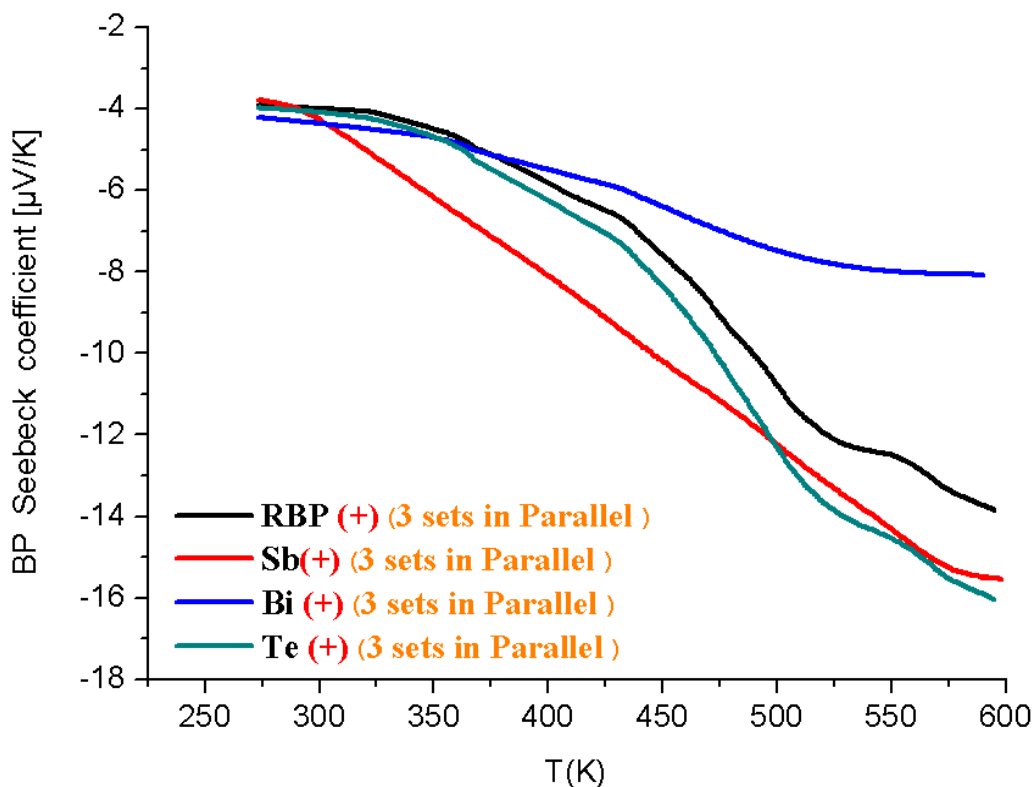


圖 4.45 RBP 蒸鍍改質之並接 3 組 Seebeck 係數比較圖

#### 4-3-2-9 小結

RBP 蒸鍍並聯 3 組分別和 RBP 蒸鍍串聯 3 組、RBP 單層蒸鍍之 Seebeck 值來做比較，如圖 4.46 所示。RBP 蒸鍍並聯 3 組之 Seebeck 值和 RBP 單層蒸鍍之 Seebeck 值，兩者其值較為接近；但是，和串聯 3 組之 Seebeck 值比較起來，串聯 3 組之 Seebeck 值較大，其原因，串接可提升電壓輸出值，其串聯之 Seebeck 值會比起並接之 Seebeck 還來的較大。

<b>RBP</b> 蒸鍍單層(鍍膜面)	<b>RBP</b> (未鍍膜)	<b>Sb</b> (鍍膜面)	<b>Bi</b> (鍍膜面)	<b>Te</b> (鍍膜面)
<b>Seebeck voltage</b> [ $\mu\text{V/K}$ ] [ $V_{\text{hot}}-V_{\text{cold}}$ ]	-13.5 [ $\mu\text{V/K}$ ]	-17 [ $\mu\text{V/K}$ ]	-18 [ $\mu\text{V/K}$ ]	-20.5 [ $\mu\text{V/K}$ ]
<b>RBP</b> 蒸鍍串聯3組 (鍍膜面)	<b>RBP</b> (未鍍膜)	<b>Sb</b> (鍍膜面)	<b>Bi</b> (鍍膜面)	<b>Te</b> (鍍膜面)
<b>Seebeck voltage</b> [ $\mu\text{V/K}$ ] [ $V_{\text{hot}}-V_{\text{cold}}$ ]	-31 [ $\mu\text{V/K}$ ]	-40 [ $\mu\text{V/K}$ ]	-36 [ $\mu\text{V/K}$ ]	-51 [ $\mu\text{V/K}$ ]
<b>RBP</b> 蒸鍍並聯3組 (鍍膜面)	<b>RBP</b> (未鍍膜)	<b>Sb</b> (鍍膜面)	<b>Bi</b> (鍍膜面)	<b>Te</b> (鍍膜面)
<b>Seebeck voltage</b> [ $\mu\text{V/K}$ ] [ $V_{\text{hot}}-V_{\text{cold}}$ ]	-14 [ $\mu\text{V/K}$ ]	-16 [ $\mu\text{V/K}$ ]	-8.4 [ $\mu\text{V/K}$ ]	-16.5 [ $\mu\text{V/K}$ ]

圖 4.46 RBP 蒸鍍單層、串聯 3 組、並聯 3 組之 Seebeck 值比較

# 第5章 結論與未來展望

## 5-1 結論

- 一、透過本實驗室獨特製程技術，可成功製造出 Buckypaper，將奈米碳管特性由介觀尺度放大至巨觀尺度。
- 二、根據本實驗之研究，BP 具有功能輕巧、片狀、高比表面積和 78% 的孔隙率等優點。
- 三、從不同導線之熱電特性分析來看，因為兩種導線的效應會平衡掉，所以電壓和電流差距不大；在加上鍍銀線較容易取得，所以之後的 RBP 樣品製作，導線就以鍍銀線為主。
- 四、RBP 由實驗結果顯示，它可以拿來當作熱電池應用。在熱電效應的測試中，溫度差與電壓和電流間之轉換輸出是確實的，尤其是電壓輸出級數呈現“m”級數；且電壓和電流輸出也呈方向性(在第四象限)，所以對 RBP 的熱端及冷端是有電極正負號的差別，由此證明 RBP 可做為一良好之熱電池材料。

五、 RBP 電鍍改質之單層熱電特性分析中，Cu 1M 熱電壓為 $-6.8\text{ mV}$ ，為電鍍改質單層中最大的電壓值輸出；Ag 1M 熱電流為 $730\mu\text{A}$ ，為電鍍改質單層中最大的電流值輸出；Cu 1M 之 Seebeck 值約為 $-24.5[\mu\text{V/K}]$ ，為電鍍改質單層中 Seebeck 值為最佳。

六、 RBP 電鍍改質之串接 3 組熱電特性分析中，Cu 1M 熱電壓為 $-19.85\text{mV}$ ，為電鍍改質串聯 3 組中最大的電壓值輸出；Cu 1M 熱電流為 $630\mu\text{A}$ ，為電鍍改質串聯 3 組中最大的電流值輸出；Cu 1M 之 Seebeck 值約為 $-64[\mu\text{V/K}]$ ，為電鍍改質串聯 3 組中 Seebeck 值為最佳。

七、 RBP 電鍍改質之並接 3 組熱電特性分析中，Cu 1M 熱電壓為 $-5.3\text{mV}$ ，為電鍍改質並聯 3 組中最大的電壓值輸出；Cu 1M 熱電流為 $1\text{ m A}$ ，為電鍍改質並聯 3 組中最大的電流值輸出；Cu 1M 之 Seebeck 值約為 $-21.5[\mu\text{V/K}]$ ，為電鍍改質並聯 3 組中 Seebeck 值為最佳。

八、 RBP 蒸鍍改質之單層熱電特性分析中，Te 熱電壓為 $-5.4\text{mV}$ ，為蒸鍍改質單層中最大的電壓值輸出；Sb 熱電流為 $600\mu\text{A}$ ，為蒸

鍍改質單層中最大的電流值輸出；Te 之 Seebeck 值約為 $-20.5[\mu\text{V/K}]$ ，為蒸鍍單層中 Seebeck 值為最佳。

九、 RBP 蒸鍍改質之串接 3 組熱電特性分析中，Te 熱電壓為 $-15\text{mV}$ ，

為蒸鍍改質之串接 3 組中最大的電壓值輸出； Te 熱電流為 $1.05\text{mA}$ ，為蒸鍍改質串接 3 組中最大的電流值輸出；Te 之 Seebeck 值約為 $-51[\mu\text{V/K}]$ ，為蒸鍍串接 3 組中 Seebeck 值為最佳。

十、 RBP 蒸鍍改質之並接 3 組熱電特性分析中，Te 熱電壓為 $-4\text{mV}$ ，

為蒸鍍改質之並接 3 組中最大的電壓值輸出； Sb 熱電流為 $800\mu\text{A}$ ，為蒸鍍改質並接 3 組中最大的電流值；Te 之 Seebeck 值約為 $-16.5[\mu\text{V/K}]$ ，為蒸鍍並接 3 組中 Seebeck 值為最佳。

十一、 RBP 電鍍、蒸鍍改質後之熱電壓、熱電流、Seebeck 值，確實

比起未改質之 RBP 輸出級數來的佳；改質、未改質之串接 3 組熱電壓、Seebeck 值，確實比起單層之熱電壓有明顯倍數的增加；改質、未改質之並接 3 組熱電流，確實比起單層之熱電流也有明顯倍數的增加。



十二、熱電壓串接3組之Cu 1M為全部實驗中最大輸出值，其值為-19.85m V；熱電流並接3組之Te為全部實驗中最大輸出值，其值為-1mA；Seebeck值串接3組之Cu 1M為全部實驗中最大輸出值，其值為-64 [μV/K]。

十三、最後，RBP電鍍與蒸鍍改質之單層、串接3組、並接3組，Seebeck值比較表：

<b>RBP</b> 蒸鍍單層(鍍膜面)	<b>RBP</b> (未鍍膜)	<b>Sb</b> (鍍膜面)	<b>Bi</b> (鍍膜面)	<b>Te</b> (鍍膜面)
<b>Seebeck voltage</b> [μV/K] [Vhot-Vcold]	-13.5 [μ V/K]	-17 [μ V/K]	-18 [μV/K]	-20.5[μ V/K]
<b>RBP</b> 蒸鍍串聯3組 (鍍膜面)	<b>RBP</b> (未鍍膜)	<b>Sb</b> (鍍膜面)	<b>Bi</b> (鍍膜面)	<b>Te</b> (鍍膜面)
<b>Seebeck voltage</b> [μV/K] [Vhot-Vcold]	-31 [μ V/K]	-40 [μ V/K]	-36 [μV/K]	-51[μ V/K]
<b>RBP</b> 蒸鍍並聯3組 (鍍膜面)	<b>RBP</b> (未鍍膜)	<b>Sb</b> (鍍膜面)	<b>Bi</b> (鍍膜面)	<b>Te</b> (鍍膜面)
<b>Seebeck voltage</b> [μV/K] [Vhot-Vcold]	-14 [μ V/K]	-16 [μ V/K]	-8.4[μV/K]	-16.5[μ V/K]

<b>RBP</b> 電鍍單層	<b>RBP</b> (未電鍍)	<b>Ag</b> 0.01M	<b>Ag</b> 1M	<b>Cu</b> 0.01M	<b>Cu</b> 1M
Seebeck voltage [ $\mu$ V/K] [Vhot-Vcold]	-13.4 [ $\mu$ V/K]	-17.5 [ $\mu$ V/K]	-20.5 [ $\mu$ V/K]	-16.5 [ $\mu$ V/K]	-24.5 [ $\mu$ V/K]
<b>RBP</b> 電鍍串聯3組	<b>RBP</b> (未電鍍)	<b>Ag</b> 0.01M	<b>Ag</b> 1M	<b>Cu</b> 0.01M	<b>Cu</b> 1M
Seebeck voltage [ $\mu$ V/K] [Vhot-Vcold]	-32 [ $\mu$ V/K]	-46 [ $\mu$ V/K]	-52 [ $\mu$ V/K]	-45 [ $\mu$ V/K]	-64 [ $\mu$ V/K]
<b>RBP</b> 電鍍並聯3組	<b>RBP</b> (未電鍍)	<b>Ag</b> 0.01M	<b>Ag</b> 1M	<b>Cu</b> 0.01M	<b>Cu</b> 1M
Seebeck voltage [ $\mu$ V/K] [Vhot-Vcold]	-13.5 [ $\mu$ V/K]	-17.9 [ $\mu$ V/K]	-18 [ $\mu$ V/K]	-16 [ $\mu$ V/K]	-21.5 [ $\mu$ V/K]

## 5-2 未來展望

本研究期望利用 BP 之良好的熱電特性，可透過材料的改質及改變接法之方式，以熱能轉換成發電原理，能夠應用在熱電池&廢熱能回收(Energy Harvester)上，並且成功開發出一套以 BP 材料為軸心之，能夠真正地應用在日常生活中。

## 參考文獻

- [1] 陳洋元，從溫室效應與地球暖化談到—高效率熱電材料的研發，  
中央研究院週報 第1169 期。
- [2] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, vol. 354, pp. 56–58, 1991.
- [3] S. Iijima and T. Ichihashi, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter," *Nature*, vol. 363, no. 6430, pp. 603–605, 1993.
- [4] D. S. Bethune, C. H. Klang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez and R. Beyers, "Cobalt-catalysed growth of carbonnanotubes with single-atomic-layer walls," *Nature*, vol. 363, pp.605-607, 1993.
- [5] A. G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C. B. Huffman, F. J. R. Macias, P. J. Boul1, A. H. Lu1, D. Heymann, D. T. Colbert, R. S. Lee, J. E. Fischer, A. M.Rao, P. C. Eklund and R. E. Smalley, "Large-scale purification of single-wallcarbon nanotubes: process, product, and characterization," *Applied Physics A:Materials Science & Processing*, vol. 67, pp. 29-37, 1998.
- [6] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature*, vol. 354,pp. 56-58, 1991.
- [7] T. W. Ebbesen and P. M. Ajayan, "Large-scale synthesis of carbon nanotubes," *Nature*, vol.358, pp.220-222, 1992.
- [8] S. Iijima and T. Ichihashi, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter," *Nature*, vol. 363, no. 6430, pp. 603–605, 1993.
- [9] D. S. Bethune, C. H. Klang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez and R. Beyers, "Cobalt-catalysed growth of carbonnanotubes with single-atomic-layer walls," *Nature*, vol. 363, pp.605-607, 1993.
- [10] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert and R.E. Smalley, "Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization," *Chemical Physics Letters*, vol. 243, pp. 49-54,1995.
- [11] T. Andreas, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fisher and R. E. Smalley, "Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes," *Science*, vol.273, pp.483-487, 1996.
- [12] J. Hone, M. Whitney and A. Zettle, *Synthetic Metals*, 103, 2498, 1999.
- [13] Osman M. A., Srivastava D., 2001, "Temperature dependence of the

- thermal conductivity of single-wall carbon nanotubes”, nanotechnology, , Vol. 21, pp.21-24.
- [14] Terrones M., Hsu W. K., Kroto H.W., et al., 1998 ,“ Topis IN Current Chemistry”, Vol. 199, pp. 1.
- [15] Hone J., Whitney M., Piskoti C., et al., 1999, “ Thermal Conductivity of single- walled carbon nanotubes” Phys. Rev. B, Vol. 59, NO.4, pp. 2514-2516.
- [16] Yi W., Gu L., Zhang D. L., et al., 1999, “Linear specific Heat of carbon nanotubes”, Phys. Rev. B ,Vol. 59, NO.14, pp.9015-9018.
- [17] A. G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C. B. Huffman, F. J. R. Macias, P. J. Boul1, A. H. Lu1, D. Heymann, D. T. Colbert, R. S. Lee, J. E. Fischer, A. M.Rao, P. C. Eklund and R. E. Smalley, "Large-scale purification of single-wallcarbon nanotubes: process, product, and characterization," Applied Physics A:Materials Science & Processing, vol. 67, pp. 29-37, 1998.
- [18] 奈米科技網 <http://nanotechweb.org/cws/article/tech/20149>.
- [19] 物理世界網 <http://physicsworld.com/cws/article/news/31812>.
- [20] Ku C.L., 2007, “Nanotube buckypaper electrodes for pem fuel cell applications,” A Thesis submitted to the Department of Industrial Engineering in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science.
- [21] Capdevila S., Pérez J., Jofre M., 2007, “ Microwave Characterization of a CNT Bucky Paper Transmission line,” San Sebastian-Spain.
- [22] Zhang M., Fang S., Zakhidov A. A., 2005, “Strong, transparent, multifunctional, carbon nanotube sheets,” Science, vol. 309, pp. 1215-1219.
- [23] Aguirre C. M., Auvray S., Pigeon S., 2006, “Carbon nanotube sheets as electrodes in organic light-emitting diodes,” App. Phys Lett , vol. 88, pp. 183104.
- [24] R. Smajda, k. Kukovecz, Z. Konya and I. Kiricsi, "Structure and gas permeability of multi-wall carbon nanotube Buckypapers," Carbon, vol. 45, pp. 1176-1184, 2007.
- [25] Y. W. Chen, H. Y. Miao, M. Zhang, R. Liang, C. Zhang and B. Wang, "Analysis of a laser post-process on a Buckypaper field emitter for high and uniform electron emission," Nanotechnology, vol. 20, pp. 325302-325309, 2009.
- [26] W. Knapp and D. Schleussner, "Carbon Buckypaper field emission investigations", Vacuum, vol. 69, pp. 333-338, 2002.
- [27] 吳人潔 , “複合材料” , 新文京 , P.484~P.485 , 2004.

- [28] D.M.Rowe, "CRC Handbook of thermoelectrics", 1994.
- [29] Seebeck, T.J., "Magnetische polarization der metalle und temperature-differenze. Abhand deut," Akad. Wiss. Berlin , pp. 265-373, 1821.
- [30] Peltier, J.C., "Nouvelles experiences sur la caloricecete des courans electriques." Ann. Chem.
- [31] D.M.Rowe, "CRC Handbook of Thermoelectrics", 1994.
- [32] E.Altенkirch, "Physikalische Zeitschrift", Vol.12,1911, p920–924, 1911.
- [33] "High-performance nanostructured thermoelectric materials," NPG Asia Materials, 2010.
- [34] J. Vavro, M. C. Llaguno, and J. E. Fischer, Phys Rev Lett, Thermoelectric Power of *p*-Doped Single-Wall Carbon Nanotubes and the Role of Phonon Drag, 2003 Feb 14;90(6):065503. Epub 2003 Feb 14.
- [35] Aguirre C. M., Auvray S., Pigeon, "Carbon nanotube sheets as electrodes in organic light-emitting diodes," App. Phys Lett , vol. 88, pp. 183104, 2006.
- [36] G. Jeffrey Snyder and Eric S. , "Complex Thermoelectric Materials," Nature Materials 7 , 105-114, 2008.