

行政院國家科學委員會專題研究計畫 期末報告

以熱電奈米粉體改質之奈米碳管紙之熱電能源轉換研究

計畫類別：個別型
計畫編號：NSC 100-2221-E-029-031-
執行期間：100年08月01日至101年09月28日
執行單位：東海大學電機工程學系(所)

計畫主持人：劉日新
共同主持人：苗新元
計畫參與人員：碩士班研究生-兼任助理人員：姜瑀繁

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

公開資訊：本計畫可公開查詢

中華民國 101 年 12 月 14 日

中文摘要：奈米碳管(Carbon Nanotubes, CNTs)自 1991 年發現以來，因其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 μ 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 -19.85mV，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 [μ 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。

中文關鍵詞： 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。

英文摘要： 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 μ 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.

英文關鍵詞： Carbon Nanotubes、Buckypaper、Thermoelectric effect、seebeck effect、Energy Harvester、CNTs
ThermoelectricCell

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫

期中進度報告

期末報告

(計畫名稱)

以熱電奈米粉體改質之奈米碳管紙之熱電能源轉換研究

計畫類別：個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 100-2221-E-029-031-

執行期間：100年8月1日至101年7月31日

執行機構及系所：東海大學電機系

計畫主持人：劉日新

共同主持人：苗新元

計畫參與人員：姜瑀繁

本計畫除繳交成果報告外，另含下列出國報告，共 1 份：

移地研究心得報告

出席國際學術會議心得報告

國際合作研究計畫國外研究報告

處理方式：除列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權，一年二年

後可公開查詢

中華民國 101 年 11 月 13 日

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 μ 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 [μ 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 μ 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.....	錯誤! 尚未定義書籤。
中文摘要	iii
Abstract.....	v
目錄.....	vi
圖目錄	x
表目錄	xvi
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 單壁奈米碳管的热導係數(低溫下).....	7
圖 2.5 單壁奈米碳管計算出的热導係數	7
圖 2.6 奈米碳管與 C ₆₀ 之热重分析	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 細顆粒热電轉換效率	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 以及其團隊[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 μ 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)。

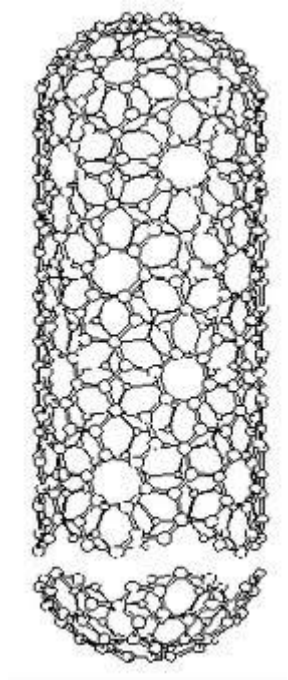


圖 2.1 奈米碳管構造示意圖 [6]

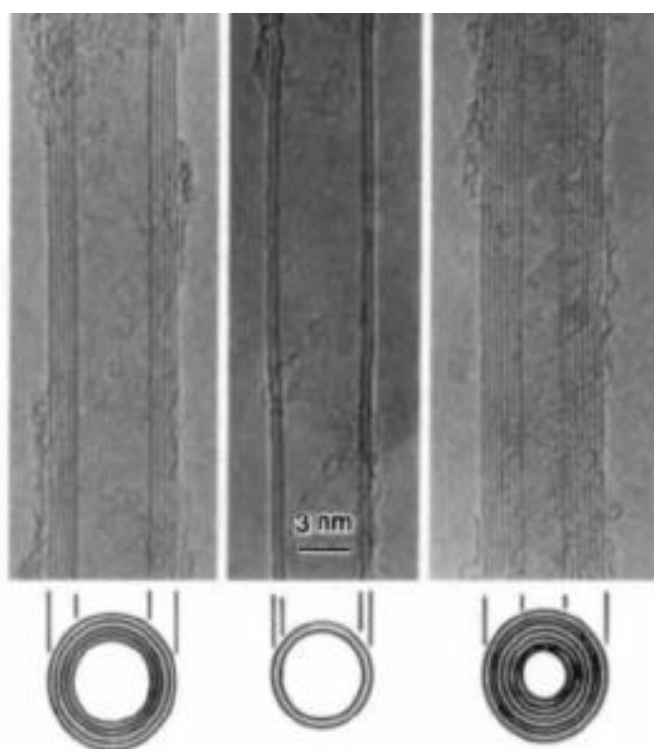


圖 2.2 多壁奈米碳管(MWCNTs) [6]

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。

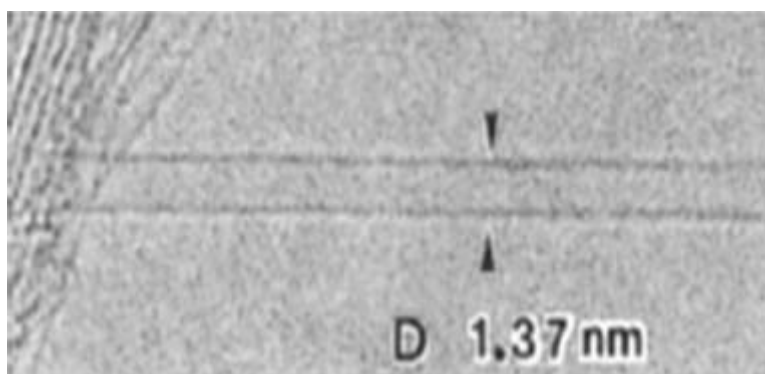


圖 2.3 單壁奈米碳管(SWCNTs) [9]

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。

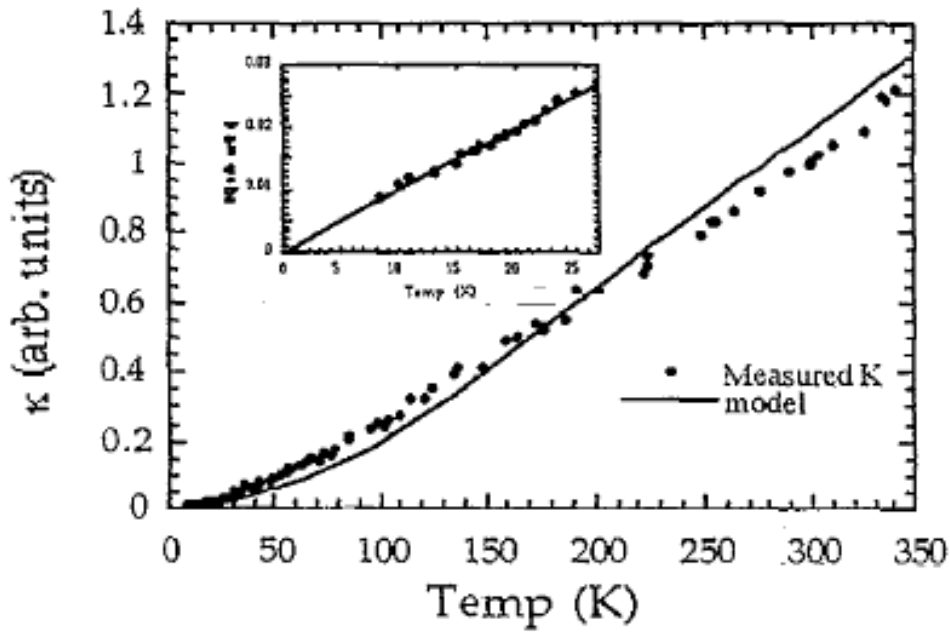


圖 2.4 單

壁奈米碳管的熱導係數(低溫下) [12]

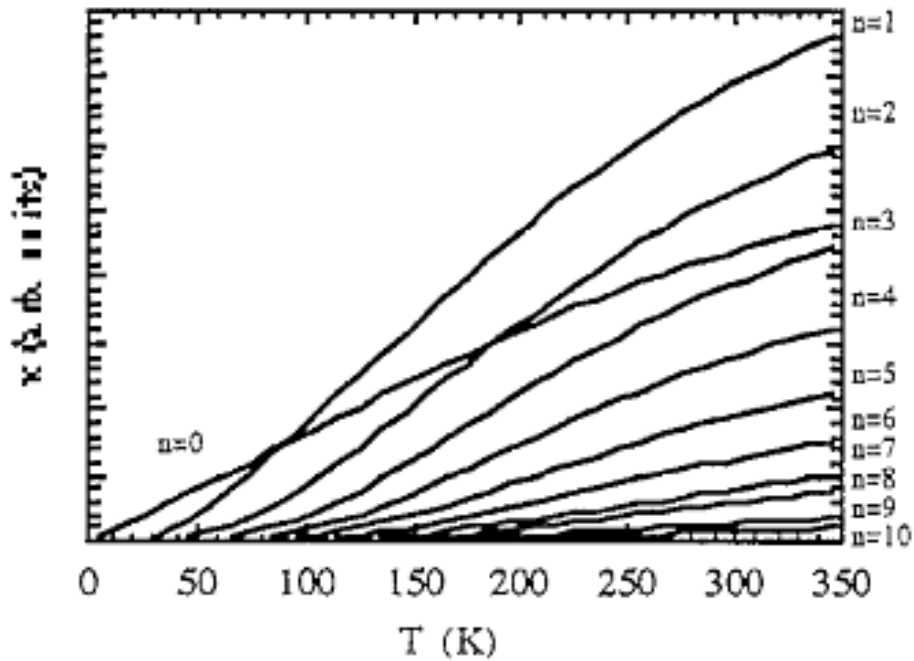


圖 2.5 單壁奈米碳管計算出的熱導係數 [12]

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°C 時由應力較大的五元環開始失去重量， 800°C 時碳管則完全地與氧反應生成 CO 與 CO_2 ；但 C_{60} 則只能維持到 660°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 $1750\sim 5850$ W/m-K。

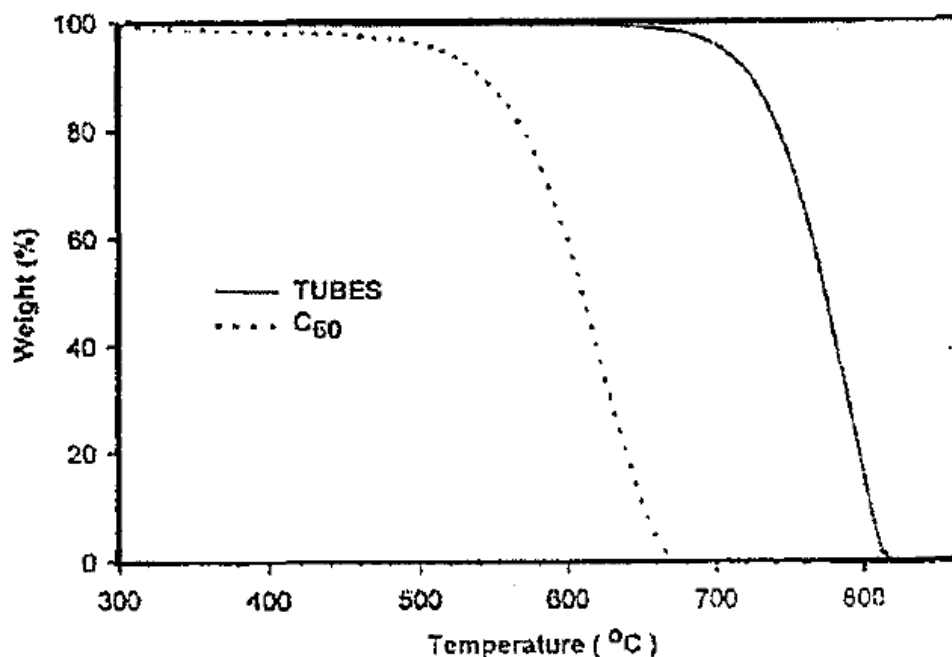


圖 2.6 奈米碳管與 C₆₀ 之熱重分析 [14]

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(ΔT)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。

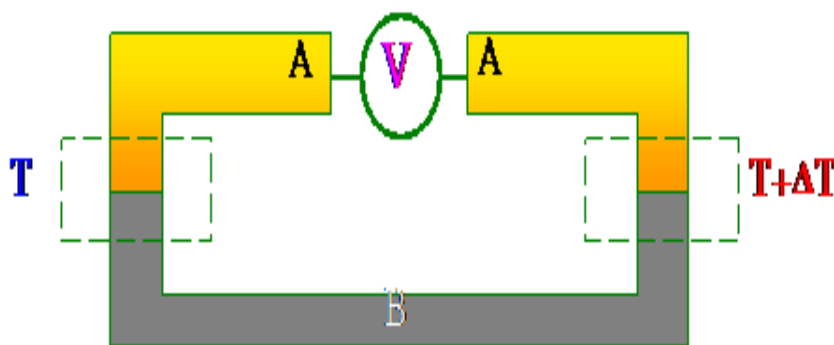


圖 2.7 Seebeck 效應示意圖 [29]

[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。

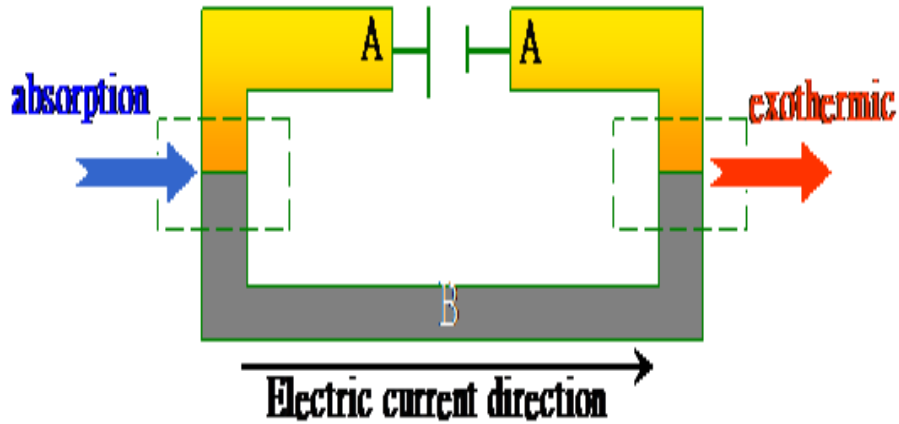


圖 2.8 Peltier 效應示意圖 [30]

[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。

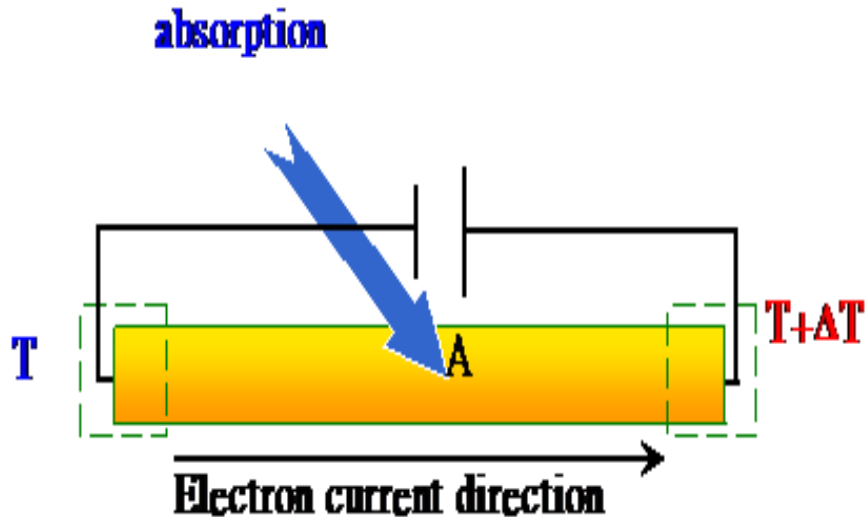


圖 2.9 Thomson 效應示意圖 [31]

[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、(ρ)為電阻率，也可以用導電率(σ)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**)、(κ)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。

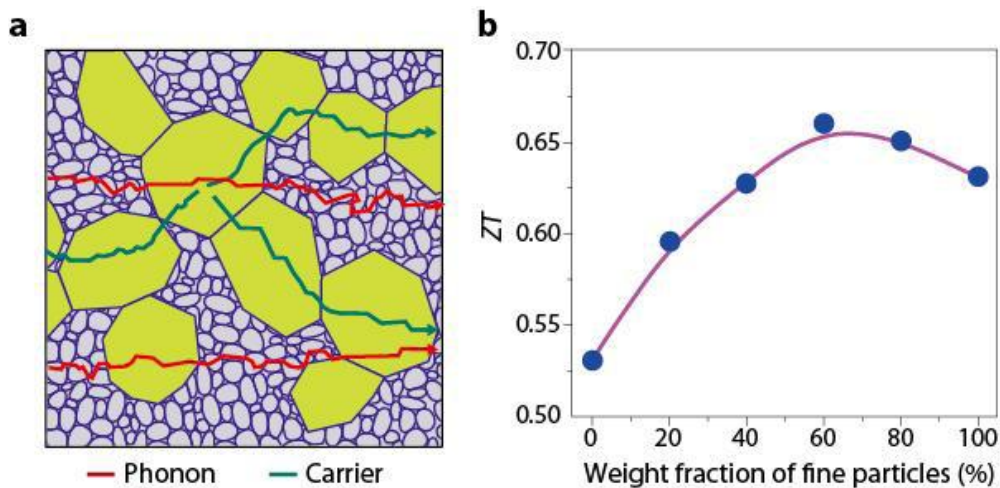


圖 2.10 細顆粒熱電轉換效率 [33]

目前熱電效應最好的材質是三碲化二鉍(碲化鉍)(Bi_2Te_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。

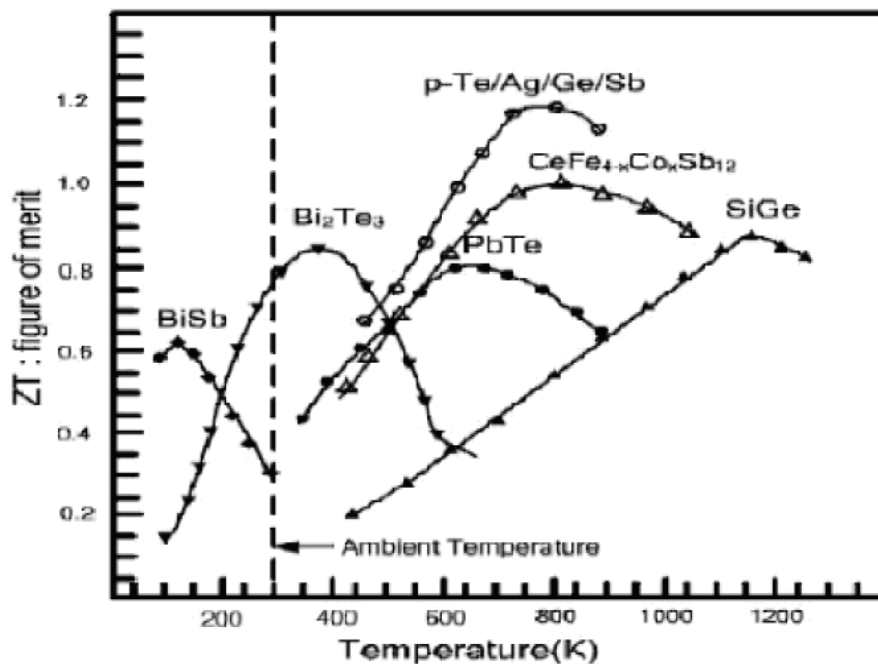


圖 2.11 不同材料不同溫度下的 ZT 值 [34]

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煤的幫助，這對於地球的臭氧層可是一大福音！沒有冷煤的使用，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 Bucky paper，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 Bucky paper 與能源領域之研究，故實驗目標在於探討 Bucky paper 在熱能生電能下之表現與能源轉換相關應用。為了更凸顯 Bucky paper 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 Bucky paper 進行改質，希望藉由改質，能將 Bucky paper 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。

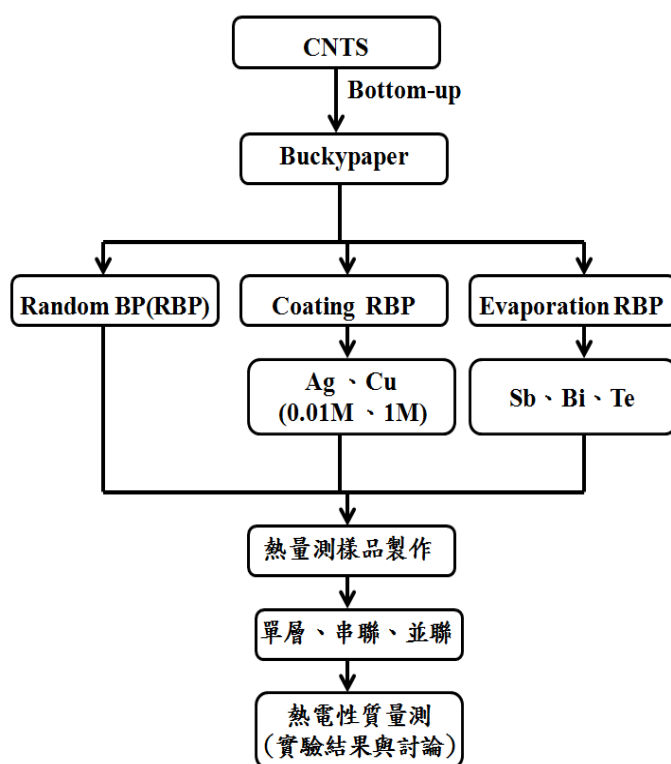


圖 3.1 實驗架構流程圖

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，製作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

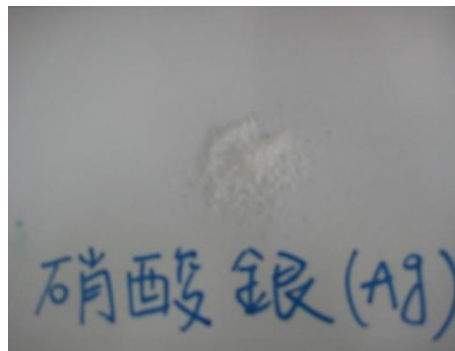


圖 3.5 硝酸銀藥材



圖 3.6 硝酸銅 0.01M 溶液



圖 3.7 硝酸銅 1M 溶液

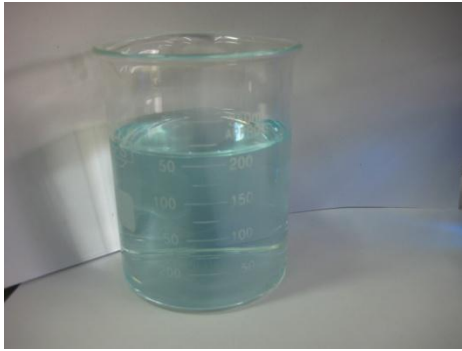


圖 3.8 硝酸銀 0.01M 溶液



圖 3.9 硝酸銀 1M 溶液

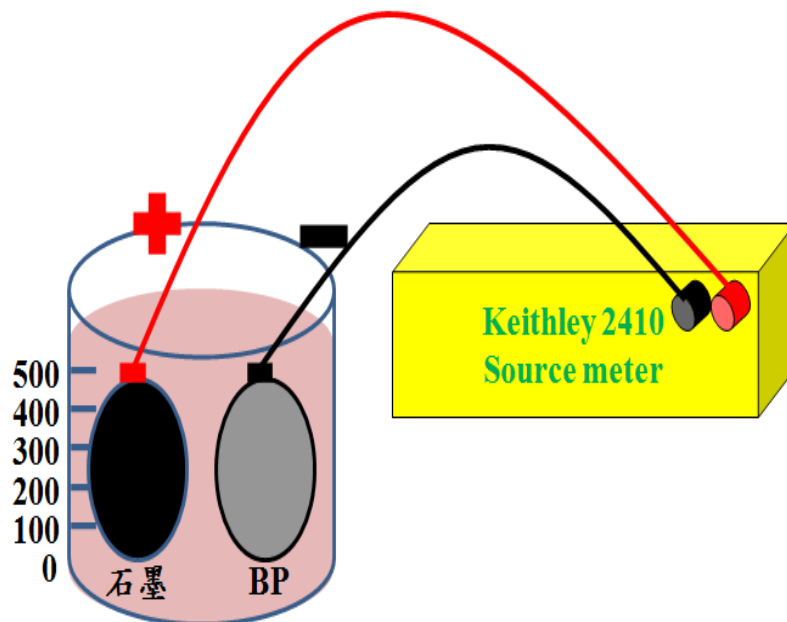


圖 3.10 電泳沉積法(電鍍)示意圖

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。

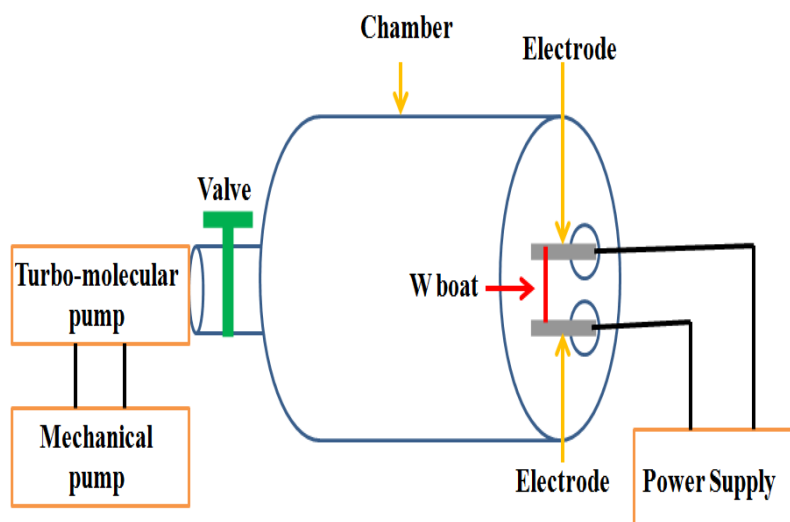


圖 3.11 熱蒸鍍法示意圖

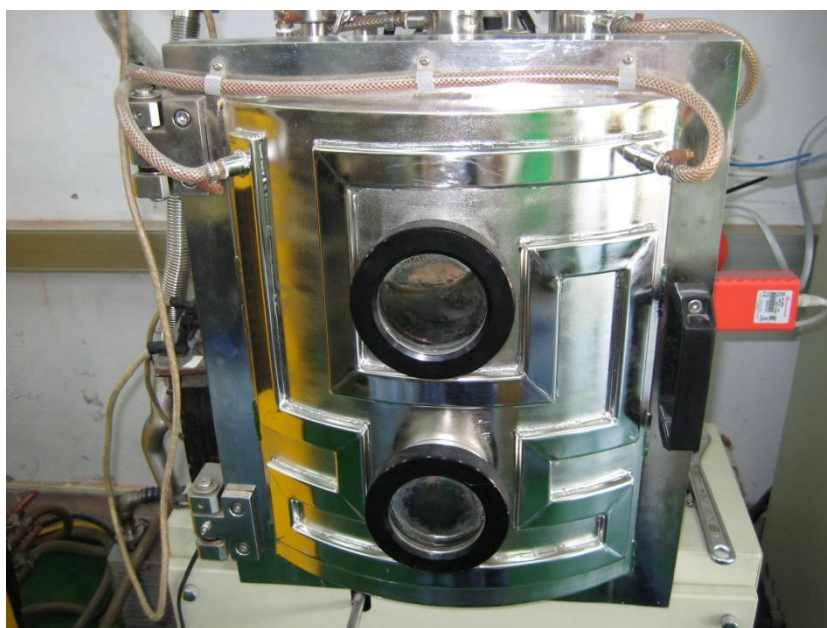


圖 3.12 本實驗室熱蒸鍍法真空之腔體



圖 3.13 靶材銻(Sb)

圖 3.14 靶材鉍(Bi)

圖 3.15 靶材碲(Te)

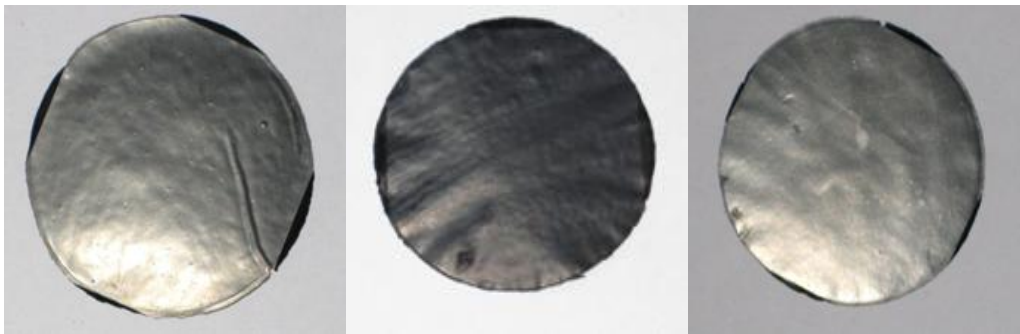


圖 3.16 銻(Sb)薄膜

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^oC 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，主是是耐熱至少 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。

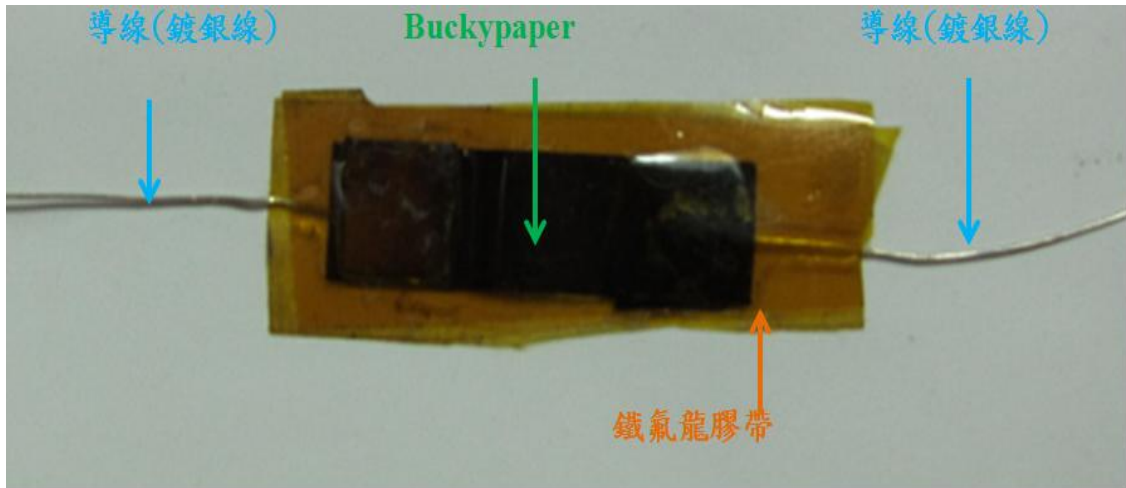


圖 3.20 Buckypaper 樣品製作圖

樣本製作流程圖

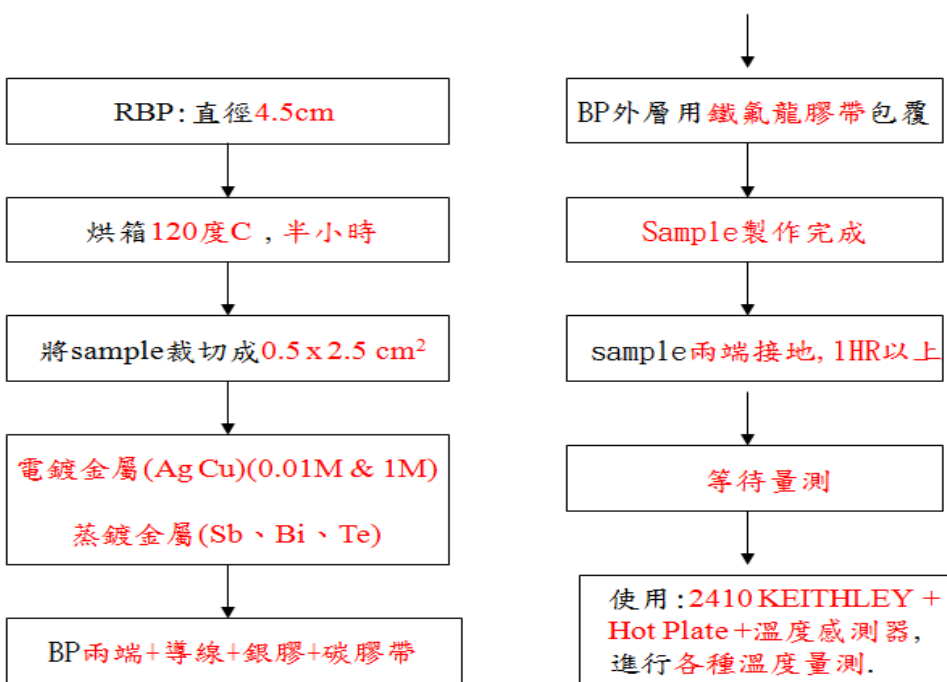


圖 3.21 樣品製作流程圖

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。

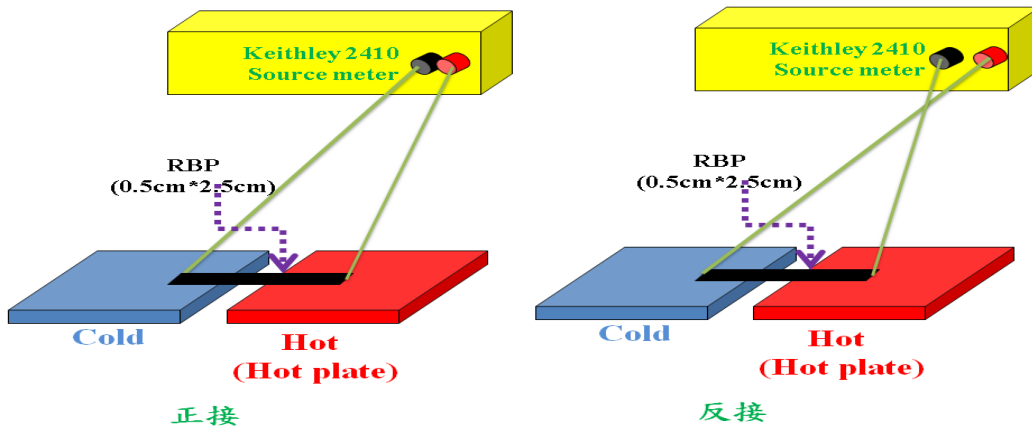


圖 3.22 RBP 單層串、並接量測裝置示意圖

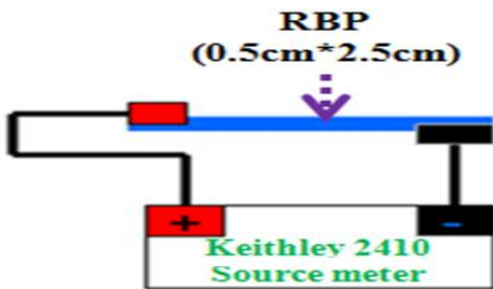


圖 3.23 量測接腳剖面圖

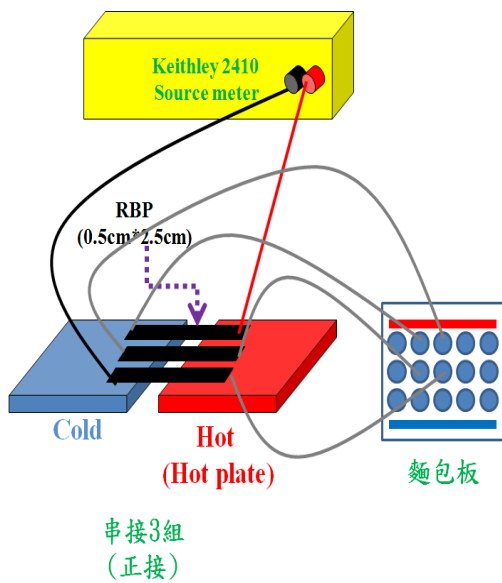


圖 3.24 RBP 串接 3 組示意圖

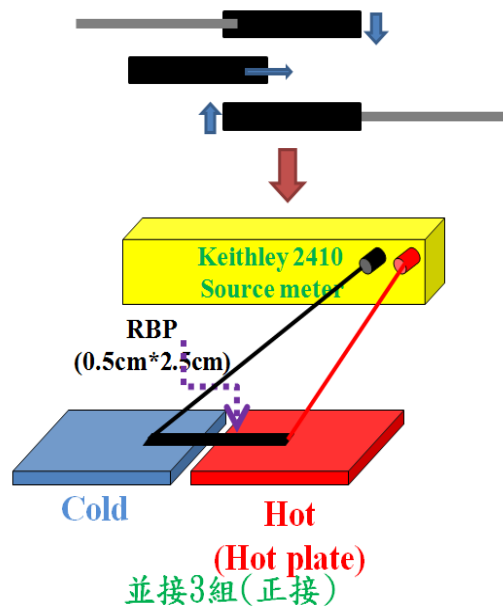


圖 3.25 RBP 並接 3 組示意圖

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

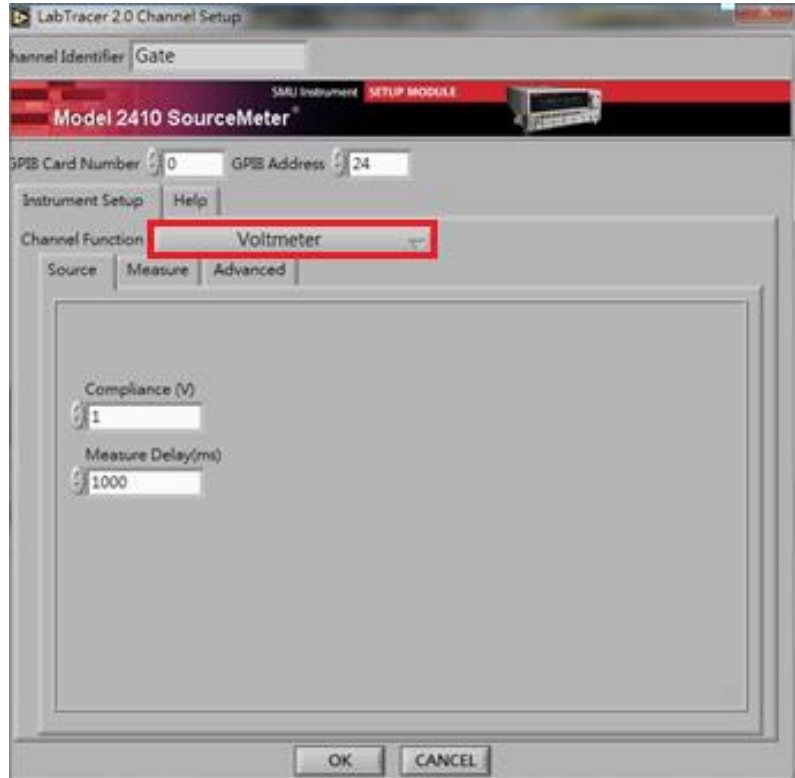


圖 3.27 Keithley Model 2410 Meter 電壓錶軟體介面

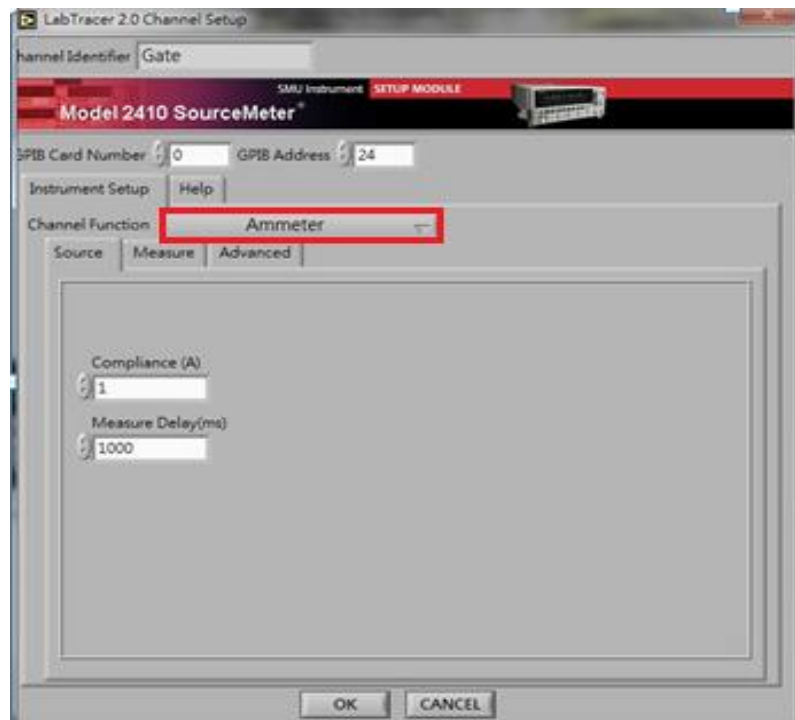


圖 3.28 Keithley Model 2410 Meter 電流錶軟體介面

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密程式溫度控制器，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)

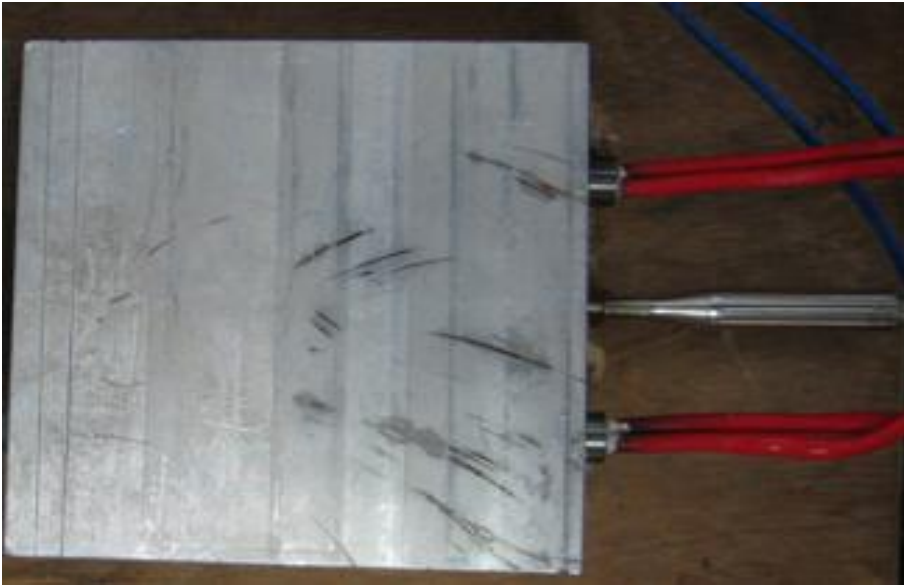


圖 3.30 程式溫度控制器背面(硬體)

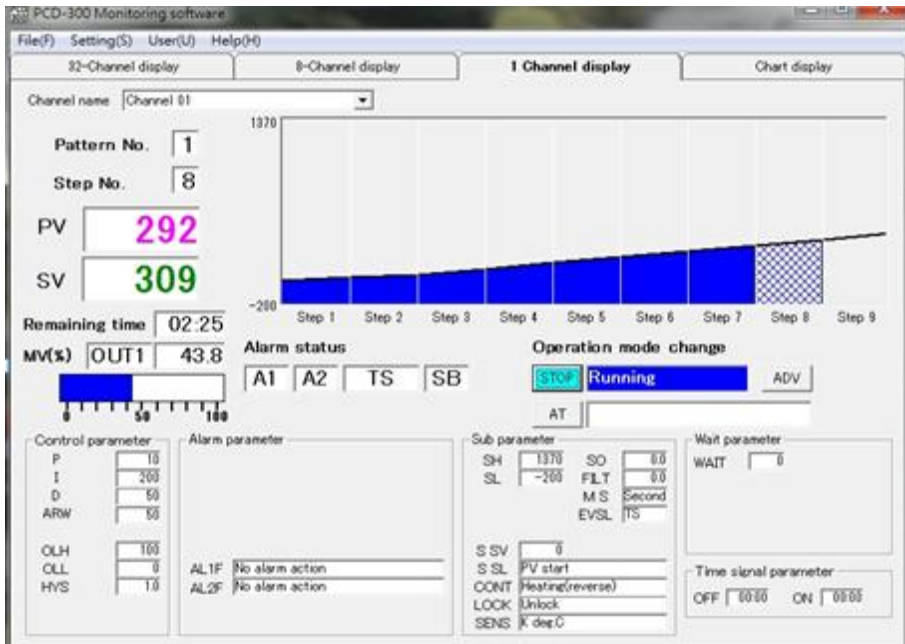


圖 3.31 程式溫度控制器介面(軟體)

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。

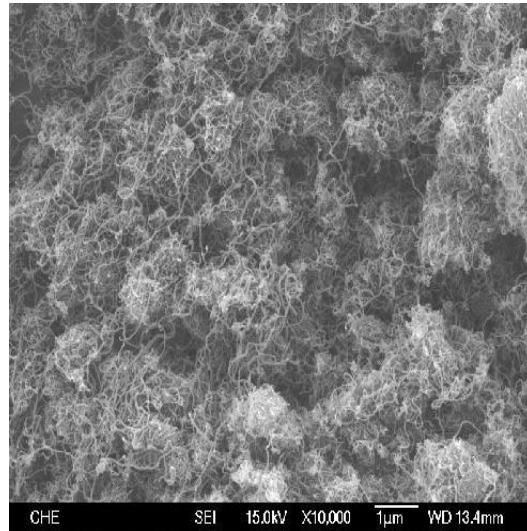
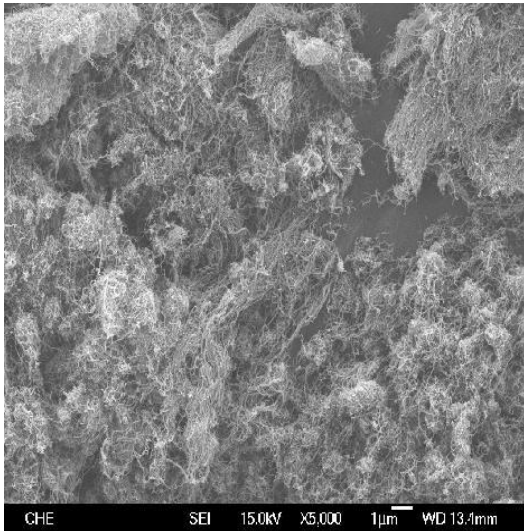


圖 4.1(a) CNTs 5000 倍放大 SEM 圖 4.1(b) CNTs 10000 倍放大 SEM

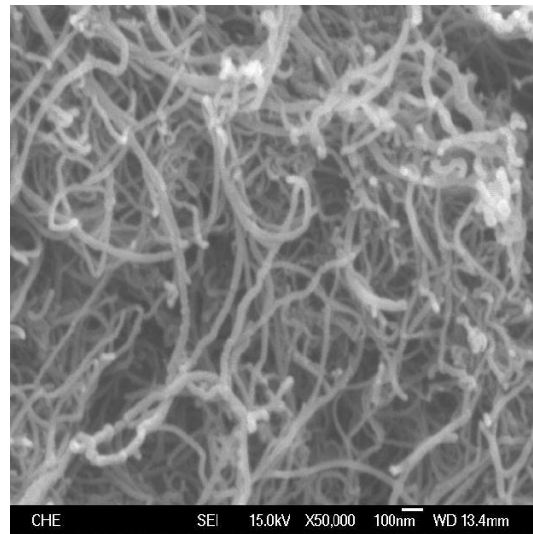
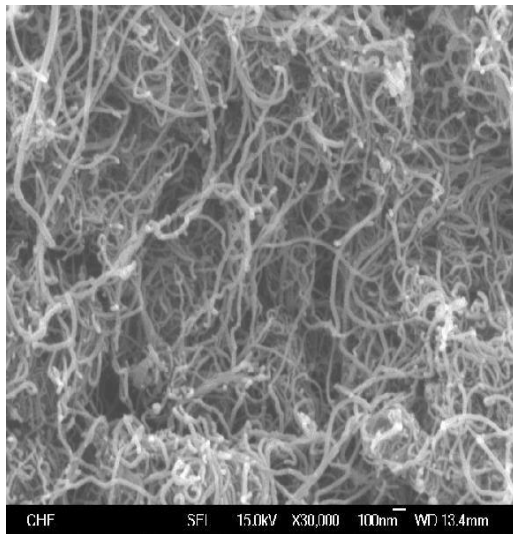


圖 4.1(c) CNTs 30000 倍放大 SEM 圖 4.1(d) CNTs 50000 倍放大 SEM

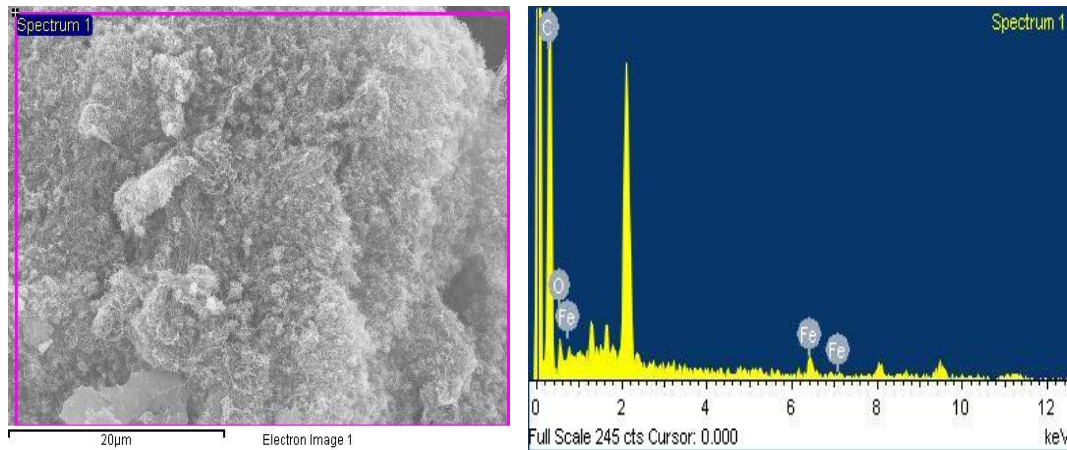


圖 4.2(a) CNTs 粉末之 SEM **圖 4.2(b)** CNTs 粉末之 EDS 成分

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。

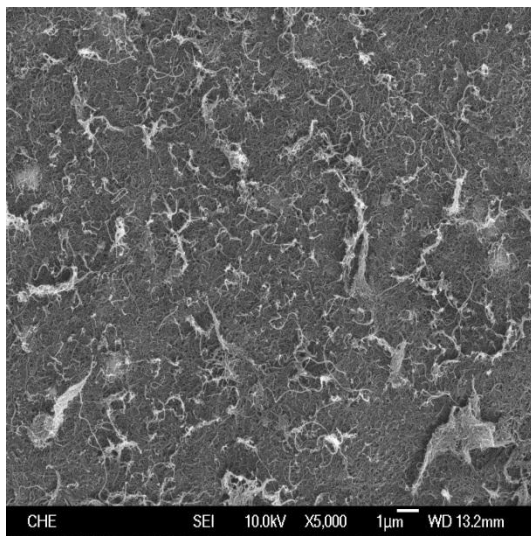


圖 4.3(a) RBP 5000 倍放大 SEM

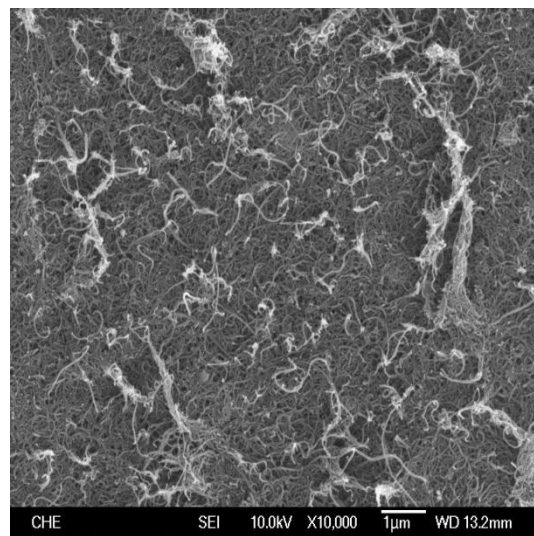


圖 4.3(b) RBP10000 倍放大 SEM

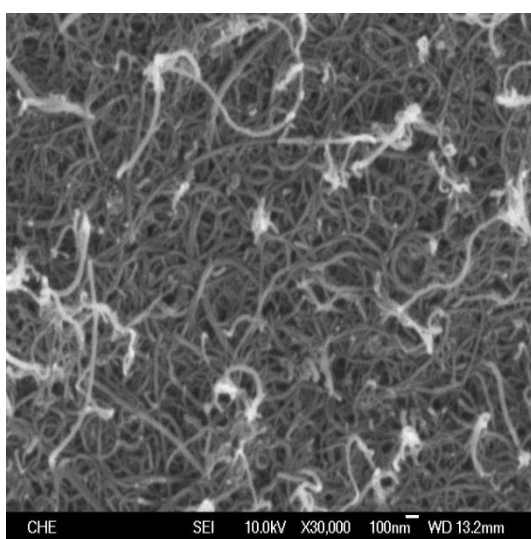


圖 4.3(c) RBP 30000 倍放大 SEM

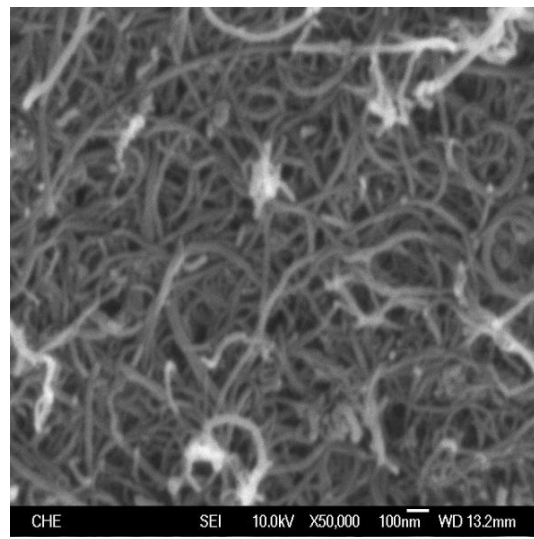


圖 4.3(d) RBP 50000 倍放大 SEM

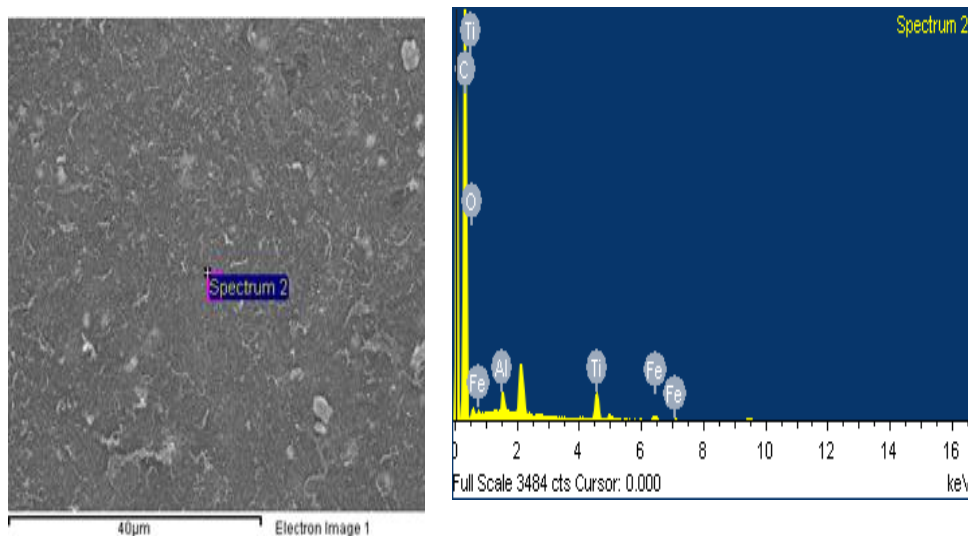


圖 4.4(a) RBP 之 SEM

圖 4.4(b) RBP 之 EDS 成分分析

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

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質，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。

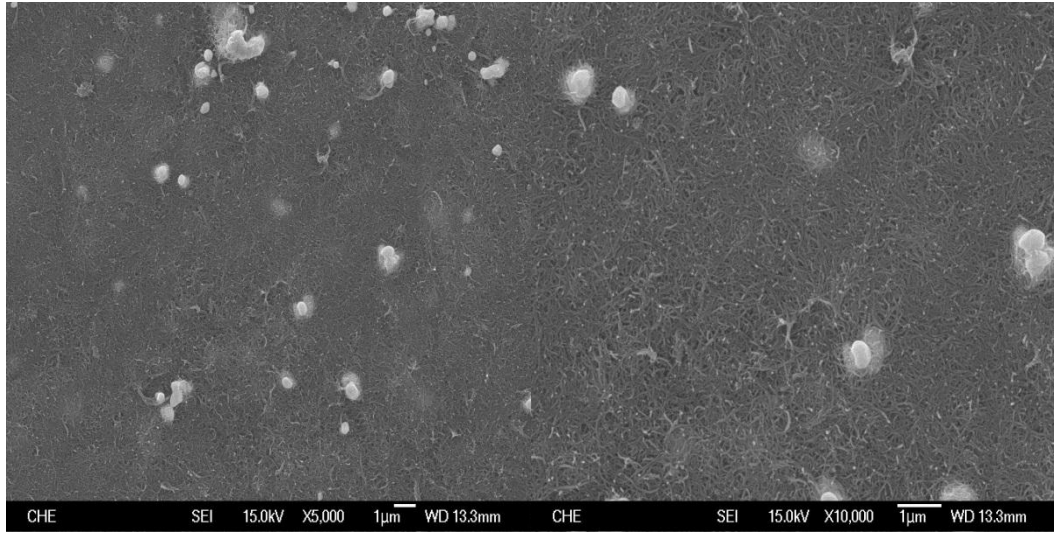


圖 4.5(a) Ag 1M 5000 倍放大 SEM 圖 4.5(b) Ag 1M 10000 倍放大 SEM

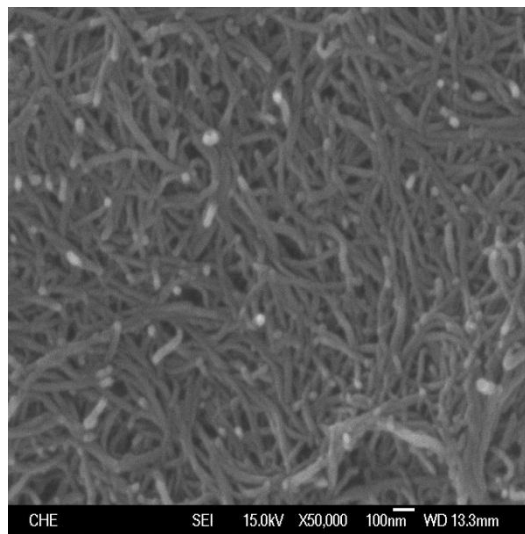
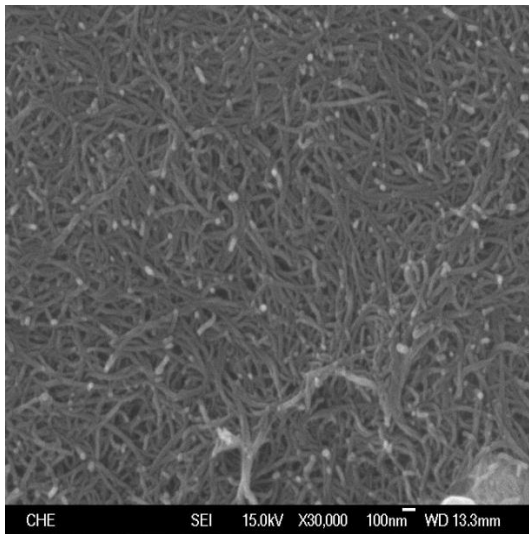
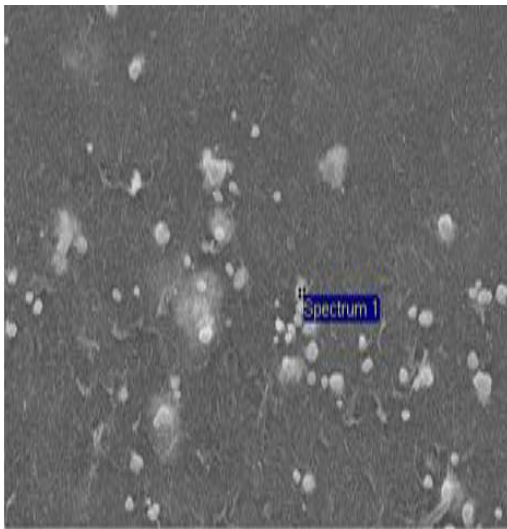


圖 4.5(c) Ag 1M 30000 倍放大 SEM 圖 4.5(d) Ag 1M 50000 倍放大 SEM



4.6(a) Ag 1M 之 SEM

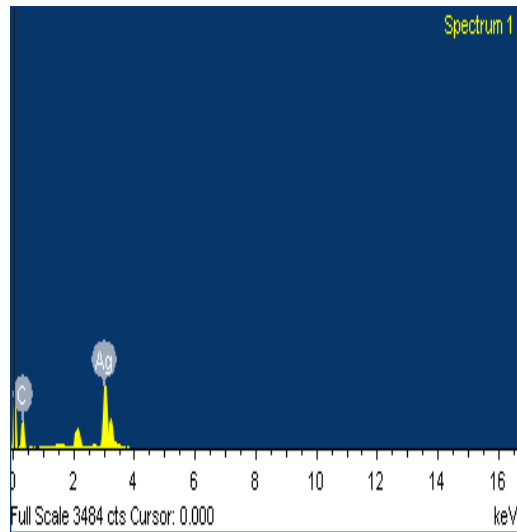


圖 4.6(b) Ag 1M 之 EDS 成分

Element	Weight%	Atomic%
C K	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。

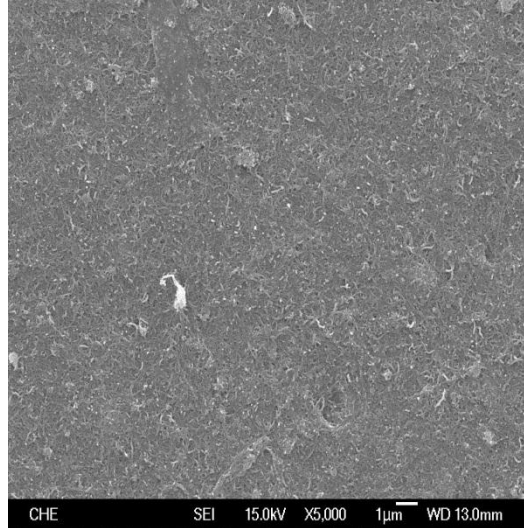
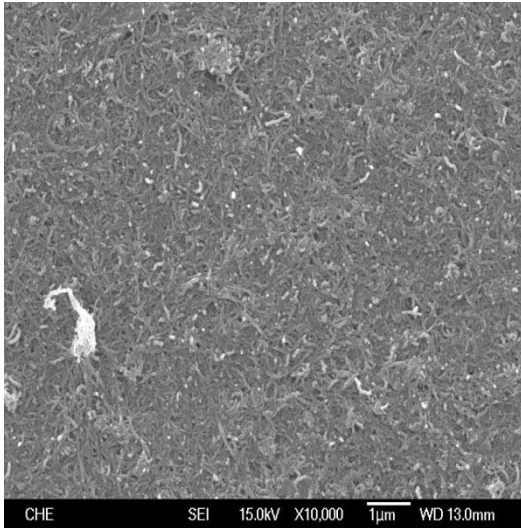


圖 4.7(a) Bi 5000 倍放大 SEM

圖 4.7(b) Bi 10000 倍放大 SEM

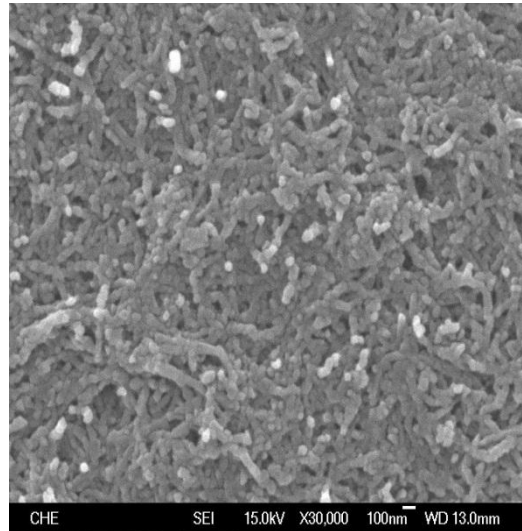
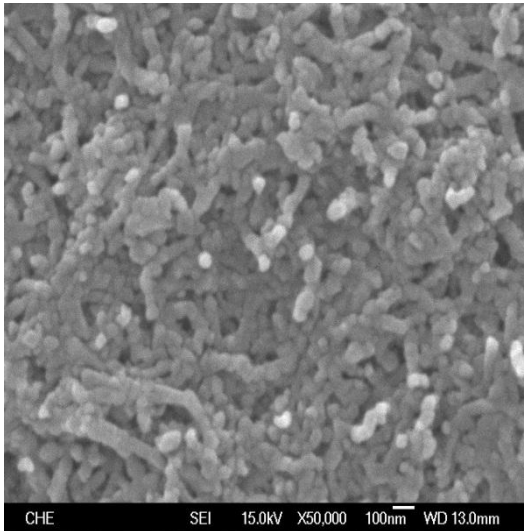


圖 4.7(c) Bi 30000 倍放大 SEM

圖 4.7(d) Bi 50000 倍放大 SEM

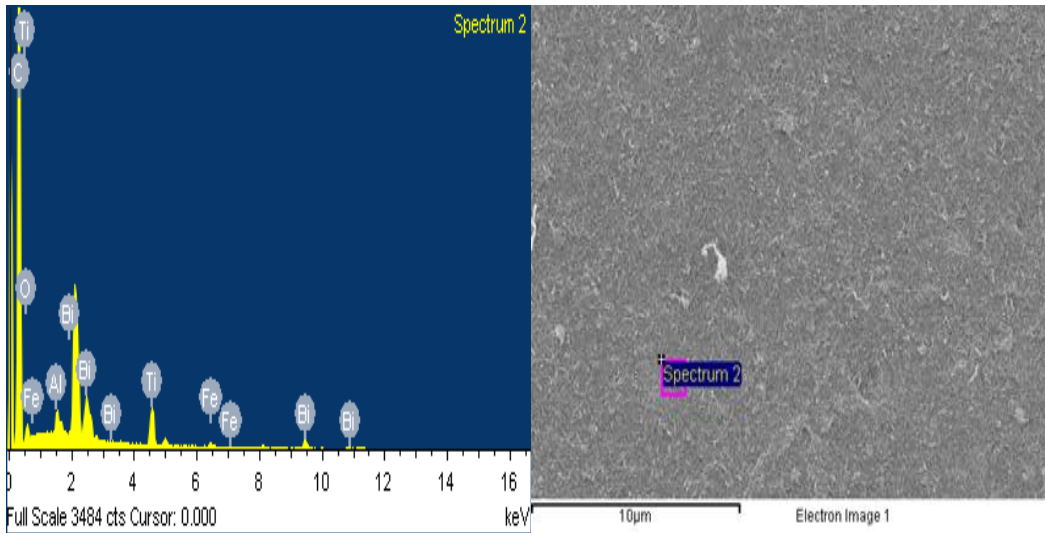


圖 4.8(a) Bi 之 SEM

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°C，觀察在不同溫差下(ΔT)(°C)兩種樣品之熱電壓差(ΔV)、熱電流差(ΔI)之變化。

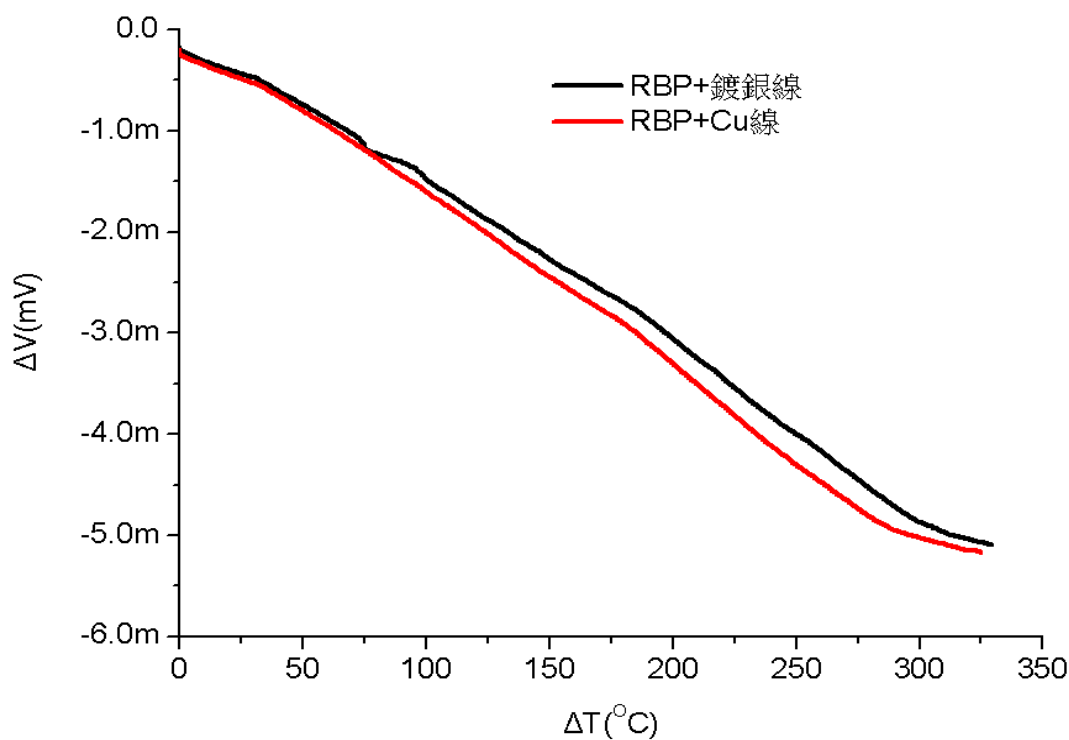


圖 4.9 RBP 在相同溫差與兩種不同量測導線下之熱電壓比較圖

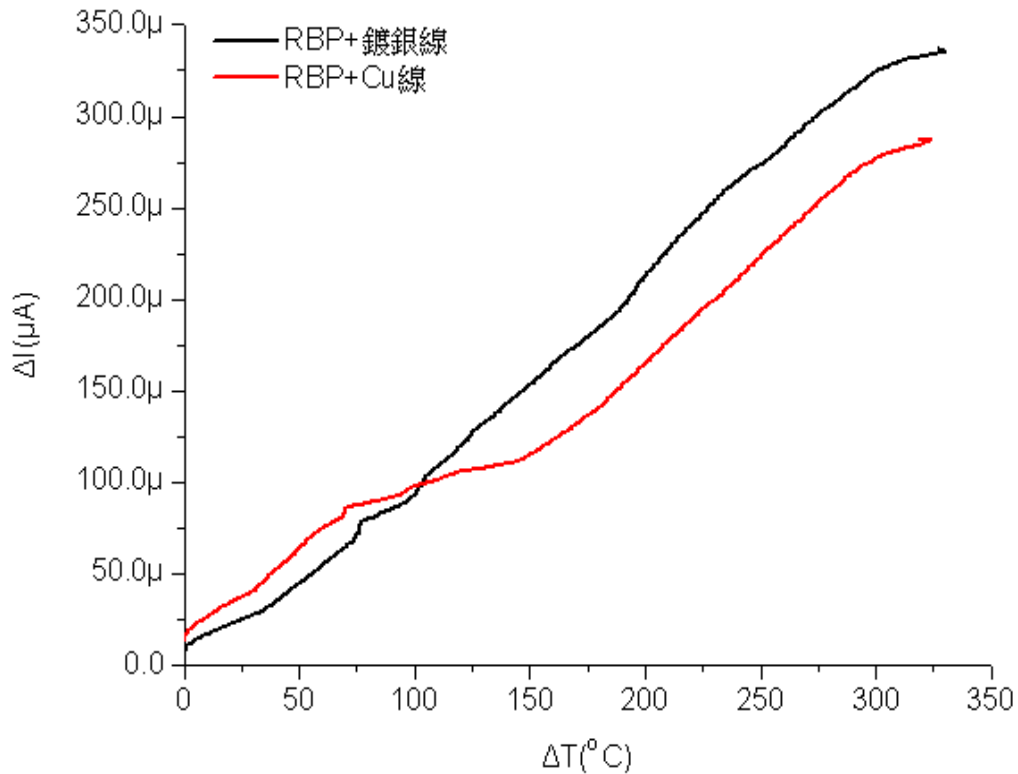


圖 4.10 RBP 在相同溫差與兩種不同量測導線下之熱電流比較圖

由圖 4.9、圖 4.10，觀察到 RBP 在不同的溫差下(ΔT)($^{\circ}c$)，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 ΔT 為 $320^{\circ}c$ 左右時，兩種導線熱電壓為 $-5mV$ 左右，熱電流為 $280\mu A$ (鍍銀線) $\sim 320\mu A$ (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。

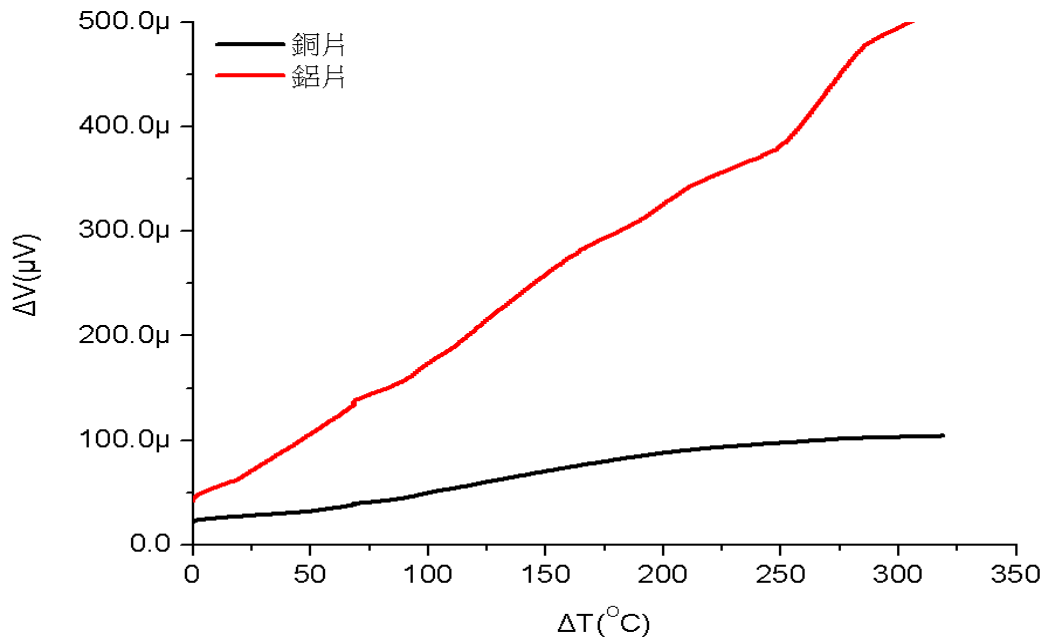
由熱電壓及熱電流實驗數據得知，RBP 的電壓在第四象限，電流在

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(ΔT)($^{\circ}\text{C}$)兩種樣品之熱電壓差(ΔV)、熱電流差(ΔI)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(ΔT)($^{\circ}C$)，熱電壓輸出級數為“ μ ”級數；當 ΔT 為 $320^{\circ}C$ 左右時，熱電壓分別為 $500\mu V$ 及 $90\mu V$ ，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) ₂ Te ₃	Bi ₂ (Te,Se) ₃	ZnSb	InSb	Ge	TiO ₂
Seebeck voltage [$\mu\text{V/K}$] [$\text{V}_{\text{hot}}-\text{V}_{\text{cold}}$]	-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]

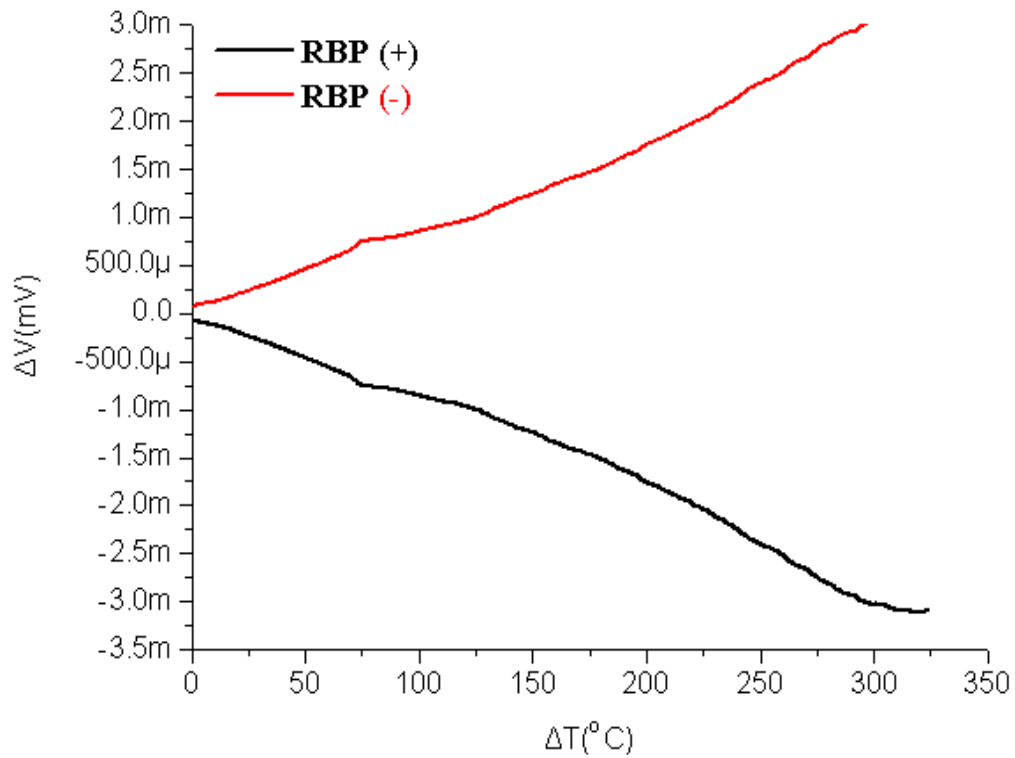
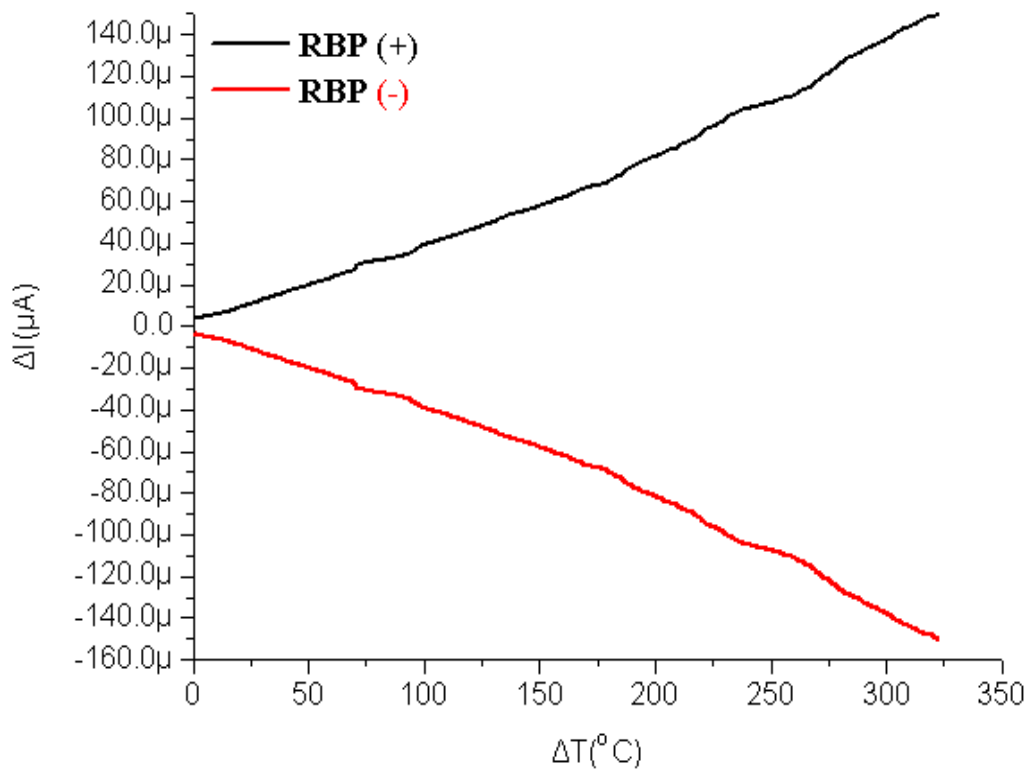


圖 4.13 RBP 正接和反接之熱電壓比較圖



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(ΔT)($^{\circ}\text{C}$)，熱電壓輸出級數很大，為“m”級數；當 ΔT 為 320°C 左右時，正接熱電壓為 -3.3 mV ，反接熱電壓為 3 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“ μ ”級數；當 ΔT 為 320°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 ΔV 為樣品兩端經由2410量測所產生的熱電壓差， ΔT 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 ΔT 為 320°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。

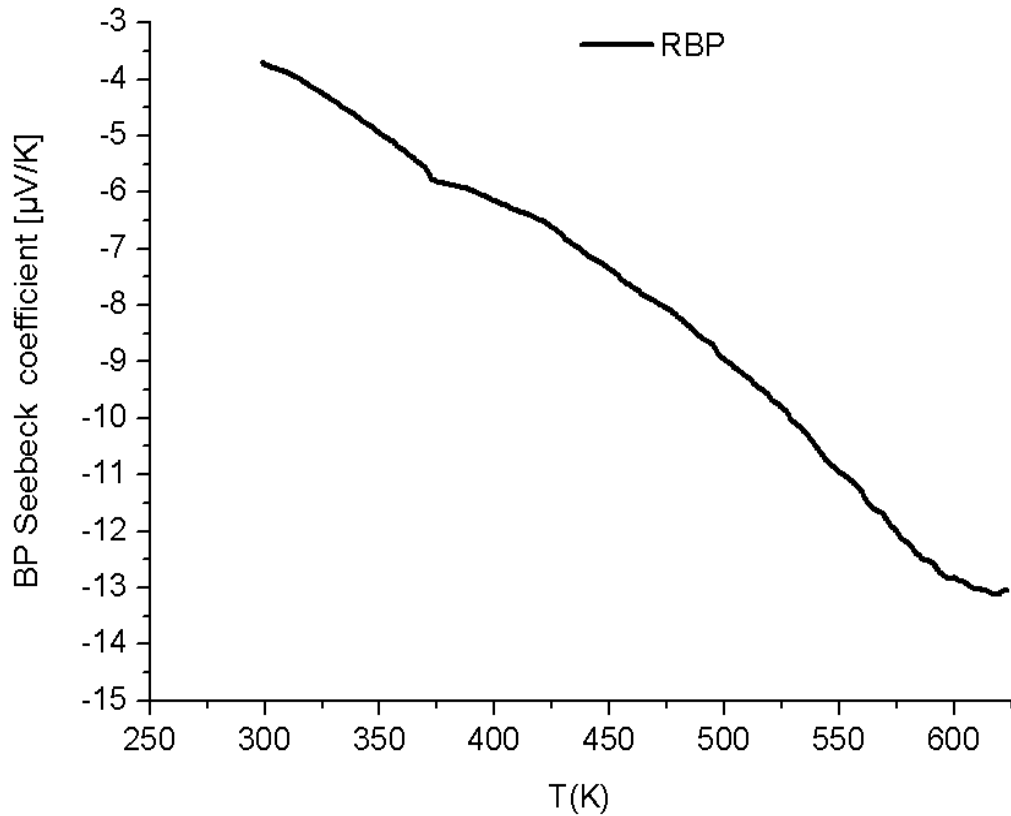


圖 4.15 RBP Seebeck 係數與溫度關係圖

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 ΔT 為 320°C 左右時，Cu 1M 熱電壓為 -6.8 mV ，單層為電鍍改質中最大的電壓值輸出。

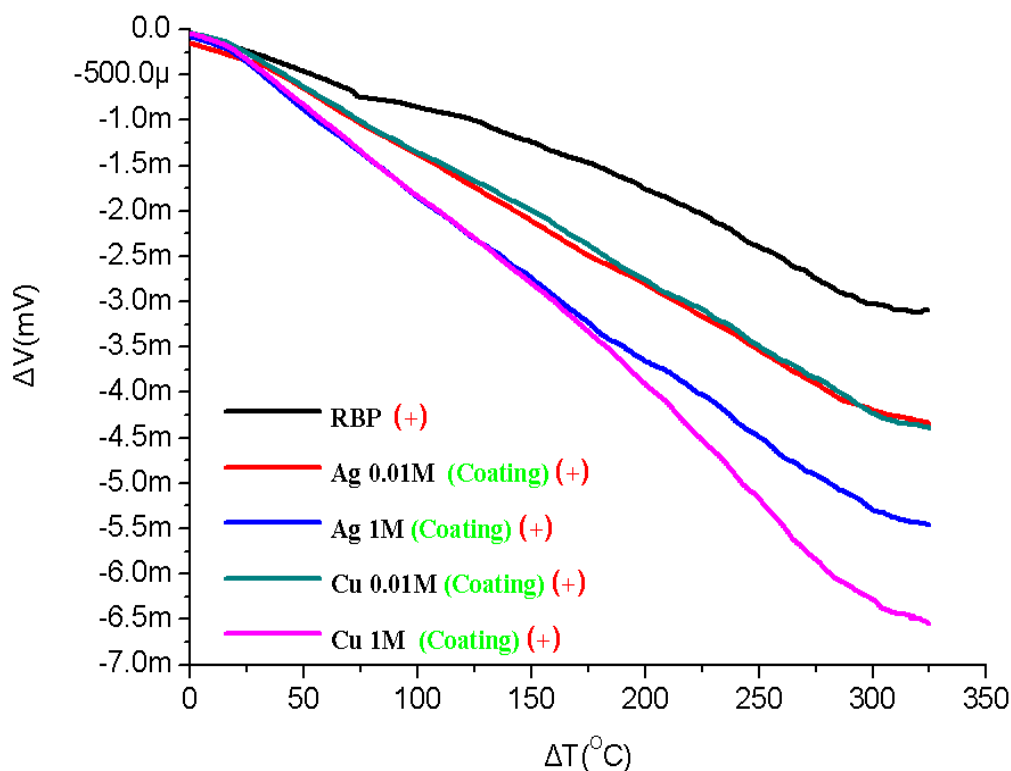


圖 4.16 RBP 單層電鍍改質前後正接之熱電壓比較圖

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 ΔT 為 320

°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。

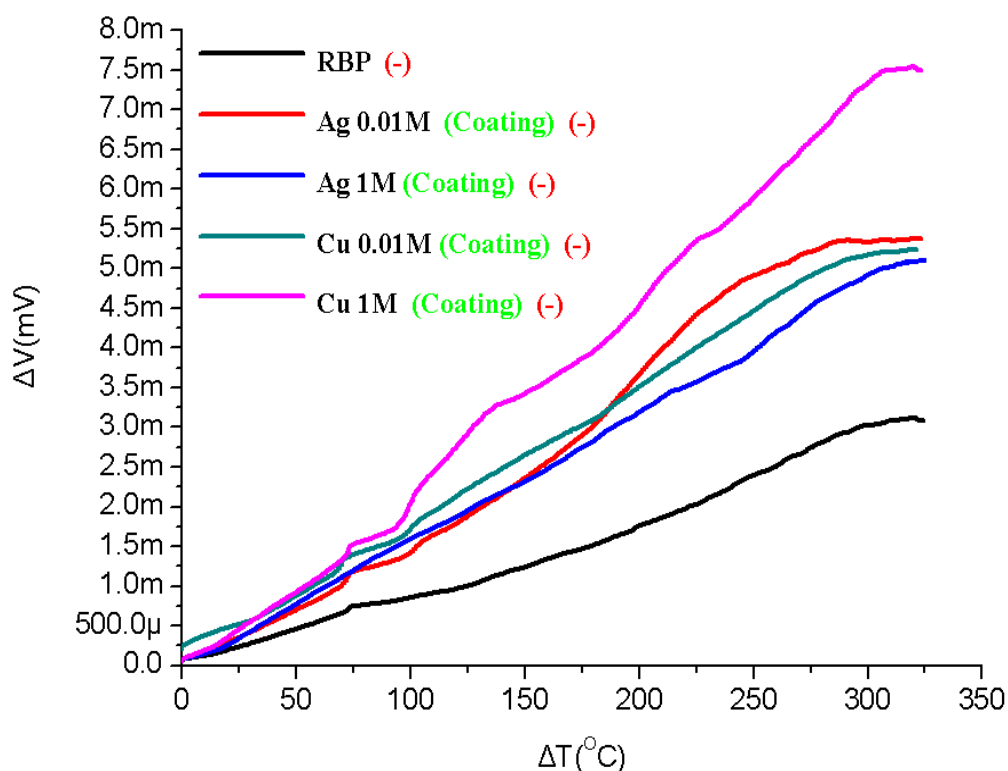


圖 4.17 RBP 單層電鍍改質前後反接之熱電壓比較圖

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“ μ ”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 ΔT 為 320°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。

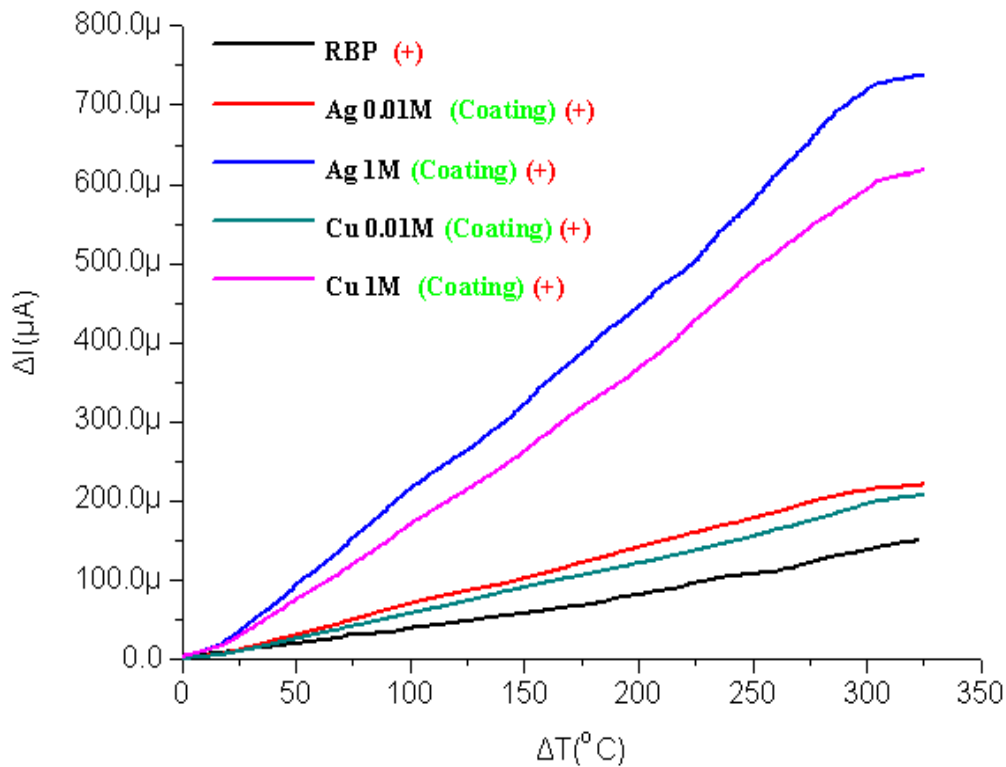


圖 4.18 RBP 單層電鍍改質前後正接之熱電流比較圖

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“ μ ”級數。當 ΔT 為 320°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。

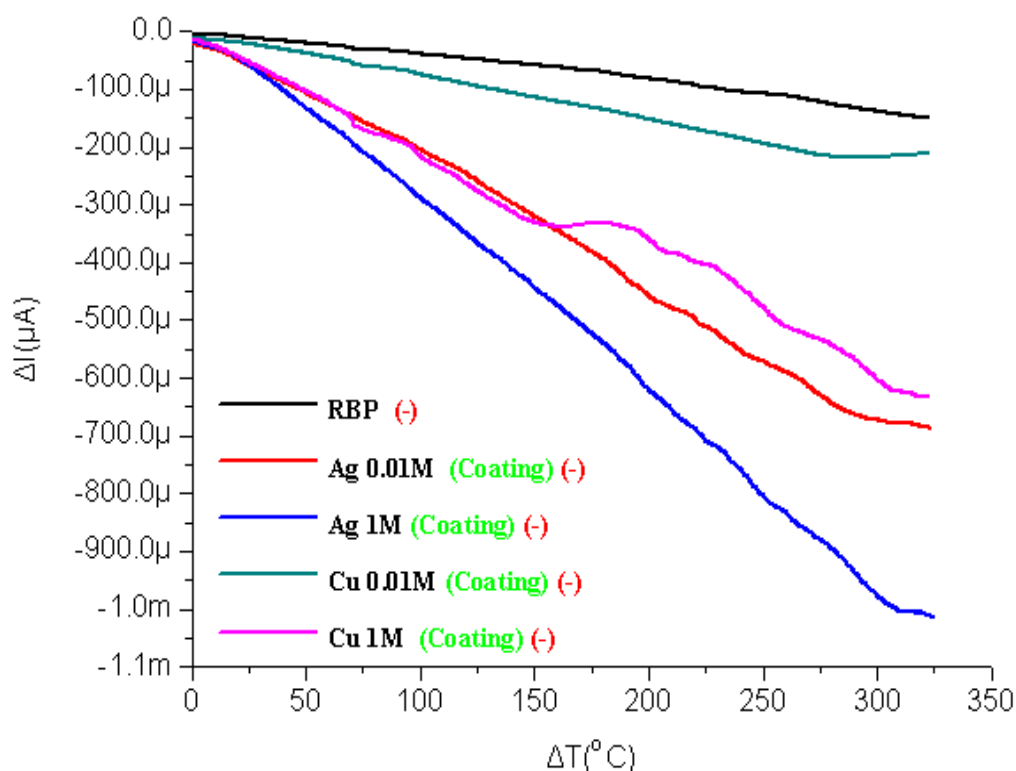


圖 4.19 RBP 單層電鍍改質前後反接之熱電流比較圖

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 ΔV 為樣品兩端經由 2410 量測所產生的熱電壓差， ΔT 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 4.20 所示，單層 RBP 樣品之 Seebeck 值約為 $-13.5[\mu\text{ V/K}]$ ，而電鍍單層 RBP 0.01M 樣品之 Seebeck 值約為 $-17.5[\mu\text{ V/K}]$ 、Ag 1M 之 Seebeck 值約為 $-20.5[\mu\text{ V/K}]$ 、Cu 0.01M 之 Seebeck 值約為 $-16.5[\mu\text{ V/K}]$ 、Cu 1M 之 Seebeck 值約為 $-24.5[\mu\text{ V/K}]$ ，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。

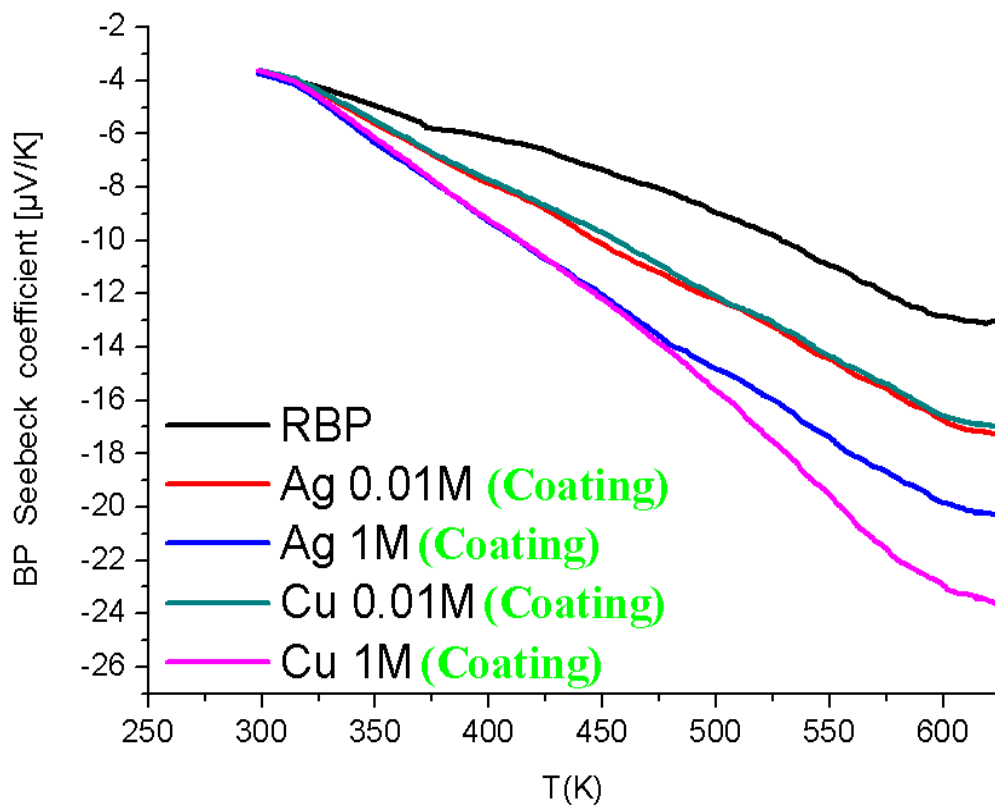


圖 4.20

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) ₂ Te ₃	Bi ₂ (Te,Se) ₃	ZnSb	InSb	Ge	TiO ₂
Seebeck voltage [μ V/K] [Vhot-Vcold]	-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 [μ V/K] [Vhot-Vcold]	-13.4 [μ V/K]	-17.5 [μ V/K]	-20.5 [μ V/K]	-16.5 [μ V/K]	-24.5 [μ 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 ΔT 為 320°C 左右時，Cu 1M 熱電壓為 -19.85mV ，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。

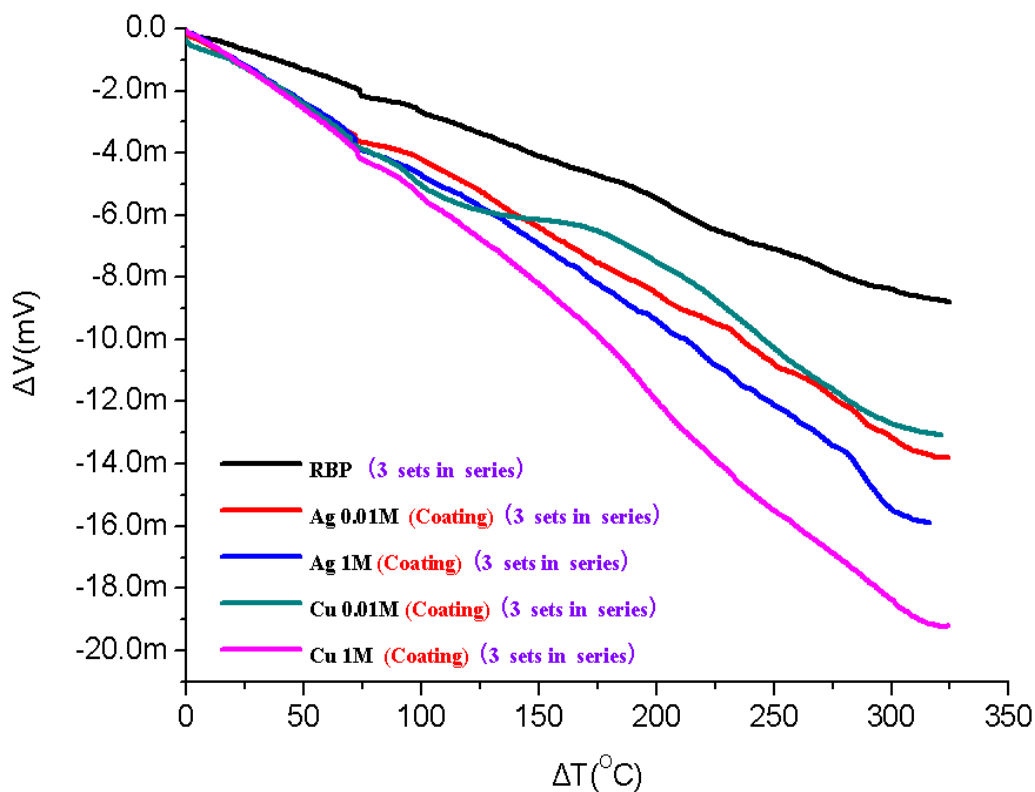


圖 4.21 RBP 電鍍改質前後之串接 3 組熱電壓比較圖

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“ μ ”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 ΔT 為 320°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。

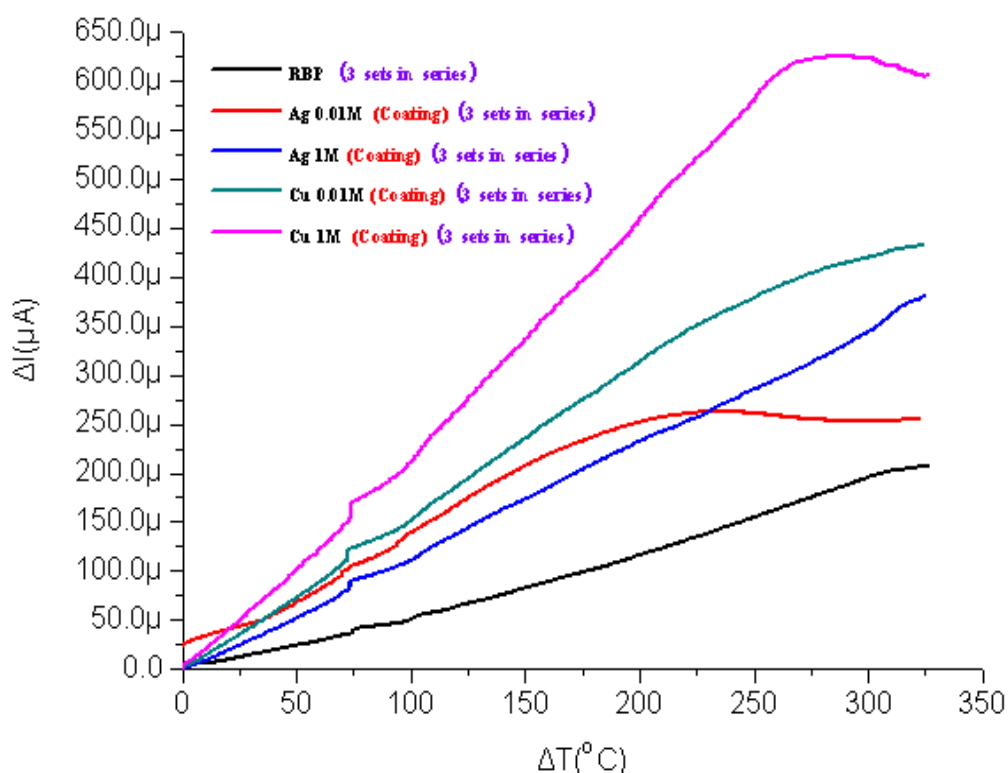


圖 4.22 RBP

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 ΔV 為樣品兩端經由 2410 量測所產生的熱電壓差， ΔT 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 4.23 所示，電鍍單層 RBP 之 Seebeck 係數為負值，代表接腳接法為正接。當 ΔT 為 320°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。

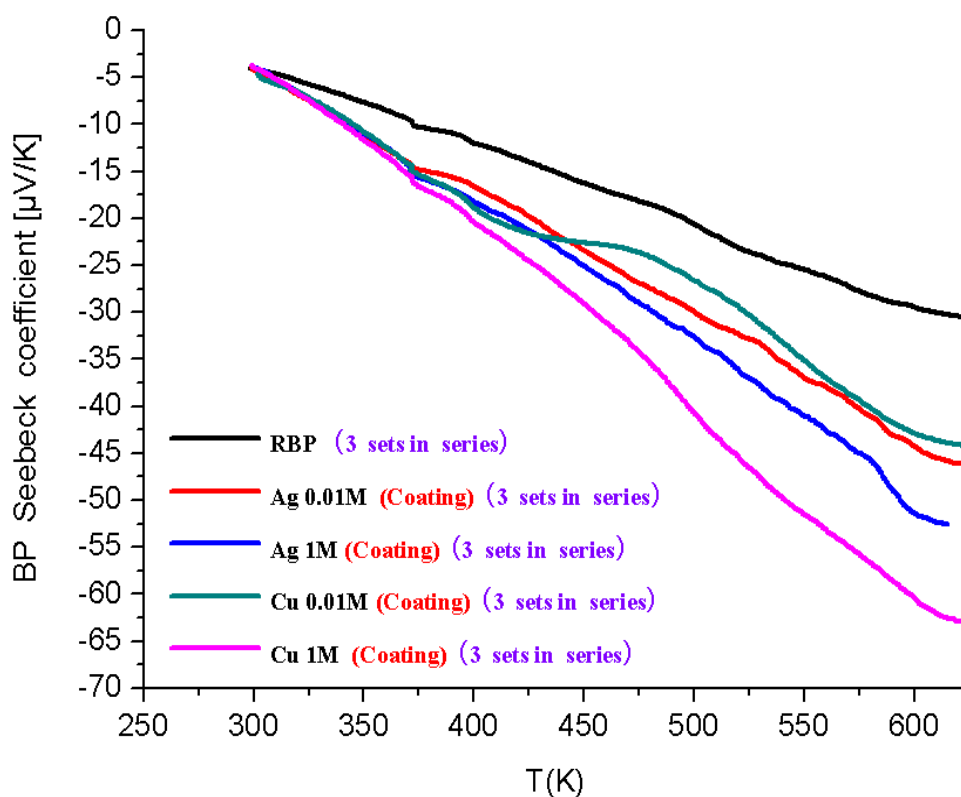


圖 4.23 RBP 電鍍改質之串聯 3 組 Seebeck 係數比較圖

4-3-1-6 小結

Material	Al	Cu	Ag	W	(Bi,Sb) ₂ Te ₃	Bi ₂ (Te,Se) ₃	ZnSb	InSb	Ge	TiO ₂
Seebeck voltage [μV/K] [Vhot-Vcold]	-0,20	+3,98	+3,68	+5,0	+195	-210	+220	-130	-210	-200

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。

RBP 電鍍串聯3組	RBP (未電鍍)	Ag 0.01M	Ag 1M	Cu 0.01M	Cu 1M
Seebeck voltage [μV/K] [Vhot-Vcold]	-32 [μ V/K]	-46 [μ V/K]	-52 [μ V/K]	-45 [μ V/K]	-64 [μ V/K]
RBP 電鍍單層	RBP (未電鍍)	Ag 0.01M	Ag 1M	Cu 0.01M	Cu 1M
Seebeck voltage [μV/K] [Vhot-Vcold]	-13.4 [μ V/K]	-17.5 [μ V/K]	-20.5 [μ V/K]	-16.5 [μ V/K]	-24.5 [μ 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 ΔT 為 320°C 左右時，Cu 1M 熱電壓為 -5.3mV ，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。

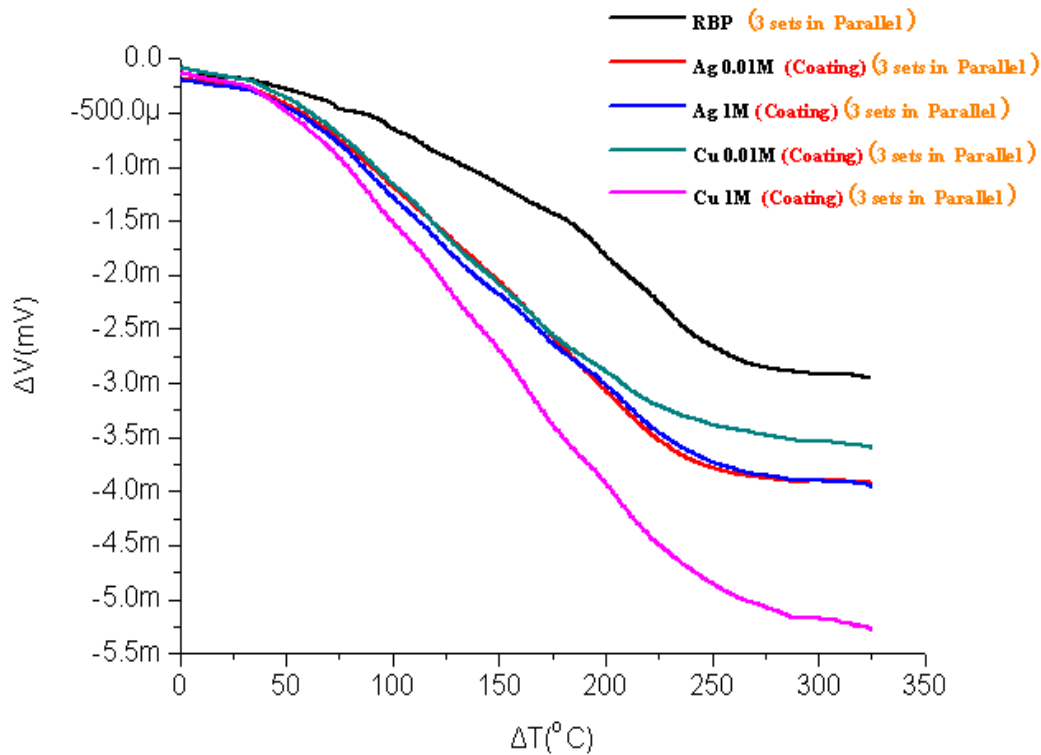


圖 4.25 RBP 電鍍改質前後樣品之並聯 3 組熱電壓比較圖

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“ μ ”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 ΔT 為 320°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。

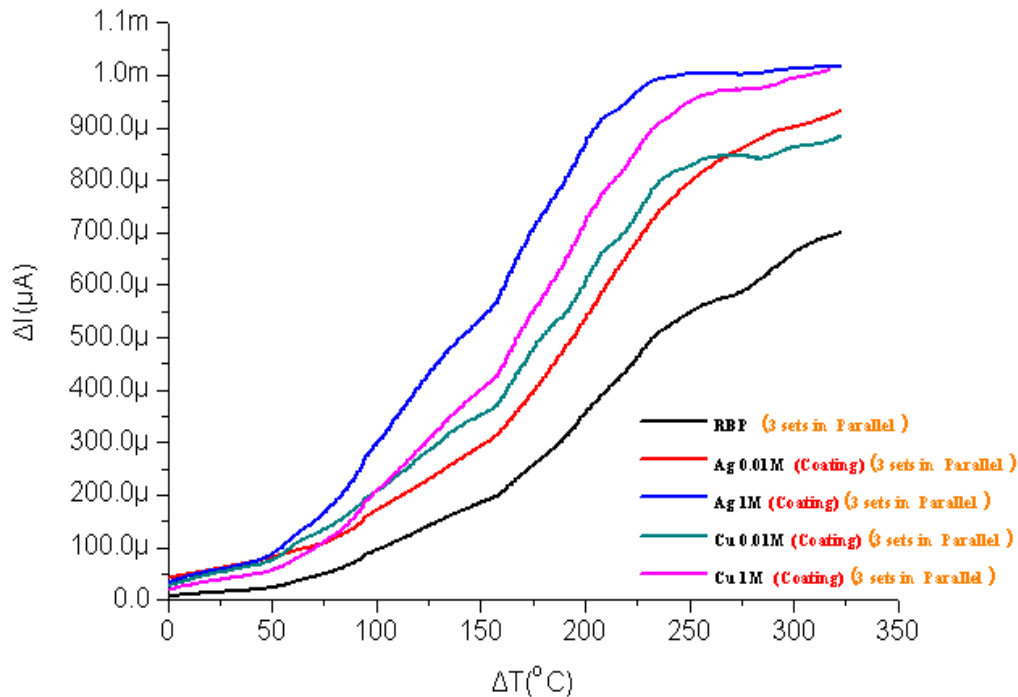


圖 4.26 RBP 電鍍改質之並聯 3 組熱電流比較圖

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 ΔV 為樣品兩端經由 2410 量測所產生的熱電壓差， ΔT 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 4.27 所示，電鍍單層 RBP 之 Seebeck 係數為負值，代表接腳接法為正接。當 ΔT 為 320°C 左右時，RBP 之 Seebeck 值約為 $-13.5[\mu\text{V}/\text{K}]$ 、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。

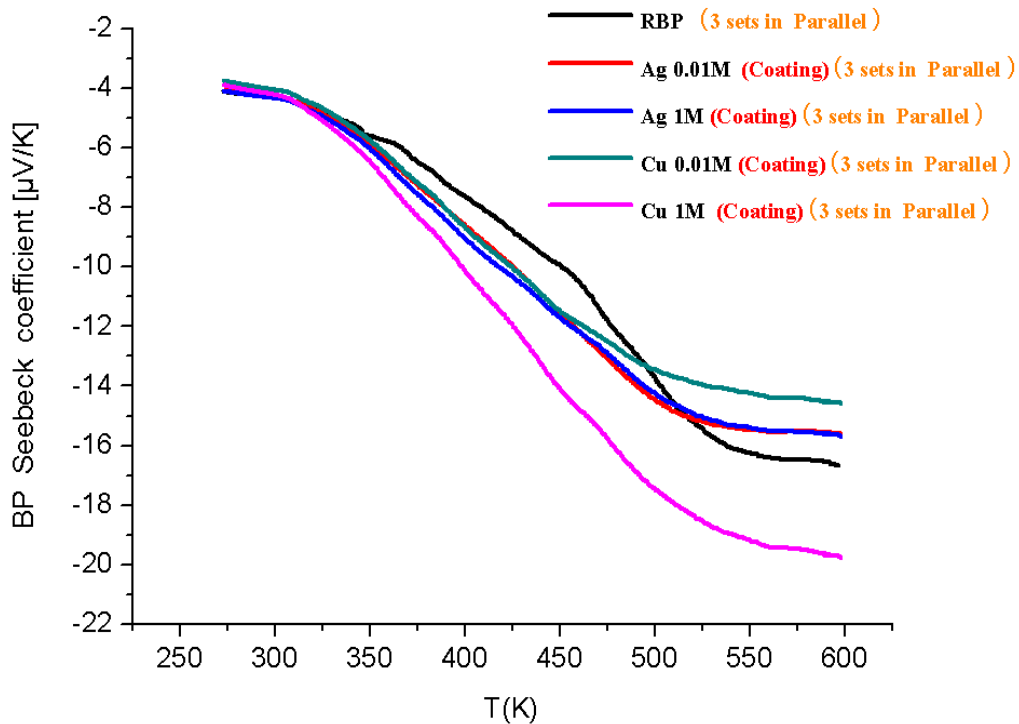


圖 4.27 RBP 電鍍改質之並聯 3 組 Seebeck 係數比較圖

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。

RBP 電鍍單層	RBP (未電鍍)	Ag 0.01M	Ag 1M	Cu 0.01M	Cu 1M
Seebeck voltage [μ V/K] [Vhot-Vcold]	-13.4 [μ V/K]	-17.5 [μ V/K]	-20.5 [μ V/K]	-16.5 [μ V/K]	-24.5 [μ 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 [μ V/K] [Vhot-Vcold]	-32 [μ V/K]	-46 [μ V/K]	-52 [μ V/K]	-45 [μ V/K]	-64 [μ V/K]
RBP 電鍍並聯3組	RBP (未電鍍)	Ag 0.01M	Ag 1M	Cu 0.01M	Cu 1M
Seebeck voltage [μ V/K] [Vhot-Vcold]	-13.5 [μ V/K]	-17.9 [μ V/K]	-18 [μ V/K]	-16 [μ V/K]	-21.5 [μ 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 4.75m V、Te 為 5.4m V。且正、反接輸出為相反值，故具方向性。當 ΔT 為 320°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 5.4m V。也代表著熱電壓不但有大輸出級數，且輸出具有方向性。

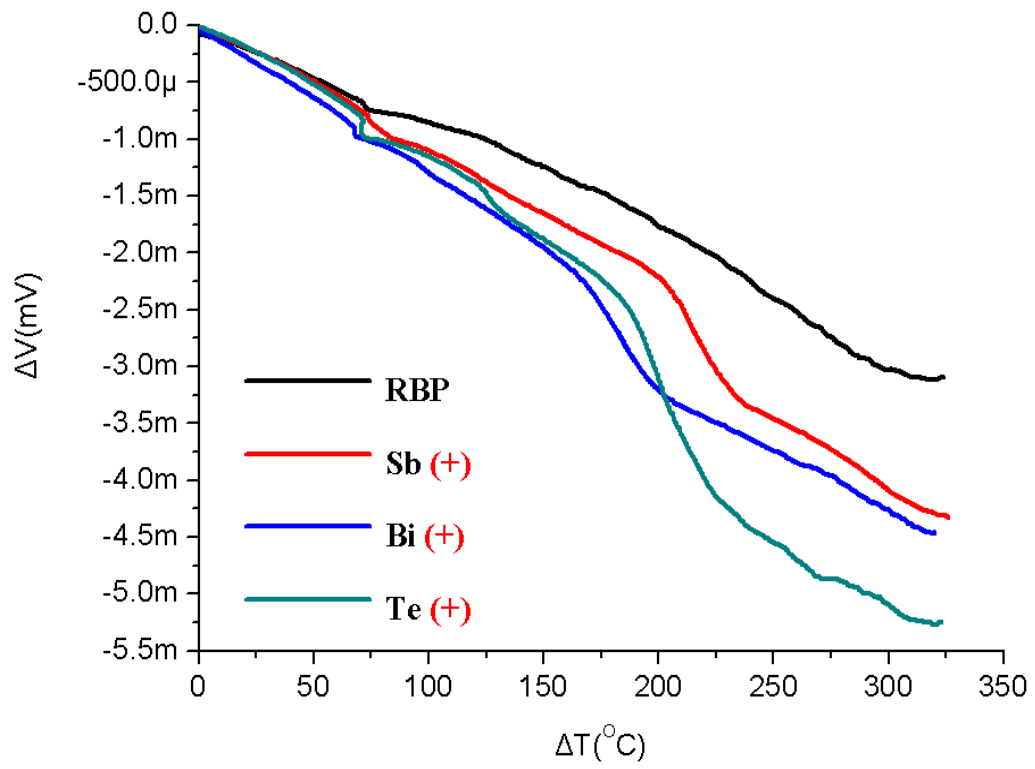


圖 4.29 RBP 蒸鍍改質前後正接之單層熱電壓比較圖

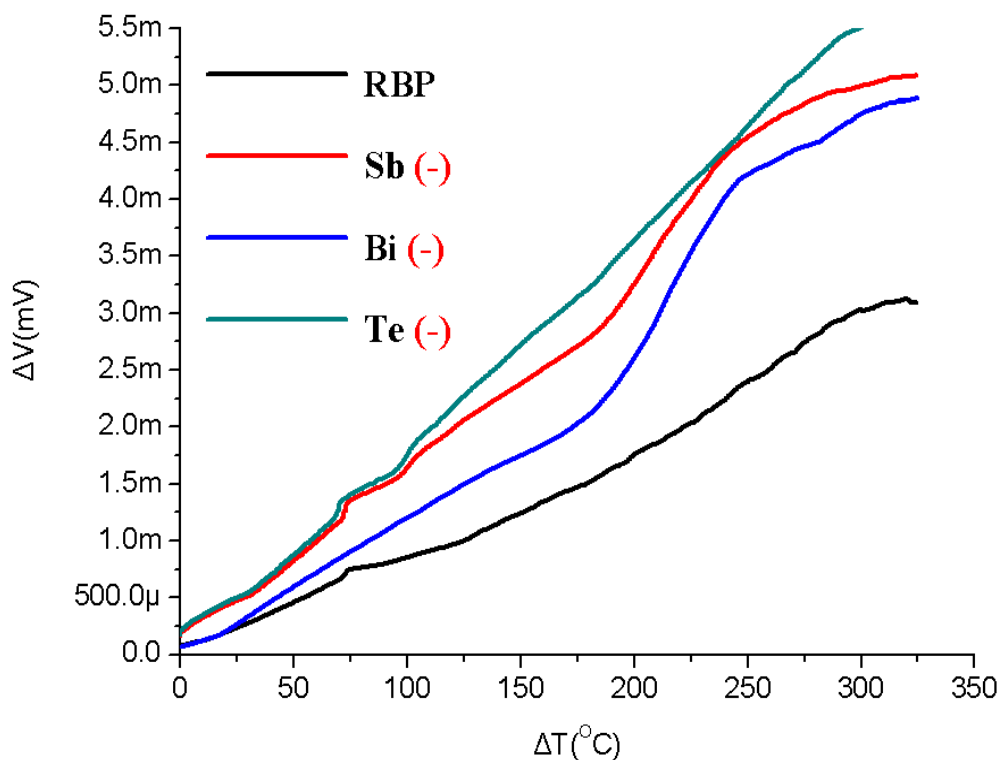


圖 4.30 RBP 蒸鍍改質前後反接之單層熱電壓比較

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“ μ ”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 ΔT 為 320°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。

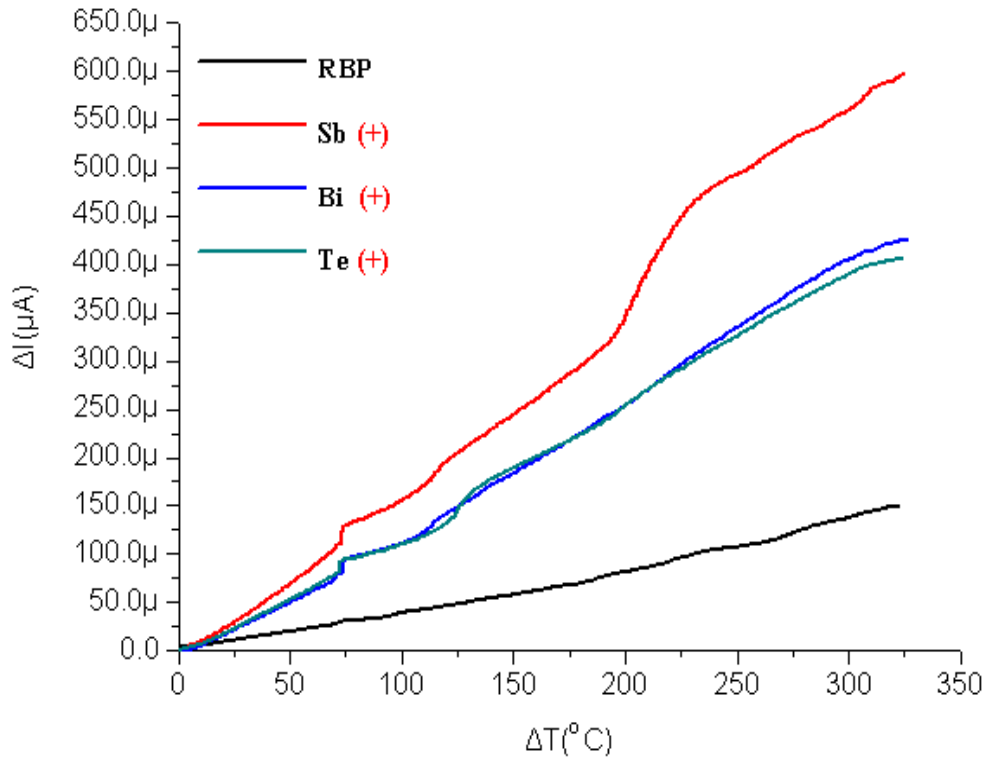


圖 4.31 RBP 蒸鍍正接改質前後之單層熱電流比較圖

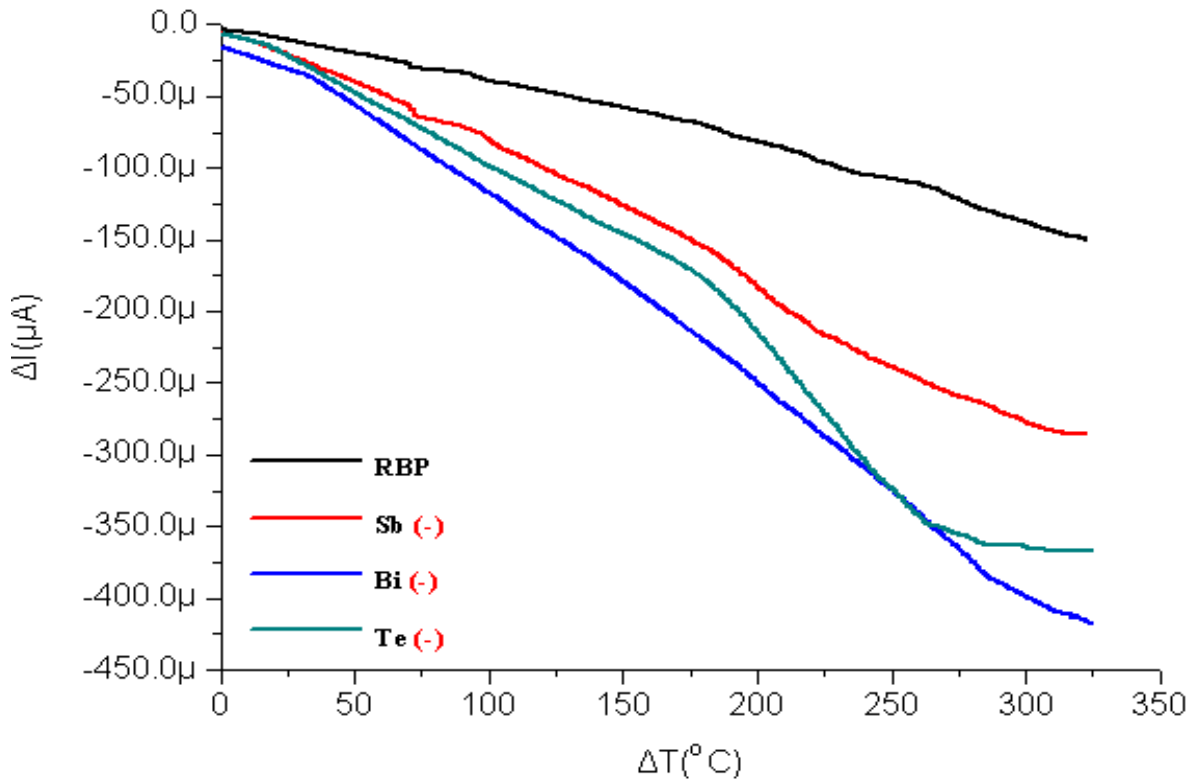


圖 4.32 RBP 蒸鍍反接之單層熱電流比較圖

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 ΔT 為 320°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。

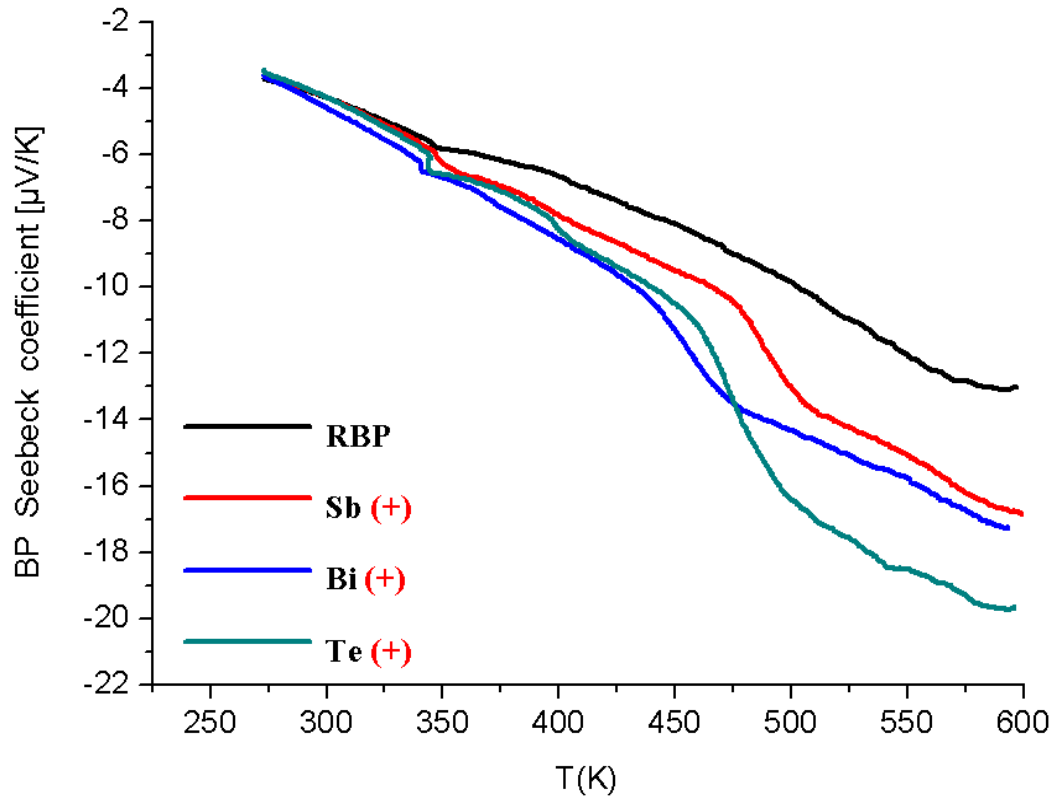


圖 4.33 RBP 蒸鍍改質之單層 Seebeck 係數比較圖

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 9.8mV、Te 為

14.5mV。正接與反接之熱電壓都有明顯的增加，當 ΔT 為 320°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 14.5mV；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。

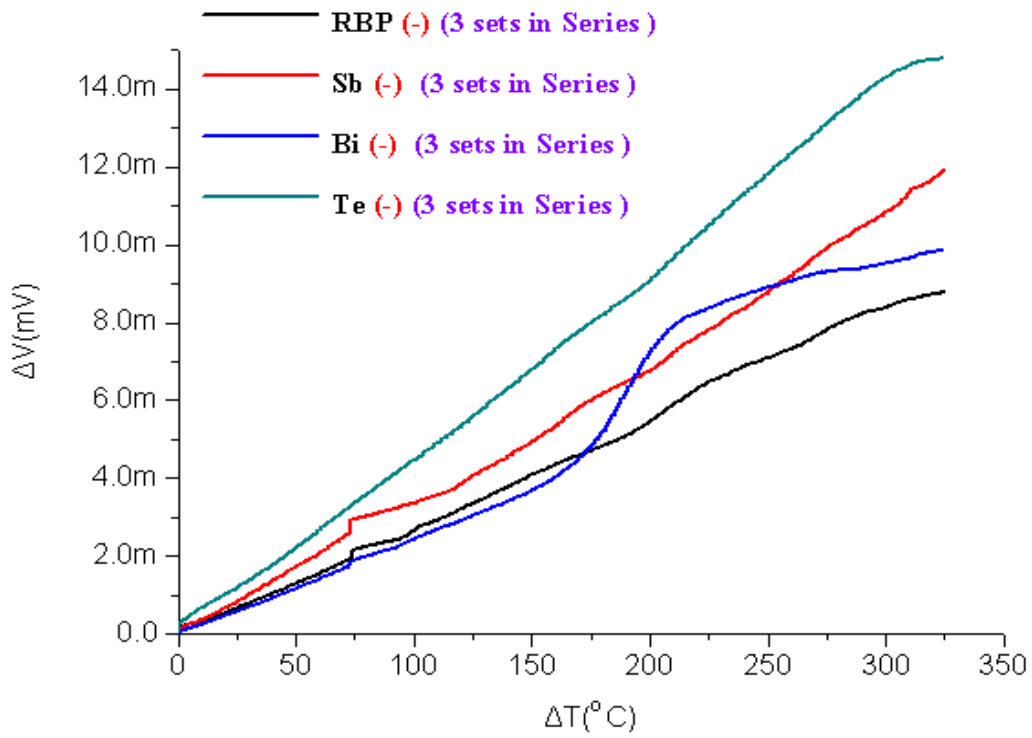


圖 4.35 RBP 蒸鍍改質前後正接之串接 3 組熱電壓比較圖

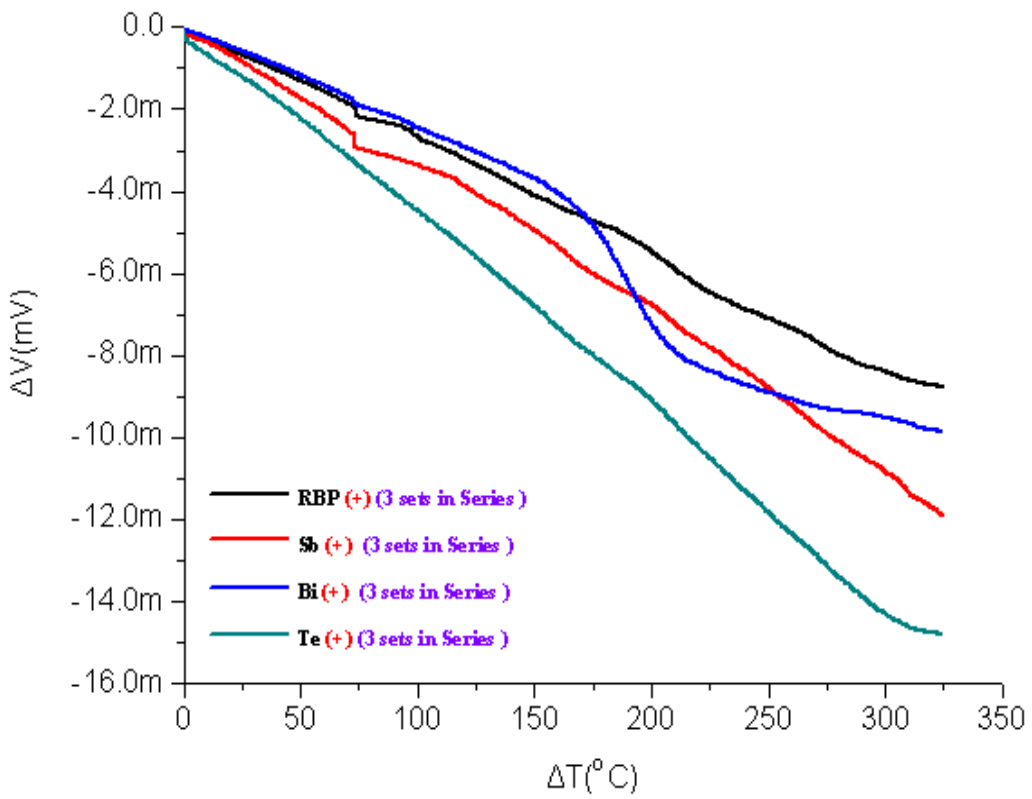


圖 4.36 RBP 蒸鍍改質前後反接之串接 3 組熱電壓比較圖

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“ μ ”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 1.05mA ；反接部分之熱電流分別：RBP 為 $-170\mu\text{A}$ 、Sb 為 -1.05mA 、Bi 為 $-500\mu\text{A}$ 、Te 為 -1.05mA 。當 ΔT 為 320°C 左右時，正接與反接之 Te 熱電流為 1.05mA 與 -1.05mA 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。

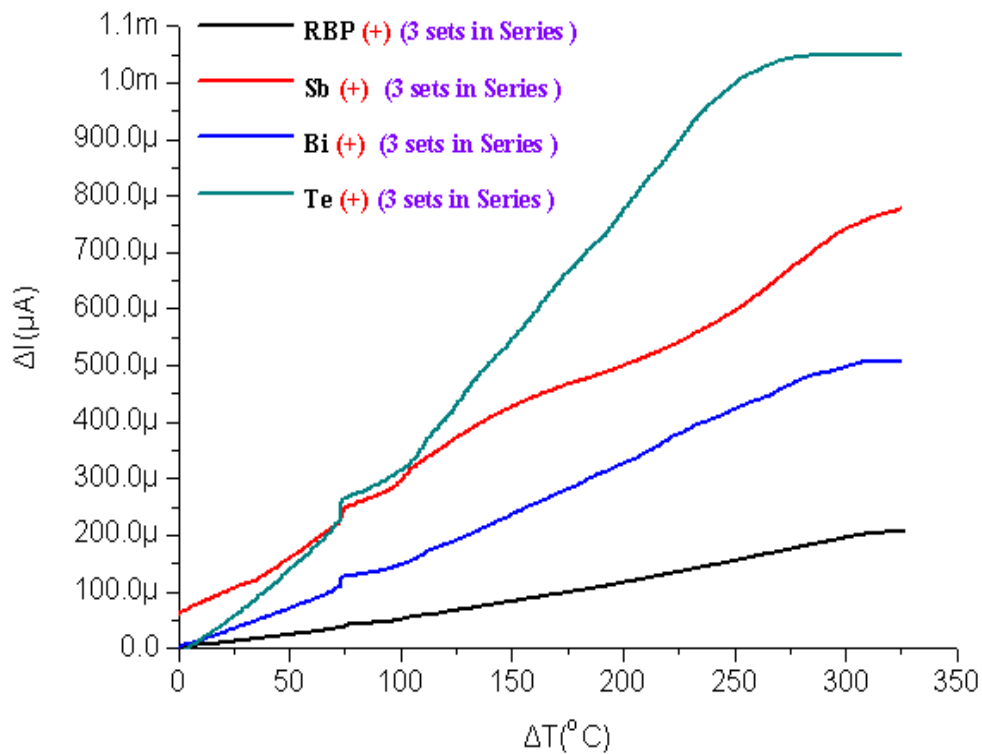


圖 4.37 RBP 蒸鍍正接之串接 3 組熱電流比較圖

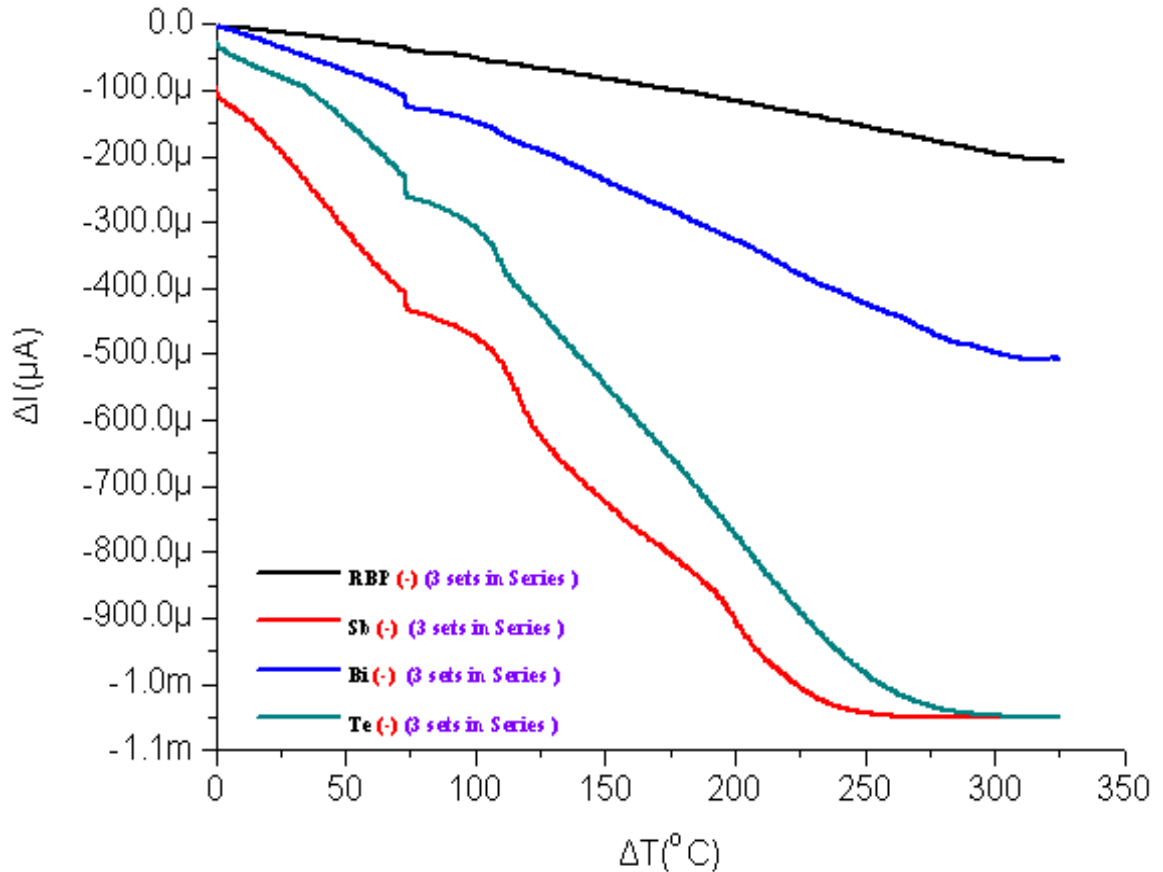


圖 4.38 RBP 蒸鍍反接之串接 3 組熱電流比較圖

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 ΔT 為 320°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。

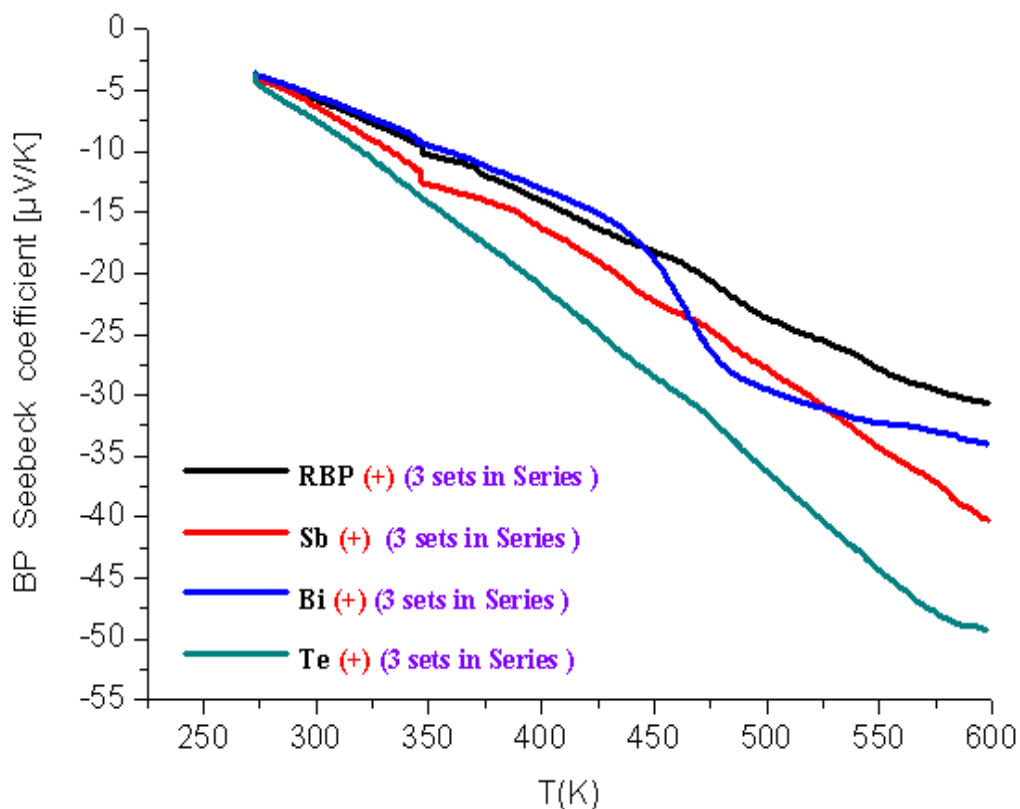


圖 4.39 RBP 蒸鍍改質之串接 3 組 Seebeck 係數比較圖

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 [μV/K] [V _{hot} -V _{cold}]	-13.5 [μ V/K]	-17 [μ V/K]	-18 [μV/K]	-20.5[μ 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 [μV/K] [V _{hot} -V _{cold}]	-31 [μ V/K]	-40 [μ V/K]	-36 [μV/K]	-51[μ 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 -4mV；反接部分之熱電壓分別：RBP 為 3.25mV、Sb 為 3.8mV、Bi 為 1.4m V、Te 為 3.9m V。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 ΔT 為 320°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 -4mV 與 3.9m V；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。

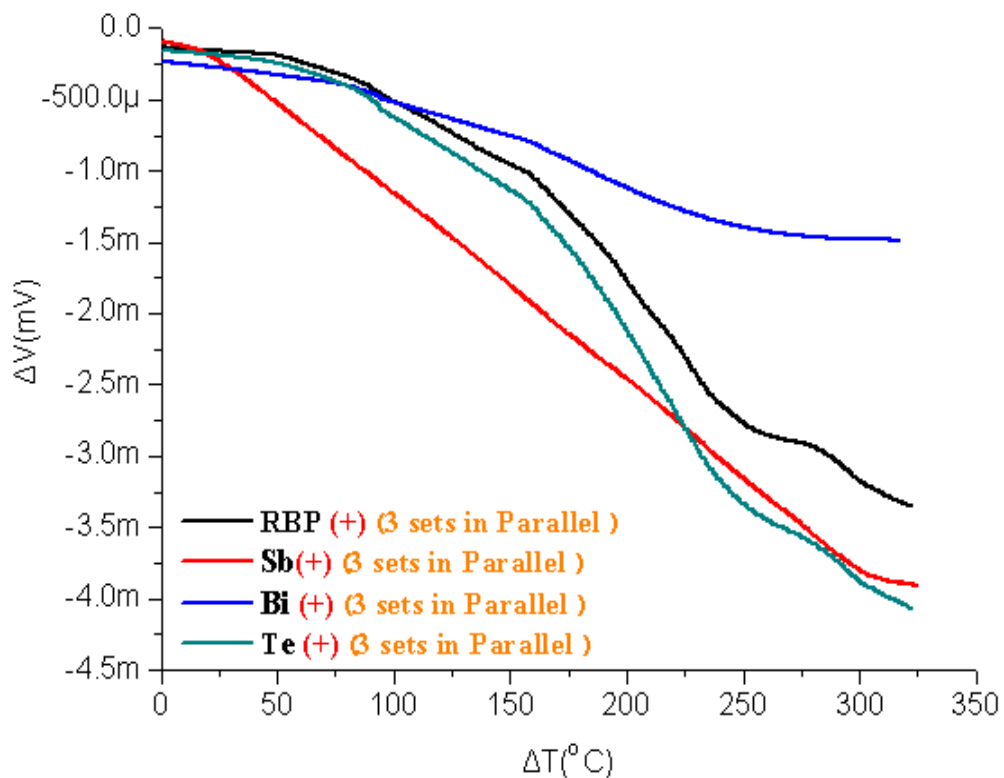


圖 4.41 RBP 蒸鍍改質前後正接之並接 3 組熱電壓比較圖

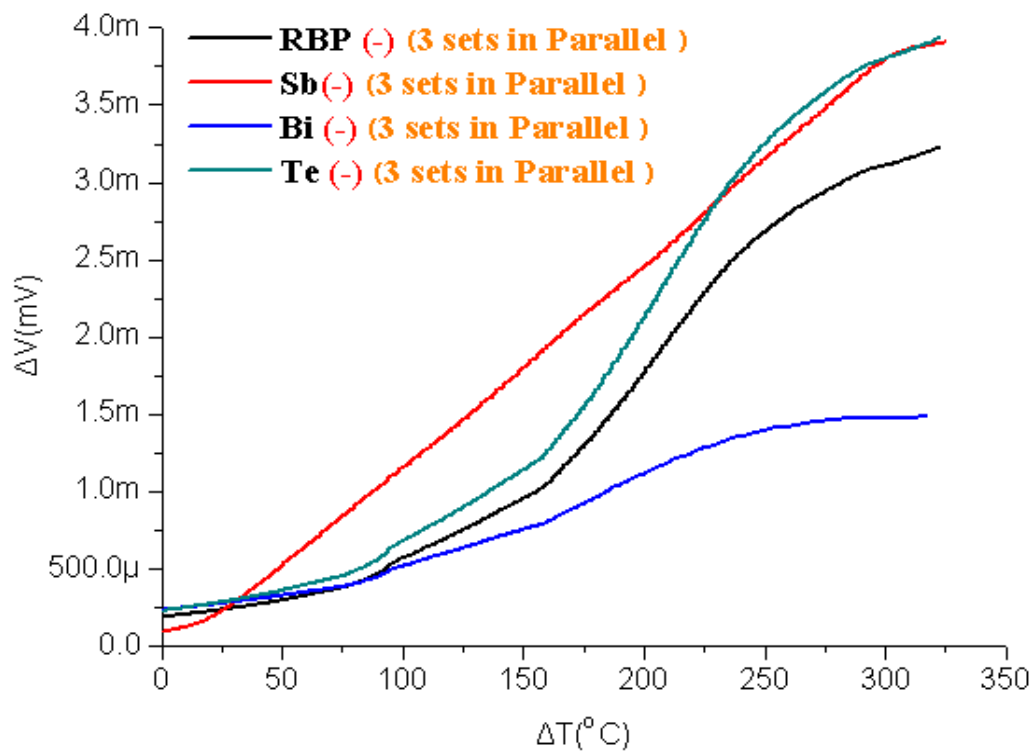


圖 4.42 RBP 蒸鍍改質前後反接之並接 3 組熱電壓比較圖

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 Bucky paper，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“ μ ”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 ΔT 為 320°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。

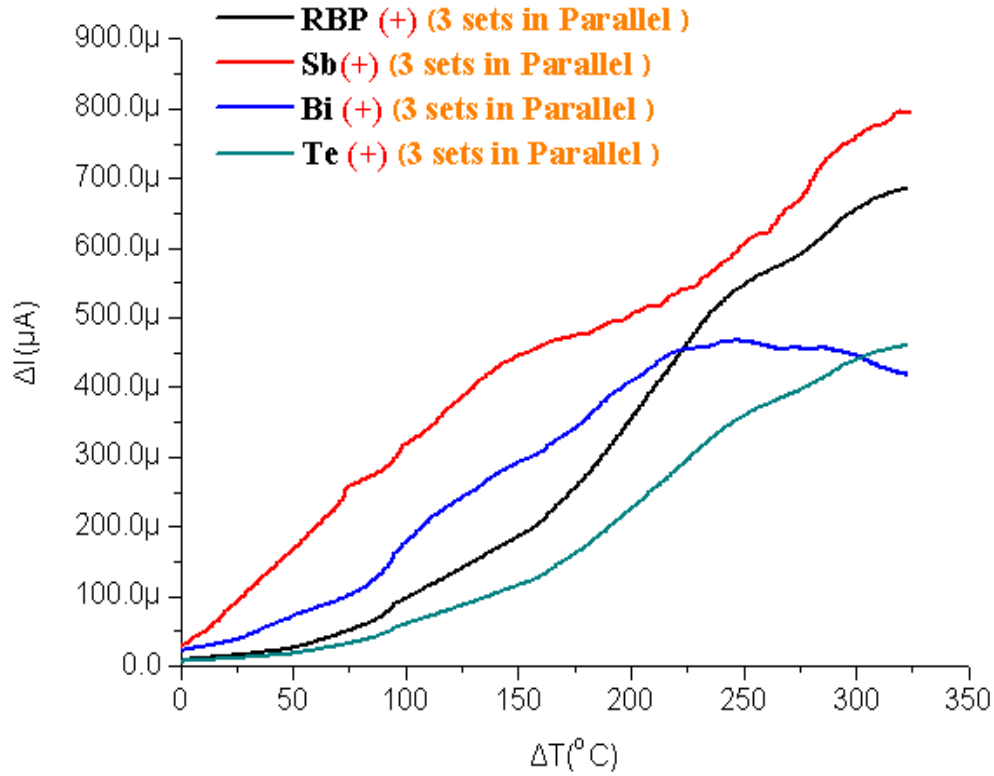


圖 4.43 RBP 蒸鍍改質前後正接之並接 3 組熱電流比較圖

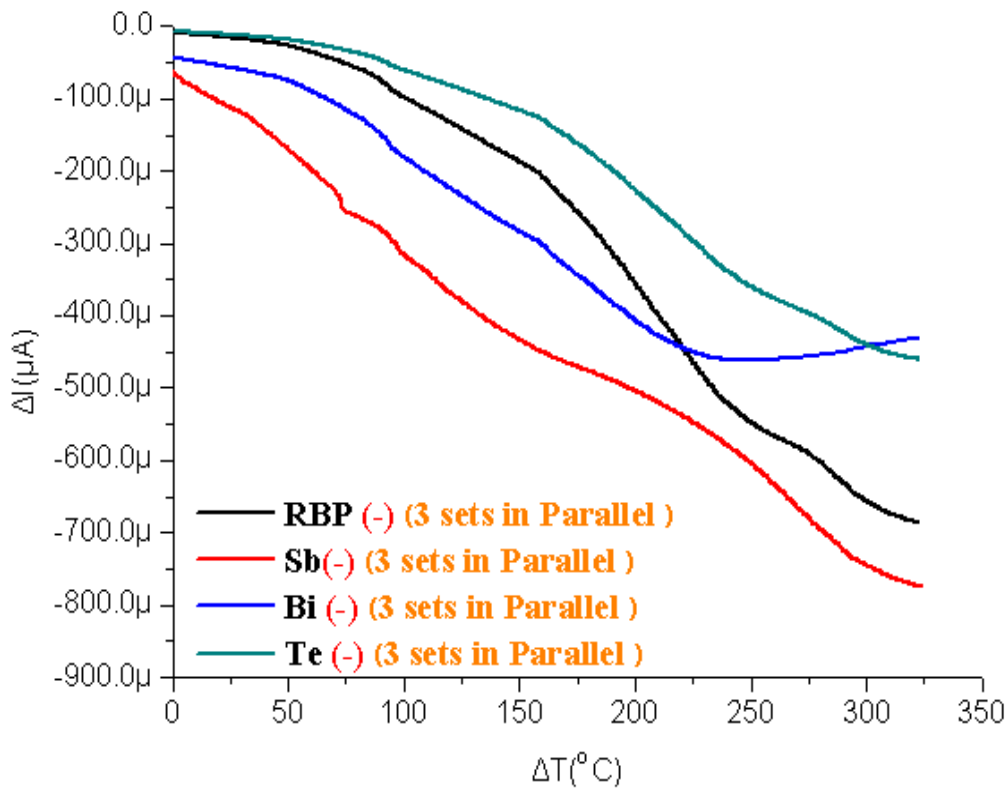


圖 4.44 RBP 蒸鍍改質前後反接之並接 3 組熱電流比較圖

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 ΔT 為 320°C 左右時，RBP 之 Seebeck 值約為 $-14[\mu\text{V/K}]$ 、Sb 之 Seebeck 值約為 $-16[\mu\text{V/K}]$ 、Bi 之 Seebeck 值約為 $-8.4[\mu\text{V/K}]$ 、Te 之 Seebeck 值約為 $-16.5[\mu\text{V/K}]$ ，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。

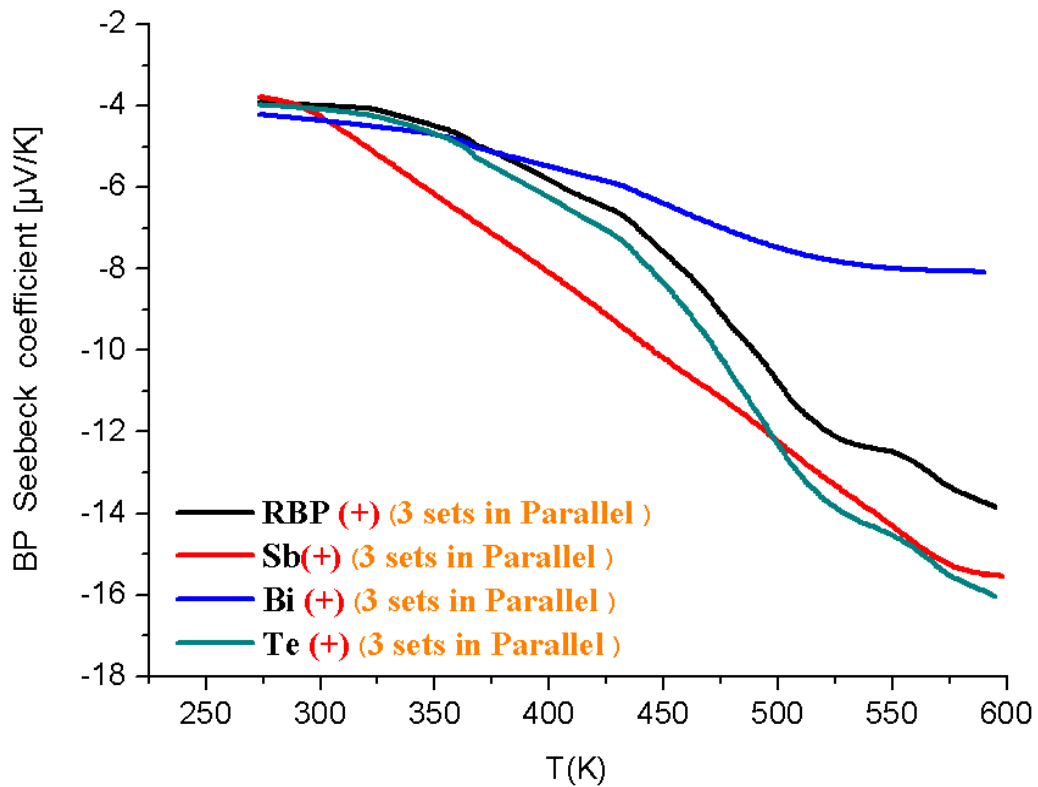


圖 4.45 RBP 蒸鍍改質之並接 3 組 Seebeck 係數比較圖

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。

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 [$\mu\text{V/K}$]
RBP 蒸鍍並聯3組 (鍍膜面)	RBP (未鍍膜)	Sb (鍍膜面)	Bi (鍍膜面)	Te (鍍膜面)
Seebeck voltage [$\mu\text{V/K}$] [$V_{\text{hot}}-V_{\text{cold}}$]	-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 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 $-24.5[\mu\text{V}/\text{K}]$ ，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 -19.85mV ，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 $-64[\mu\text{V}/\text{K}]$ ，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 -5.3mV ，為電鍍改質並聯 3 組中最大的電壓值輸出；Cu 1M 熱電流為 1mA ，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 $-21.5[\mu\text{V}/\text{K}]$ ，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 -5.4mV ，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 $-20.5[\mu\text{V}/\text{K}]$ ，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-15mV，為蒸鍍改質之串接 3 組中最大的電壓值輸出； Te 熱電流為 1.05mA，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[μ 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-4mV，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 μ 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[μ 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-19.85mV；熱電流並接 3 組之 Te 為全部實驗中最大輸出值，其值為-1m A；Seebeck 值串接 3 組之 Cu 1M 為全部實驗中最大輸出值，其值為-64[μ V/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：

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 [$\mu\text{V/K}$]
RBP 蒸鍍並聯3組 (鍍膜面)	RBP (未鍍膜)	Sb (鍍膜面)	Bi (鍍膜面)	Te (鍍膜面)
Seebeck voltage [$\mu\text{V/K}$] [$V_{\text{hot}}-V_{\text{cold}}$]	-14 [$\mu\text{V/K}$]	-16 [$\mu\text{V/K}$]	-8.4 [$\mu\text{V/K}$]	-16.5 [$\mu\text{V/K}$]

RBP 電鍍單層	RBP (未電鍍)	Ag 0.01M	Ag 1M	Cu 0.01M	Cu 1M
Seebeck voltage [$\mu\text{V/K}$] [$V_{\text{hot}}-V_{\text{cold}}$]	-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 [$\mu\text{V/K}$]
RBP 電鍍串聯3組	RBP (未電鍍)	Ag 0.01M	Ag 1M	Cu 0.01M	Cu 1M
Seebeck voltage [$\mu\text{V/K}$] [$V_{\text{hot}}-V_{\text{cold}}$]	-32 [$\mu\text{V/K}$]	-46 [$\mu\text{V/K}$]	-52 [$\mu\text{V/K}$]	-45 [$\mu\text{V/K}$]	-64 [$\mu\text{V/K}$]
RBP 電鍍並聯3組	RBP (未電鍍)	Ag 0.01M	Ag 1M	Cu 0.01M	Cu 1M
Seebeck voltage [$\mu\text{V/K}$] [$V_{\text{hot}}-V_{\text{cold}}$]	-13.5 [$\mu\text{V/K}$]	-17.9 [$\mu\text{V/K}$]	-18 [$\mu\text{V/K}$]	-16 [$\mu\text{V/K}$]	-21.5 [$\mu\text{V/K}$]

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. Ajayen, "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. Boul, A. H. Lu, 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-wall carbon 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 caloricete des courans electriques." Ann. Chem.
- [31] D.M.Rowe,"CRC Handbook of Thermoelectrics", 1994.
- [32] E.Altenkirch,"Physikalische Zeitschrift", Vol.12,1911, p920–924, 1911.
- [33] "High-performance nanostructuredthermoelectric 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.

國科會補助專題研究計畫成果報告自評表

請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況、研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）、是否適合在學術期刊發表或申請專利、主要發現或其他有關價值等，作一綜合評估。

1. 請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況作一綜合評估

達成目標

未達成目標（請說明，以 100 字為限）

實驗失敗

因故實驗中斷

其他原因

說明：

達成度為 70%，但因 Bi 及 Te 此兩種熱電材料熔點不高約為 400~600 度 C，且沸點差異超過 500 度 C，通入大量氫氣仍無法製作出奈米粉體，須另外改良製作方式，例如再加入液態氮，但須追加儀器設備費，才能修改真空設備。

2. 研究成果在學術期刊發表或申請專利等情形：

論文：已發表 未發表之文稿 撰寫中 無

專利：已獲得 申請中 無

技轉：已技轉 洽談中 無

其他：（以 100 字為限）

3. 請依學術成就、技術創新、社會影響等方面，評估研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）（以 500 字為限）

此計畫之研究結果及內容正在投稿國際期刊，其實驗過程結合奈米領域與能源領域之最新科技，如能繼續發展達到應用階段，對於節能減碳及自然資源之再利用皆有正面助益。

A study on the thermoelectric effect of buckypaper and its application

東海大學 電機系
劉日新

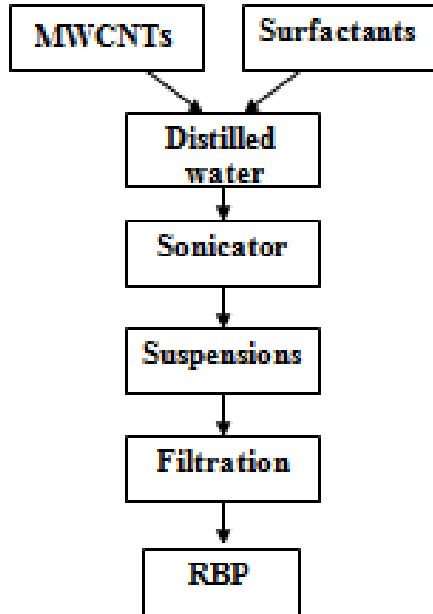
第十屆海峽兩岸碳材料學術研討會 2012.8.1~4

東海大學 路思義教堂



均勻材料-Random BP(RBP)

1. 本研究利用獨特的分散與過濾製程，將CNTs製成塊材式奈米碳管紙(buckypaper, BP); 使奈米碳管優越的性質，從奈米尺度擴展且均化至巨觀等級。
2. Random BP是屬於等向性材料(均勻材料), 排列屬於隨機排列。



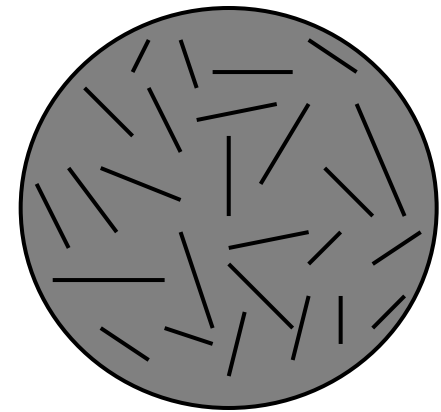
RBP樣品製作流程圖

直徑4cm, 平均厚度約0.08mm



平均重量約0.077g

RBP樣品



RBP 示意圖

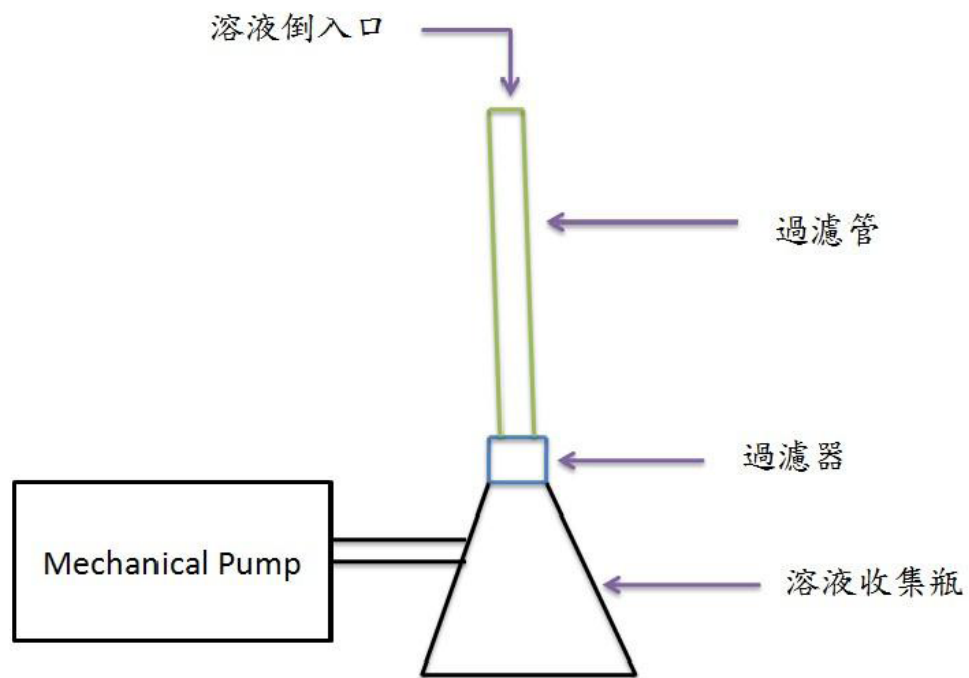


圖 3-3 真空過濾法

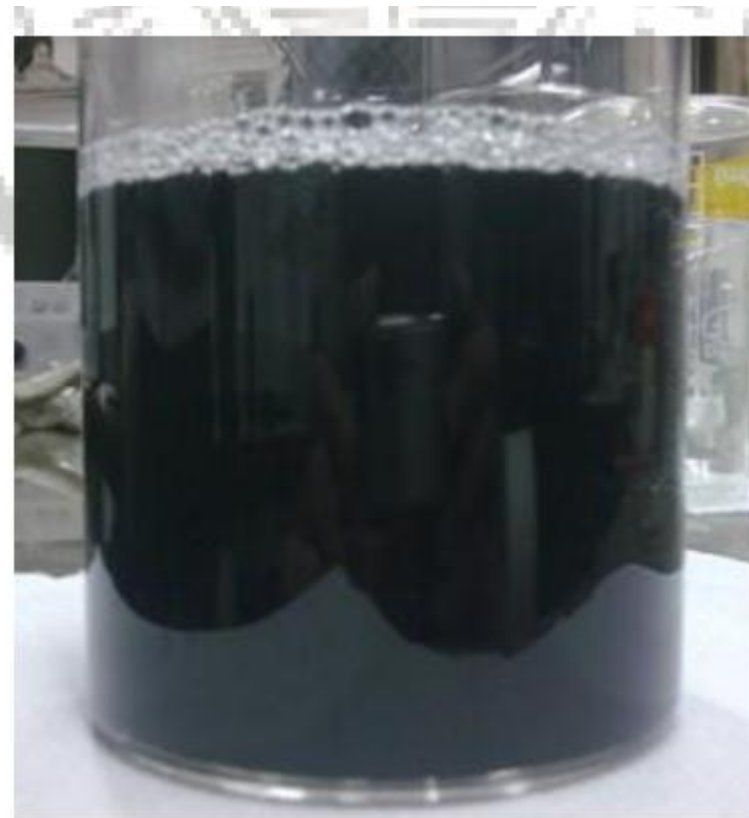
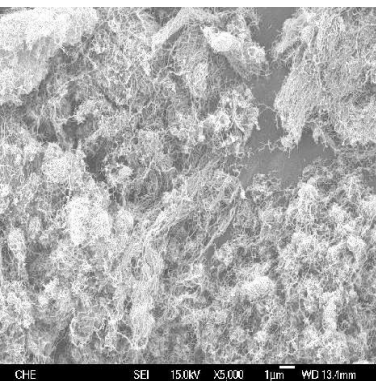


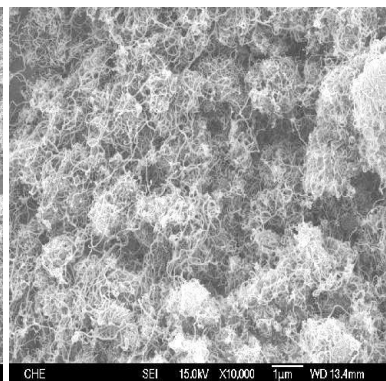
圖 3-2 MWCNTs 懸浮液

SEM分析

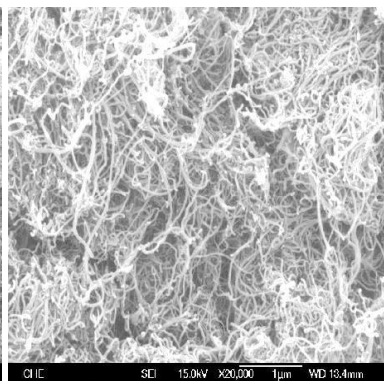
原始未經製程處理的CNTs粉末在不同倍率SEM圖



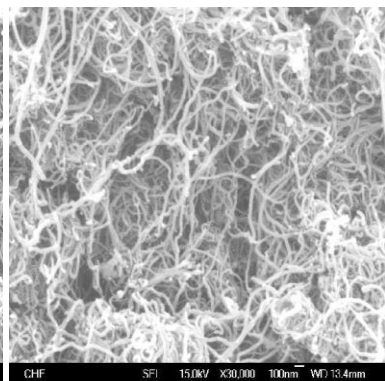
5000倍



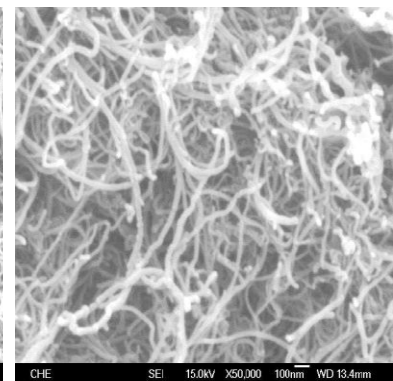
10000倍



20000倍

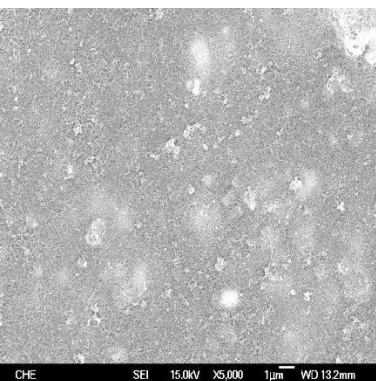


30000倍

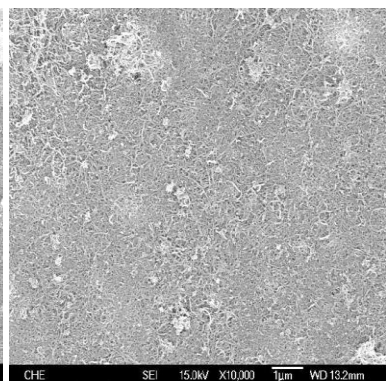


50000倍

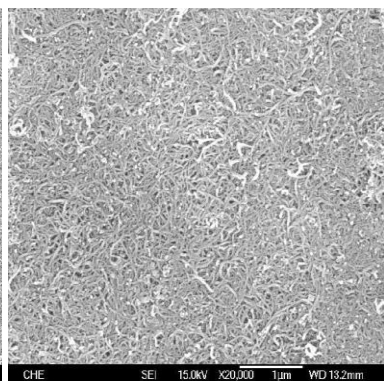
Buckypaper在不同倍率下的SEM圖



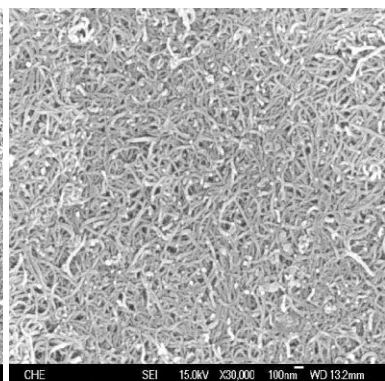
5000倍



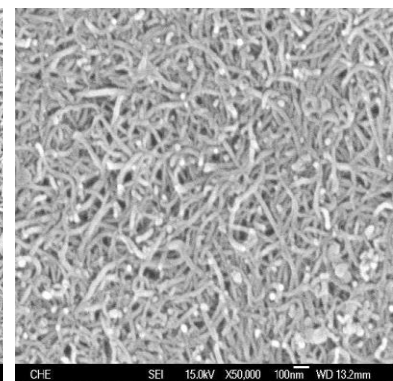
10000倍



20000倍



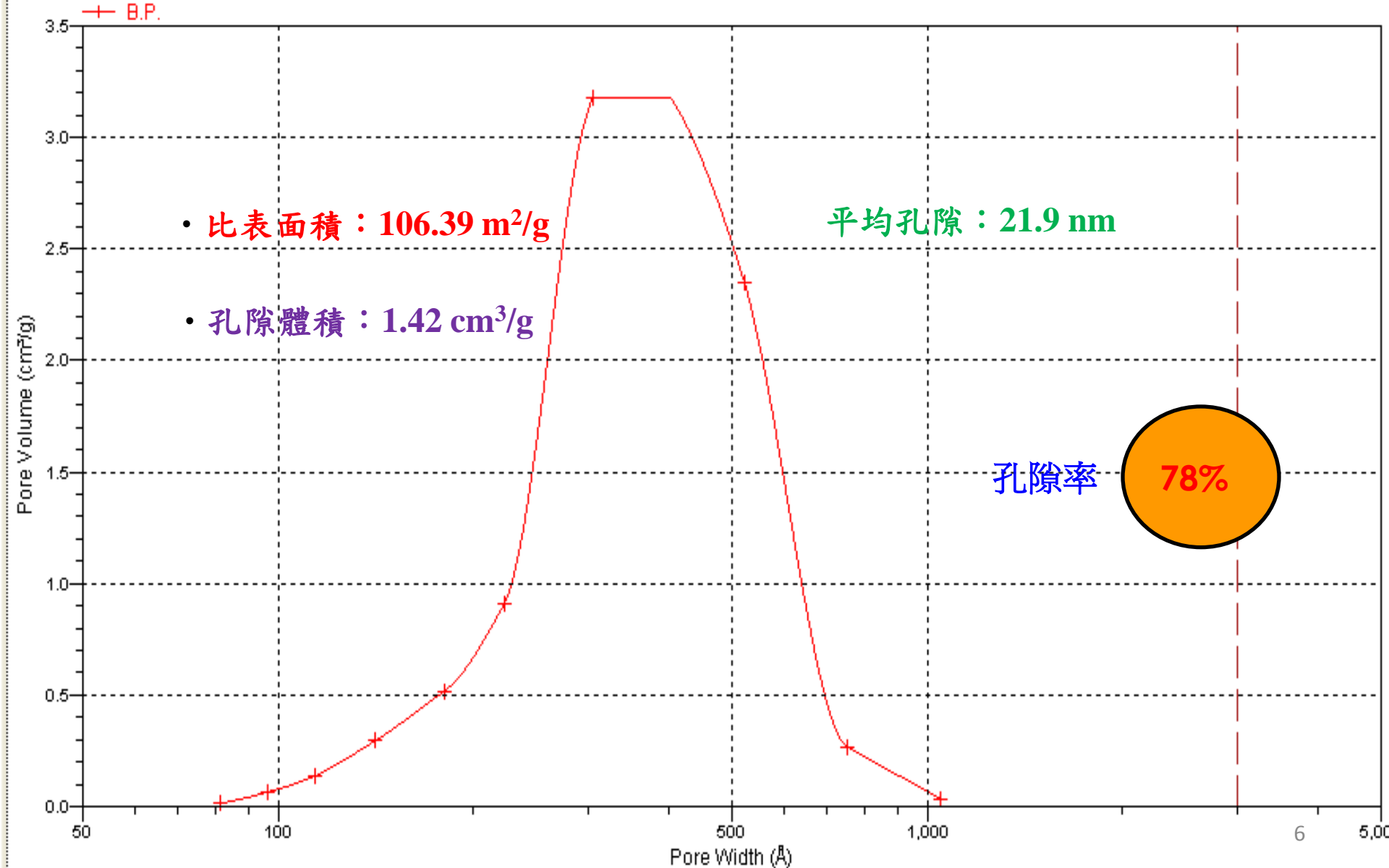
30000倍



50000倍

比表面積分析(BET)

BJH Desorption $dV/d\log(w)$ Pore Volume

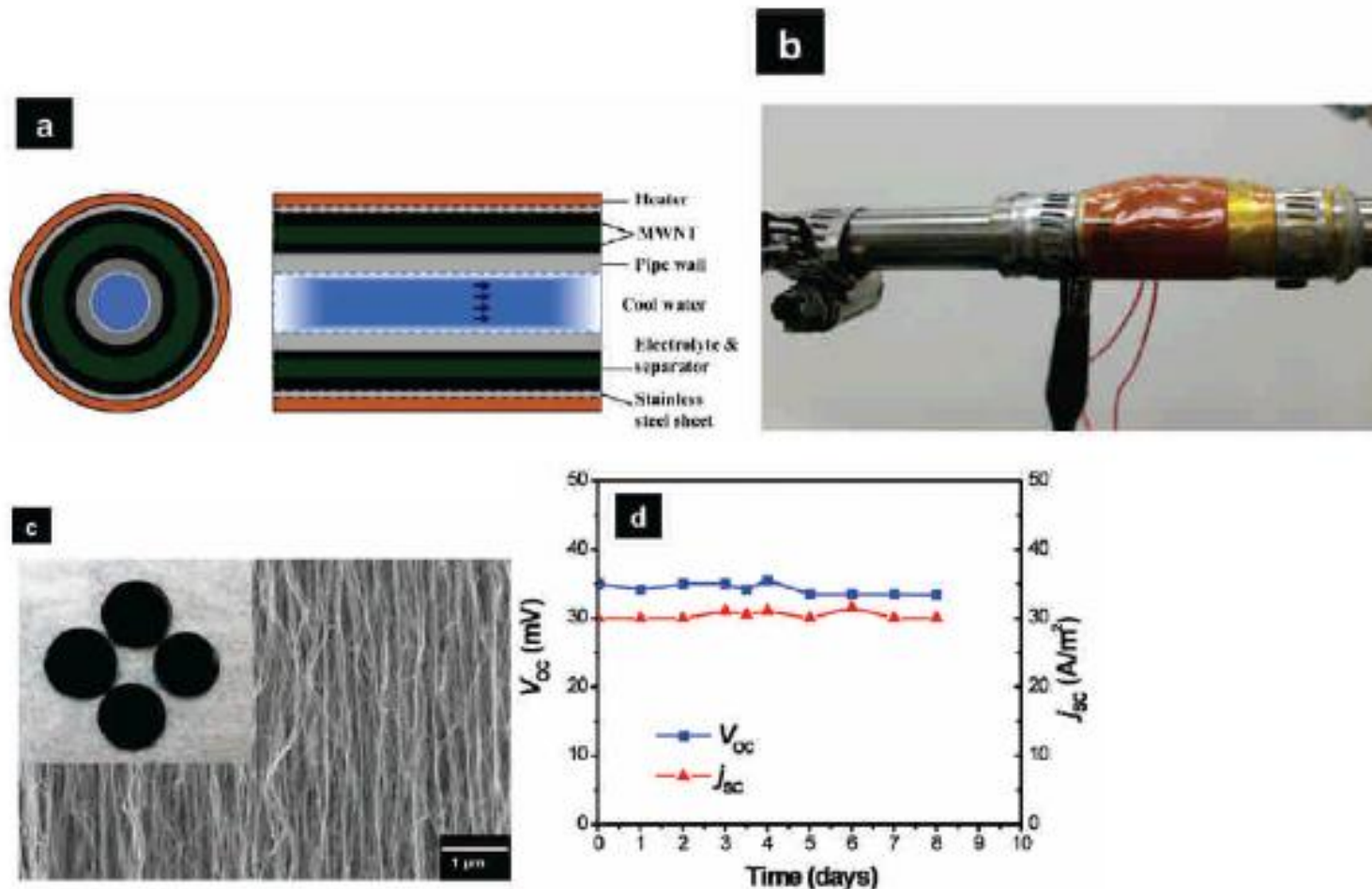


研究動機與目的

不同廢熱回收系統之特性

系統	項目	溫度適用範圍			回收效率 (%)	回收年限 (年)	抗腐蝕性
		低溫 (<230!)	中溫 (230-650!)	高溫 (>650!)			
氣相對液相	熱管	○	○		45-65	1-5	○
	金屬管式回收器			○	~50	1-2	○
	廢熱鍋爐	○	○		70-95	1-2.5	○
	殼管式熱交換器	○	○		50-67	-1	○
	鰭管式熱交換器	○	○		70-90	0.2-1	○
	板式熱交換器	○			55-85	-2	○
	加熱器			○	~75	1-2	○
原動機系統	往復式引擎		○		~72	-	○
	柴油引擎		○		20-50	1	○
	蒸汽渦輪機		○		-	3-4	○
	氣體膨脹機	○			-	1	○
	氣體渦輪機	○	○		45-75	1-3	○

資料來源：工研院能環所整理，2005年



圖六 (a) to (d)以純奈米碳管紙量測熱電轉換效應

[5] Renchong Hu, Baratunde A. Cola, etc, "Harvesting Waste Thermal Energy Using a Carbon-Nanotube-Based Thermo-Electrochemical Cell", *Nano Lett.*, 2010, 10 (3), pp 838–846

基礎理論

Seebeck effect

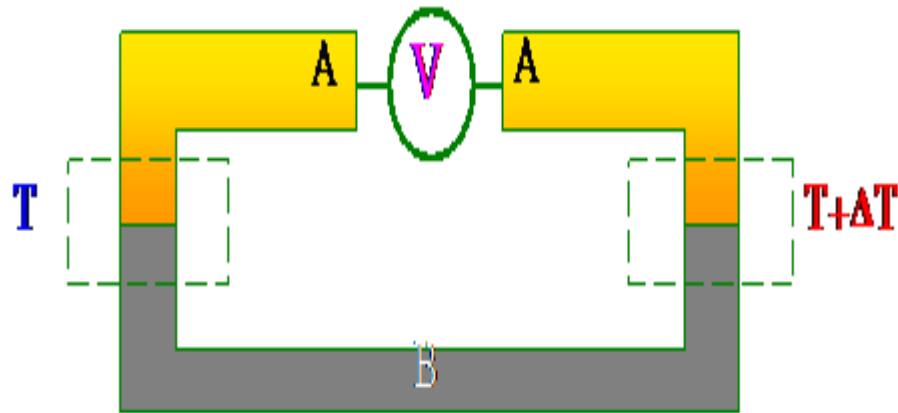
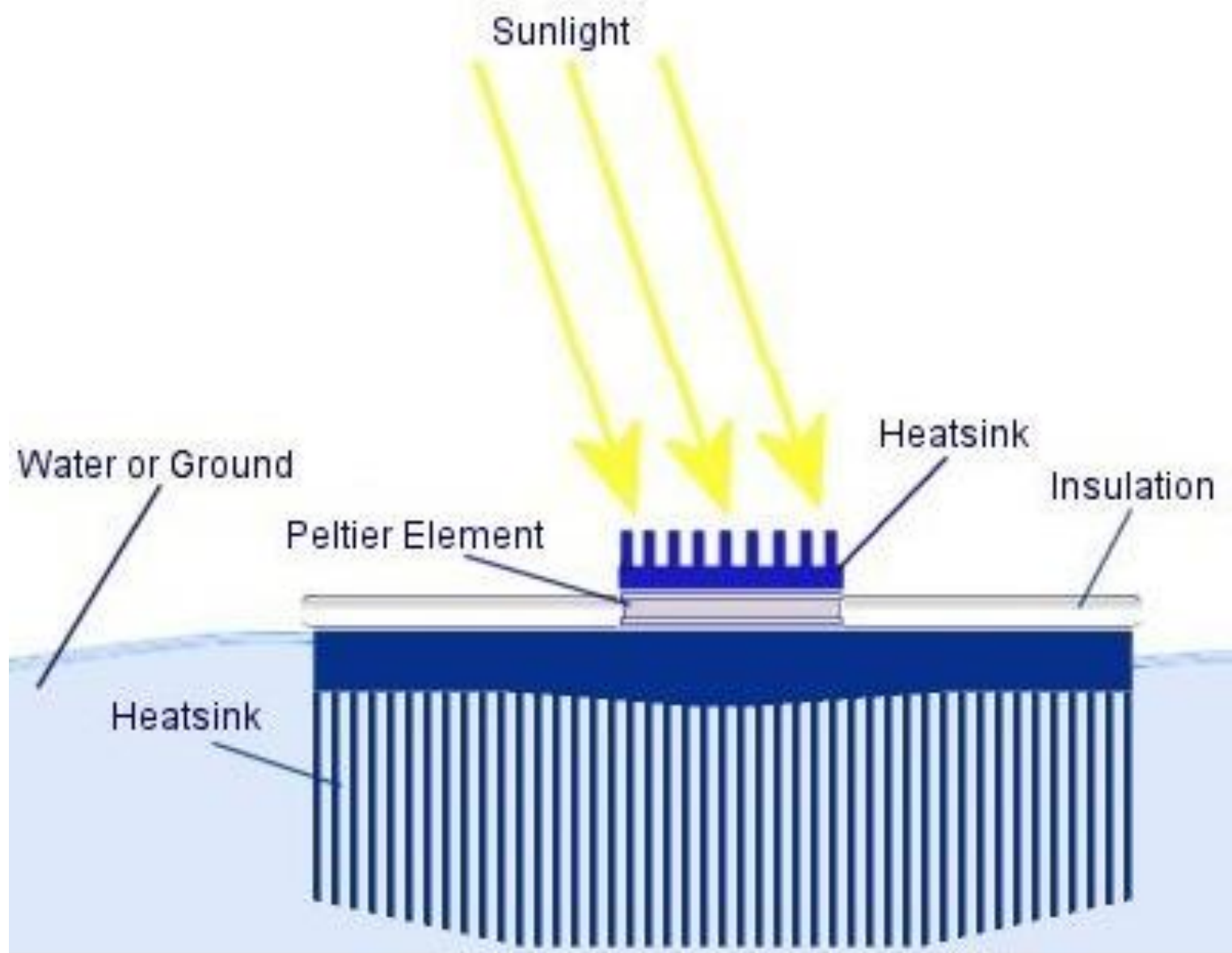


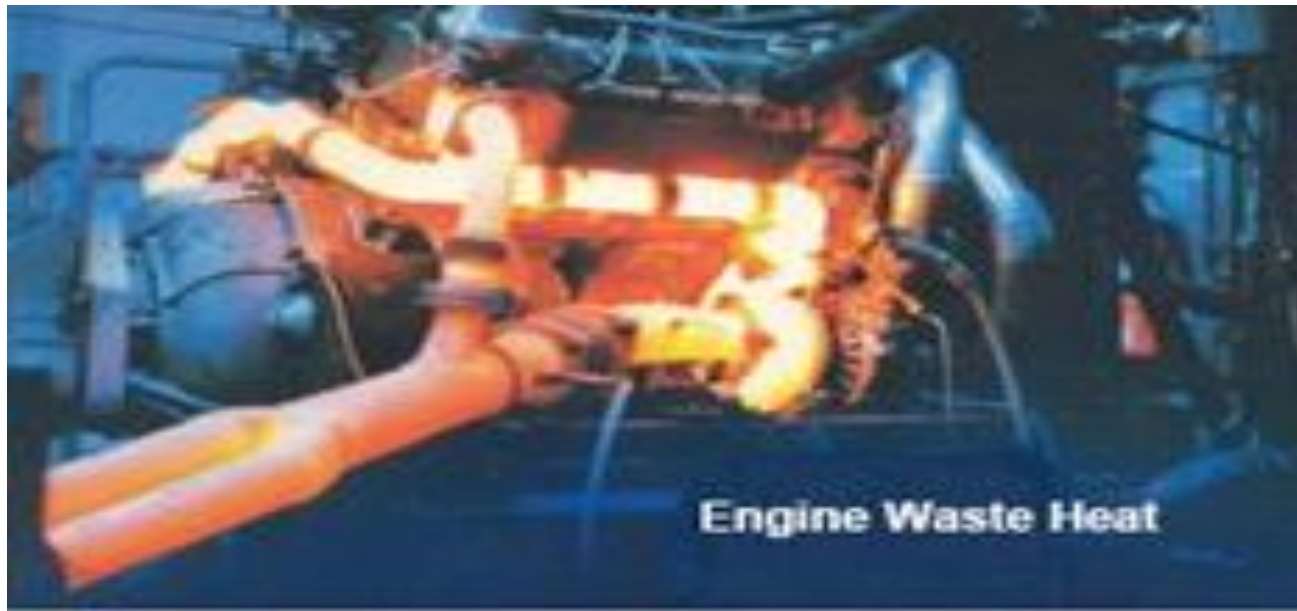
圖 Seebeck 效應示意圖 [29]

當兩不同的導體或者是半導體在兩接點存在溫差(ΔT)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)，此即為Seebeck effect [29]。

熱電優值(ZT值)

- $ZT = S^2 T / \rho \kappa$
- **(s)**為熱電材料的Seebeck係數 (Volt/K)
- **(ρ)**為電阻率，也可以用導電率(**σ**)來表示
- **(κ)**為熱傳導係數
- **(T)**為絕對溫度
- 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)**

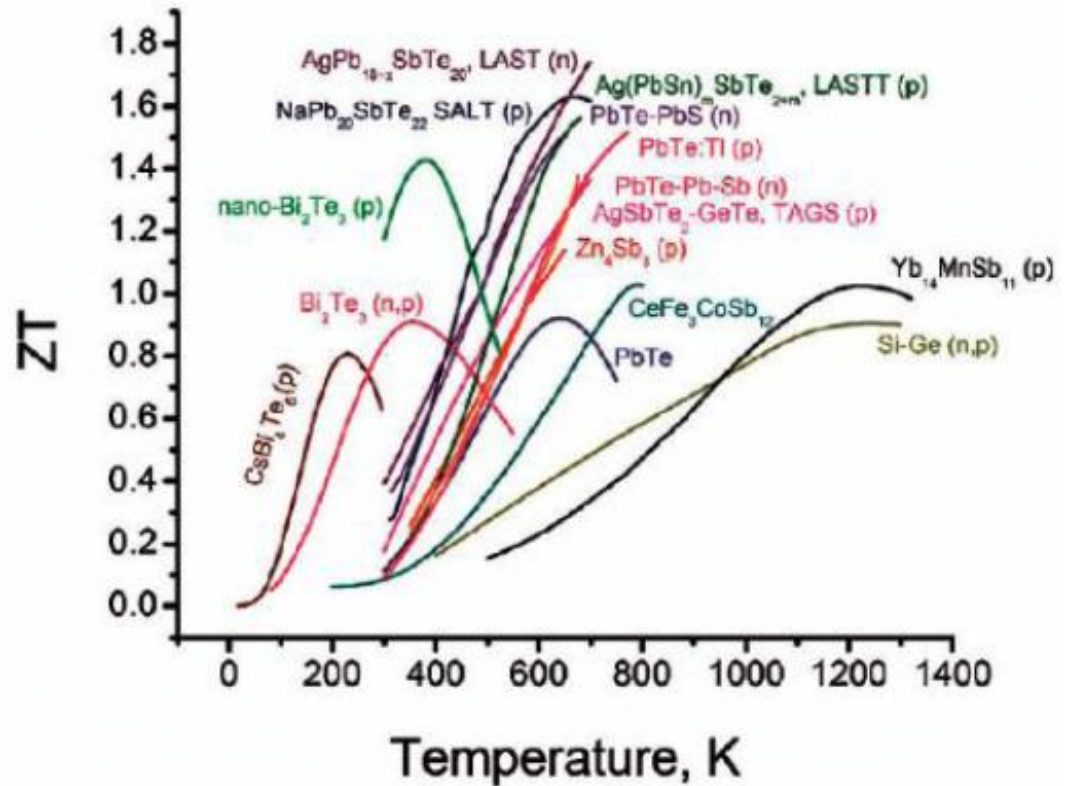






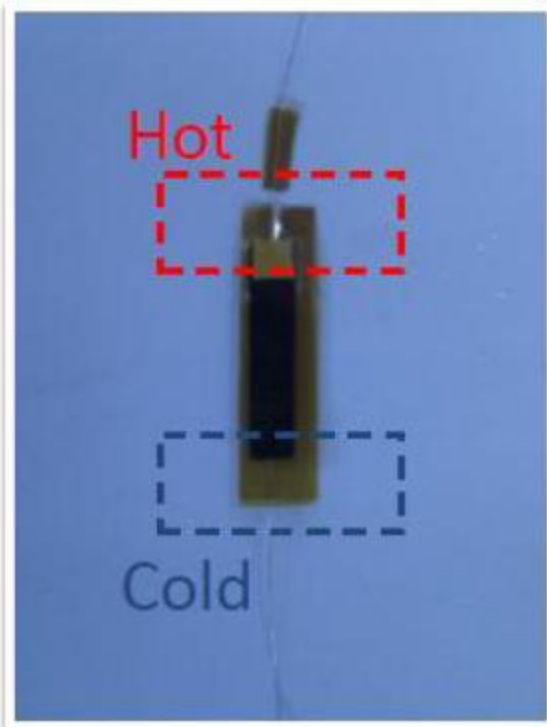
熱電優值(ZT值)

- 目前熱電效應最好的材質是三碲化二鉍(碲化鉍)(Bi_2Te_3)，為現今室溫下，最佳之塊材熱電材料，其ZT值接近1

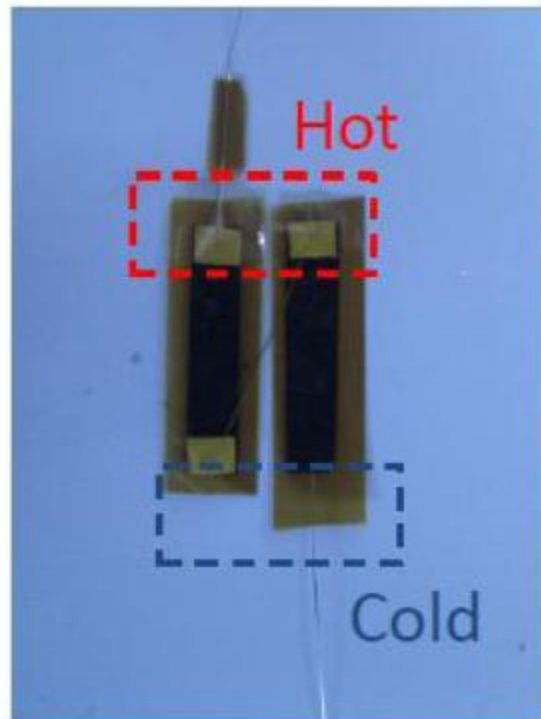


圖三：各種熱電材料之 ZT 與溫度關係圖。(詳細文獻請參考 Kanatzidis et al. Chem. Mater. 22, 648 (2010))。

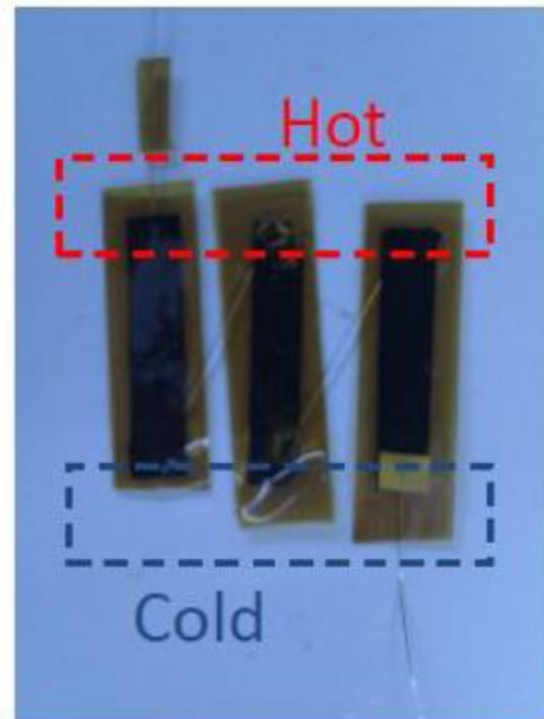
2cmx0.5cm



單張BP

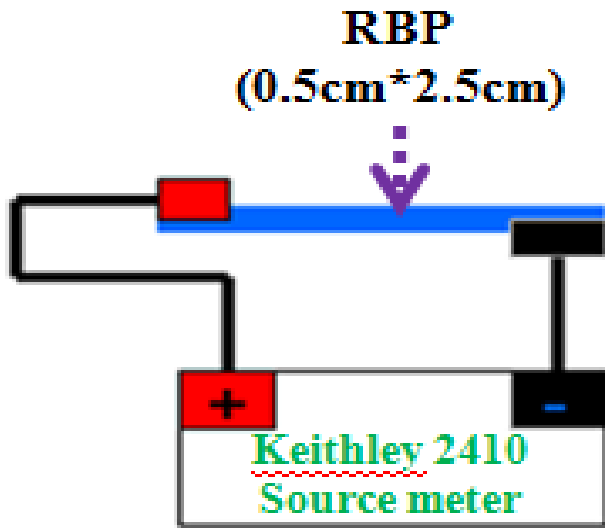


串聯兩張BP

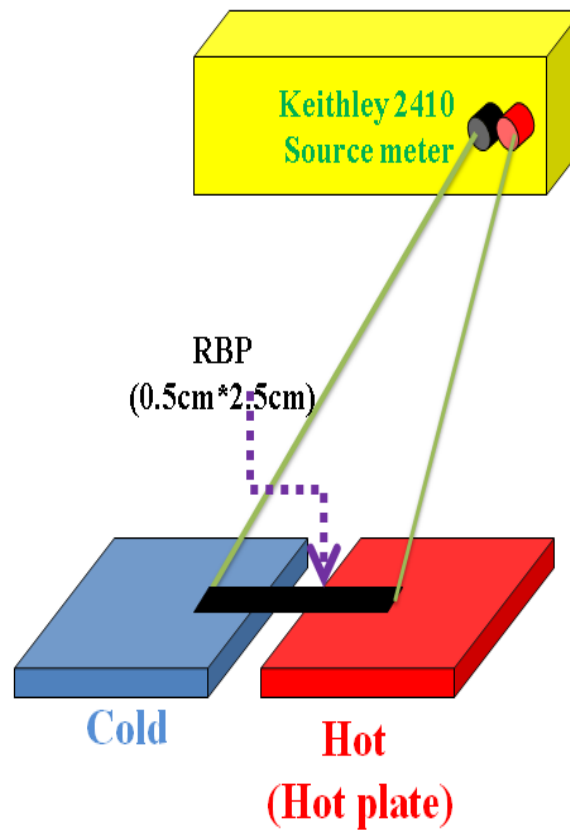


串聯三張BP

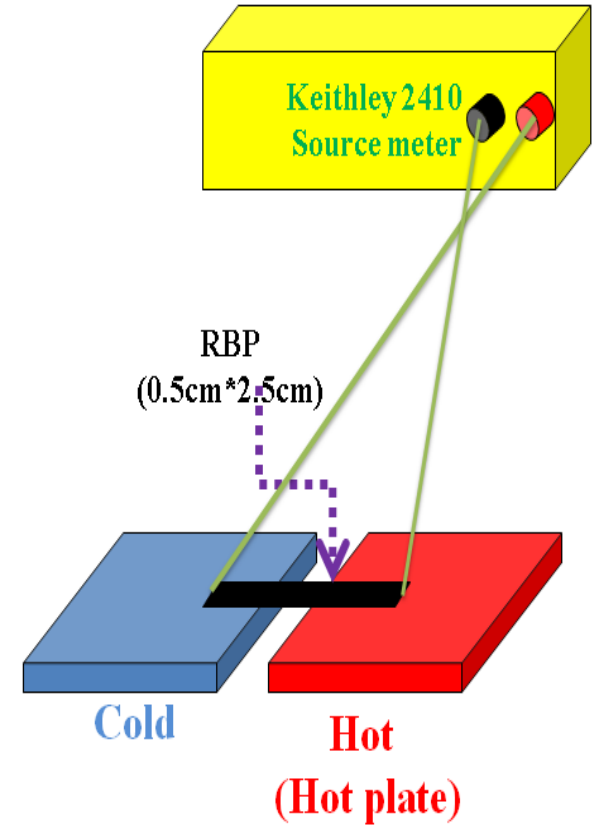
RBP量測接腳圖 & 量測裝置圖



RBP量測接腳剖面圖



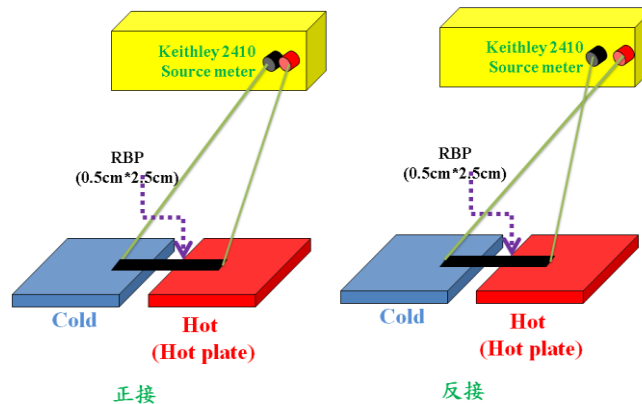
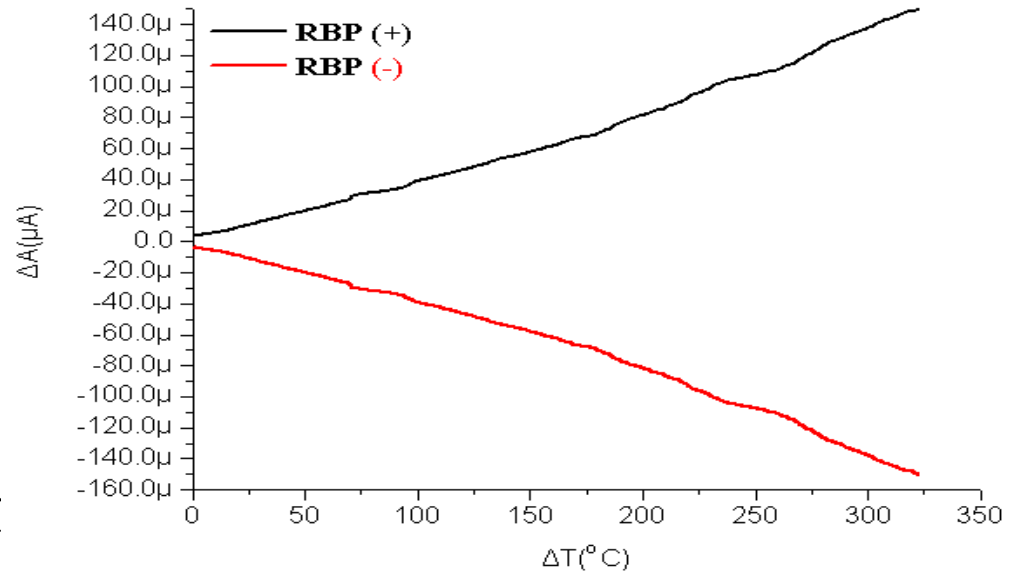
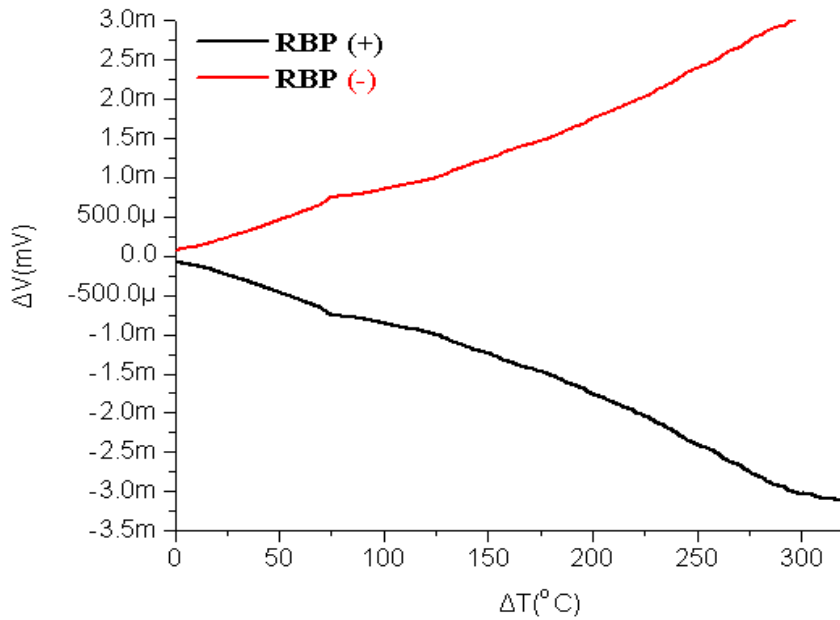
正接



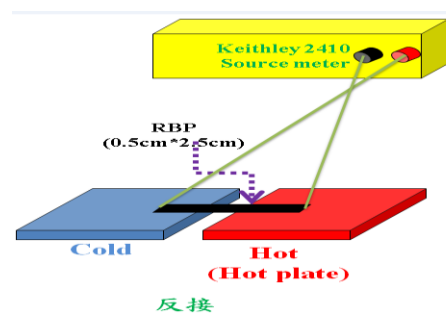
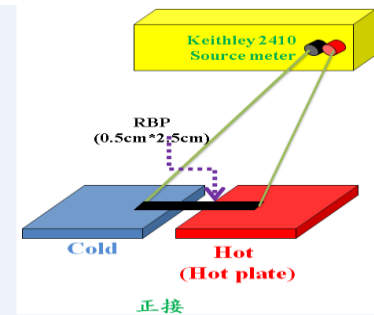
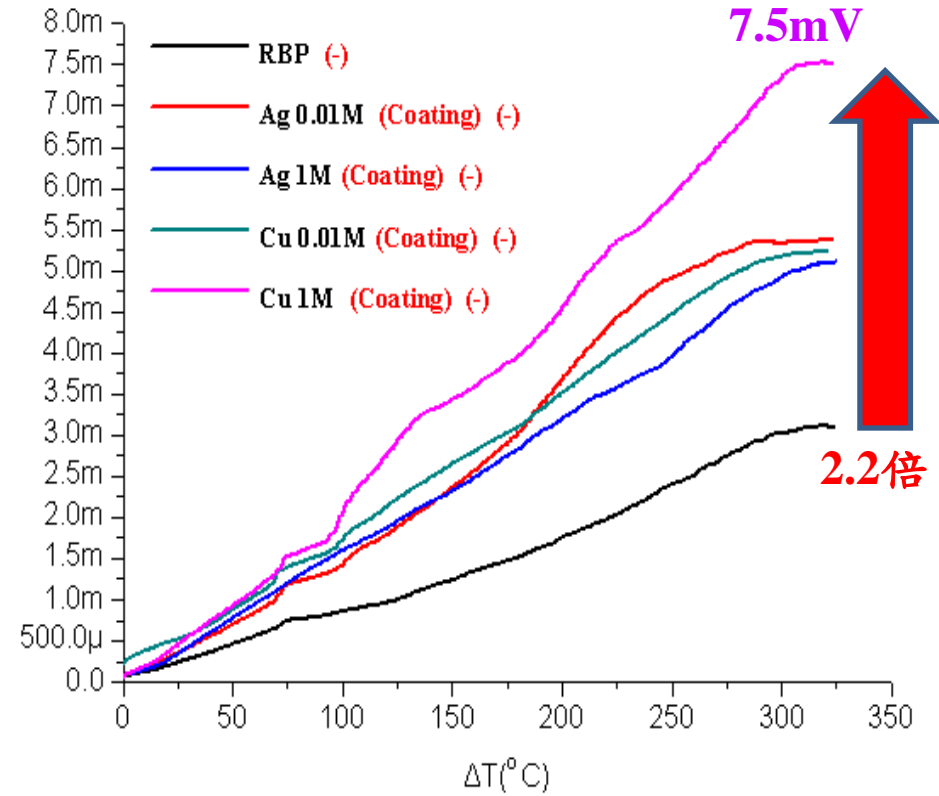
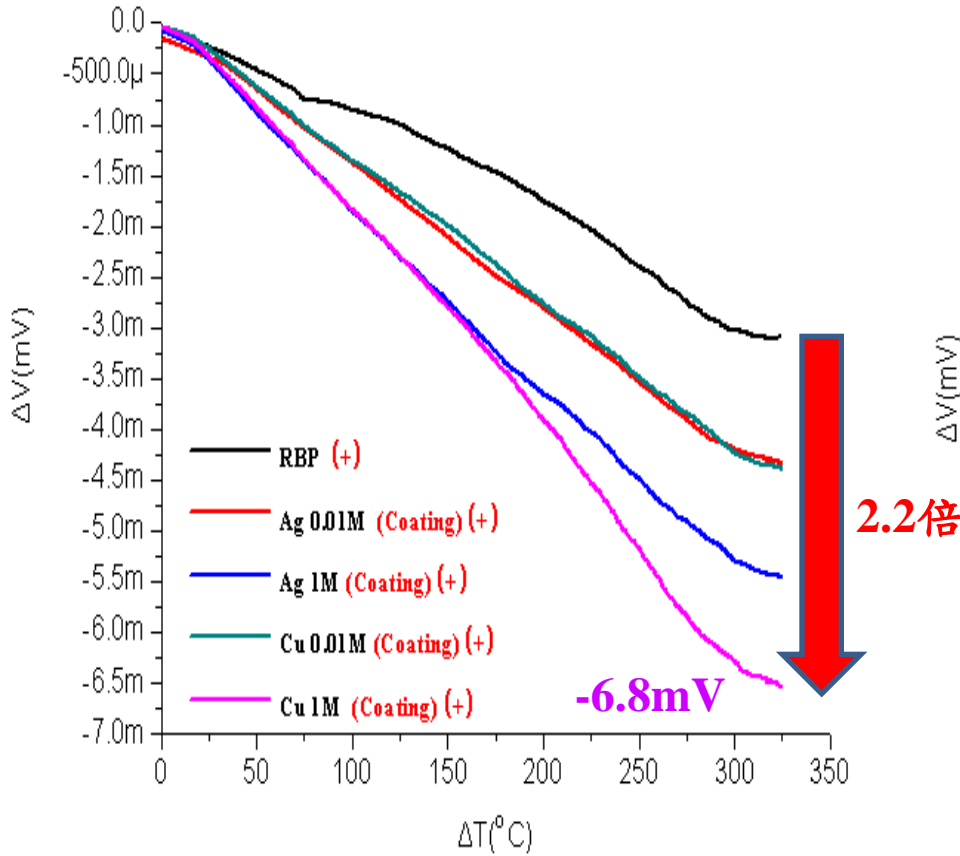
反接

RBP樣品量測裝置圖

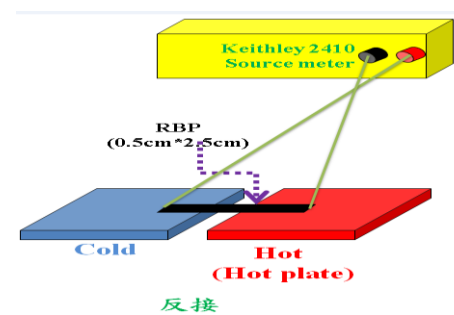
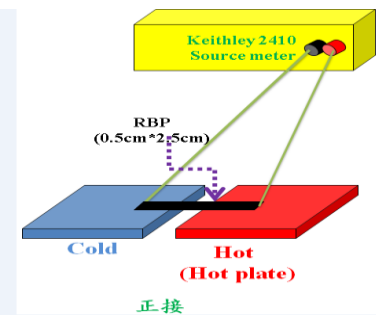
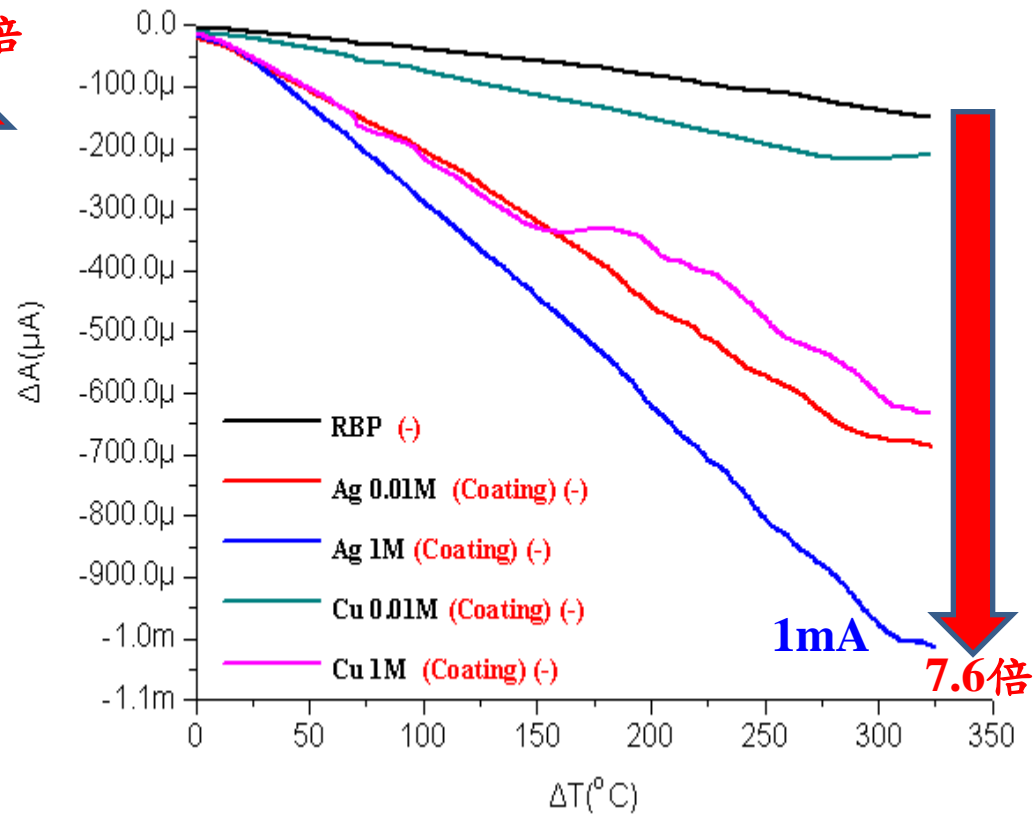
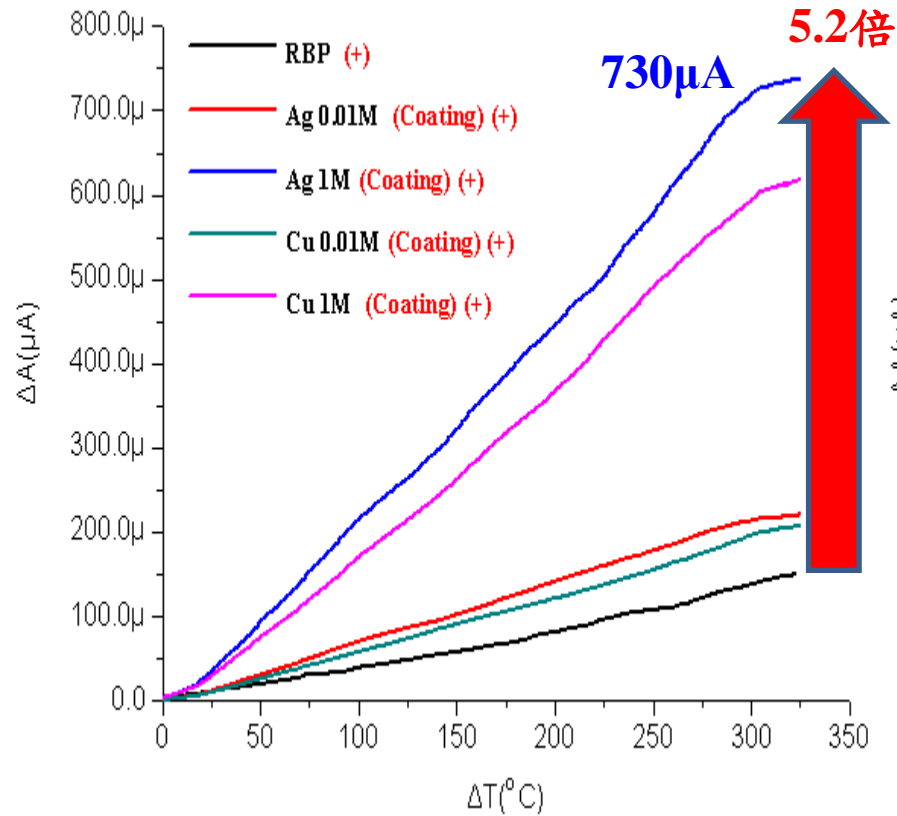
RBP正接&反接之比較



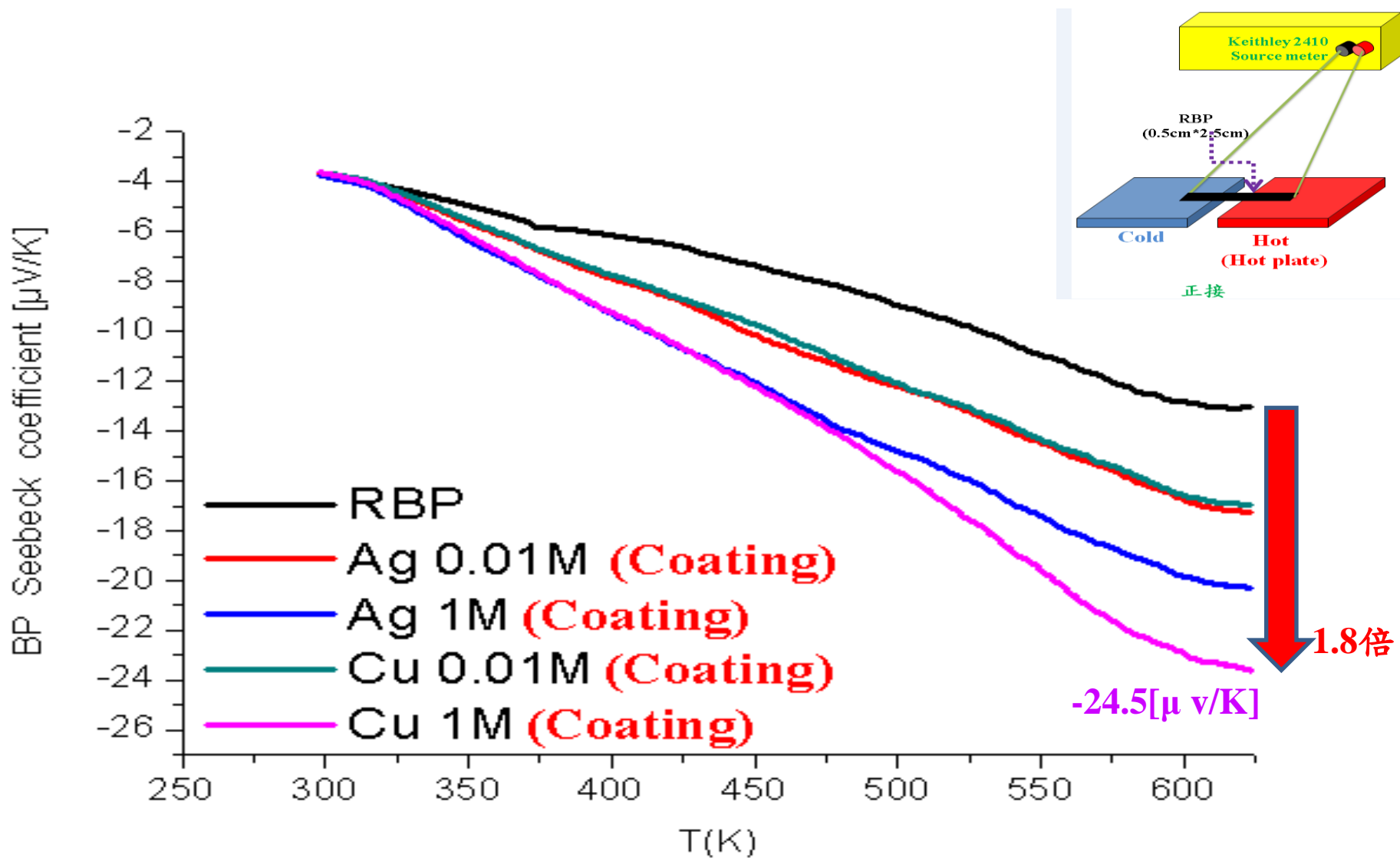
RBP電鍍改質之單層熱電特性分析-V(+&-)



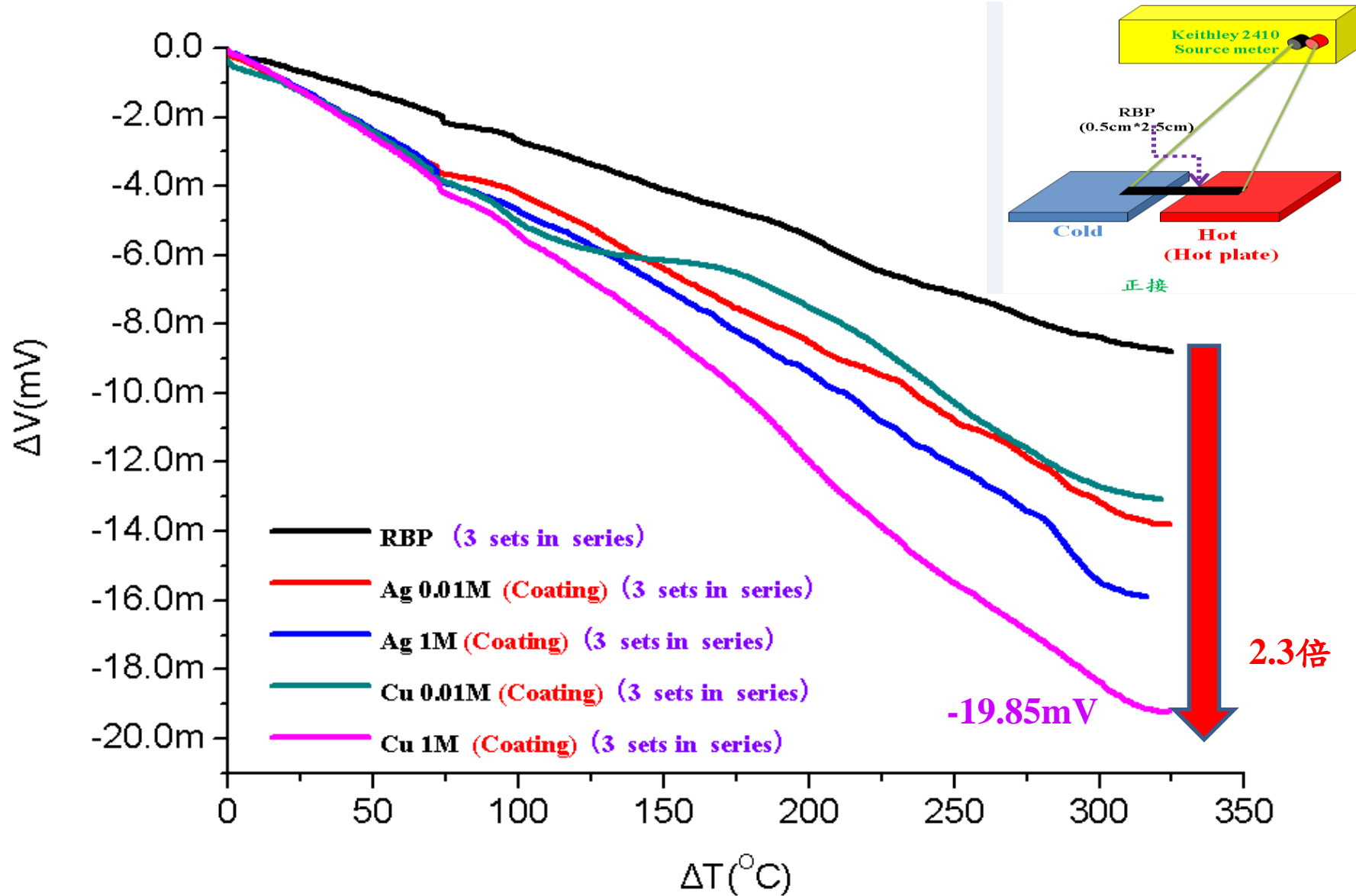
RBP電鍍改質之單層熱電特性分析-I(+&-)



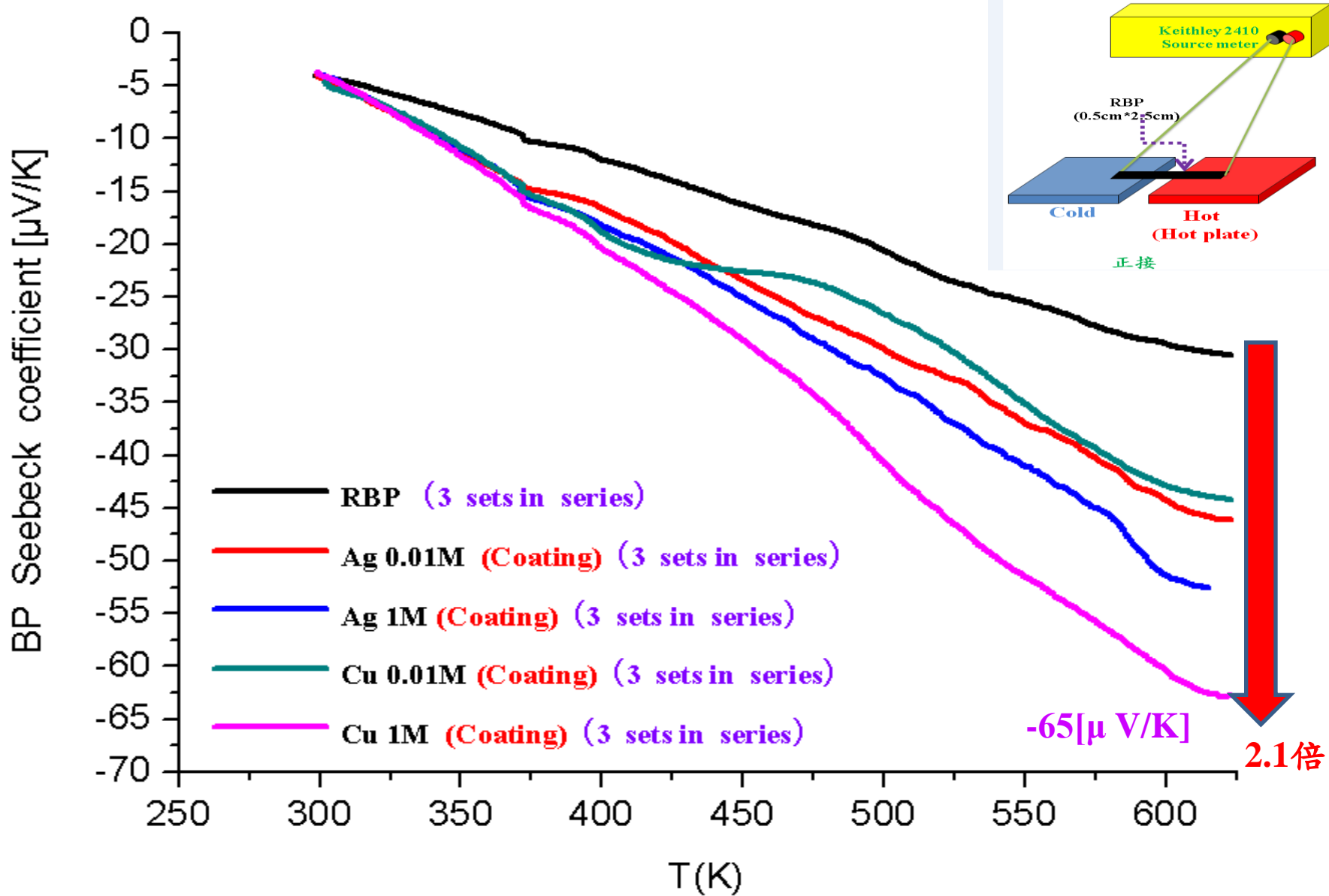
RBP電鍍改質之單層Seebeck係數



RBP電鍍改質之串聯3組熱電特性分析-V(+)



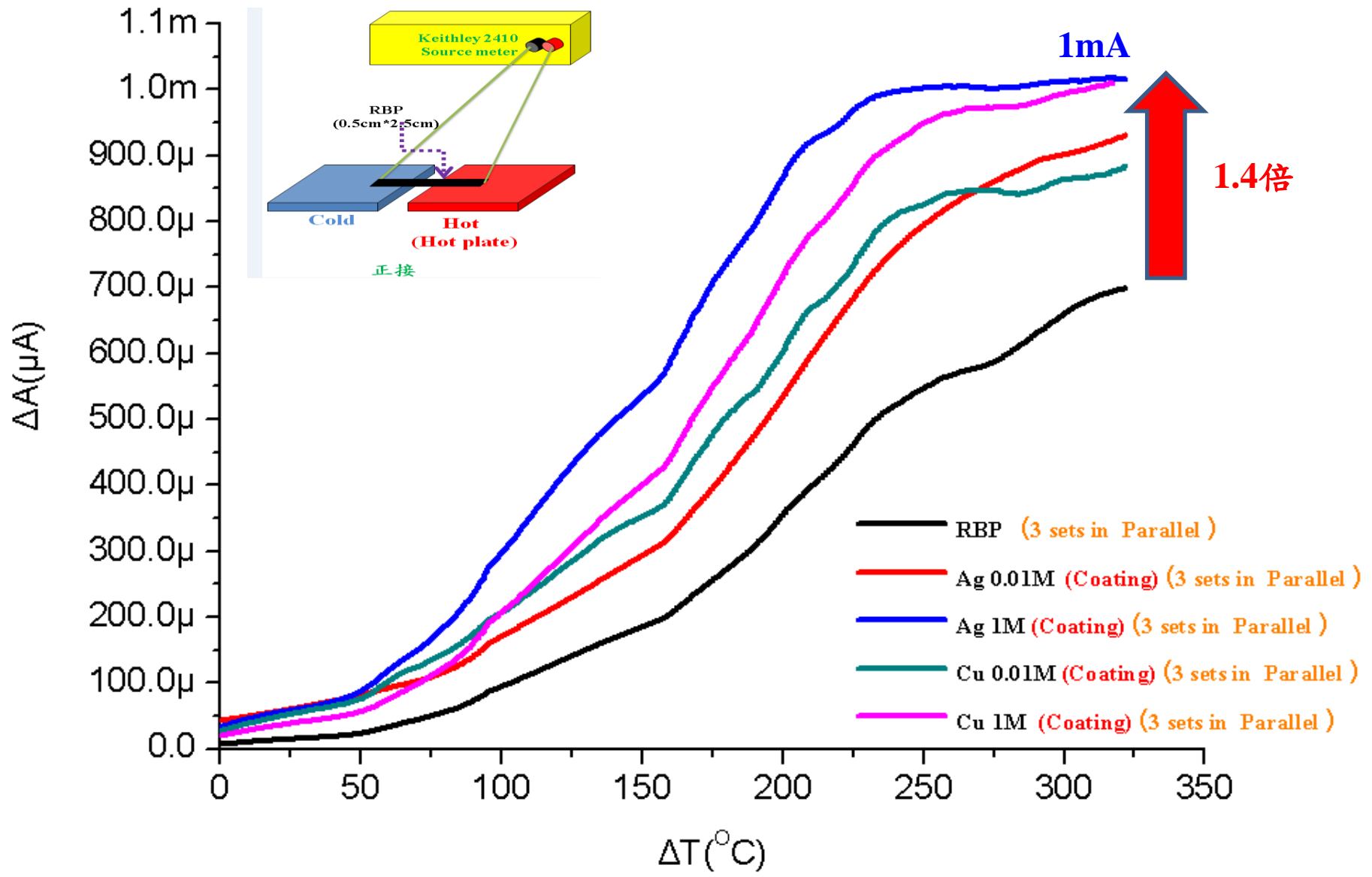
RBP電鍍改質之串聯3組Seebeck係數



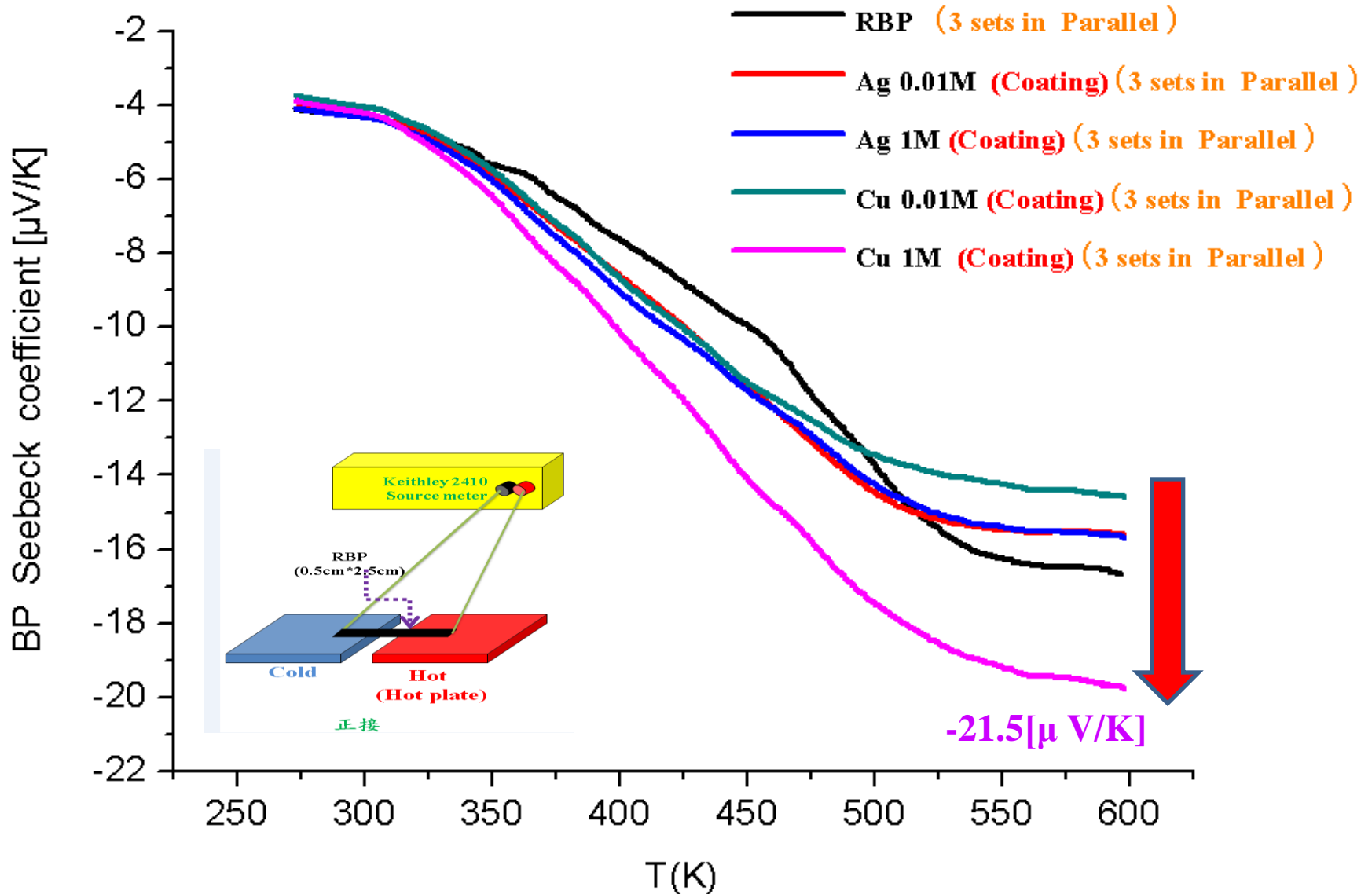
電鍍改質前後樣品串接3組之熱電壓、熱電流、Seebeck值，確實比起RBP電鍍串接3組及RBP電鍍單層之輸出級數來的佳。

RBP 電鍍單層	RBP (未電鍍)	Ag 0.01M	Ag 1M	Cu 0.01M	Cu 1M
Seebeck voltage [$\mu\text{V/K}$] [$V_{\text{hot}}-V_{\text{cold}}$]	-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 [$\mu\text{V/K}$]
RBP 電鍍串聯3組	RBP (未電鍍)	Ag 0.01M	Ag 1M	Cu 0.01M	Cu 1M
Seebeck voltage [$\mu\text{V/K}$] [$V_{\text{hot}}-V_{\text{cold}}$]	-32 [$\mu\text{V/K}$]	-46 [$\mu\text{V/K}$]	-52 [$\mu\text{V/K}$]	-45 [$\mu\text{V/K}$]	-64 [$\mu\text{V/K}$]

RBP電鍍改質之並聯3組熱電特性分析-I(+)

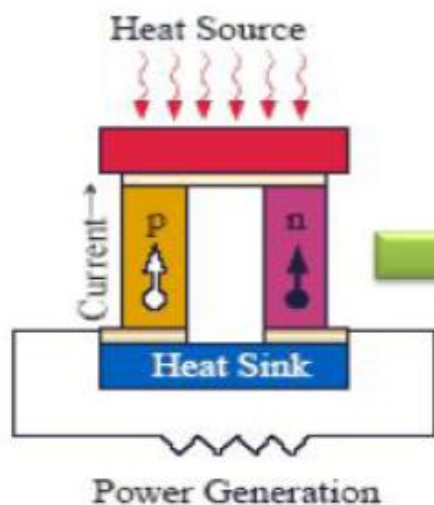


RBP電鍍改質之並聯3組Seebeck係數

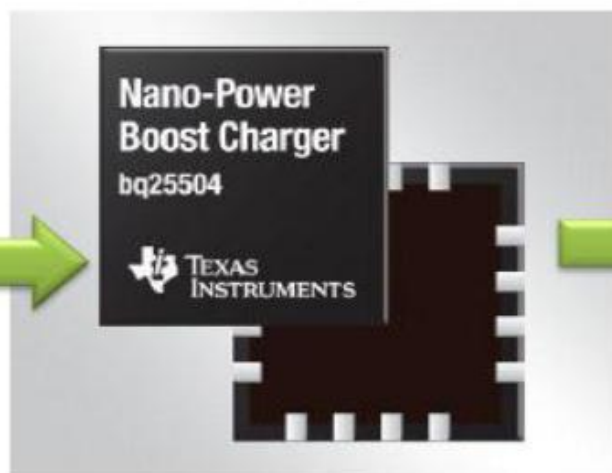


RBP 電鍍單層	RBP (未電鍍)	Ag 0.01M	Ag 1M	Cu 0.01M	Cu 1M
Seebeck voltage [$\mu\text{V/K}$] [$V_{\text{hot}}-V_{\text{cold}}$]	-13.4 [$\mu\text{V/K}$]	-17.5 [$\mu\text{V/K}$]	-20.5 [$\mu\text{V/K}$]	-16.5 [$\mu\text{V/K}$]	-24.5 [$\mu\text{V/K}$]
RBP 電鍍串聯3組	RBP (未電鍍)	Ag 0.01M	Ag 1M	Cu 0.01M	Cu 1M
Seebeck voltage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

BP熱電模組



支援奈米電源
採集的高效率
升壓充電器



薄膜電池



國科會補助計畫衍生研發成果推廣資料表

日期:2012/12/14

國科會補助計畫	計畫名稱: 以熱電奈米粉體改質之奈米碳管紙之熱電能源轉換研究
	計畫主持人: 劉日新
	計畫編號: 100-2221-E-029-031- 學門領域: 能源科技
無研發成果推廣資料	

100 年度專題研究計畫研究成果彙整表

計畫主持人：劉日新		計畫編號：100-2221-E-029-031-				計畫名稱：以熱電奈米粉體改質之奈米碳管紙之熱電能源轉換研究	
成果項目		量化			單位	備註（質化說明：如數個計畫共同成果、成果列為該期刊之封面故事...等）	
		實際已達成數（被接受或已發表）	預期總達成數(含實際已達成數)	本計畫實際貢獻百分比			
國內	論文著作	期刊論文	0	0	100%	篇	
		研究報告/技術報告	0	0	100%		
		研討會論文	0	0	100%		
		專書	0	0	100%		
	專利	申請中件數	0	0	100%	件	
		已獲得件數	0	0	100%		
	技術移轉	件數	0	0	100%	件	
		權利金	0	0	100%	千元	
	參與計畫人力（本國籍）	碩士生	1	1	100%	人次	研究生參與熱電元件材料並獲得碩士學位
		博士生	0	0	100%		
博士後研究員		0	0	100%			
專任助理		0	0	100%			
國外	論文著作	期刊論文	0	1	100%	篇	已投稿國際期刊，正在審稿中
		研究報告/技術報告	0	0	100%		
		研討會論文	0	0	100%		
		專書	0	0	100%		
	專利	申請中件數	0	0	100%	件	
		已獲得件數	0	0	100%		
	技術移轉	件數	0	0	100%	件	
		權利金	0	0	100%	千元	
	參與計畫人力（外國籍）	碩士生	0	0	100%	人次	
		博士生	0	0	100%		
博士後研究員		0	0	100%			
專任助理		0	0	100%			

<p style="text-align: center;">其他成果</p> <p>(無法以量化表達之成果如辦理學術活動、獲得獎項、重要國際合作、研究成果國際影響力及其他協助產業技術發展之具體效益事項等，請以文字敘述填列。)</p>	無
---	---

	成果項目	量化	名稱或內容性質簡述
科 教 處 計 畫 加 填 項 目	測驗工具(含質性與量性)	0	
	課程/模組	0	
	電腦及網路系統或工具	0	
	教材	0	
	舉辦之活動/競賽	0	
	研討會/工作坊	0	
	電子報、網站	0	
	計畫成果推廣之參與(閱聽)人數	0	

國科會補助專題研究計畫成果報告自評表

請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況、研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）、是否適合在學術期刊發表或申請專利、主要發現或其他有關價值等，作一綜合評估。

1. 請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況作一綜合評估

達成目標

未達成目標（請說明，以 100 字為限）

實驗失敗

因故實驗中斷

其他原因

說明：

2. 研究成果在學術期刊發表或申請專利等情形：

論文： 已發表 未發表之文稿 撰寫中 無

專利： 已獲得 申請中 無

技轉： 已技轉 洽談中 無

其他：（以 100 字為限）

達成度為 70%，但因 Bi 及 Te 此兩種熱電材料熔點不高約為 400~600 度 C，且沸點差異超過 500 度 C，通入大量氫氣仍無法製作出奈米粉體，須另外改良製作方式，例如再加入液態氮，但須追加儀器設備費，才能修改真空設備。

3. 請依學術成就、技術創新、社會影響等方面，評估研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）（以 500 字為限）

此計畫之研究結果及內容正在投稿國際期刊，其實驗過程結合奈米領域與能源領域之最新科技，如能繼續發展達到應用階段，對於節能減碳及自然資源之再利用皆有正面助益。