

中華民國第 65 屆中小學科學展覽會

作品說明書

高級中等學校組 化學科

050214

改質細菌纖維素製成環保奈米摩擦發電機

學校名稱： 國立臺灣師範大學附屬高級中學

作者： 高二 孫禾峰 高二 蔡溱益 高二 廖品皓	指導老師： 張荊堰
---	------------------

關鍵詞： 環保、摩擦發電、細菌纖維素

摘要

本研究旨在製作環保的奈米摩擦發電機，並提升其功率，本篇使用細菌纖維素替換奈米摩擦發電機中常用卻難以降解的塑膠摩擦材料，並透過乙醯化及檸檬酸交聯接上擁有高電子密度的官能基同時減少纖維素鏈間的氫鍵，搭配冷凍手法製作孔洞纖維素增加反應產率，試圖提升奈米摩擦發電機的發電效率。最終製成環保奈米摩擦發電機，提升其作為綠能的潛力。

壹、前言

一、研究動機

現今的人類文明不斷進步，對於能源的需求也愈來愈高，然而現代主要的發電方式對環境的危害已然不可忽視。意識到環境對我們的重要性後，關於綠能的研究一躍成為科學界最熱門的議題。然而目前所發現的綠能卻有著顯著的缺點，明明在我們的日常生活中，隨處皆是能源。但這些零碎、不持續的能源使用以往的發電技術無法有效率地進行回收，導致這些綠能利用效率不佳而浪費，成為綠能研究中的一大障礙。在眾多的綠能中，王中林教授於 2012 年所發明的奈米摩擦發電機與其他發電機有著顯著的差異，其最大的特色以及優點即是其可以收集高亂度的動能，同時帶有重量輕的優點，而且即使縮小其體積，輸出電壓依然可以保持在一定水準，並不會因為體積縮小而驟減到無法利用的程度，小體積和輕巧的機體加上其收集的能源種類使得奈米摩擦發電機的應用能力遠超出其他綠能發電機。

由於發電機裝置製作的材料很簡單，並且除了應用範圍大的優點以外，可以相較於其他綠能以低成本製造又是一個大優點，而且甚至不需要發電廠的存在，可以直接附加在需要使用電力抑或是會被大量按壓的器具上。除了不需要花費成本建造發電廠，運送電力以及儲存電力所需要的設備以及途中損耗的能源也可以降到最低。

雖然奈米摩擦發電屬於綠能，但摩擦材料大多使用塑膠，並不環保。考量到發電機的損壞以及更換，若是將摩擦材料替換成可降解的有機材料，可以大幅降

低對環境的負擔。在眾多有機材料中，我們選擇了細菌纖維素作為摩擦發電機的材料。作為一種環保材料，細菌纖維素不僅可在自然中降解，也有著易於改質的優點，因此我們便想：假如我們把細菌纖維素應用在奈米摩擦發電機上，是不是就能製造出環保、發電效率高的發電機了呢？

二、研究目的

- (一)以細菌纖維素製作環保奈米摩擦發電機。
- (二)透過醋酸酐改質以及檸檬酸交聯反應改變細菌纖維素的性質，使奈米摩擦發電機的發電效率提高。
- (三)製作孔洞纖維素提升反應產率同時提升摩擦發電效率

貳、研究設備及器材

一、設備與器材

(一) 設備

- 1. 傅立葉轉換紅外線光譜儀
- 2. 電子顯微鏡
- 3. 電子秤
- 4. 公自轉機
- 5. 冰箱
- 6. 加熱台

(二)器材

- 1. 樣本瓶
- 2. 培養皿
- 3. 三用電表

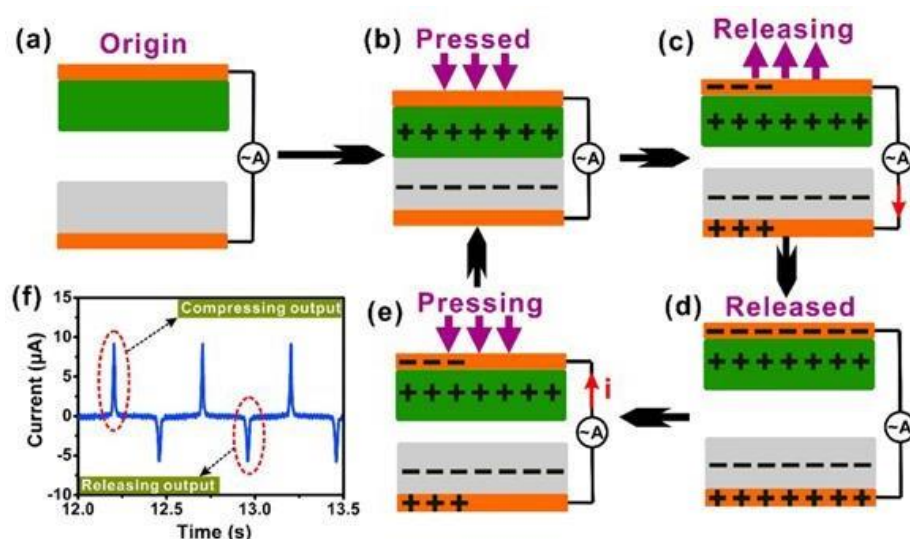
參、研究過程與方法

一、原理——發電機的運作

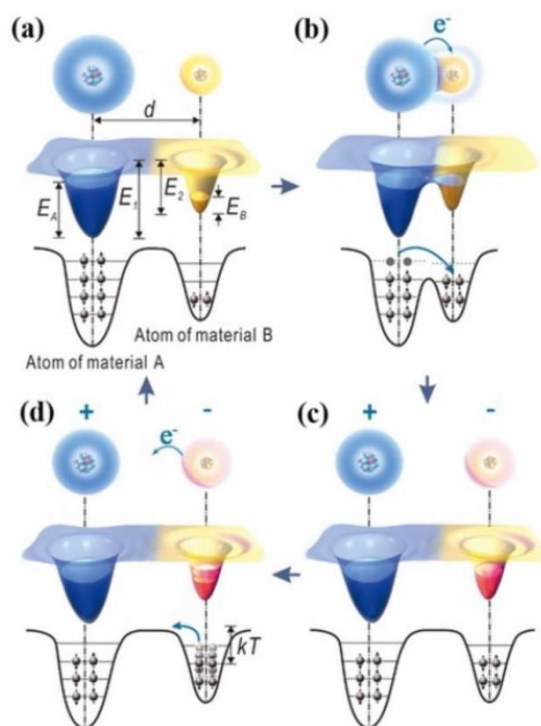
奈米摩擦發電機由正、負極材料摩擦而起電，兩片材料帶電量是左右發電機功率的重要因素。過去許多研究專注於提高其發電效率，而忽略了其所使用的塑膠材料帶來的危害

因其不環保，所以我們打算使用可降解的材料製作，再進行化學以及物理改質提升其效能。

下圖一為摩擦發電機發電過程簡圖，綠色以及灰色部分為摩擦材料，橘色部分為導體，黑線為導線。下圖二為發電機材料間電子轉移之模型。第一步施以外力促使上下摩擦材料接觸造成其中電子轉移，第二步外力移除，上下摩擦材料受到置於裝置中間的彈簧作用而分開，利用導體與帶電摩擦材料的距離變化，造成上下層導體間的電位差，帶動兩片導體間的電子流動形成電流。接著再次按壓時電位差變化的趨勢與移除外力時相反，造成電子往反方向移動。而此時發電機回到第一步驟結束的樣子，透過施加外力造成上下材料與上下導體靠近以及移除外力時彈簧造成上下材料與上下導體分開，每一次的按壓加釋放可以造成順反兩次的電子流動，藉此循環發電。



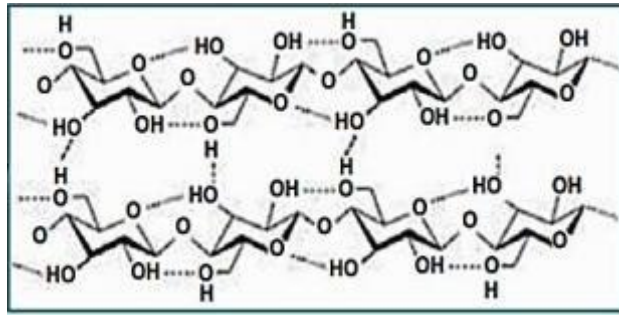
圖一、發電機發電過程之簡圖(擷取自參考文獻四)



圖二、發電機兩極材料電子轉移過程之原理圖(取自王中林教授所提出的摩擦起電模型)

二、研究方向

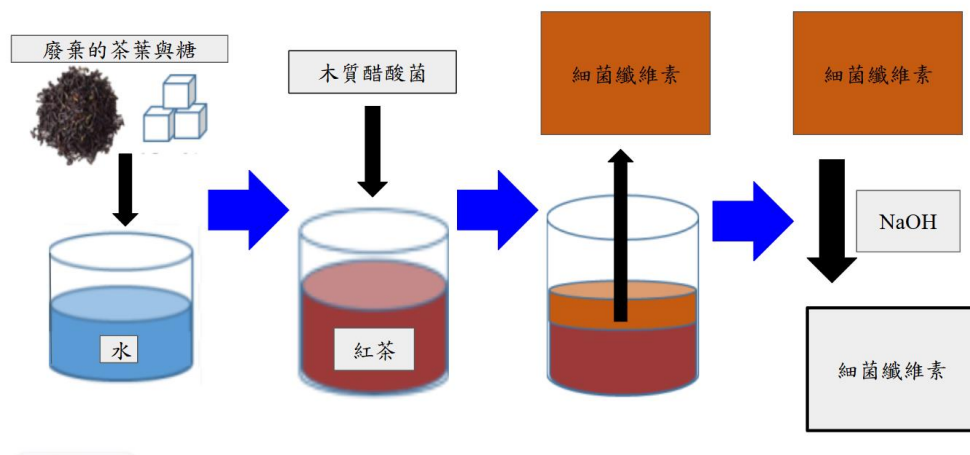
我們的實驗專注在改良正極摩擦材料。在眾多材料中，我們選擇了細菌纖維素作為正極摩擦材料。在眾多正極摩擦材料中，纖維素擁有大量羥基，其高電子密度的氧原子有利於在發電機中作為正極摩擦材料—電子提供者的角色，但令人意外的是其發電效率遠比想像中要低，且多篇文獻中皆有將羥基替換成其他基團後電壓電流提升的結果，雖然在大多數論文中皆認為這是基團所帶來的影響，但分析了眾多論文後，這些成功提升電壓的案例裡，他們所用來取代纖維素羥基的原子基團並不具備關聯性，我們認為氫鍵極有可能才是抑制細菌纖維素作為摩擦材料的發電效率的主要原因，氫鍵的形成穩定了氧原子上的高密度電子團，使電子不易經由摩擦轉移到負極材料，因此我們藉由改質來移除氫鍵，增加其發電效率。



圖三、纖維素氫鍵示意圖(參考自第 63 屆全國科展第二名)

三、細菌纖維素(Bacterial cellulose)簡介

細菌纖維素是由木質醋酸菌 (*Acetobacter xylinum*) 代謝過程中會釋出的纖維素鏈在水中自聚集(self-aggregation)而來，相較於一般纖維素膜，不但少了大量的預處理步驟，而且自聚集的過程使纖維素鏈得以形成大量氫鍵，進而排列整齊，因此其具備高機械強度、高保水性、良好的生物相容性以及可生物降解等性質，使得細菌纖維素成為了材料科學中極具潛力的材料。因為細菌纖維素具備高機械強度及可降解性，所以我們選擇其以取代奈米摩擦發電機中常見的塑膠材料，使摩擦耗材的汙染降低。細菌纖維素製作過程簡單，只需選定合適容器，並使用過期的糖以及回收的茶葉製作培養液讓木質醋酸菌進行發酵，靜置一到兩週後便會在培養液的表面形成一層細菌纖維素。取出後使用氫氧化鈉以及清水沖洗，置於水中保存，最終得到實驗材料。此時因為纖維素是在水中自聚集，因此其中會夾帶大量水分，佔細菌纖維素重量的 99% 以上，因此反應前基本上都會先烘乾。



圖四、培養細菌纖維素之流程圖



圖五、未經氫氧化鈉清洗的細菌纖維素，其表面呈棕色。

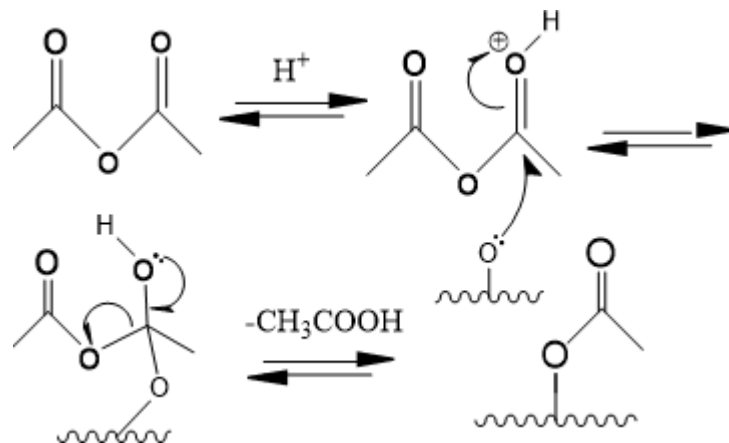


圖六、經氫氧化鈉清洗並烘乾的細菌纖維素，其體積縮小且表面呈白色。

四、實驗

(一)醋酸纖維素 Cellulose Acetate(CA)

下圖為此實驗之過程。此實驗藉由移除羥基來移除氫鍵，同時也要控制產率不能過高，改掉過多的羥基確實移除氫鍵，卻也同時移除了正極摩擦材料所需的高電子密度的氧原子，經過查找大量文獻後，發現使用醋酸酐合成 Cellulose Acetate 的產率十分適合。



圖七、醋酸酐改質之實驗過程

以下為步驟：

1. 烘乾細菌纖維素並加入 1:15 (重量比 g : g)的醋酸酐

2. 在通風櫥中以攝氏 105 度反應六個小時

3. 取出反覆泡水再進行清洗

(二)孔洞纖維素 Porous Cellulose

為了加強上一個實驗的產率，我們對反應前的纖維素做了一些預處理，使其增加孔洞，提升反應表面積，試圖更佳地去除氫鍵。

1.冷凍處理法

基於細菌纖維素的形成是細菌放出的纖維素鏈在培養液中慢慢聚合，其纖維素內部夾雜大量水分，佔了其重量的 99%，乾燥過後體積、重量皆大幅縮減，水分原本佔據的空間也會消失，我們認為可以利用裡面水分結冰時的體積擴大，輕微破壞原本纖維素鏈緊密排列的結構，使其乾燥過後仍然可以保存結冰所保留的空間，進而形成孔洞。其步驟如下：

(1)乾燥纖維素時保留部分水分(15%、25%、50%、75%)

(2)置於冷凍庫待其完全結冰

(3)取出並移除結冰再烘乾

2.氫氧化鈉處理法

除了冷凍之外，改變氫鍵的接法亦可破壞其緊密的結構，使用強鹼改變其氫鍵的接法，便是其中一個方法。其步驟如下：

(1)配製不同的高濃度 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ (15%、20%、25%、30%重量百分濃度)

(2)浸泡乾燥過後的纖維素

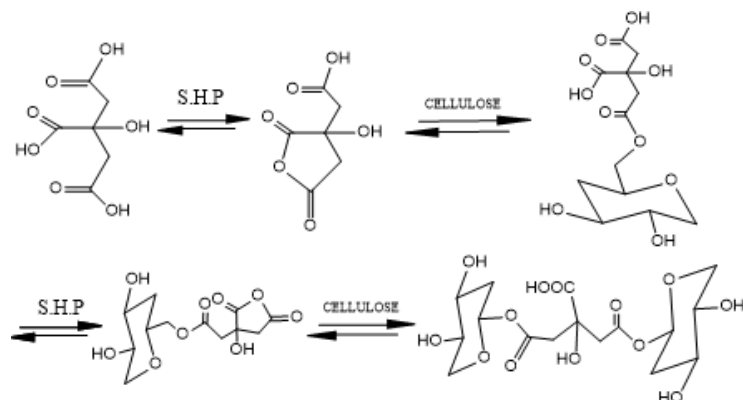
(3)取出並泡入大量清水後再沖洗

(三)檸檬酸改質

檸檬酸在反應中作為交聯劑，由於交聯過後可以增加一部分纖維素鏈之間的距離，我們推測能夠以增加距離的方式拉開氫鍵，而且在檸檬酸中也擁有羧基以及羥基

等可以增加電壓的基團，我們認為此改質也能很好的提升電壓，其步驟如下：

1. 配製不同濃度的檸檬酸水溶液(10%、25%、50%重量百分濃度)
2. 加入次磷酸鈉
3. 加入乾燥細菌纖維素
4. 常溫下反應一天，取出後反覆泡水以及沖洗



圖八、檸檬酸交聯反應

(四)檸檬酸交聯與醋酸酐改質的疊加使用

前兩個實驗中，兩種改質要達成的目的相似，可能可以一起使用，於是我們嘗試了兩種不同的順序，先進行醋酸酐改質再進行檸檬酸交聯，以及先進行檸檬酸交聯再進行醋酸酐改質的實驗，改質的步驟無異於前述。

(五)以檸檬酸催化醋酸酐反應同時進行檸檬酸交聯

上一個實驗的結果顯示先進行的改質會妨礙後續改質的進行，而且檸檬酸交聯對後續改質的妨礙更為強烈，因此我們使兩種反應同時進行，並嘗試運用酸催化醋酸酐的反應使其不會被檸檬酸改質過度影響，實驗方法如下：

1. 量取 35 克的醋酸酐置於燒杯
2. 分別加入不同克數的檸檬酸，配製出 10%、15%、20% (重量百分濃度)的溶液

3. 每杯溶液中置入兩塊冷凍纖維素
4. 兩塊纖維素分別於 55 度下反應 17、19 小時
5. 取出反覆浸泡大量清水與沖洗並乾燥

(六)測量發電效果

1. 以加熱台乾燥細菌纖維素以減少濕度對實驗的影響
2. 使用膠帶沾黏 PDMS 以除去表面灰塵
3. 將細菌纖維素及 PDMS 分別黏至鋁箔上
4. 連接鋁箔與三用電表
5. 反覆按壓並記錄結果

肆、研究結果

一、測量與數據處理

由於電流以及電壓的趨勢是相似的，而且電流基本上受到面積的影響，因此使用較能看出改質前後差異的電壓作為分析實驗的數值。

另外，摩擦發電很容易受到外在環境因素影響，因此每次在測量前，我們選定了一片初期實驗做出來的纖維素作為基準，來檢測當天的環境因素對電壓的影響，在測定時，我們會再次測量該片纖維素，並記錄下當時的電壓數值為何，最後整理數據時再利用標準化進行換算，如此來彌補環境因素造成的誤差值。

二、數據表格

表一、其中正極為檸檬酸纖維素，負極為 PDMS

	平均最大電壓(V)
檸檬酸改質 10%	22.0
檸檬酸改質 25%	23.0
檸檬酸改質 50%	23.5

表二、其中正極為氫氧化鈉纖維素，負極為 PDMS

	平均最大電壓(V)
NaOH 15%	21.0
NaOH 20%	19.7
NaOH 25%	14.3
NaOH 30%	15.2

表三、其中正極為冷凍纖維素，負極為 PDMS

	平均最大電壓(V)
冷凍纖維素 15%	24.9
冷凍纖維素 25%	29.7
冷凍纖維素 50%	20.0
冷凍纖維素 75%	22.9

表四、其中正極為醋酸酐纖維素，負極為 PDMS

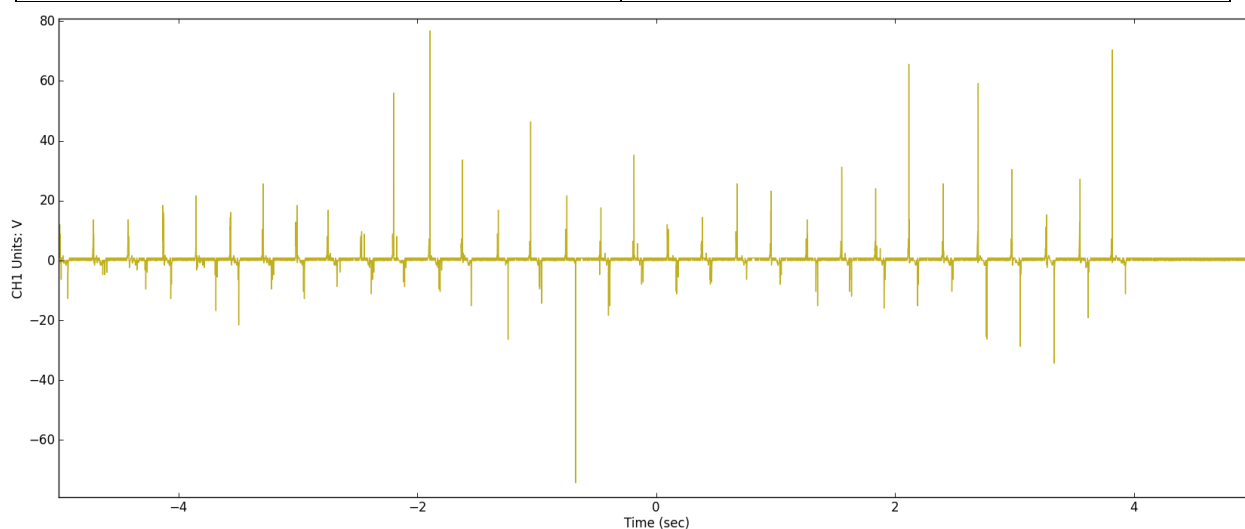
	平均最大電壓(V)
冷凍纖維素 15%(醋酸酐)	31.5
冷凍纖維素 25%(醋酸酐)	47.5
冷凍纖維素 50%(醋酸酐)	40.0
冷凍纖維素 75%(醋酸酐)	37.0

表五、其中正極為醋酸酐纖維素，負極為 PDMS

	平均最大電壓(V)
F1'(先檸檬酸 10%後醋酸酐)	21.5
F2'(先檸檬酸 25%後醋酸酐)	23.0
F3'(先檸檬酸 50%後醋酸酐)	20.6
F4'(先醋酸酐後檸檬酸 10%)	22.3
F5'(先醋酸酐後檸檬酸 25%)	17.6
F6'(先醋酸酐後檸檬酸 50%)	21.6
冷凍纖維素 25%(醋酸酐)	22.6

表六、其中正極為醋酸酐纖維素，負極為 PDMS

	平均最大電壓(V)
H1 (檸檬酸 10%催化醋酸酐 17 小時)	14.0
H2 (檸檬酸 10%催化醋酸酐 19 小時)	14.7
H3 (檸檬酸 15%催化醋酸酐 17 小時)	17.3
H4 (檸檬酸 15%催化醋酸酐 19 小時)	18.3
H5 (檸檬酸 20%催化醋酸酐 17 小時)	16.5
H6 (檸檬酸 20%催化醋酸酐 19 小時)	18.5
冷凍纖維素 25%(醋酸酐)	16.0



圖九、簡易裝置模擬應用之電壓隨時間變化圖

伍、討論

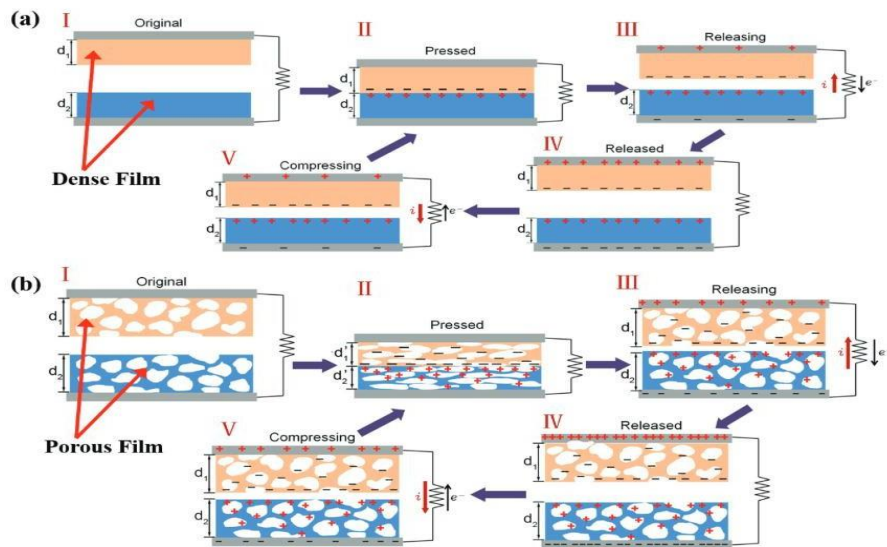
一、醋酸纖維素 Cellulose Acetate 以及孔洞纖維素 Porous Cellulose

(一)實驗產率與文獻的差異

與預想的不同，醋酸酐改質僅僅提升了八到九伏特，而且其產率相當低，遠低於文獻中記載 1/3 的轉換率，我們認為主因是我們使用片狀的固體纖維素不同於文獻中使用的是酸水解的纖維素進行反應，反應面積較大。因此我們打算從物理方面著手，試著提高改質產率。

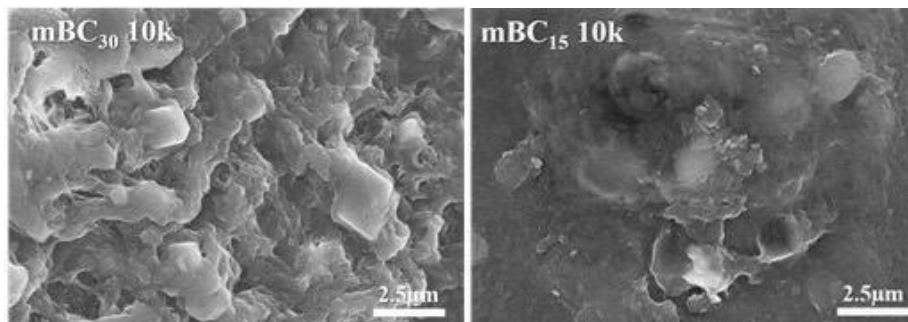
(二)孔洞纖維素的性質

孔度纖維素的的功用主要是提升可反應的表面積進而提高產率，以及增加摩擦發電的效果。



圖十、孔洞纖維素加強發電電壓(出自文獻三)

冷凍纖維素和氫氧化鈉纖維素的孔洞有明顯的不同，外觀上來看，氫氧化鈉纖維素明顯變得透明，而且邊緣有捲曲的現象，表面上也變得凹凸不平，而且隨著強鹼的濃度增加，上述現象更加明顯。反觀冷凍纖維素的結構外觀上沒有肉眼可見的特殊變化。



圖十一、左為氫氧化鈉纖維素，右為冷凍纖維素

從 SEM 可以明顯看出氫氧化鈉纖維素的孔洞較大且明顯，這很可能是造成其外觀差異的原因。但令人詫異的是孔洞較大的氫氧化鈉纖維素的電壓遠低於 冷凍纖維素，目前認為原因有二：

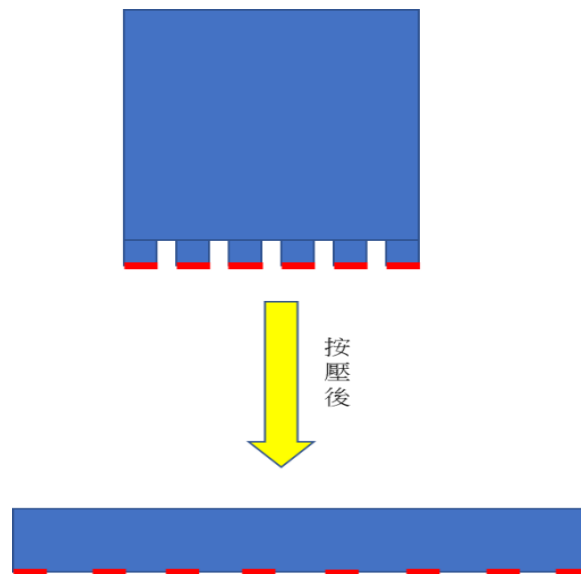
1. 強鹼破壞了結構

氫氧化鈉纖維素以及冷凍纖維素的電壓與結構破壞程度作圖的結果都呈現鐘形，我們認為在強鹼濃度高的情況下，會大幅度破壞纖維素內部結構反而會使電壓電流下降。

2. 纖維素捲曲與硬化

氫鍵的重新排列使纖維素鏈捲曲進而造成表面不平整，這對於單位面積的發電功率是有幫助的，在按壓凹凸不平的材料時，因為其受到壓力後原本凹凸不平的部分得以展開，因此實際接觸的表面機會比測量的表面積更大，因此得以加大單位面積的發電功率，然而氫氧化鈉纖維素的硬化卻造成其表面無法開展，反而縮小了其表面積，使表面不平整反而成為了缺點。

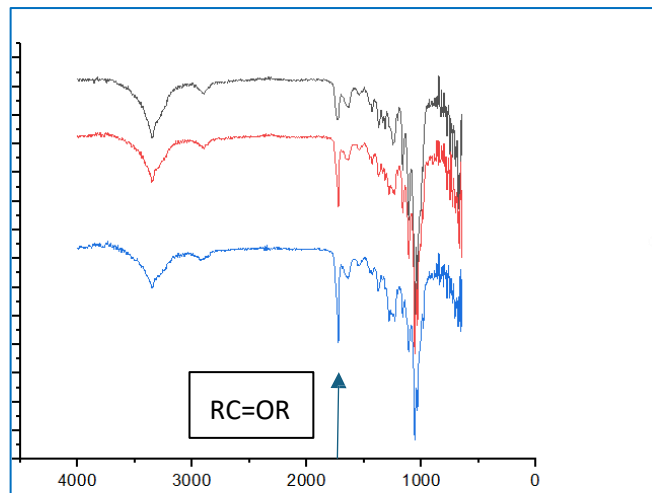
而即便冷凍纖維素同樣有結冰體積擴大過多造成內部結構破壞的問題，其硬度以及表面也沒有過多變化，因此可以如預期提高發電效率的同時亦提升改質產率，所以我們選用冷凍纖維素進行改質。



圖十二、纖維素按壓之理想示意圖，紅色部分為凹凸不平時之表面積

(三) 使用冷凍纖維素進行醋酸酐改質

改質的步驟與先前醋酸酐改質無異，只是加入的一般纖維素改成冷凍纖維素，並藉此提高產率，以達到提高電壓的效果。表五為改質後的電壓，而圖十二為正常以及不同水量的冷凍纖維素的 FT-IR 光譜。



圖十三、冷凍纖維素經過醋酸酐處理後的結果，黑色、紅色、藍色分別為 15%、25%、75%冷凍醋酸纖維素

圖中標示處三個凹陷的位置是 C=O 的拉伸，可作為改質的結果來進行分析，由 FT-IR 光譜圖中可以看到醋酸酐改質的產率隨著冷凍纖維素水量上升而變高，這也符合原本的預期，水量多寡是造成孔隙數量以及大小的主要原因，因此造成含水量越多改質成效越好的結果。

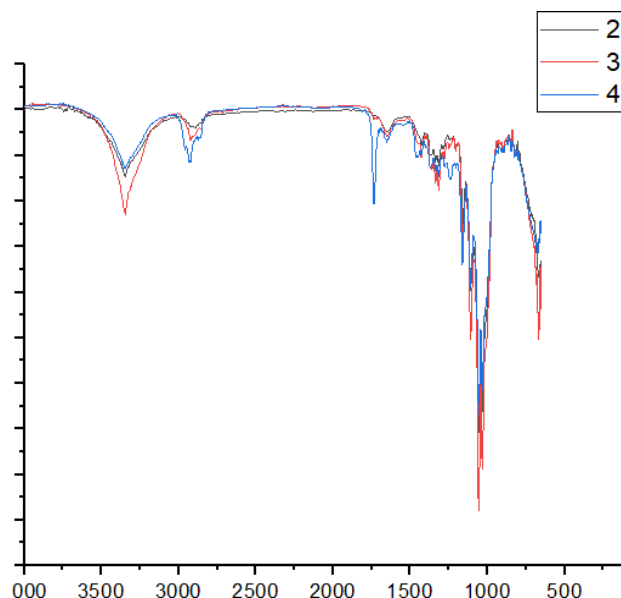
值得注意的是其電壓的提升量並未隨著產率的增加而提升，在下表七中可以看到，在 25%冷凍纖維素之前的趨勢符合預期，隨著產率的提升，改質後的電壓上升量也隨之提升，但到了 75%卻不然，我們認為這是產率過高的結果，與在前述[實驗過程以及方法]中，提及的氫鍵影響發電效能有關，由於此實驗使用替換羥基來消除氫鍵，當產率過高時，羥基被替換的數量過多，反而造成電壓下降的現象。

表七、標準化後換算的數據，為改質後提升之電壓

	平均增加電壓(V)
冷凍纖維素 15%	6.6
冷凍纖維素 25%	17.8
冷凍纖維素 75%	14.1

二、檸檬酸纖維素

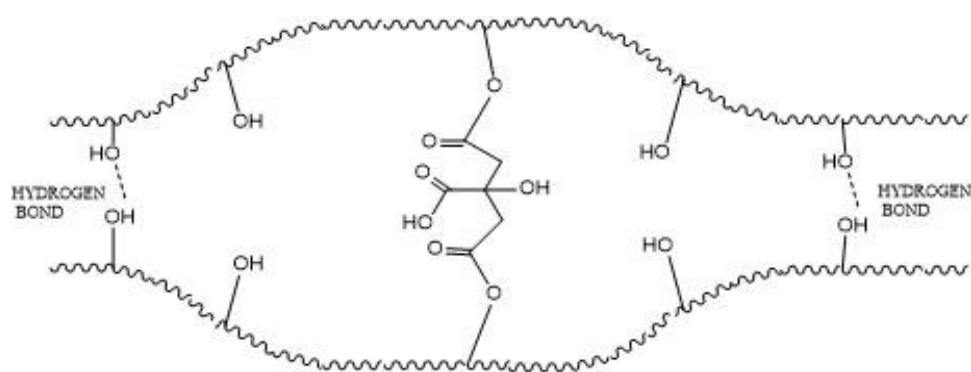
檸檬酸的改質成效比預期的低，但上升的電壓數卻不容小覷，從 FT-IR 光譜上看，其產率明明不高，我們認為原因有二：



圖十四、檸檬酸的改質 FT-IR 光譜 2、3、4 號曲線分別為 10%、25%、50%

(一)造成氫鍵消失的方法不同

我們認為一部分原因應該是相較於醋酸酐改質，其拉開氫鍵的方式有所不同。對於醋酸酐改質而言，是一次拔除一個羥基，造成其對應的氫鍵消失；檸檬酸改質則是利用在纖維素鏈之間加上相較於醋酸酐改質較大的基團，小範圍地拉大附近的羥基的距離，藉此斷開氫鍵，醋酸酐改質或許也會有同一現象，但由於基團較小，效果不比檸檬酸改質佳，因此可想而知，在相同的產率下所能斷開的氫鍵數量肯定有區別，因此才能在低產率下提升不少的電壓。



圖十五、檸檬酸交聯局部示意圖，上下為纖維素鏈

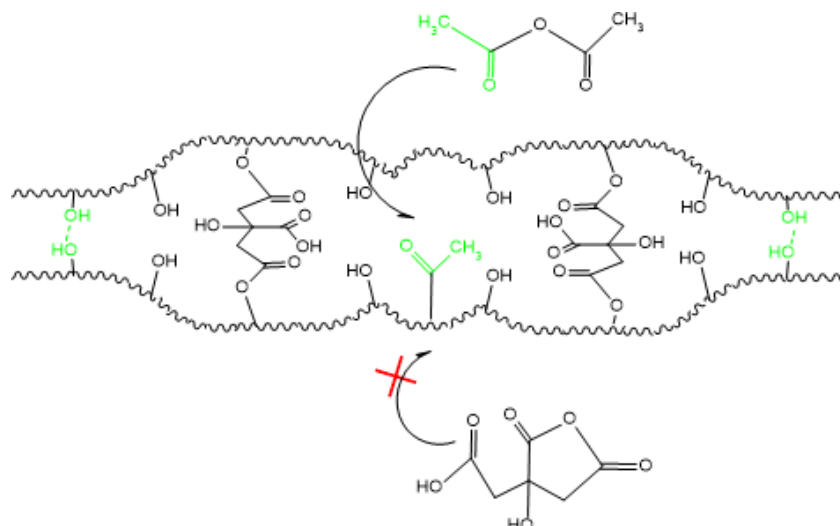
(二) 高電子密度原子的增加

與醋酸酐改質不同，檸檬酸改質所新接上的基團中也帶有高電子密度的氧原子，高密度的電子必然會對正極摩擦材料失去電子的傾向有所幫助，但是考慮到其可能會與附近纖維素上羥基的氫原子形成氫鍵，因此所帶來的增加電壓效果可能不是太明顯。

即便綜合上述兩種原因，其電壓仍然沒有超過醋酸酐改質中數據最高的一組，因此我們嘗試使用其他方法。

三、檸檬酸以及醋酸酐先後改質

醋酸酐改質以及檸檬酸改質兩者都可以達成提升電壓的效果，而且這兩種改質都是為了移除氫鍵，因此推測兩者同時使用可以移除更多氫鍵，進而達到更好的提升電壓效果。同時使用兩種改質方式來消除氫鍵也有其他好處，細菌纖維素的優點即是其物理性質優越，相較其他一般的纖維素薄片具備良好的機械強度，但若只使用醋酸酐改質，即便達到目的，纖維素也會變得十分脆弱，不適合作為摩擦材料使用，因此需要使用檸檬酸交聯來增加其韌性，同時也能消除氫鍵；而若是只仰賴檸檬酸交聯，其極大的立體障礙會妨礙交聯反應進行，因此需要使用立體障礙較小的醋酸酐改質進一步移除氫鍵。

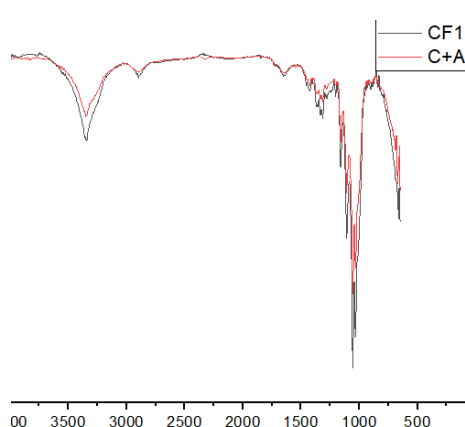


圖十六、立體障礙使檸檬酸交聯無法進行，而醋酸酐改質可以。

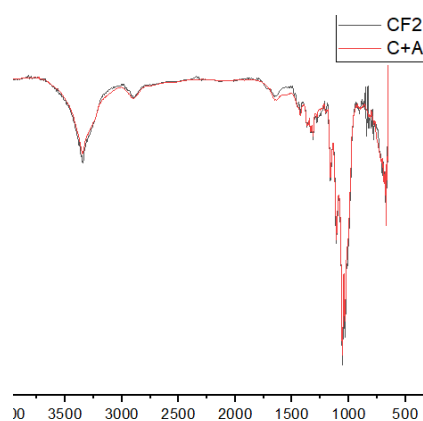
我們嘗試了以下三種改質順序，檸檬酸交聯再醋酸酐改質、醋酸酐改質再檸檬酸交聯以及檸檬酸催化醋酸酐改質。

(一)醋酸酐改質再檸檬酸交聯

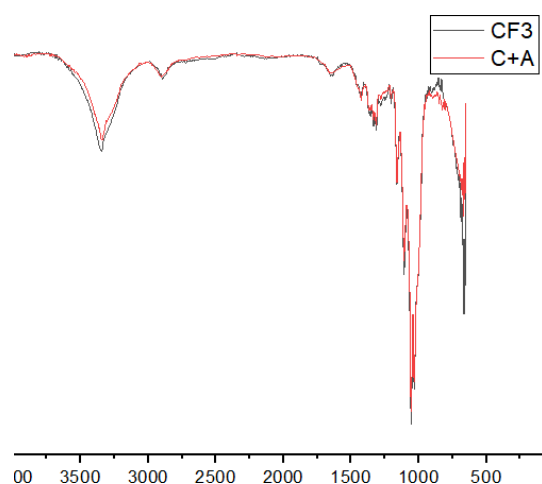
觀察其改質的 FT-IR 光譜圖後發現檸檬酸交聯後的醋酸酐改質幾乎對纖維素沒有影響，很可能是檸檬酸交聯的基團過於龐大，其空間障礙導致醋酸酐改質幾乎沒有辦法進行。



圖十七、10%檸檬酸交聯後醋酸酐改質 FT-IR 光譜，紅色曲線為醋酸酐改質後



圖十八、25%檸檬酸交聯後醋酸酐改質 FT-IR 光譜，紅色曲線為醋酸酐改質後



圖十九、50%檸檬酸交聯後醋酸酐改質的FT-IR 光譜，紅色曲線為醋酸酐改質後

不論哪一種濃度的光譜圖，醋酸酐改質前後 1700 處的曲線幾乎與原本的曲線一致，這也說明醋酸酐改質的效果微乎其微，而最後的纖維素其電壓亦與檸檬酸纖維素接近。

表八、為 F1、F2、F3 標準化後之結果

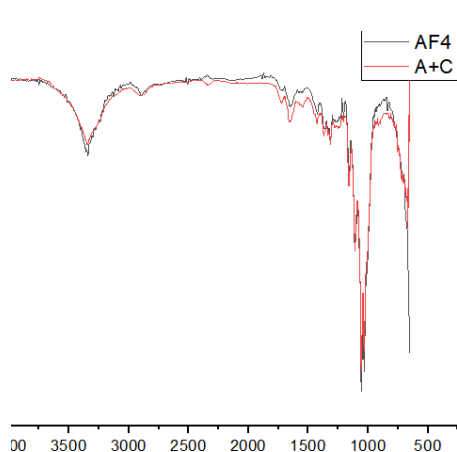
	標準化後
F1	43.9
F2	49.5
F3	40.5
4	48.0

表九、為檸檬酸改質標準化後之結果

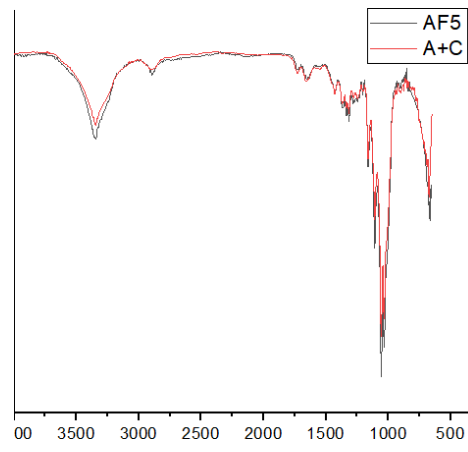
	標準化後
檸檬酸 10%	33.8
檸檬酸 25%	44.7
檸檬酸 50%	50.2

(二)先醋酸酐改質再進行檸檬酸交聯

令人訝異的是醋酸酐改質也有相同的問題，但是似乎是由於產率本身較高的原因，但其妨礙效果較輕微，依然可以看出某幾組檸檬酸交聯的效果



圖二十、醋酸酐改質後使用檸檬酸交聯，
紅色為交聯後，改質有些許效果



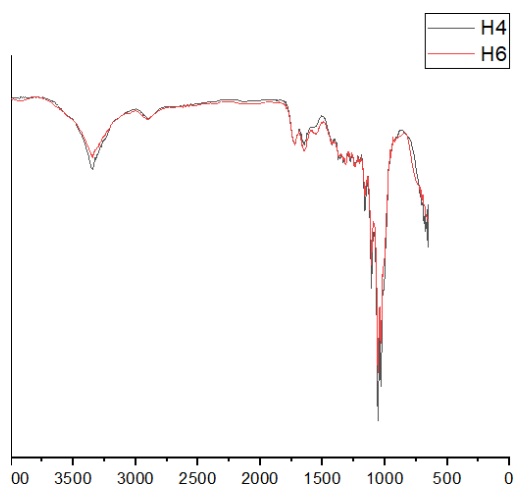
圖二十一、醋酸酐改質後檸檬酸交聯，
紅色為交聯後幾乎沒有效果

四、以檸檬酸酸催化醋酸酐改質同時進行交聯反應

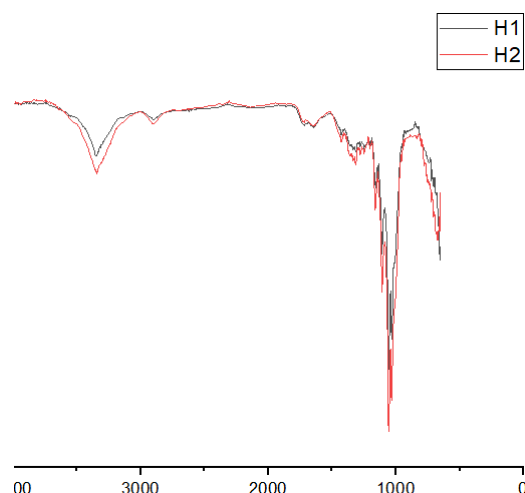
前兩個實驗中發現按照順序進行反應時，會導致前面反應妨礙後面反應的情形，但當其同時進行時就可以避免只有一種反應得以進行的困境，而且使醋酸酐改質先進行比檸檬酸交聯先進行時能更好的反應，因此我們藉由前一個實驗的結論，設計了使用不同比例的檸檬酸以及不同反應時長進行反應，並且不加入次磷酸鈉以減少檸檬酸交聯的速度，使醋酸酐改質可以先進行。

使用不同的檸檬酸濃度是為了找出最合適的反應條件，提升檸檬酸濃度除了會加速交聯之外，由於酸可以催化醋酸酐改質的反應，也會使醋酸酐反應加速，因此我們把檸檬酸的濃度設為變因，嘗試找出使同步改質的最佳反應條件，以利於提升電壓，同時維持纖維素的強度。實驗的反應時間以及反應溫度是由兩個反應的條件折衷決定的。

觀察幾張以下 FT-IR 光譜圖可以發現在 H3、H4、H6 的實驗中，運用同時改質的方式成功使得兩種改質的效果同時呈現在一塊纖維素上面，而且明顯相較於之前單一改質的纖維素擁有更高的電壓。



圖二十二

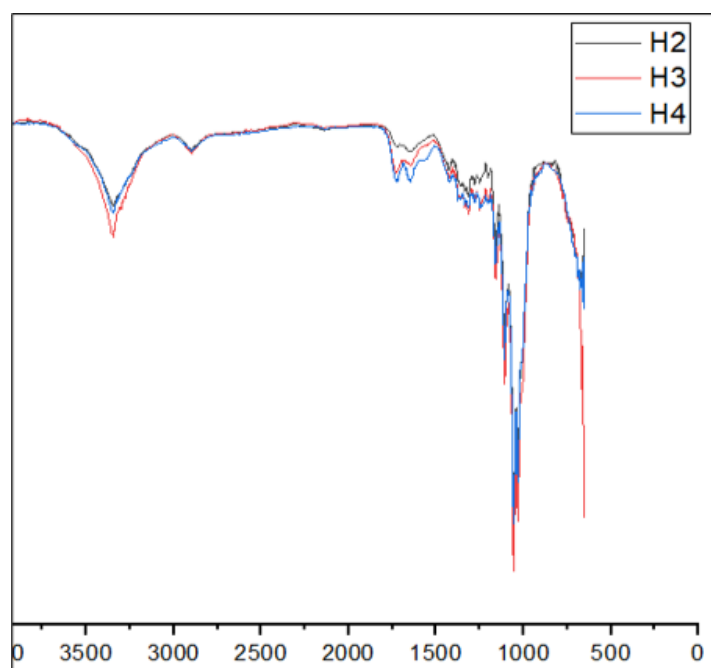


圖二十三

圖二十三中 H4、H6 的藍線處(1700)的峰較圖二十二中 H1、H2 的明顯，為改質成功的證據

在 1700 處有兩個峰，其中偏右側是 RCOR 的 C=O，而偏左側是 COOH 的 C=O，其中 H4、H6 的峰非常明顯而且重疊了，我們推測是受到立體障礙的影響，故 20%檸檬酸濃度與 15%檸檬酸濃度的改質纖維素非常相似。

而 H3 的光譜圖比較特殊，同時介於成功與失敗之間，檸檬酸交聯的結果與 H1、H2 相似；醋酸酐改質的結果與 H4、H6 相似，前者的相似我們認為是檸檬酸反應先進行的緣故，而 H3 處在成功改質的邊界，與成功的 H4 的差別僅有反應時間少了兩個小時，是此實驗設計能夠使醋酸酐反應較檸檬酸交聯為快速的證據之一。



圖二十四、H3 與改質成功的 H4、H6 的的曲線不同，並未重疊

陸、結論

一、研究結論

(一)冷凍纖維素的最佳水量比例以促進改質以及利用孔洞結構增加電壓

冷凍纖維素能夠產生輕微孔洞結構並且相較於其他方式，能夠更有效提升纖維素之改質效果以及提升作為摩擦發電材料之電壓，其中又以保留 25%重量水分的冷凍纖維素最能兼顧兩個特性，因此選擇其作為製作環保奈米摩擦發電機之正極摩擦材料的原料。

(二)醋酸酐改質搭配冷凍纖維素對提升電壓的效果

醋酸酐改質可以提供高電子密度之原子以及移除氫鍵，而且這兩效果有助於提升纖維素做為環保奈米摩擦發電機之電壓，而且改質配合冷凍纖維素處理可以更有效達成目的，而由於在移除氫鍵的同時，要保留容易摩擦起電之高電子密度的羥基，以及一部分的氫鍵以持細菌纖維素韌性，因此即便此改質的產率能夠上升到非常高，也不能使產率過高，實驗發現提升電壓的效

果在 25%水分之冷凍纖維素改質六小時時有最好成效。

(三)檸檬酸交聯對纖維素的影響以及提升電壓的效果

檸檬酸交聯纖維素也能夠有效的去除氫鍵並且增加多個高電子密度原子，而且沒有醋酸酐改質中，需要維持一部分氫鍵以保留細菌纖維素的顧慮，可以盡可能提高產率，以去除氫鍵並提升電壓，然而由於立體障礙的緣故，當使用的檸檬酸濃度到 50%重量百分比時，產率已經幾乎達到上限。

(四)同時進行兩者改質並針對醋酸酐改質以及檸檬酸交聯的已知缺點進行改良

同步進行兩者改質實驗能夠有效彌補兩種改質的缺失進而使摩擦電壓進一步上升，考慮到檸檬酸交聯的立體障礙會大幅影響醋酸酐改質，實驗設計的條件盡量偏向使醋酸酐較快進行，以達成同時使用兩種改質大量移除氫鍵的效果，此方式相較於前面彌補了醋酸酐改質中，結構強度因改質而下降的問題，以及檸檬酸交聯之基團過大導致立體障礙使一部分氫鍵無法被移除的問題。

二、未來展望

在查詢摩擦發電機資料的過程中，我們發現許多發電效率高的發電機，其使用材料通常並不環保，若是能在環保和發電效率中取得平衡，便能得到一個兼具便利、環保、發電效率高等優點的發電機。而我們在發電機的兩極材料上改質，以讓它在同樣的空間下，能達到更好的發電效率，在強調以綠能發電的未來，這項技術便能發揮它的各項優點。未來我們希望能更加提升發電機的發電效率，以及更廣泛的在生活中應用這項技術。後續研究將聚焦在以下三點：

(一)研究除了增加摩擦面積之外的方式來提升奈米摩擦發電之電流。

(二)尋找更環保且有效的負極摩擦材料改質方法，提升其發電效率。

(三)研究其他影響細菌纖維素電壓之性質。

柒、參考文獻資料

未標出處之圖片皆為自行繪製

- 一、Zhu, G., Lin, Z. H., Jing, Q., Bai, P., Pan, C., Yang, Y., ... & Wang, Z. L. (2013). Toward large-scale energy harvesting by a nanoparticle-enhanced triboelectric nanogenerator. *Nano letters*, 13(2), 847-853.
- 二、Yao, C., Yin, X., Yu, Y., Cai, Z., & Wang, X. (2017). Chemically functionalized natural cellulose materials for effective triboelectric nanogenerator development. *Advanced Functional Materials*, 27(30), 1700794.
- 三、Zheng, Q., Fang, L., Guo, H., Yang, K., Cai, Z., Meador, M. A. B., & Gong, S. (2018). Highly porous polymer aerogel film-based triboelectric nanogenerators. *Advanced Functional Materials*, 28(13), 1706365.
- 四、Nie, S., Fu, Q., Lin, X., Zhang, C., Lu, Y., & Wang, S. (2021). Enhanced performance of a cellulose nanofibrils-based triboelectric nanogenerator by tuning the surface polarizability and hydrophobicity. *Chemical Engineering Journal*, 404, 126512.
- 五、Huang, F., Tian, Z., Wang, Y., Ji, X., Wang, D., & Fatehi, P. (2024). Cellulose fiber drainage improvement via citric acid crosslinking. *International Journal of Biological Macromolecules*, 281, 136338.

【評語】 050214

使用細菌纖維素替換奈米摩擦發電機中常用卻難以降解的塑膠摩擦材料，並透過乙醯化及檸檬酸交聯修飾以提供高電子密度之原子並減少纖維素鏈間的氫鍵，有助於提升奈米摩擦發電機的電壓。並以 FT-IR 光譜圖檢視修飾結果，提升最終製成環保奈米摩擦發電機。應說明為何高電子密度及減少纖維素鏈間的氫鍵有助於提升奈米摩擦發電機的發電效率，及呈現產生的電流大小及討論本研究與文獻的異同。

作品海報

改質細菌纖維素

製成環保奈米摩擦發電機

壹、摘要

本研究使用細菌纖維素替換奈米摩擦發電機中常見的塑膠摩擦材料，並透過乙醯化及檸檬酸交聯減少纖維素鏈間的氫鍵，搭配冷凍手法製作孔洞纖維素增加反應產率，試圖提升奈米摩擦發電機的發電效率。最終製成環保奈米摩擦發電機，提升其作為綠能的潛力。

貳、研究動機

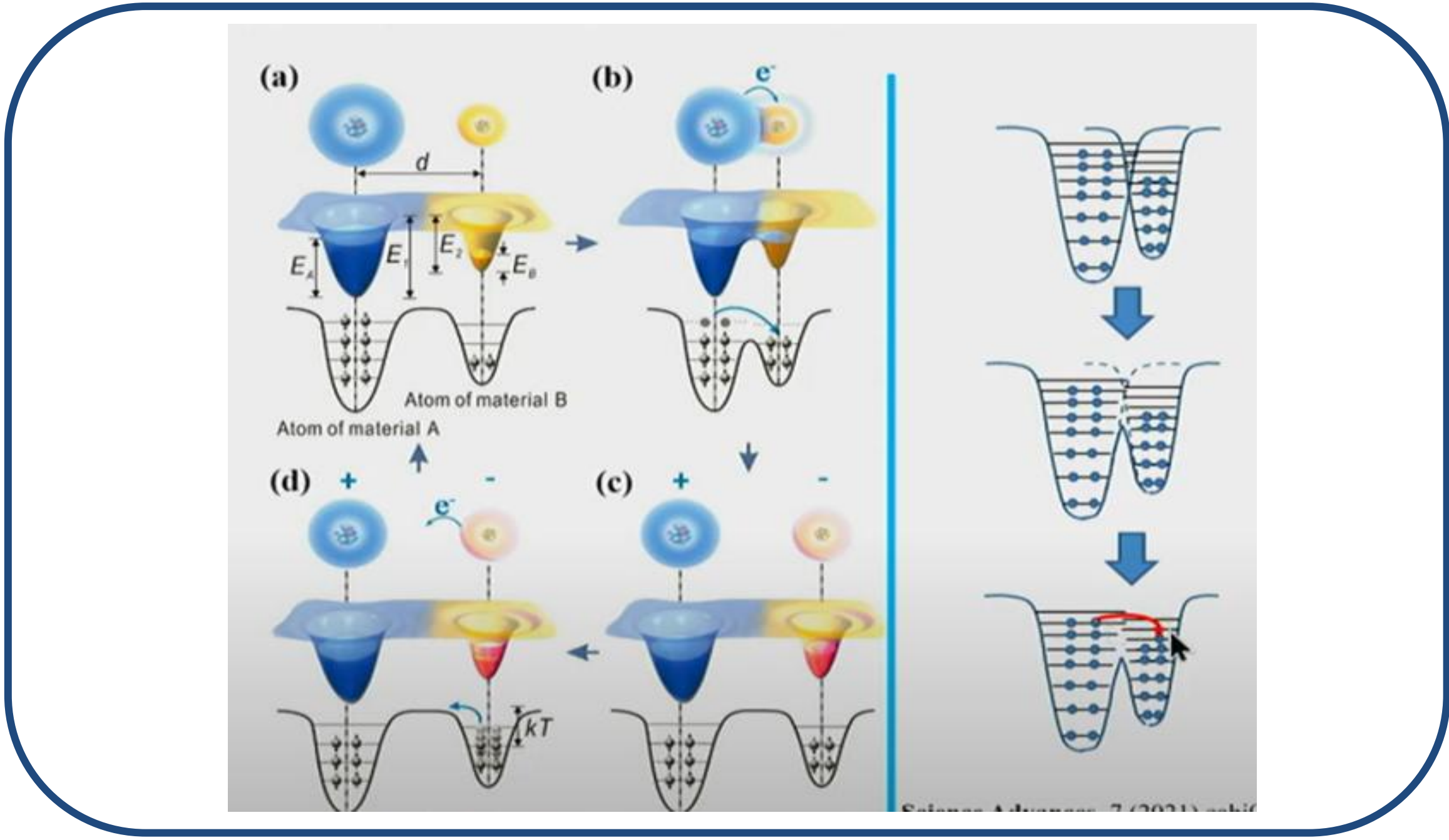
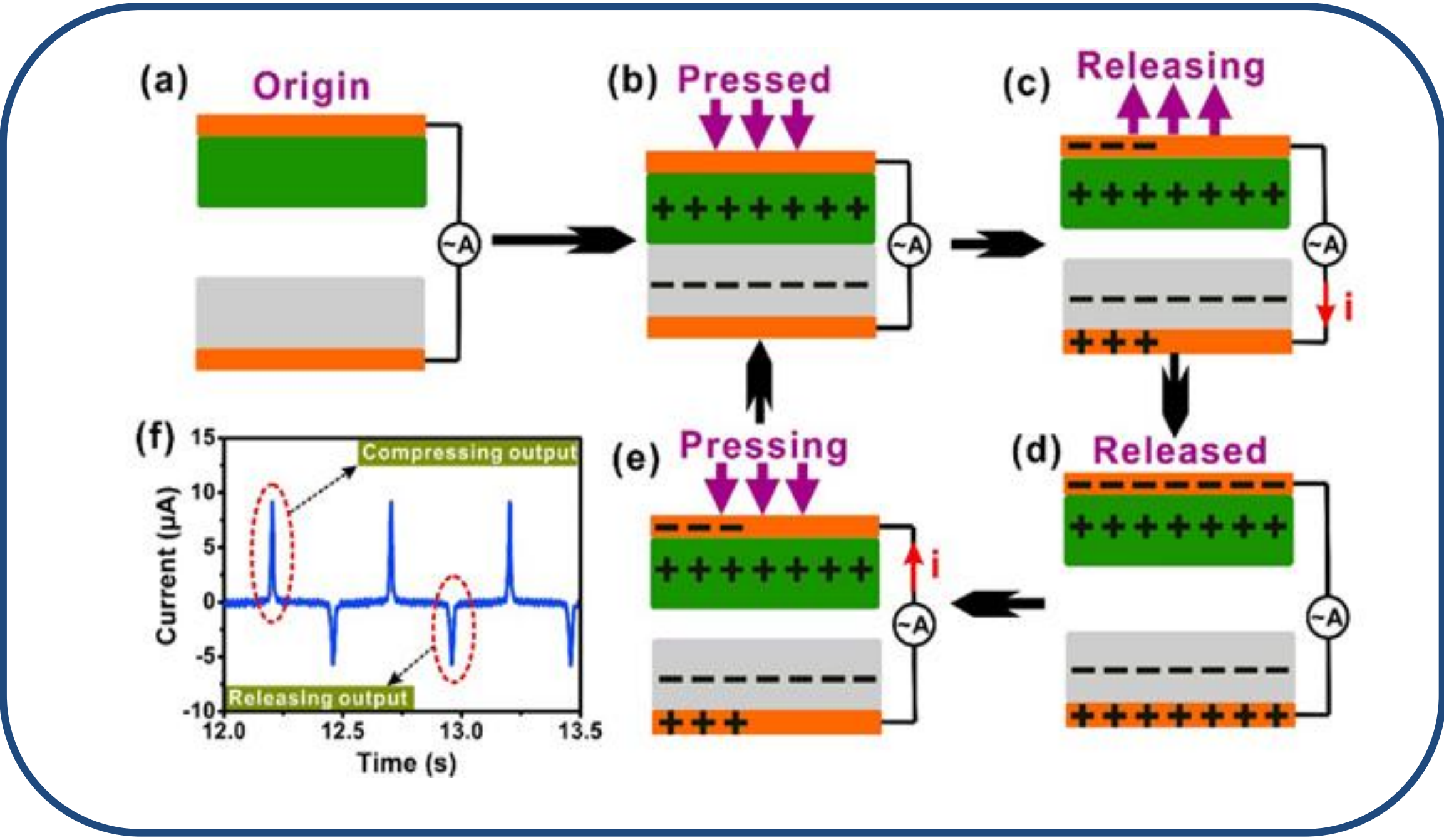
奈米摩擦發電機具有體積小、重量輕、可收集環境中高亂度的能量等優點，無疑是新興綠能中的佼佼者。然而其中的摩擦材料大多為塑膠，並不環保。因此我們想使用可生物降解的細菌纖維素製作環保奈米摩擦發電機，並透過化學反應提升其發電效率。

參、研究目的

- 一、以細菌纖維素製作環保奈米摩擦發電機。
- 二、透過反應改變細菌纖維素的性質，使奈米摩擦發電機的發電效率提高。

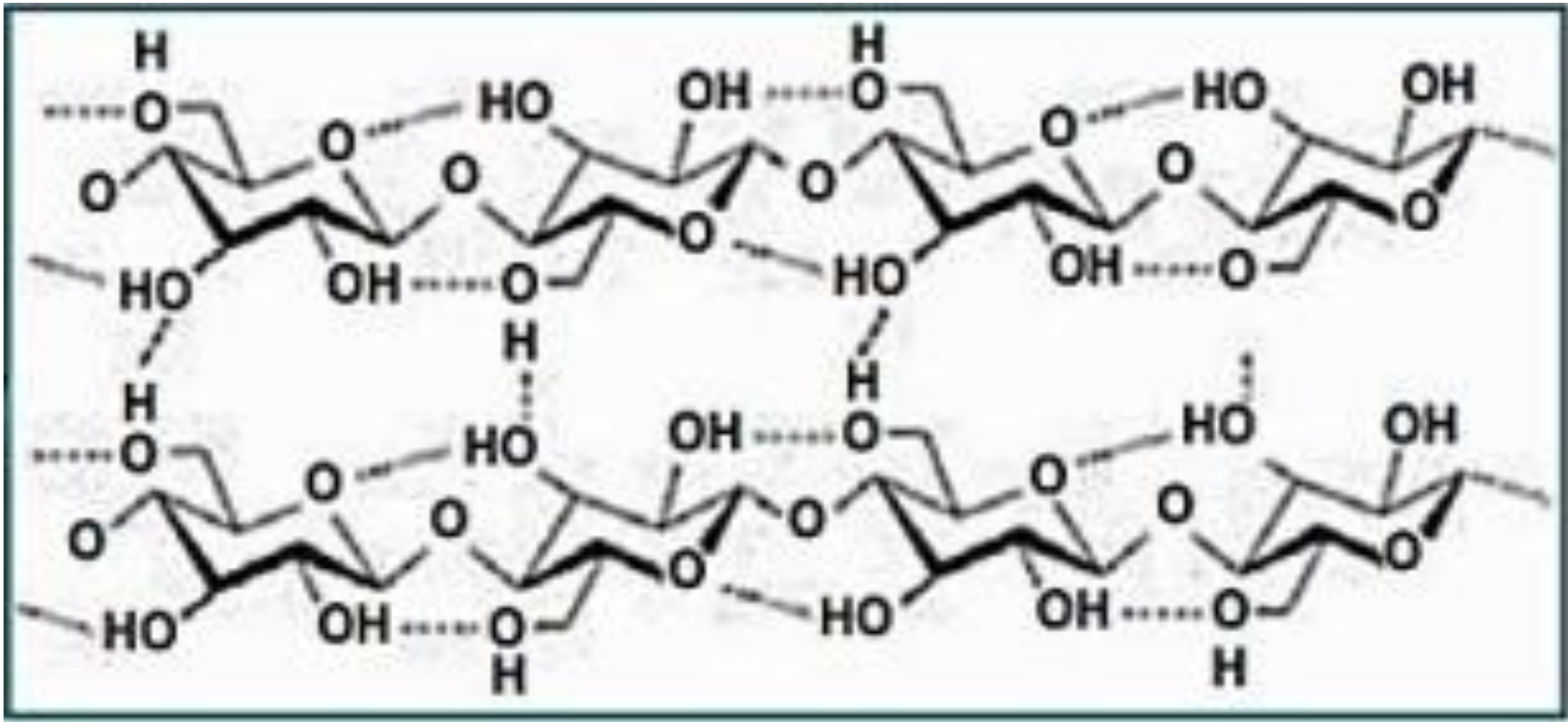
肆、研究過程與方法

一、奈米摩擦發電機原理

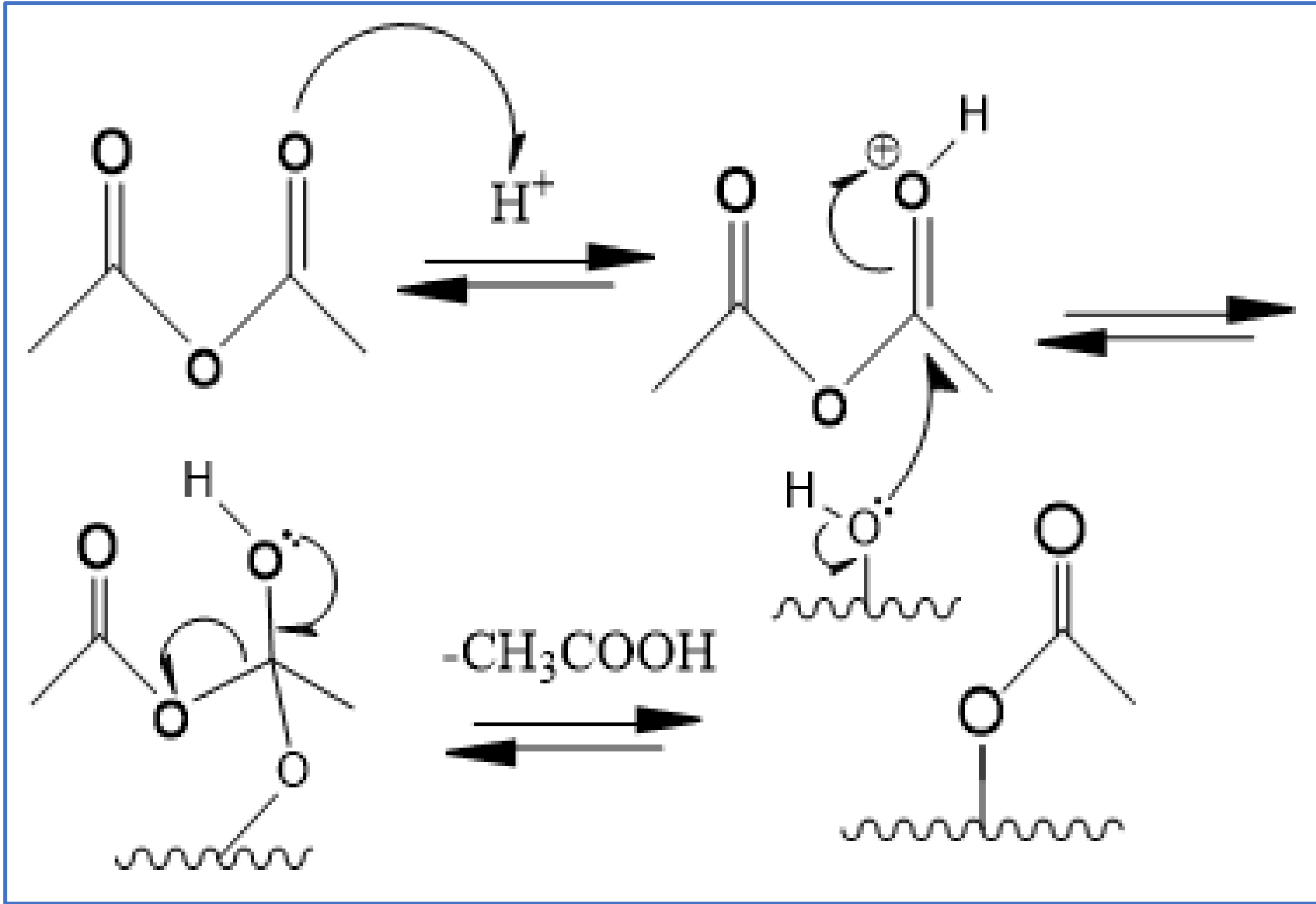


二、實驗設計

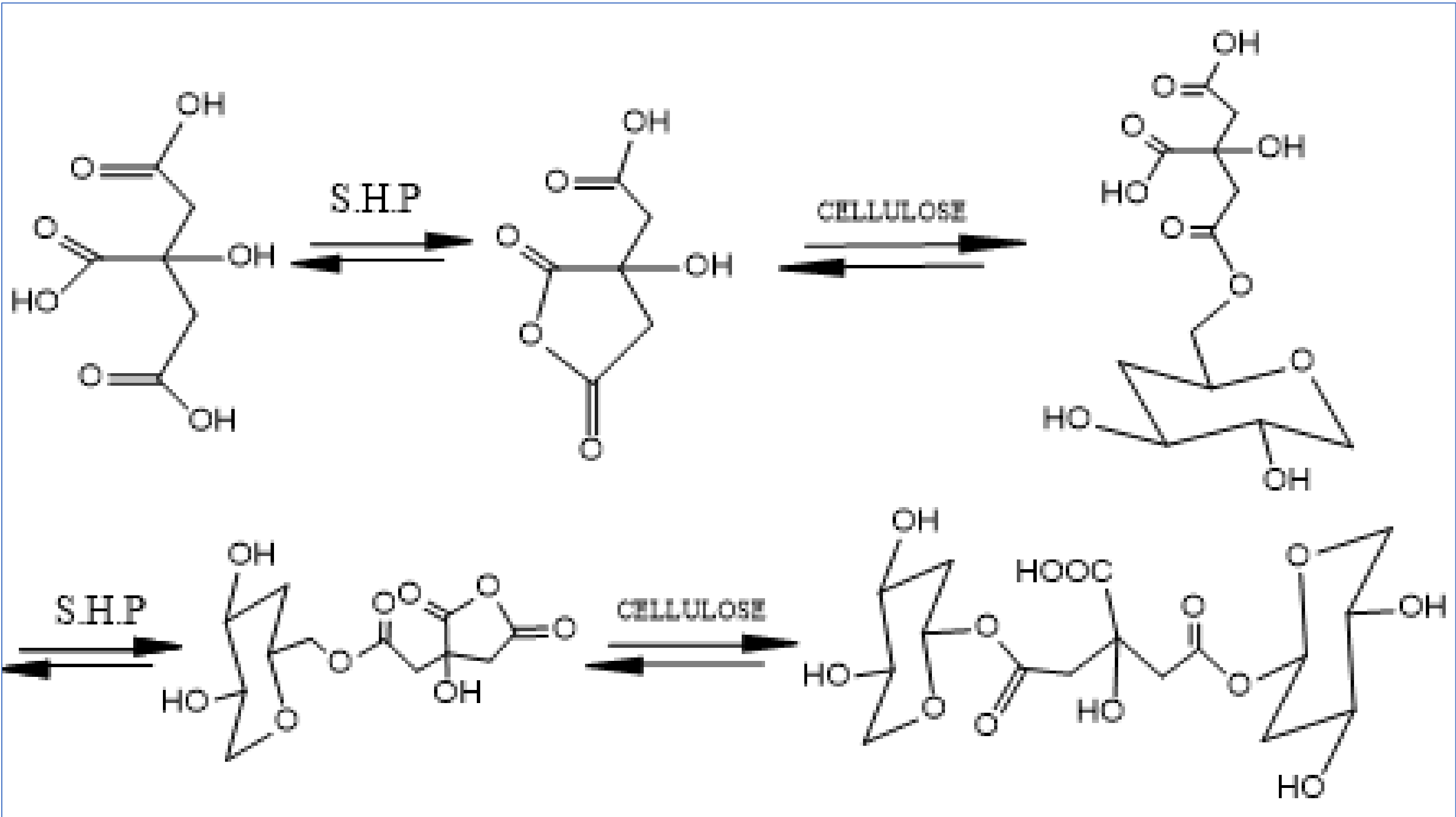
細菌纖維素擁有大量羥基，其中高電子密度的氧原子應有利於其在發電機中作為正極摩擦材料提供電子，但實際上發電效率並不高。我們推測是氫鍵穩定了氧原子上的高密度電子團，導致細菌纖維素發電效率較低。因此我們希望藉由移除氫鍵增加其發電效率，而我們選用了以下兩種反應：



1. 醋酸纖維素的反應機構



2. 檸檬酸纖維素的反應機構



纖維素乙醯化的實驗步驟

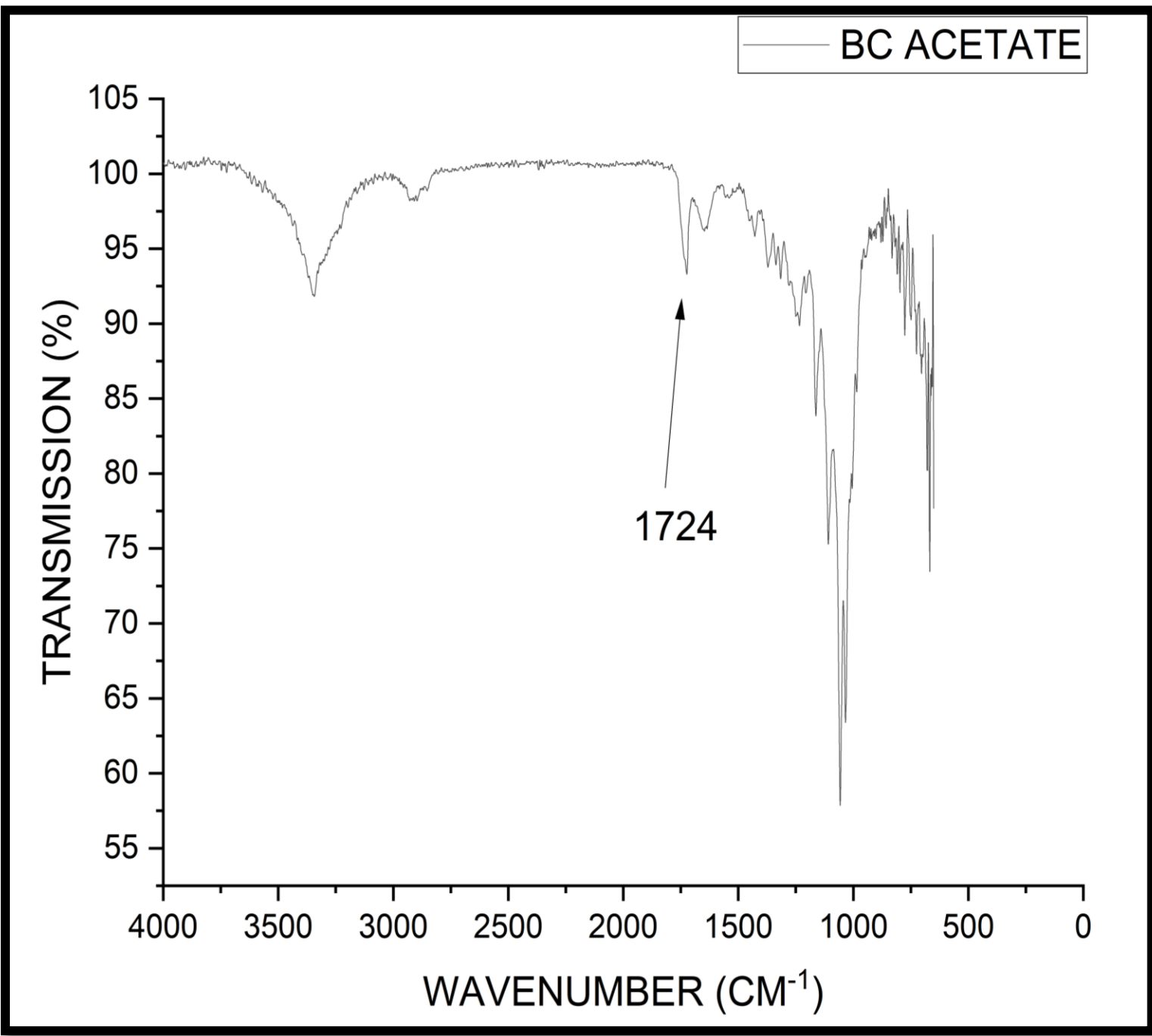
1. 烘乾細菌纖維素並加入十五倍重量的醋酸酐
2. 在通風櫥中以攝氏105度反應六個小時
3. 取出反覆泡水再進行清洗

檸檬酸交聯的實驗步驟

1. 配製10%、25%、50%重量百分濃度檸檬酸水溶液
2. 加入次磷酸鈉
3. 加入乾燥細菌纖維素
4. 常溫下反應一天，取出後反覆泡水以及沖洗

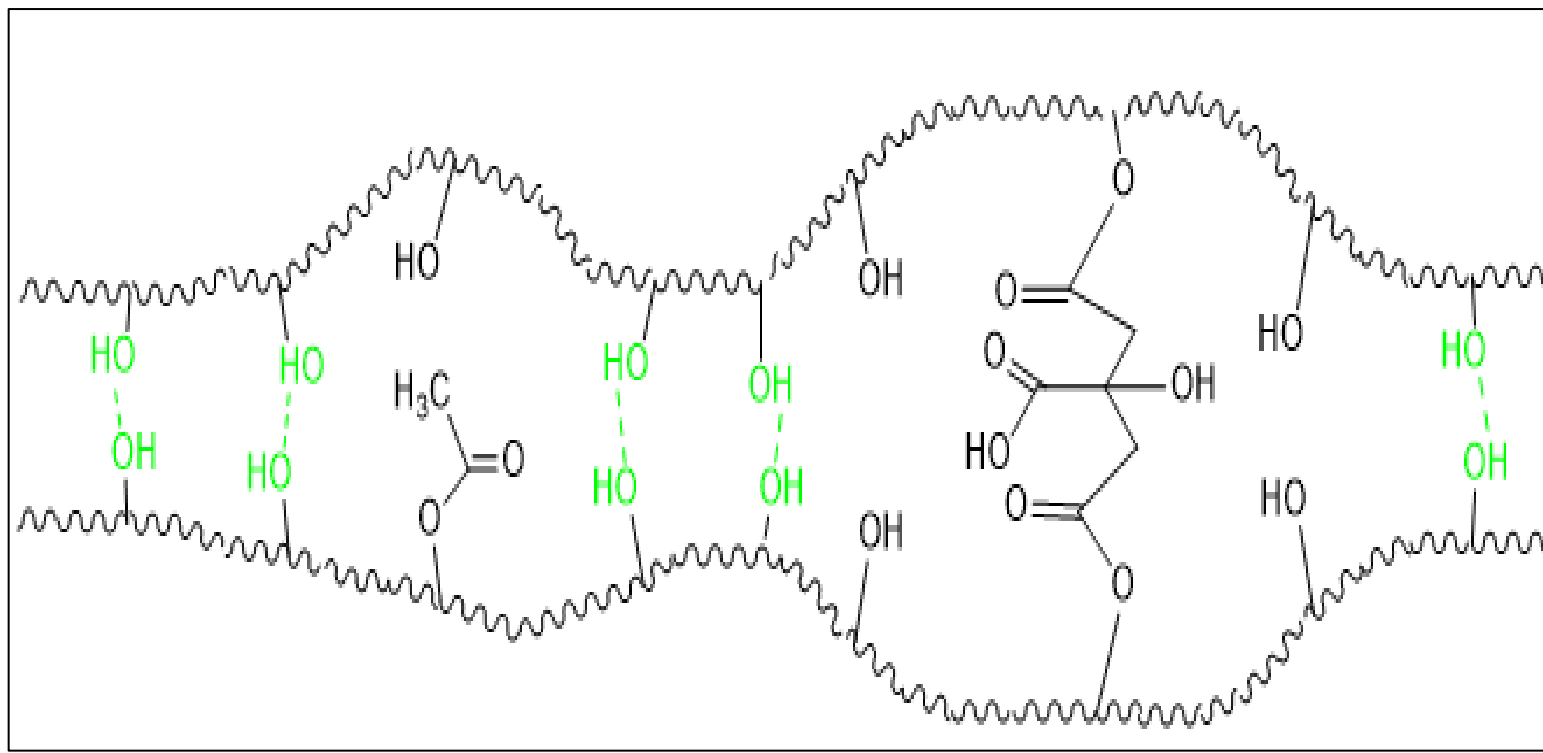
伍、研究結果與討論

一、醋酸纖維素

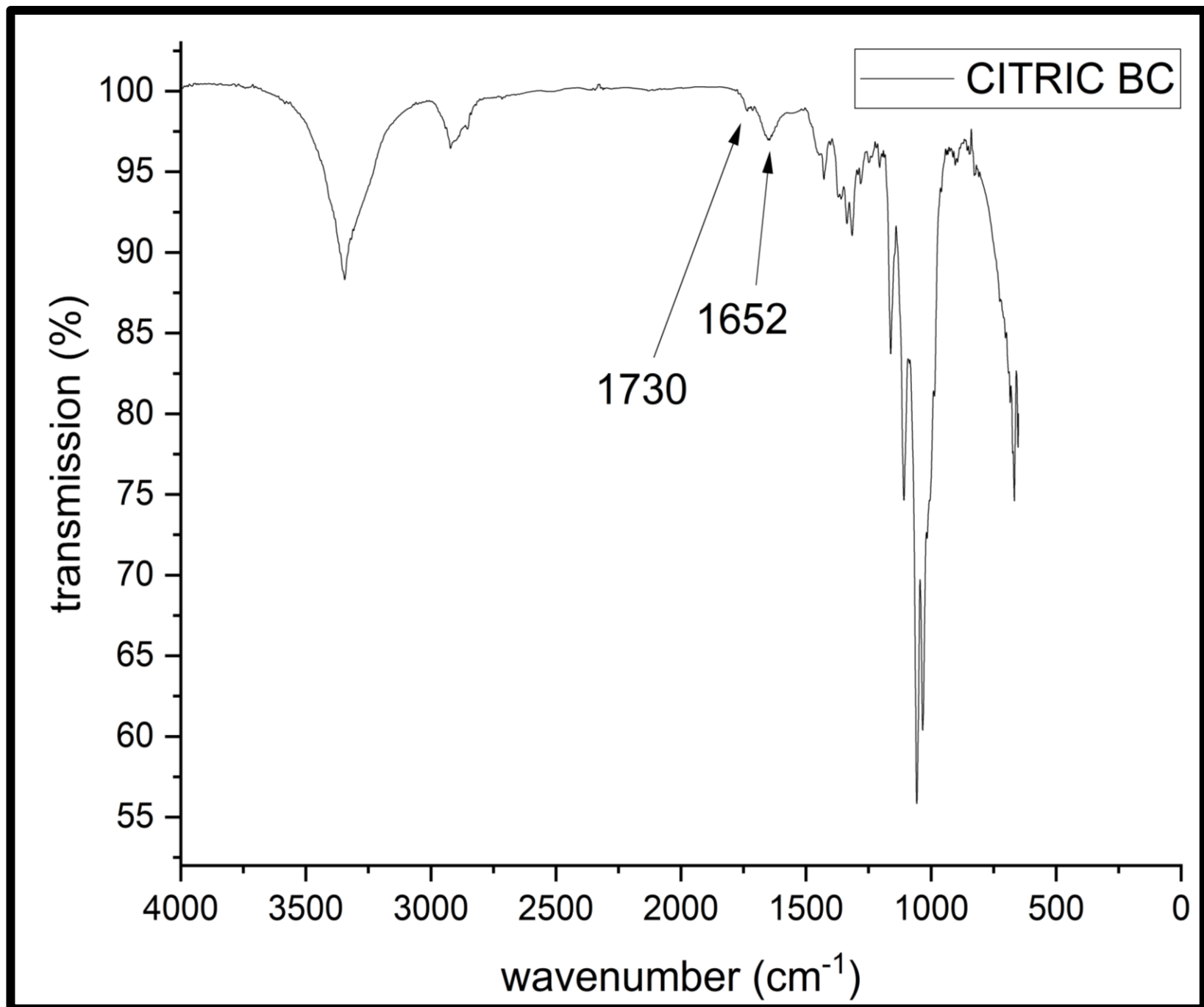


醋酸纖維素之FT-IR圖譜

醋酸纖維素(左)與檸檬酸纖維素(右)的特色峰相當接近，一前一後出現，有時會互相影響。

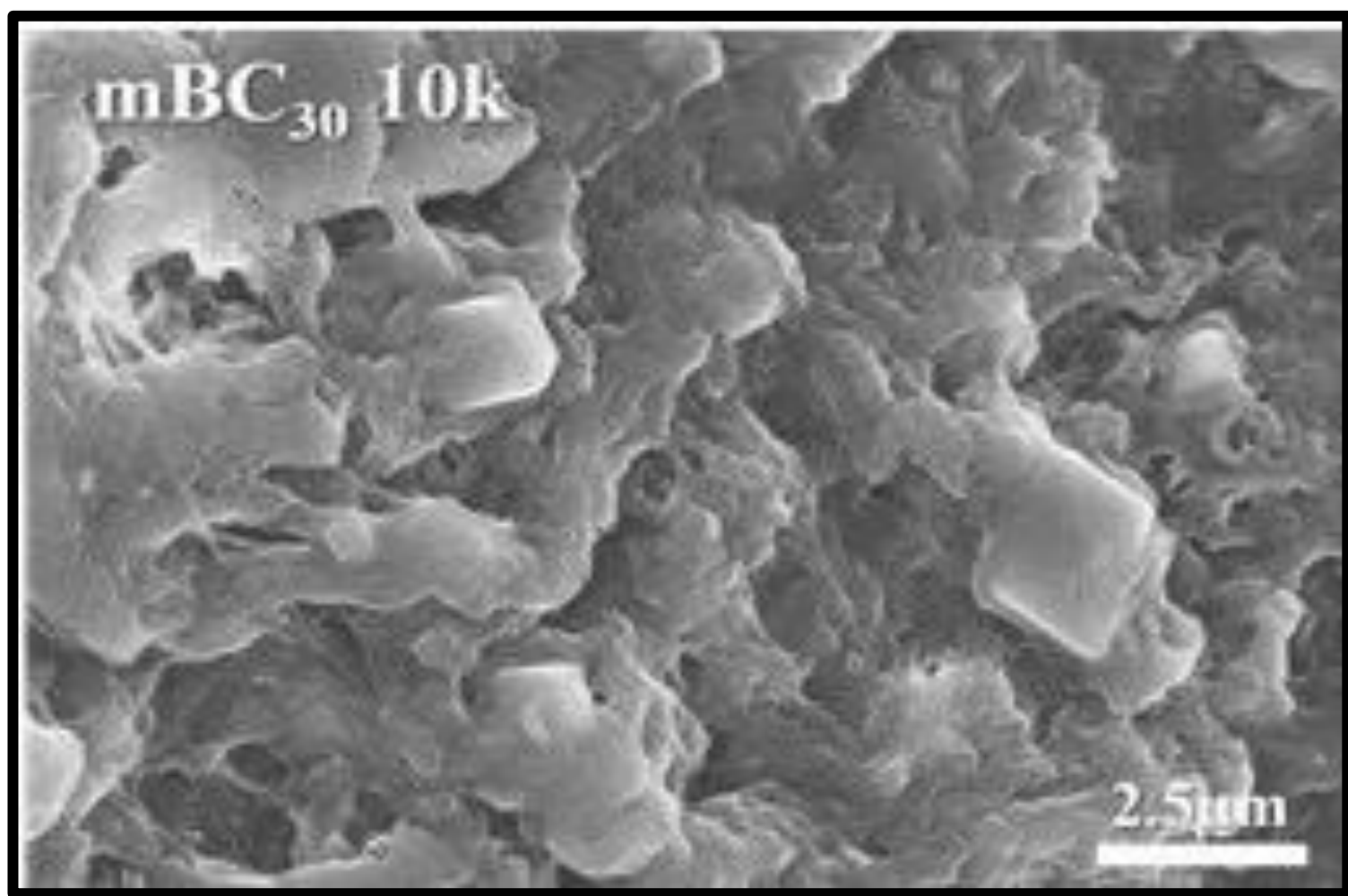


二、檸檬酸纖維素

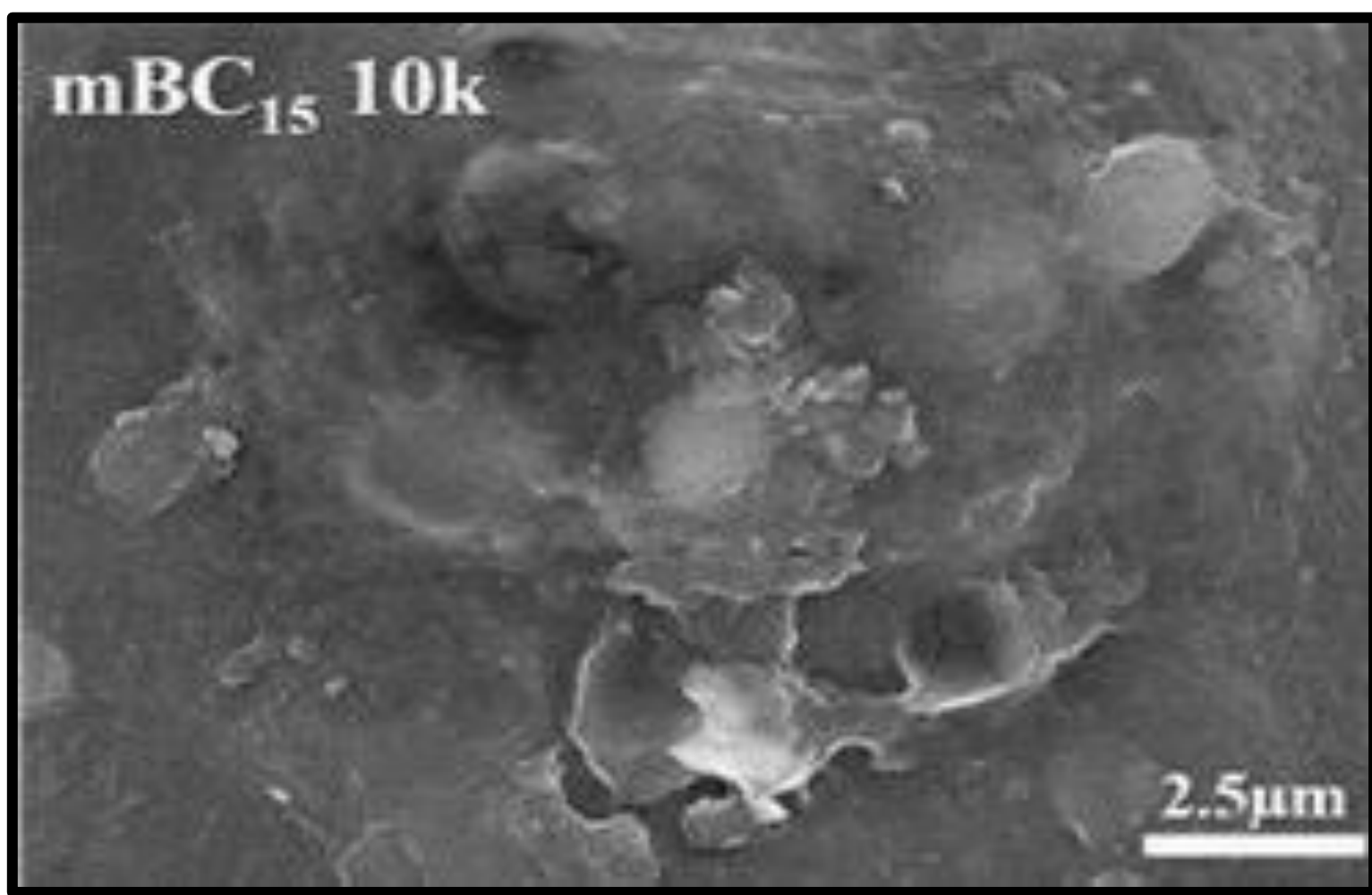


檸檬酸纖維素之FT-IR圖譜

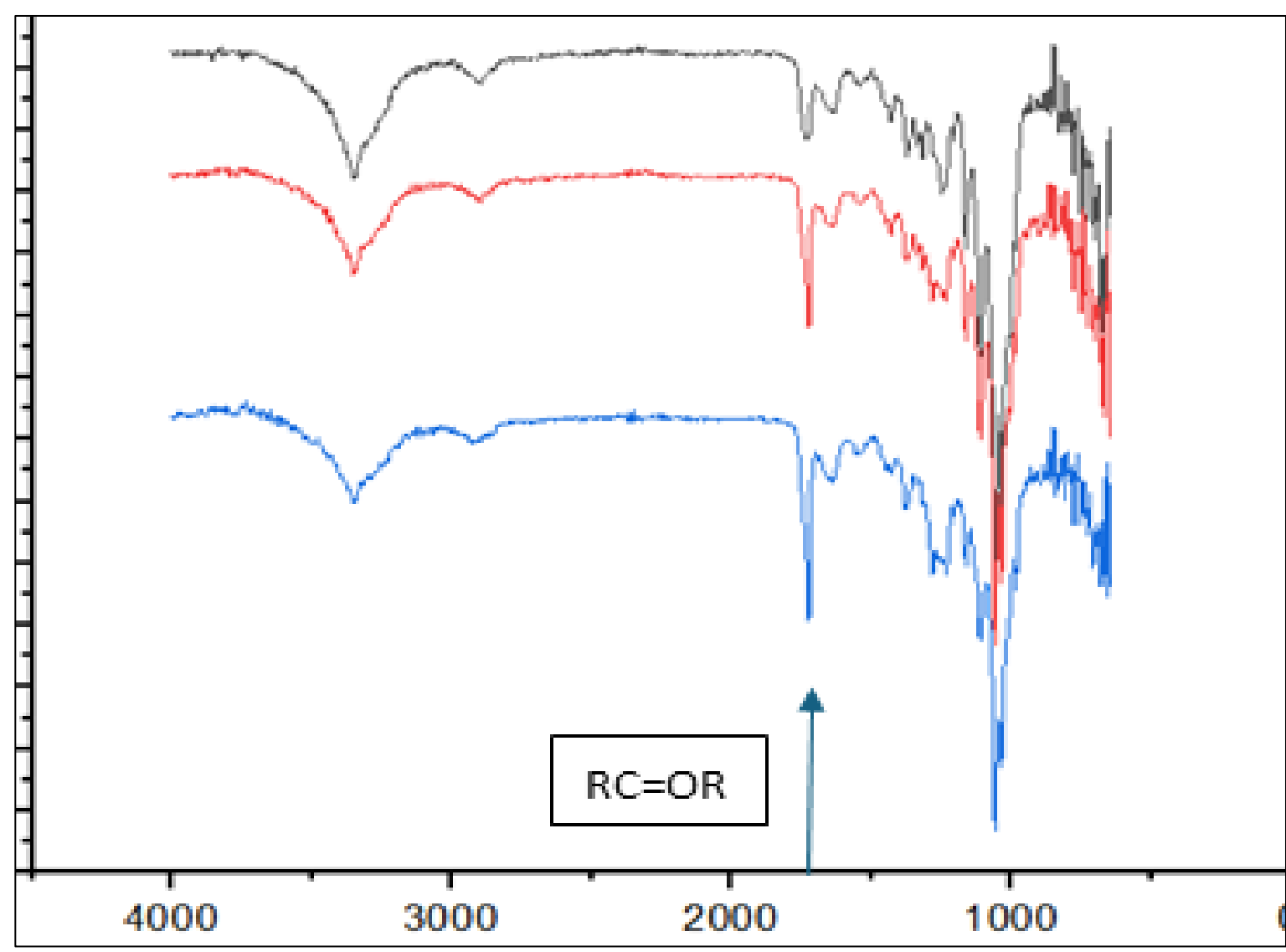
三、孔洞纖維素



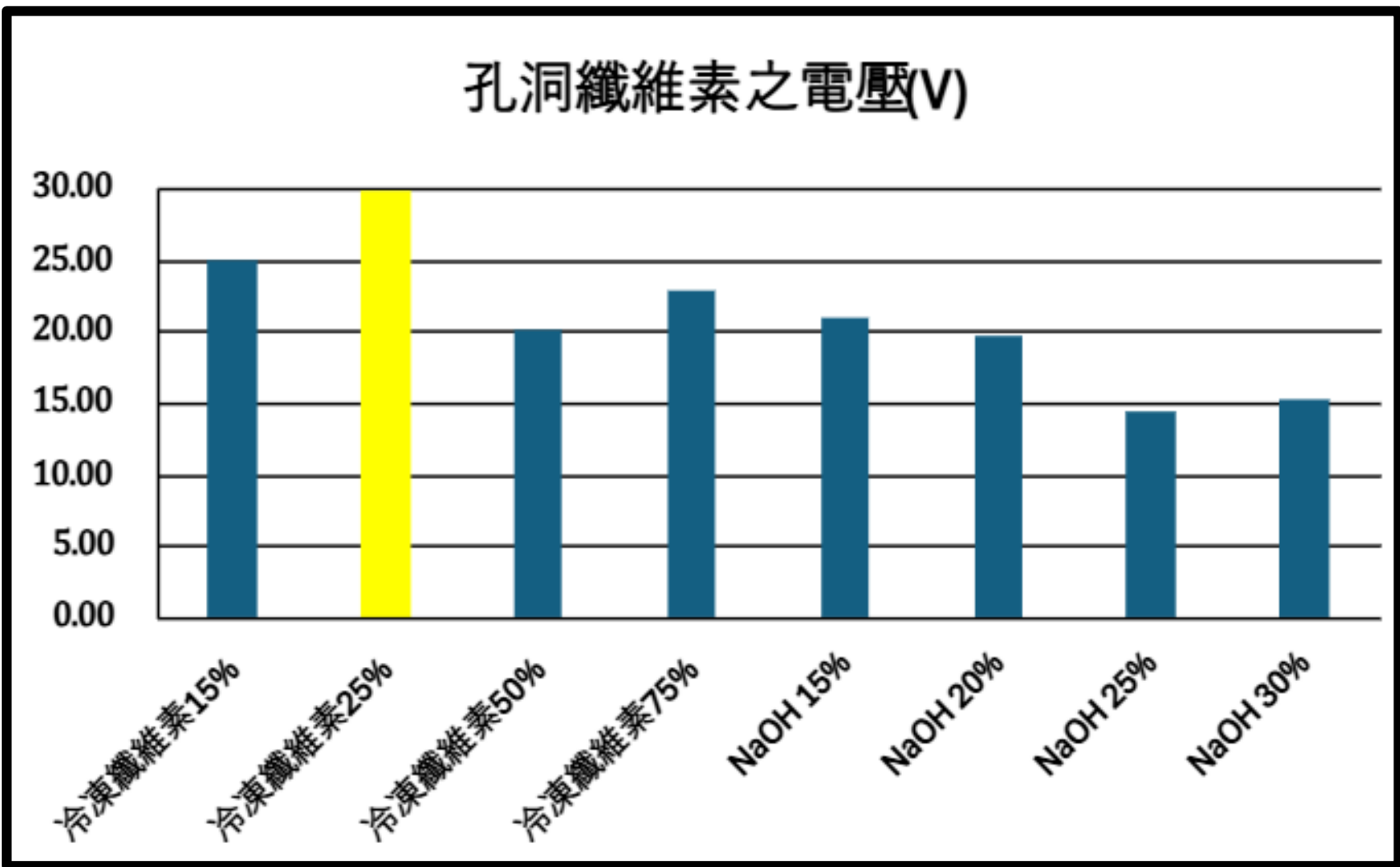
氫氧化鈉纖維素之SEM



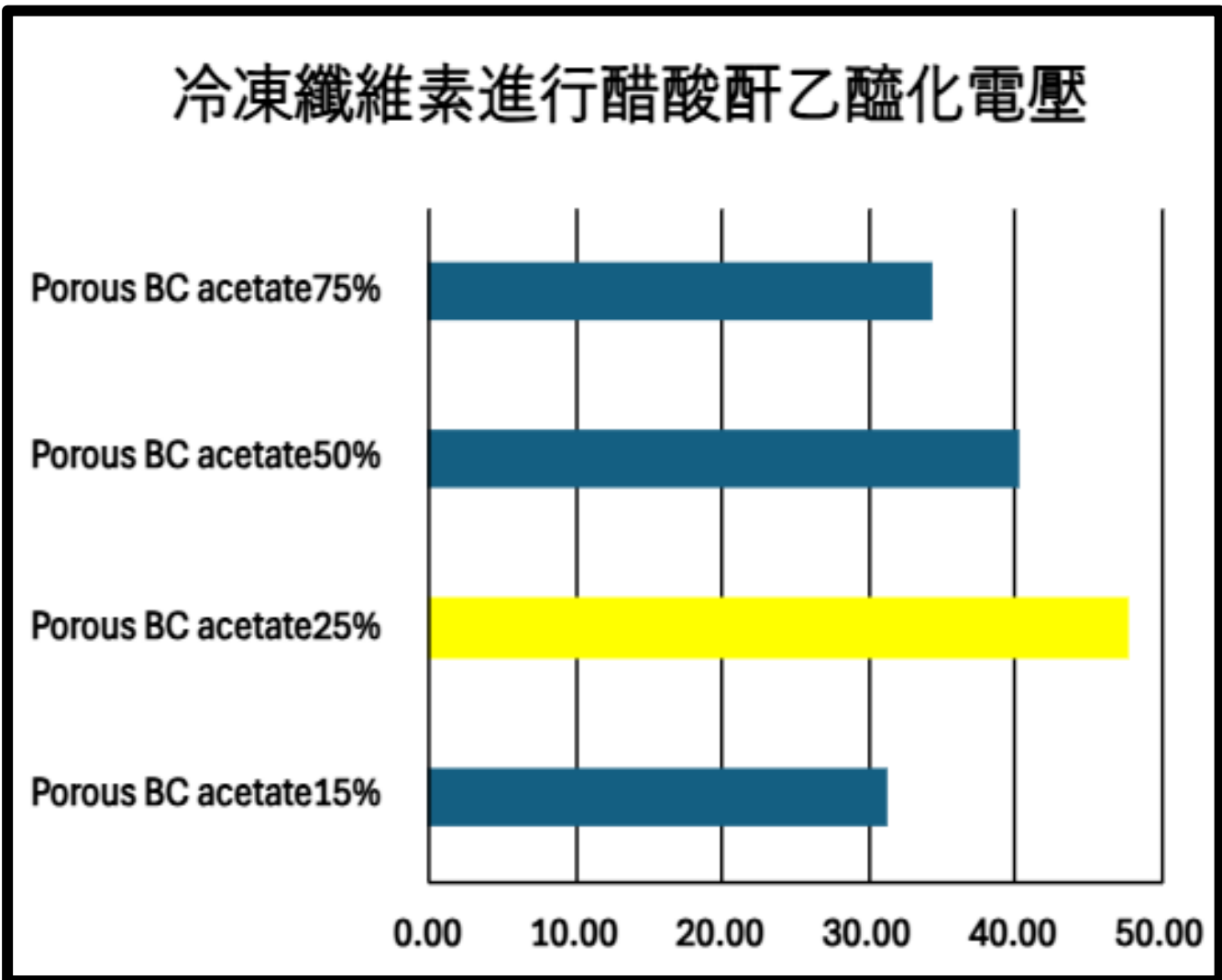
冷凍纖維素之SEM



冷凍醋酸纖維素之FT-IR



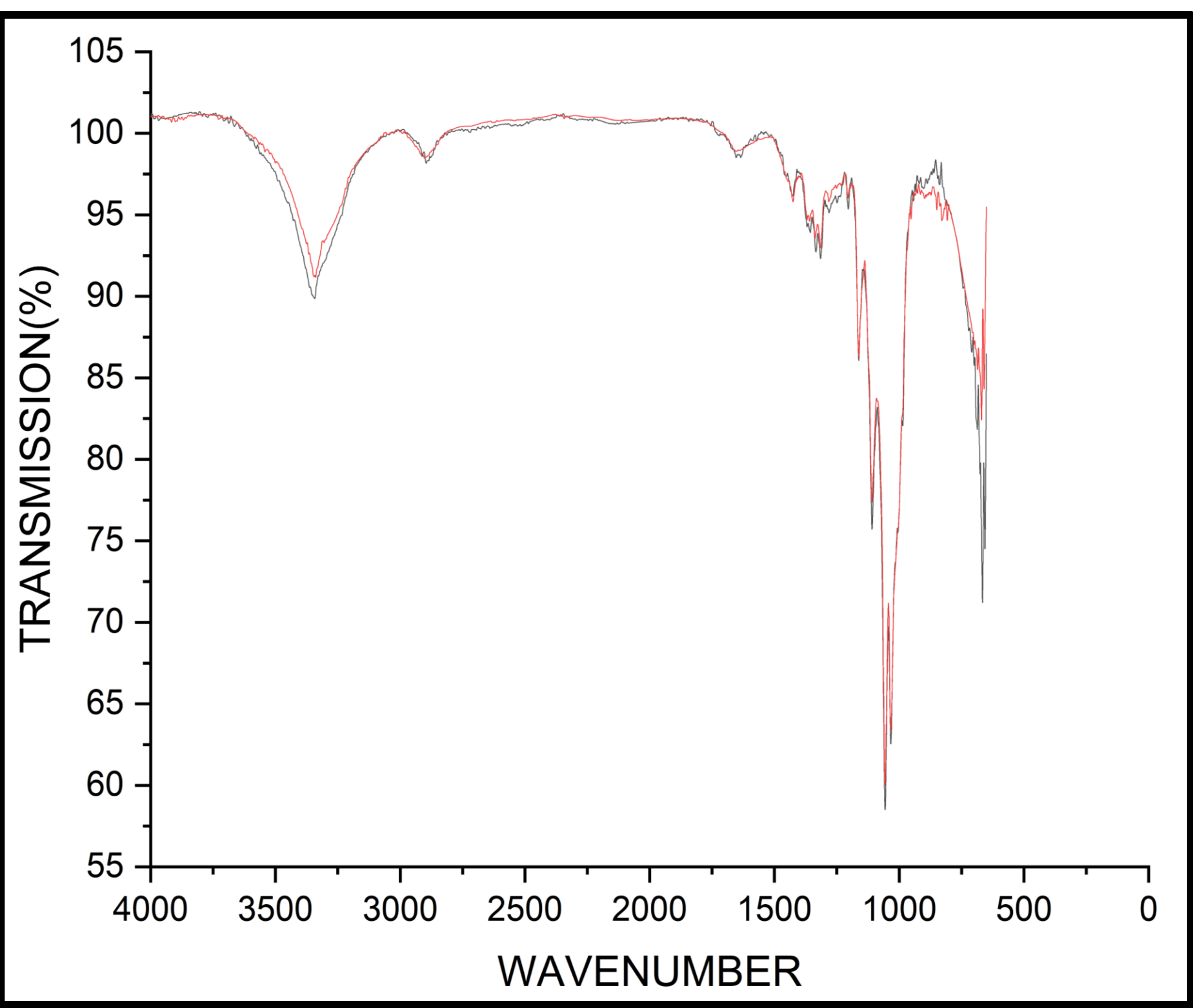
綜合比較表格電壓數據以及SEM圖中的孔洞，冷凍纖維素較氫氧化鈉纖維素適合作為摩擦發電材料。



使用冷凍纖維素製作醋酸纖維素。可以從IR光譜圖中看出C=O的峰的深度與一般醋酸纖維素明顯不同，而且隨著水量比例提升，峰越來越深。

四、雙重反應

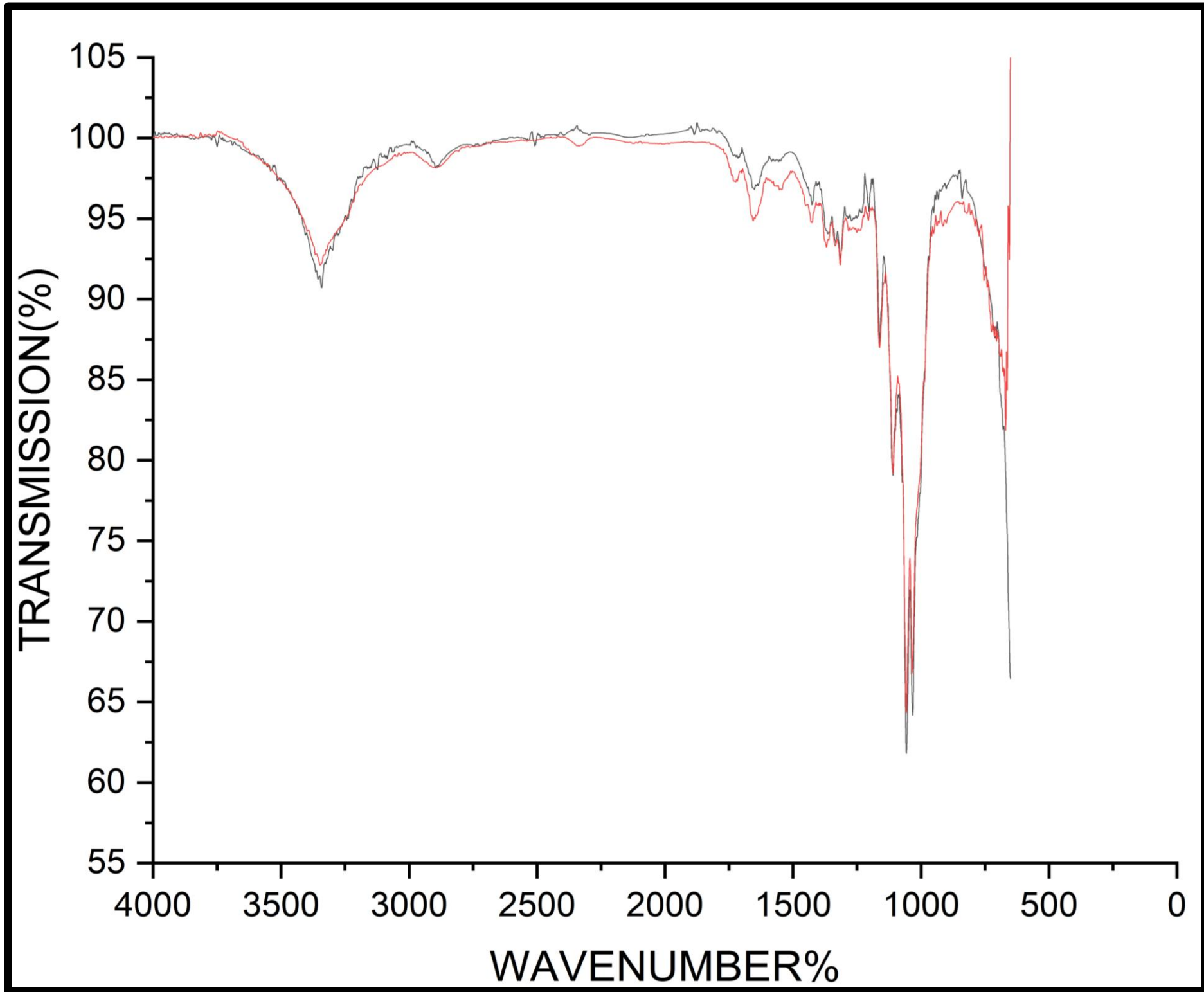
檸檬酸纖維素乙醯化



檸檬酸纖維素乙醯化前後變化

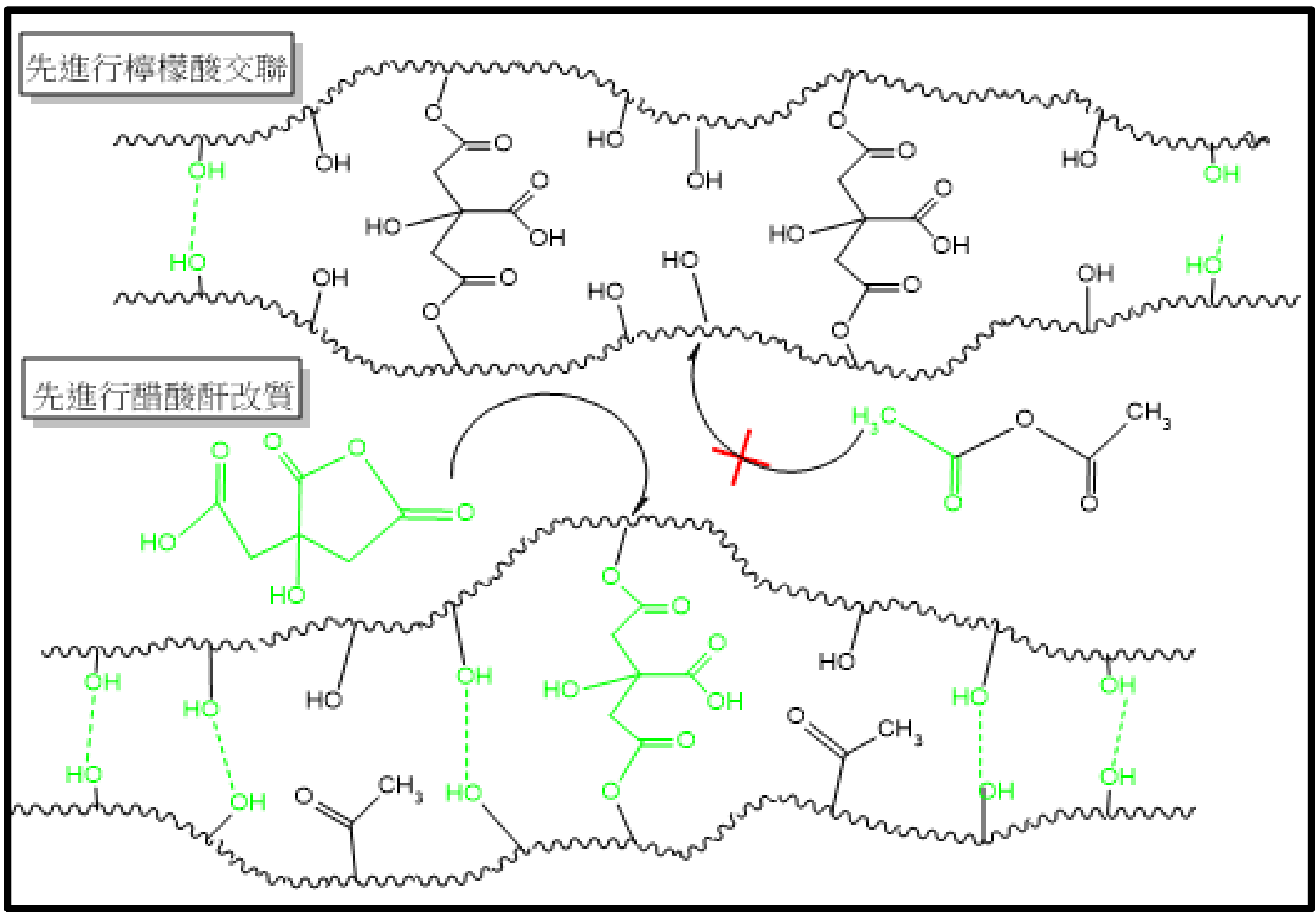
圖中的黑線是進行完一種反應的光譜，而紅線是進行完第二次反應的光譜，相較於右圖，左圖的紅線與黑線幾乎完全一致，顯示反應進行得不順利，我們認為是因為檸檬酸交聯的基團過大，產生了立體障礙。

醋酸纖維素進行交聯

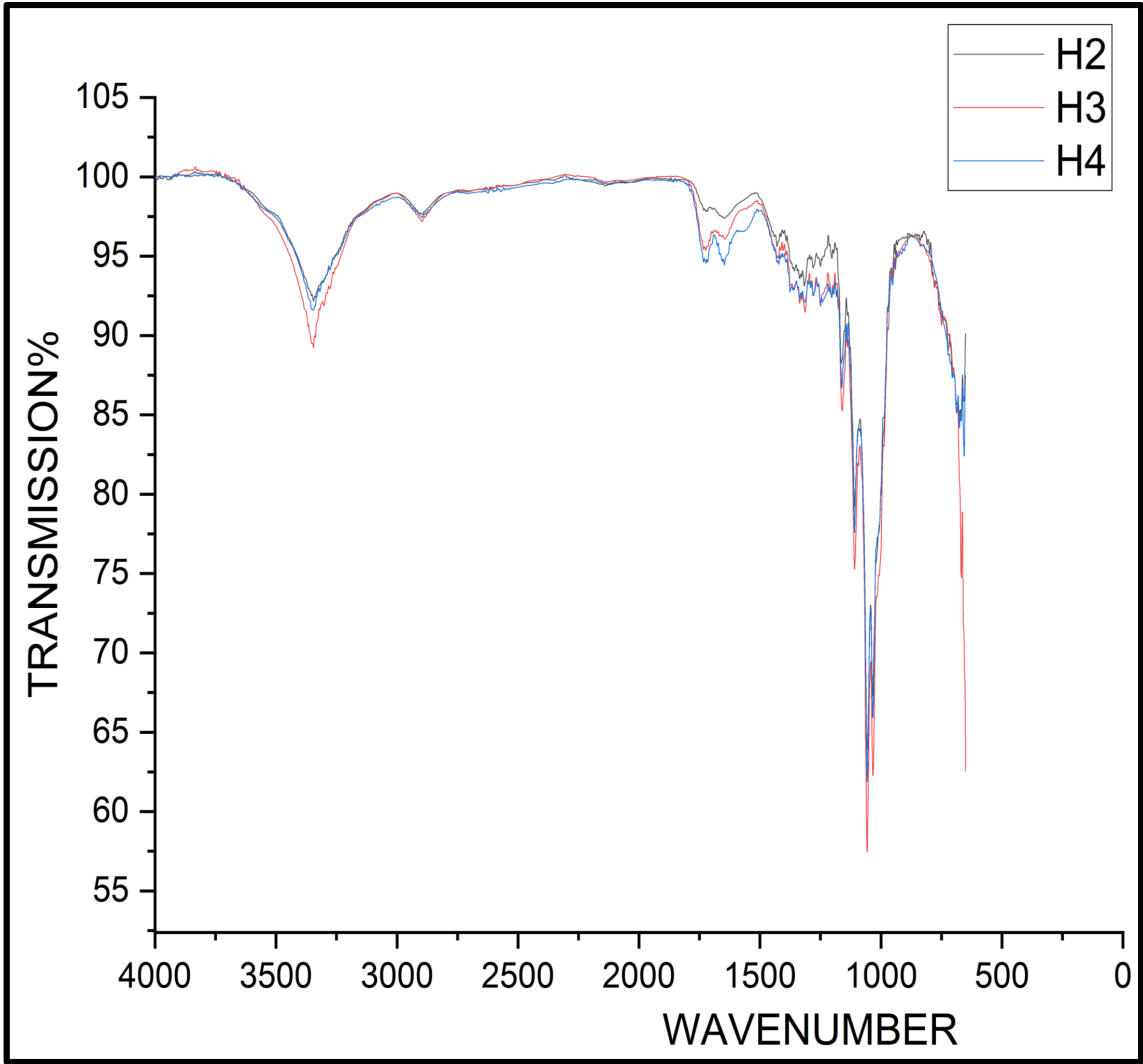


醋酸纖維素交聯前後變化

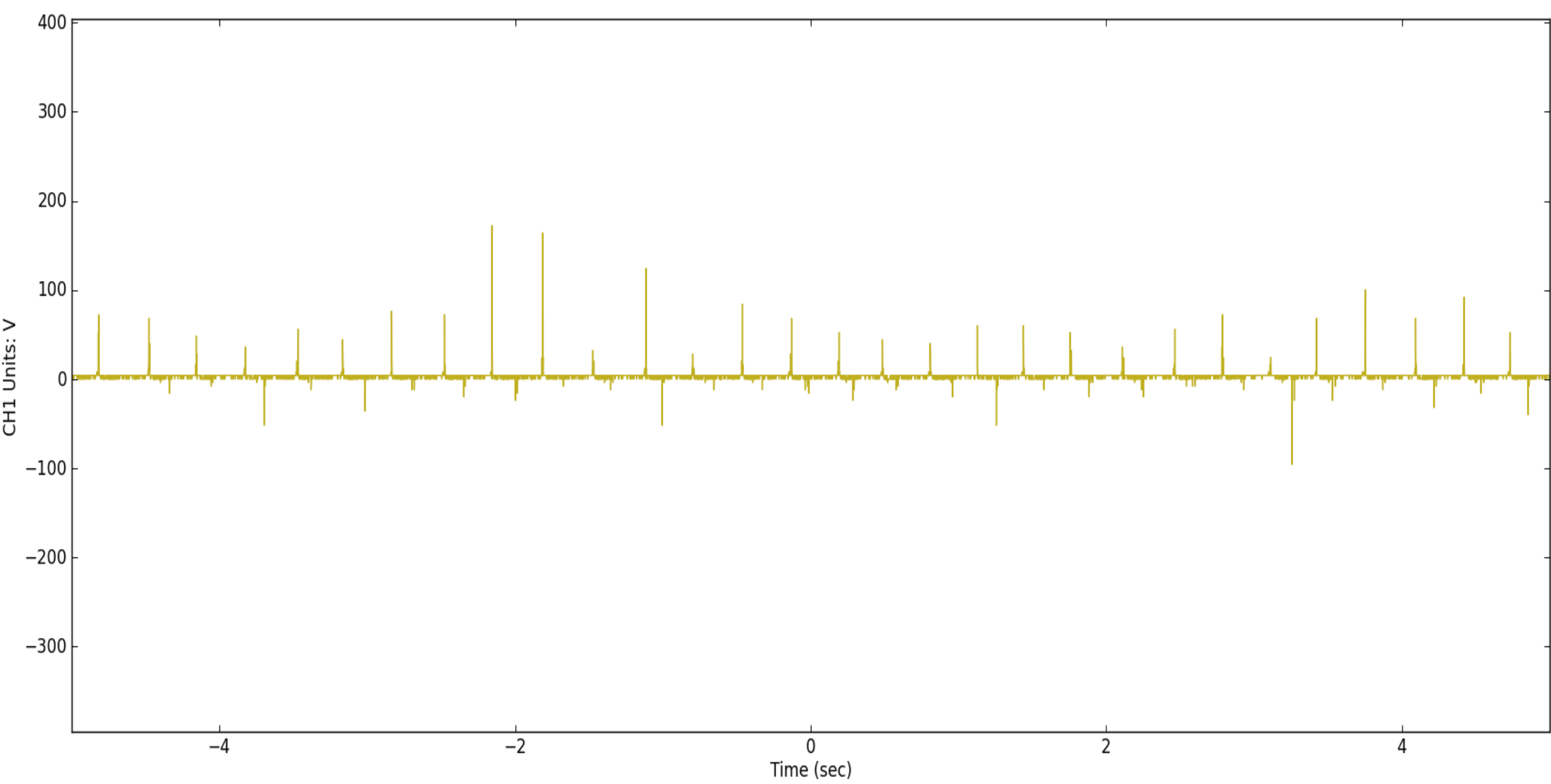
	15%citric(左)	25%citric(左)	50%citric(左)	15%citric(右)	25%citric(右)	50%citric(右)
電壓(V)	46.65	25.54	43.51	43.06	49.80	39.02



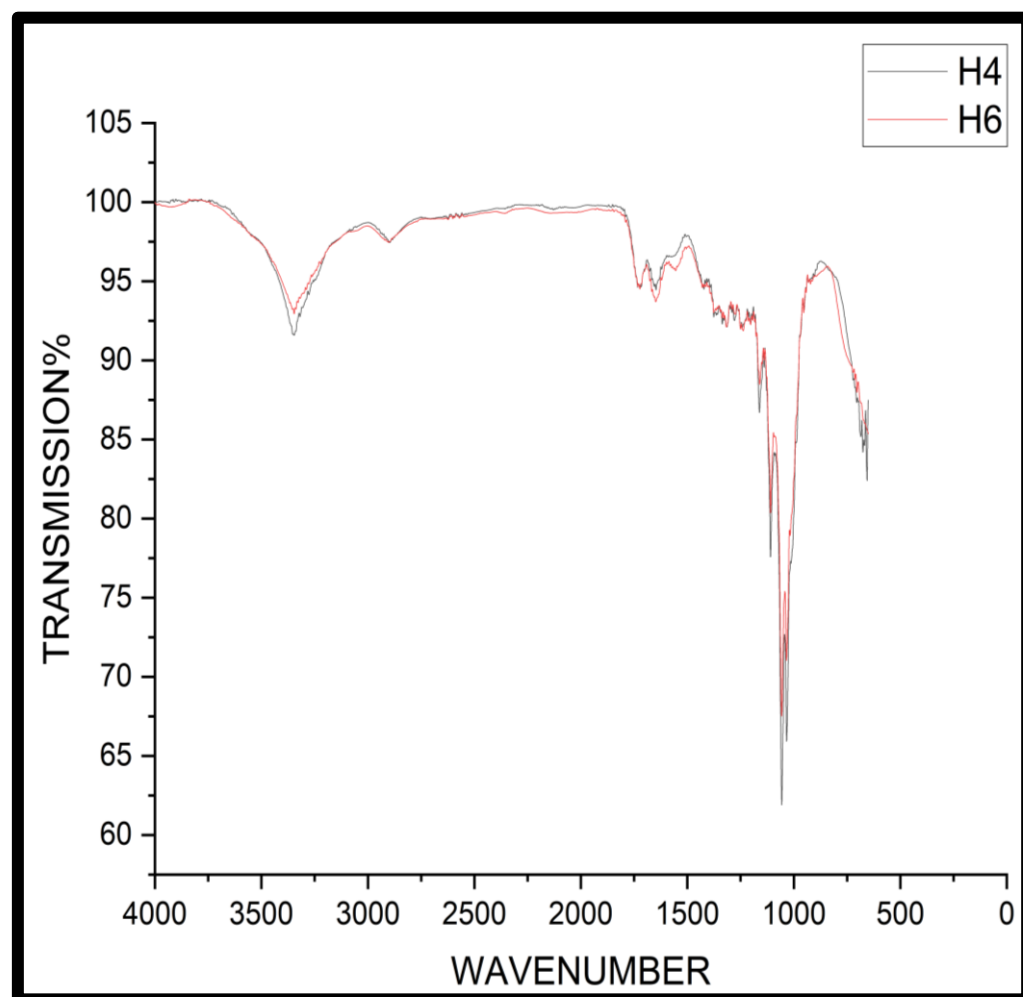
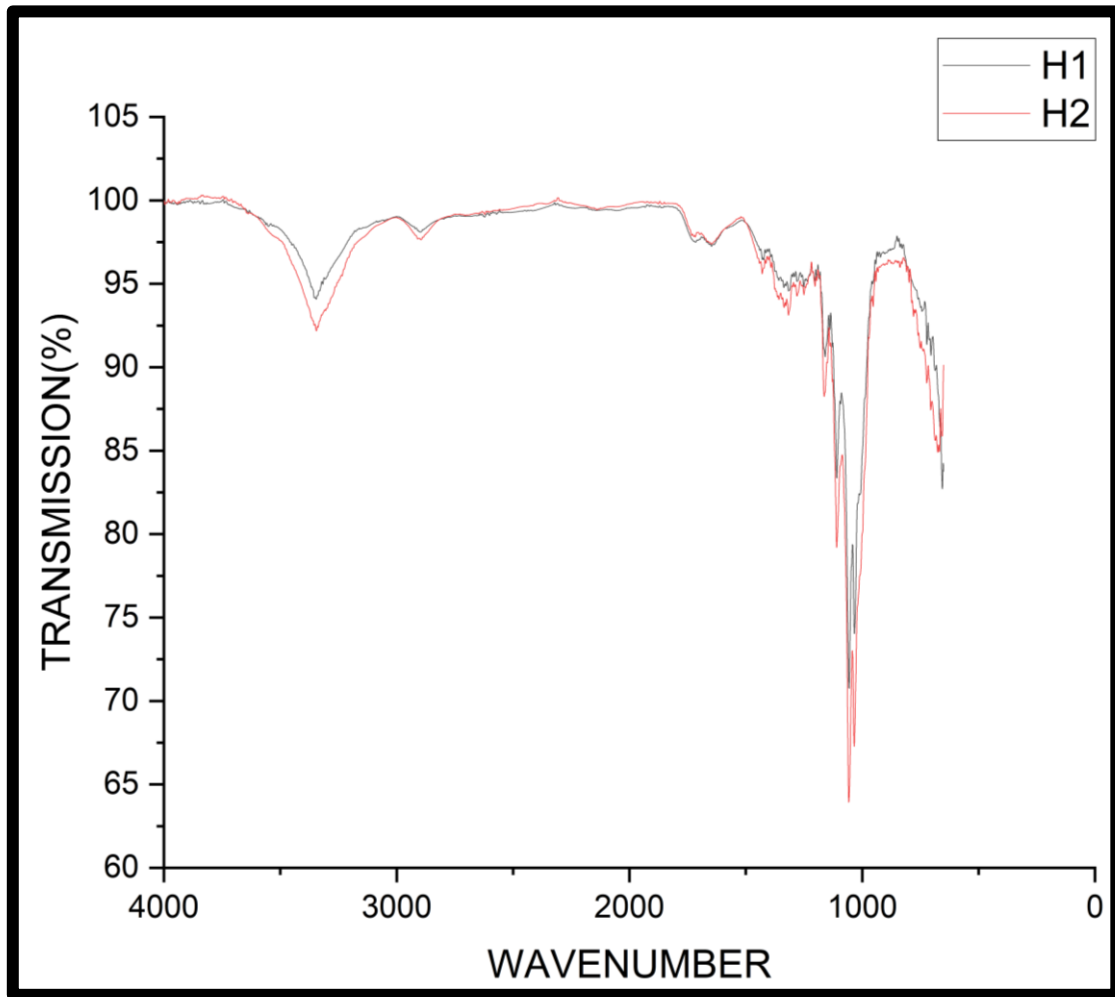
檸檬酸進行快→立體障礙大→醋酸酐難以反應
檸檬酸進行慢→立體障礙小→醋酸酐可以反應



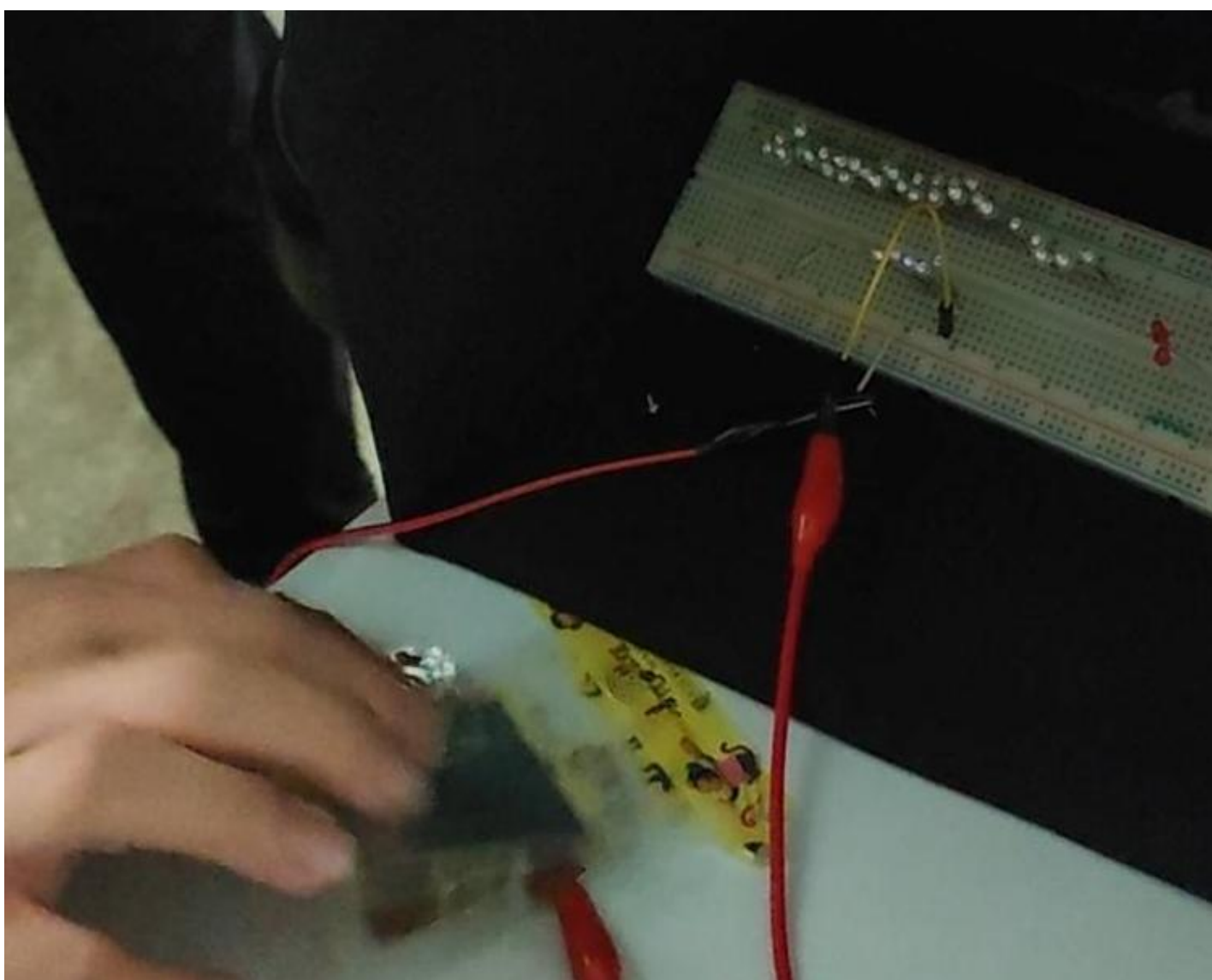
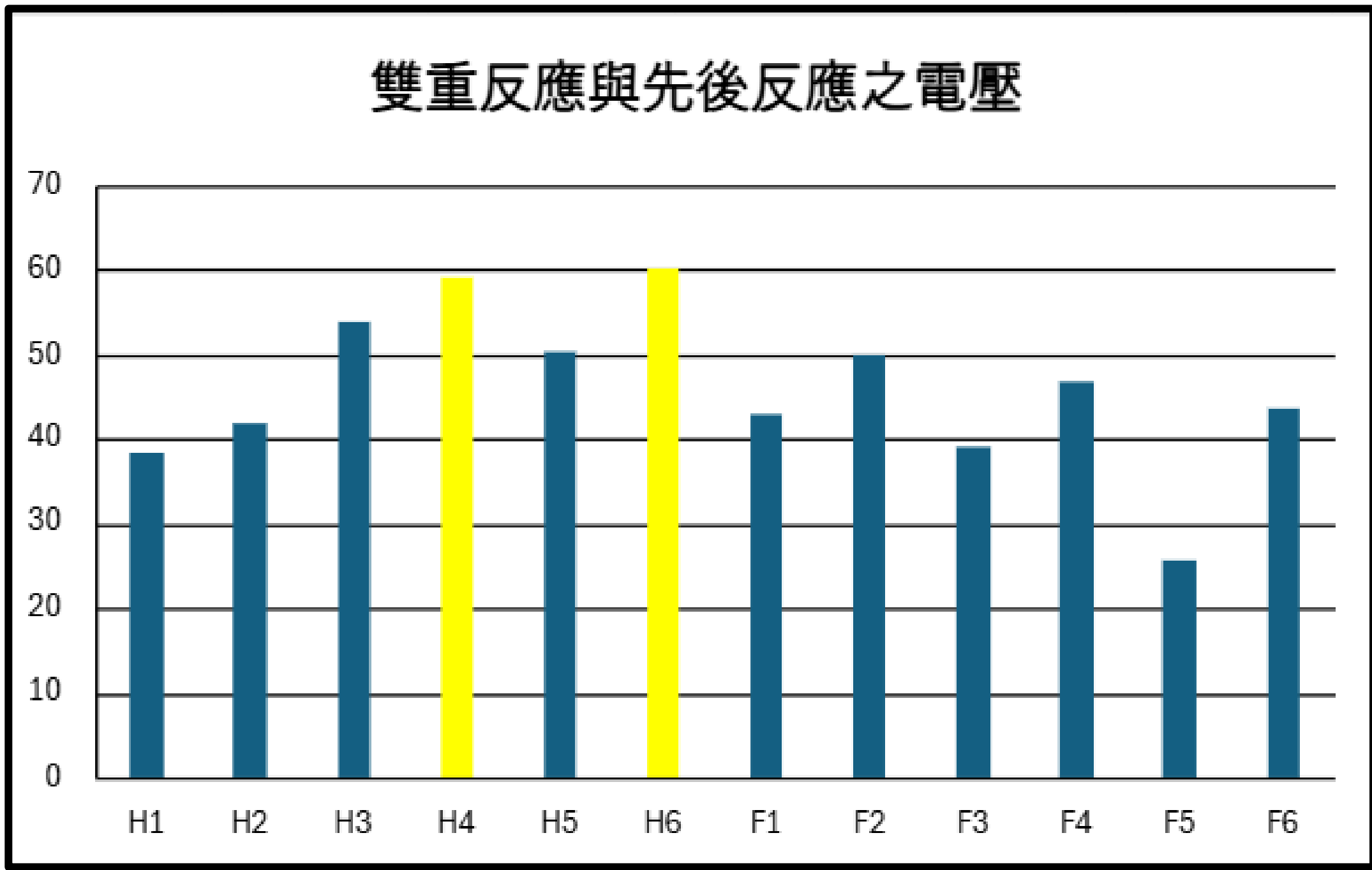
比較不同時間以及濃度的樣品之FT-IR



由於先後進行兩種反應容易受到前者的立體障礙影響，所以我們融合兩種反應的環境，希望能使其同步進行，達到更高的羥基替換率。為了避免檸檬酸反應過快，降低檸檬酸濃度至10、15、20%，同時檸檬酸加入反應環境中，可以催化乙醯化反應。最終成功提升其電壓，H組為同步進行反應，而F組是分開進行。其中H組又由H4、H6的電壓最高因此我們認為其反應條件(檸檬酸15%與檸檬酸20%反應十九小時)為最佳。



H1和H2、H4和H6分別相似



最後，我們使用上面H4的條件做了一樣的一塊纖維素，並將它置入我們做的簡易裝置中進行CHI精確測量。

陸、結論

- (一) 冷凍纖維素的最佳水量比例為25%，可以有效促進纖維素乙醯化並利用孔洞結構增加電流。
- (二) 纖維素乙醯化可以提供高電子密度之原子以及移除氫鍵。
- (三) 檸檬酸交聯纖維素亦能有效的去除氫鍵並且增加多個高電子密度原子，然而當檸檬酸濃度提升至重量百分比50%時，產率將幾乎達到上限。
- (四) 同時進行檸檬酸交聯及纖維素乙醯化能夠有效彌補兩種反應的缺失進而使摩擦電壓進一步上升。但須使醋酸酐反應較檸檬酸快以避免立體障礙的干擾。

柒、未來展望

- (一) 研究除了增加摩擦面積(孔洞化)之外的方式來提升奈米摩擦發電之電流。
- (二) 尋找更環保且有效的負極摩擦材料改質方法，提升其發電效率。
- (三) 研究除了增加高電子密度原子以及減少氫鍵之外能使纖維素電壓增加之因素。

捌、參考文獻

一、Zhu, G., Lin, Z. H., Jing, Q., Bai, P., Pan, C., Yang, Y., ... & Wang, Z. L. (2013). Toward large-scale energy harvesting by a nanoparticle-enhanced triboelectric nanogenerator. *Nano letters*, 13(2), 847-853.

二、Yao, C., Yin, X., Yu, Y., Cai, Z., & Wang, X. (2017). Chemically functionalized natural cellulose materials for effective triboelectric nanogenerator development. *Advanced Functional Materials*, 27(30), 1700794.

三、Zheng, Q., Fang, L., Guo, H., Yang, K., Cai, Z., Meador, M. A. B., & Gong, S. (2018). Highly porous polymer aerogel film-based triboelectric nanogenerators. *Advanced Functional Materials*, 28(13), 1706365.

四、Nie, S., Fu, Q., Lin, X., Zhang, C., Lu, Y., & Wang, S. (2021). Enhanced performance of a cellulose nanofibrils-based triboelectric nanogenerator by tuning the surface polarizability and hydrophobicity. *Chemical Engineering Journal*, 404, 126512.

五、Huang, F., Tian, Z., Wang, Y., Ji, X., Wang, D., & Fatehi, P. (2024). Cellulose fiber drainage improvement via citric acid crosslinking. *International Journal of Biological Macromolecules*, 281, 136338.