

東海大學電機工程學系

碩士論文

以渦電流法驗證渦漩對正巴克紙製作之研究

**A Study on Alignment Verifying with the Principle of
Eddy Current of Buckypaper Producing by
Vertical Motive Power**

研究生：徐少軒

指導教授：苗新元 博士

中華民國九十九年七月

東海大學電機工程學系碩士學位

考試委員審定書

電機工程學系研究所 徐少軒 君所提之論文

以渦電流法驗證渦漩對正巴克紙製作之研究

經本考試委員會審查，符合碩士資格標準。

學位考試委員會 召集人：王國禎 (簽章)

委員：苗新元

龔正

中華民國

年

月

日

誌謝

本論文得以完成，必須感謝指導教授苗新元博士，老師在研究的路上給予我相當多的指導與方向，就像燈塔在浩瀚無垠的大海中指引著我。另外也感謝龔正老師在實驗設計或數據分析上給予相當的建議與方法，使我受益良多。感謝劉日新老師在材料或儀器上的教導，深感在心。感謝清大物理固態電子所的新富、嘉憲和其他學長，因為有你們，所以才能在清大順利的完成實驗。另外也感謝在新竹收留我的清大工工所奇隆，因為有你，我才不至於流落街頭。

研究所這兩年一路走來，看到太陽的次數應該比天上的星星還要多，過程對我自己來說是艱辛的。很高興努力這麼久終於能順利的開花結果，喜悅之情溢於言表。謝謝實驗室的大學長冠榮、敬祿、蘇仔、傳哥，在我碩一的啟蒙階段引領著我；謝謝奈米實驗室的自遠、中立、佑禎、昭遠、宏儒、彬為、阿耀，這群食神在實驗室歡樂的日子。也感謝其他實驗室的學弟在我受傷時照顧我，我依然記得。

最後，我要感謝我的家人，一路扶持我到現在，讓我儘情揮灑，使我得以順利的完成學業。感謝所有在我身旁關心我的人以及我所關心的人，我愛你們。

徐少軒 謹誌

中華民國九十九年七月

中文摘要

自 1991 年飯島澄男博士(Dr. S. Iijima)發現優異性質的奈米碳管(Carbon Nanotubes, CNTs)之後，奈米碳管就引起學術界極大的關注。由於尺寸過小不易掌握，至使其研究與應用受阻。本研究為將 CNTs 微觀的奈米尺度之優異特性放大到巨觀，自製了一套巴克紙製程生產系統。將多壁奈米碳管(MWCNTs)粉末藉由獨特的分散與過濾系統製成巴克紙(Buckypaper, BP)，藉以叢聚累積並放大 CNTs 在奈米等級之特性至巨觀世界。

除此之外，本研究主要是在過濾製程上利用渦漩攪拌的原理，使奈米碳管呈現有序之排列，並且以渦電流法來驗證渦漩製作巴克紙之有效性。實驗證明巴克紙在 72 Gauss/s 下即可有效的區別出 Alignment 與 Random，500 ~ 1200 Gauss/s 下即可區別出 Alignment 之間的差別。雙層材料在磁通量密度變化下的渦電流表現為單層的兩倍左右，說明了雙層材料累加之趨勢存在。

本實驗室對巴克紙此材料進行了電、光、磁等基礎特性量測分析，發現巴克紙對於外界物理之刺激量皆有程度不一的反應量，尤其對於磁性部份更為明顯。期望巴克紙在未來學術界不斷的研發之下，能帶給人類世界更大的福祉，並將其運用在更多更寬廣的領域上。

關鍵詞：巴克紙、奈米碳管、渦電流

Abstract

Since 1991, after Dr. S. Iijima found excellent CNTs (carbon nanotubes, CNTs), CNTs become great attention to academics. But in the last decade, due to its nano-size, it is not easy to handle and to understand, that the reason makes research and application blocked. The main purpose of this study is to strengthen and magnify the excellent properties of CNTs in nano-scale to macro-scale for real application. With an idea of bottom up processing, which including suspension and filtration, that makes MWCNTs (Multi-Walled Carbon Nanotubes) closely stacking and tangling with each other and become as a sheet-like material, so called bucky paper (BP).

Besides, during the filtration processing, with a vortex-force align CNTs on the direction of circumference and verify it with the principle of eddy current. That is with the magnitude of eddy current to determine the alignment degree. According to the results, the eddy current produced by up to 72 Gauss/s of rate of time-varying magnetic flux, could show the different between alignment and random BP. And, during 500 ~ 1200 Gauss/s of rate of time-varying magnetic flux, could determine the degree of alignment of BP. Beside, the relation between the magnitude of eddy current and the number of layers of BP is direct proportion.

Under this study, it found that BP is very sensitive to any change of external physical factor (rate of time-varying magnetic flux, especially). It hopes that BP will make a prospect feature in energy exchanging and sensing material application.

Keyword: *Buckypaper · Carbon Nanotubes · Eddy Current*

總 目 錄

誌謝.....	I
中文摘要.....	II
英文摘要.....	III
總目錄.....	IV
表目錄.....	IX
圖目錄.....	X
第一章 緒論	1
1.1 前言.....	1
1.2 研究動機與目的	2
第二章 文獻回顧	7
2.1 碳原素特性及相關應用	8
2.1.1 碳簡介	8
2.1.2 碳原子混成軌域	10
2.1.3 碳材料構造	14
2.1.4 碳質材料應用	17



2.2 奈米碳管.....	23
2.2.1 奈米碳管簡介.....	23
2.2.2 奈米碳管的製備.....	25
2.2.3 奈米碳管的結構.....	30
2.2.4 奈米碳管的各種特性.....	33
2.2.4.1 奈米碳管的電學性質.....	34
2.2.4.2 奈米碳管的磁學性質.....	37
2.2.4.3 奈米碳管的光學性質.....	39
2.2.4.4 奈米碳管的機械力學性質.....	40
2.2.4.5 奈米碳管的熱學性質.....	42
2.2.4.6 奈米碳管的場發射性質.....	43
2.2.5 奈米碳管的應用.....	46
2.3 巴克紙.....	53
2.3.1 巴克紙簡介.....	53
2.3.2 巴克紙的製備.....	54
2.3.3 巴克紙的性質特性.....	56
2.3.4 巴克紙的應用.....	59

第三章 實驗架構與量測儀器分析	93
3.1 實驗樣本製備及流程	93
3.2 實驗原理.....	95
3.2.1 電磁場假設	95
3.2.2 渦電流理論基礎	98
3.2.2.1 渦電流介紹	98
3.2.2.2 渦電流形成原理	98
3.2.2.3 渦電流相關應用	101
3.2.3 電壓源與電流源	106
3.2.3.1 電壓源	106
3.2.3.2 電流源	107
3.3 實驗方法.....	109
3.4 實驗步驟.....	110
3.5 實驗設備介紹	113
3.6 儀器分析.....	116
3.6.1 FE-SEM	116
3.6.2 EDS	118
3.6.3 Hall Effect.....	119

3.6.4 BET	122
3.6.4.1 等溫吸附曲線	124
第四章 實驗結果與討論	150
4.1 量測儀器之校正	150
4.1.1 Gauss Meter 基本校正	152
4.1.2 SourceMeter Keithley 2410 基本校正	153
4.2 Hall Effect 電性分析	155
4.2.1 載子濃度與遷移率分析	156
4.2.2 Resistivity 分析	157
4.3 SEM 表面形貌分析	159
4.4 EDS 元素成份分析	161
4.5 BET 比表面積測定	161
4.6 單一材料於平均功率交變磁場下之磁特性量測	163
4.6.1 單一時變率不同樣本之分析	165
4.7 雙層材料堆疊於平均功率交變磁場下之磁特性量測	166
4.7.1 單一時變率不同樣本之分析	167
4.8 單一材料於瞬間功率交變磁場下之磁特性量測	169
4.9 雙層材料堆疊於於瞬間功率交變磁場下之磁特性量測	170

第五章 總結與未來展望	207
5.1 結論	207
5.2 未來工作與展望	209
參考文獻	210



表 目 錄

表 2-1 碳原子的物理、化學之特性	61
表 2-2 描述奈米碳管的參數及互相之間的參數	62
表 2-3 CNTs 平行排列與垂直排列的平均電阻率	63
表 3-1 巴克紙樣本基本資料表	126
表 3-2 靜電場與靜磁場的基本假設	126
表 3-3 馬克斯威爾方程式四大定律	127
表 3-4 DC Power 磁場強度對應表	128
表 3-5 APS-9301 頻率對應電流關係表	129
表 3-6 形狀因子修正係數	129
表 4-1 Type 5180 高斯磁力計規格表	171
表 4-2 Type 5180 高斯磁力計精確度	171
表 4-3 SourceMeter Keithley 2410 規格表	172
表 4-4 常用半導體載子濃度與遷移率的關係	172
表 4-5 各種常見材料之電阻率	173
表 4-6 CNTs 粉末成份重量與原子百分比	174
表 4-7 巴克紙成份重量與原子百分比	174
表 4-8 比表面積與孔洞體積	175

圖 目 錄

圖 1-1 高磁場下的巴克紙 SEM 圖.....	4
圖 1-2 外加磁場 17.3 Tesla 下奈米碳管排列圖.....	4
圖 1-3(a) Random 下之 SEM 圖.....	5
圖 1-3(b) Alignment 下之 SEM 圖.....	5
圖 1-4 渦旋動力之理念圖.....	6
圖 1-5(a) Random 巴克紙.....	6
圖 1-5(b) Alignment 巴克紙.....	6
圖 2-1(a) sp^3 混成軌域電子雲.....	64
圖 2-1(b) 形成 σ 結合.....	64
圖 2-2(a) 鑽石構造.....	64
圖 2-2(b) 脂肪族化合物.....	64
圖 2-3(a) sp^2 混成軌域電子雲.....	65
圖 2-3(b) sp^2 混成的碳排列與擴展.....	65
圖 2-4(a) 規則重合成層狀:石墨.....	65
圖 2-4(b) 黑為 σ 鍵，箭頭為 π 結合.....	65
圖 2-5 石墨電子狀態.....	66
圖 2-6 簡單的芳香族化合物.....	66

圖 2-7 sp 混成軌域電子雲，白色 π 電子，黑色為 σ 電子	66
圖 2-8 成直線配列的三重結合	67
圖 2-9(a) 石墨結晶結構	67
圖 2-9(b) 亂層構造模型	67
圖 2-10 碳黑之規則(上)與不規則(下)模式	68
圖 2-11 碳六十結構	68
圖 2-12 碳纖維之外貌	69
圖 2-13 碳素家族成員	69
圖 2-14 MWCNTs	70
圖 2-15 SWCNTs	70
圖 2-16 電弧放電法設備示意圖；圖中(A)與(B)處的沉積物皆為殘餘碳原子蒸氣所累積的煤灰(soot)，稱為(A)cathode soot(B)chamber soot，奈米碳管在這兩處收集。	71
圖 2-17 雷射蒸發法設備示意圖	71
圖 2-18 化學氣相沉積法設備示意圖	72
圖 2-19 PECVD 的設備示意圖	72
圖 2-20 單壁奈米碳管石墨片狀的晶格方向	73
圖 2-21 奈米碳管捲曲角度不同分類	73

圖 2-22 單壁奈米碳管的螺旋結構圖	74
圖 2-23 HRTEM 觀察下的 MWCNT 圖	74
圖 2-24 三層鋸齒型 MWCNTs 的結構示意圖	75
圖 2-25(a) 將 MWCNTs 固定在金線上	75
圖 2-25(b) 量測電導過程示意圖	75
圖 2-25(c) 為 MWCNTs 電導量測過程	76
圖 2-26 C ₆₀ 、鑽石、碳黑、高定向石墨與奈米碳管磁化係數	76
圖 2-27 單層奈米碳管(n,m)電性示意圖	77
圖 2-28(a) 金屬性單層奈米碳管(9,9)	77
圖 2-28(b) 半導體性單層奈米(11,7)的狀態密度(density of state)與能量 示意圖	77
圖 2-29 利用奈米碳管製造地球連接外太空的升降梯	78
圖 2-30 奈米碳管與 C ₆₀ 之熱重分析	78
圖 2-31(a) 外加電場下金屬表面電子之能勢圖，具 image potential。	79
圖 2-31(b) 外加電場下金屬表面電子之能勢圖，具 image potential。	79
圖 2-32(a) 單個由 SWCNTs 組成 FET	80
圖 2-32(b) FET 結構示意圖	80
圖 2-32(c) 由 SWCNTs 組成的 logic circuit	80

圖 2-33(a) 由 SWCNTs 組成的 inverter 電路與操作結果.....	81
圖 2-33(b) 由 SWCNTs 組成的 NOR gate 與操作結果.....	81
圖 2-33(c) 由 SWCNTs 組成的 SRAM 電路與操作結果.....	82
圖 2-33(d) 由 SWCNTS 組成的 ring oscillator 電路與操作結.....	82
圖 2-34 由 120 碳及 24 個氫原子所組成的奈米碳管，氫氟酸分子會沿管 內壁移動。	83
圖 2-35 左邊為單根奈米碳管形貌，右邊為群聚奈米碳管束，X 為氫分子 進入。	83
圖 2-36 TEM 底下單壁奈米碳管受凡得瓦力形成束狀排列形貌	84
圖 2-37 高壓熱重分析儀結構圖	84
圖 2-38 純化後之奈米碳管與經物理活化後之動力曲線圖.....	85
圖 2-39 nanotweezers 圖，圖中比例尺長度為 2 μm ，此 CNTs 長 4 μm ， 直徑約為 50 nm。	85
圖 2-40 對 nanotweezers 施加不同電壓與開合的關係.....	86
圖 2-41(a) 通入不同氣體與其電導的變化，conductance 增加。	86
圖 2-41(b) 通入不同氣體與其電導的變化，conductance 減少。	86
圖 2-42 懸浮系統的 MWCNTs 水溶液	87
圖 2-43 隨機無序(Random)的 Buckypaper	87

圖 2-44 過濾裝置設計圖	88
圖 2-45 機械 PUMP 過濾裝置	88
圖 2-46 25T 下由單壁奈米碳管所構成的巴克紙	89
圖 2-47(a) 0-25T 下巴克紙的 SEM，Random Buckypaper。	89
圖 2-47(b) 0-25T 下巴克紙的 SEM，Alignment Buckypaper。	89
圖 2-48 磁場強度設備示意圖	90
圖 2-49 單壁 BP 與同軸 BP 之熱重分析	90
圖 2-50 SEM 下的奈米碳管填充鐵原子	91
圖 2-51 巴克紙在 TGA 的分析結果	91
圖 2-52(a) 磁場強度垂直巴克紙的磁滯曲線	92
圖 2-52(b) 磁場強度平行巴克紙的磁滯曲線	92
圖 3-1 實驗架構與量測儀器分析流程圖	130
圖 3-2 Alignment 形式的巴克紙表面	131
圖 3-3 Random 形式的巴克紙表面	131
圖 3-4 直徑 45mm 圓形片狀之巴克紙	132
圖 3-5 銅片密度量測之數據	132
圖 3-6 渦電流基本示意圖	133
圖 3-7 圓形金屬導體板示意圖	133

圖 3-8 低電阻率與高電阻率之渦電流相對的強度及分佈	134
圖 3-9 低導磁率與高導磁率之渦電流相對的強度及分佈	134
圖 3-10(a) 內鐵式鐵心	135
圖 3-10(b) 外鐵式鐵心	135
圖 3-11 片狀金屬材料之渦電流	135
圖 3-12 絕緣薄片矽鋼片相互堆疊	135
圖 3-13 以渦電流產生勞倫茲力趨動微掃描鏡面	136
圖 3-14 鎳基合金阻抗訊號圖	136
圖 3-15 鎳基合金應力腐蝕裂縫型態圖	137
圖 3-16 不鏽鋼阻抗訊號圖	137
圖 3-17 不鏽鋼應力腐蝕裂縫型態圖	138
圖 3-18(a) 電壓源內阻示意圖	138
圖 3-18(b) 電壓源內阻示意圖	138
圖 3-19 巴克紙 A-B 量測方式	139
圖 3-20 蠕動式 PUMP 過濾法系統下巴克紙巨觀圖	139
圖 3-21 電性量測流程示意圖	140
圖 3-22 三種時變率的情況	140
圖 3-23 三種斜率下之量測步驟	141

圖 3-24 AC Power Supply 60Hz 串接圖	141
圖 3-25 AC Power Supply 100Hz 串接圖	142
圖 3-26 AC Power Supply 200Hz 串接圖	143
圖 3-27 DC power 於 31.9V、59.2mT 之示意圖	144
圖 3-28 Gauss Meter 量測磁場強度示意圖	144
圖 3-29 1 Tesla 之大型電磁鐵	145
圖 3-30 供給電磁鐵之 Power Supply	145
圖 3-31 大電流電磁鐵量測系統示意圖	146
圖 3-32 JEOL- JSM-7000F 之 FE-SEM	146
圖 3-33 電子束與試片產生交互作用示意圖	147
圖 3-34 能量色散譜儀原理圖	147
圖 3-35 四點量測法示意圖	148
圖 3-36 利用四點探針量測電阻率之修正係數 CF	148
圖 3-37 利用霍爾效應測量載子濃度示意圖	149
圖 3-38 不同型式等溫吸附曲線圖	149
圖 4-1 TM501 量測單一鈦鐵棚結果	176
圖 4-2 5108 量測單一鈦鐵棚結果	176
圖 4-3 TM501 量測三個鈦鐵棚結果	177

圖 4-4 5108 量測三個鈷鐵棚結果	177
圖 4-5 TM501 量測五個鈷鐵棚結果	178
圖 4-6 5108 量測五個鈷鐵棚結果	178
圖 4-7 SourceMeter Keithley 2410.....	179
圖 4-8 Keithley 2410 電壓校正	179
圖 4-9 不同功率下巴克紙的遷移率	180
圖 4-10 不同功率下巴克紙的載子濃度	180
圖 4-11 各種元素導電性質與載子濃度關係	181
圖 4-12 四點探針量測示意圖	181
圖 4-13 Square 形狀之巴克紙.....	182
圖 4-14(a) CNTs 粉末於 10000 倍下之 SEM 圖	182
圖 4-14(b) 巴克紙於 10000 倍下之 SEM 圖	183
圖 4-15(a) CNTs 粉末於 30000 倍下之 SEM 圖	183
圖 4-15(b) 巴克紙於 30000 倍下之 SEM 圖	184
圖 4-16(a) CNTs 粉末於 50000 倍下之 SEM 圖	184
圖 4-16(b) 巴克紙於 50000 倍下之 SEM 圖	185
圖 4-17 Alignment 巴克紙的 SEM 樣本裁切示意圖	185
圖 4-18 random 排列之 SEM 圖	186

圖 4-19 alignment 排列之 SEM 圖	186
圖 4-20 粉末奈米碳管 EDS 分析圖	187
圖 4-21 巴克紙 EDS 分析圖	188
圖 4-22 巴克紙之孔隙分佈圖	189
圖 4-23 單根奈米碳管密度圖	190
圖 4-24 單一 Random 巴克紙於三種時變率下之渦電流圖	191
圖 4-25 單一 80 rpm 巴克紙於三種時變率下之渦電流圖	191
圖 4-26 單一 120 rpm 巴克紙於三種時變率下之渦電流圖	192
圖 4-27 單一 160 rpm 巴克紙於三種時變率下之渦電流圖	192
圖 4-28 單一 200 rpm 巴克紙於三種時變率下之渦電流圖	193
圖 4-29 單一 240 rpm 巴克紙於三種時變率下之渦電流圖	193
圖 4-30 單一 Cu plate 於三種時變率下之渦電流圖	194
圖 4-31 單片材料於 72Gauss/s 各種樣本之渦電流圖	194
圖 4-32 單片材料於 144Gauss/s 各種樣本之渦電流圖	195
圖 4-33 單片材料於 215Gauss/s 各種樣本之渦電流圖	195
圖 4-34 單片材料於 504Gauss/s 各種樣本之渦電流圖	196
圖 4-35 單一銅片於 504Gauss/s 下之渦電流圖	196
圖 4-36 單一銅片與 240rpm 於 504Gauss/s 之渦電流圖	197

圖 4-37 雙層 Random 巴克紙於三種時變率下之渦電流圖	197
圖 4-38 雙層 80rpm 巴克紙於三種時變率下之渦電流圖	198
圖 4-39 雙層 120rpm 巴克紙於三種時變率下之渦電流圖	198
圖 4-40 雙層 160rpm 巴克紙於三種時變率下之渦電流圖	199
圖 4-41 雙層 200rpm 巴克紙於三種時變率下之渦電流圖	199
圖 4-42 雙層 240rpm 巴克紙於三種時變率下之渦電流圖	200
圖 4-43 雙層 Cu plate 巴克紙於三種時變率下之渦電流圖	200
圖 4-44 雙層材料於 72Gauss/s 各種樣本之渦電流圖	201
圖 4-45 雙層材料於 144Gauss/s 各種樣本之渦電流圖	201
圖 4-46 雙層材料於 215Gauss/s 各種樣本之渦電流圖	202
圖 4-47 雙層材料於 504Gauss/s 各種樣本之渦電流圖	202
圖 4-48 雙層銅片於 504Gauss/s 下之渦電流圖	203
圖 4-49 雙層銅片與 240rpm 於 504Gauss/s 之渦電流圖	203
圖 4-50 單片 Random ~ 240rpm 於瞬間極大磁通量變化之渦電流圖	204
圖 4-51 單一銅片於瞬間極大磁通量變化之渦電流圖	204
圖 4-52 單片銅片與 240rpm 於瞬間極大磁通量變化之渦電流圖	205
圖 4-53 雙層 Random ~ 240rpm 於瞬間極大磁通量變化之渦電流圖	205
圖 4-54 雙銅片於瞬間極大磁通量變化之渦電流圖	206

圖 4-55 雙銅片與 240rpm 於瞬間極大磁通量變化之渦電流圖 206



第一章 緒論

1.1 前言

關於奈米科技最早的夢想，是由 1959 年著名物理學家費曼 (Richard Feynman)[1] 在一次演講中所提出：「如果人類能夠在原子、分子尺度上來加工材料和製造原件，我們將有許多激動人心的新發現。」1989 年，美國史丹福大學(Stanford University)搬動原子團寫下了「史丹福大學」的英文名字。1990 年 IBM 在鎳表面用 36 個氙(Xe) 原子排出「IBM」字樣。1991 年，日本 NEC 的 Iijima 博士發現多壁奈米碳管(Multi-Walled Carbon Nanotubes, MWCNTs)[2]，並於 1993 年發現單壁奈米碳管(Single-Walled Carbon Nanotubes, SWCNTs)[3]，其特殊的化學結構以及鍵結方式，帶給人類社會廣闊的應用前景。

人類對客觀世界的認識是隨著科學的技術發展而不斷深入的。從直接就能用肉眼看到的事物開始，然後不斷深入，逐漸發展成為兩個層次：一是巨觀領域(macroscopy)；二是微觀領(microscopy)。然而在巨觀領域與微觀領域之間，還存在著一個過渡區稱之為介觀領域(mesoscopy)。它包括微米、次微米(0.1 ~ 1 μ m)、奈米(1 ~ 100nm)到團簇尺寸的範圍。介觀領域特別是奈米尺度範圍內，出現了許多奇異

的物理和化學特性，從而引起人們極大的研究興趣。

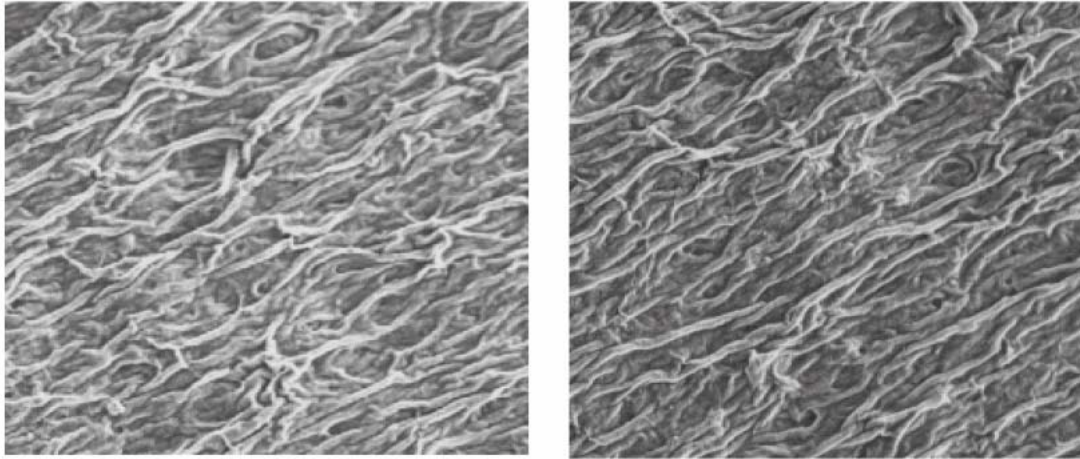
本研究即是將介觀尺度下的奈米碳管(Carbon Nanotubes, CNTs)，採 bottom-up 之方式，藉由懸浮與過濾系統製備成巨觀領域的薄形片狀材料，為所謂的「巴克紙(Buckypaper, B.P)」。對此材料進行基礎性之分析與磁能-電能轉換應用上之研究，盼能在這浩瀚無垠的奈米大海中，摸索到一條專屬於巴克紙的偉大航道。

1.2 研究動機與目的

從 1998 年 Rinzler 所率領的研究團隊[4]初期發展出由 SWCNTs 所組成的薄膜時，巴克紙就成為一個非常具有前瞻性的材料之一，其將奈米碳管的優點從微觀尺度放大至巨觀生活中，奈米科技的發展更向前推進了一大步。一般而言，單獨的奈米碳管在製造生產過程中，奈米碳管會因為催化劑的關係而使管身內帶有微量的鐵、鈷、鎳等金屬元素，所以在外加強力磁場的作用下可使得奈米碳管呈現有序的排列[5]。2003 年，Kramer *et al* 研究團隊[6]成功的於高磁場下製備出具有序列方向的巴克紙，如圖 1-1 所示。佛羅里達州立大學 Kadambala Ravi Shankar[7]、Cherng-Shii Yeh[8]分別於 2003 年和 2007 年，利用外加 17.3 Tesla 之高磁場強度，使得奈米碳管管身之微量金屬元素受外加磁場影響而呈現有序之排列，如圖 1-2 與圖 1-3(a)、圖 1-3(b)所示。

考量到 17.3 Tesla 為一強大之磁場且平均耗電量相當可觀，在本研究中，為了思考如何改善此種製程並達到相同之效果，渦漩動力製作的概念想法便油然而生。本論文藉著圖 1-4 所示之意象，進而成功的達到如圖 1-5(a)、圖 1-5(b)之表面排列現象。本研究期望以渦漩動力之效果製備具 Alignment 之巴克紙，並利用渦電流法來驗證渦漩對正之效果。除此之外，渦漩程度的大小與材料的堆疊層數也將一併利用渦電流法來加以探討。期許巴克紙在磁性量測所表現之種種現象，能將此材料之特性發揮得淋漓盡致，並成功的成為能源轉換材料之一。

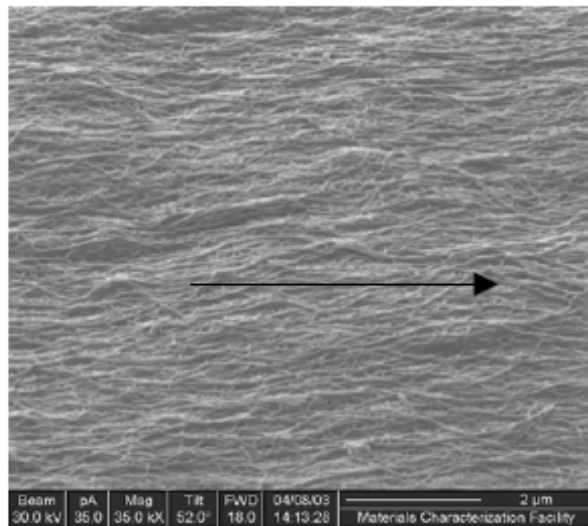




X 2,500

X 2,500

圖 1-1 高磁場下的巴克紙 SEM 圖 [6]



Magnetic field
direction

圖 1-2 外加磁場 17.3 Tesla 下奈米碳管排列圖 [7]

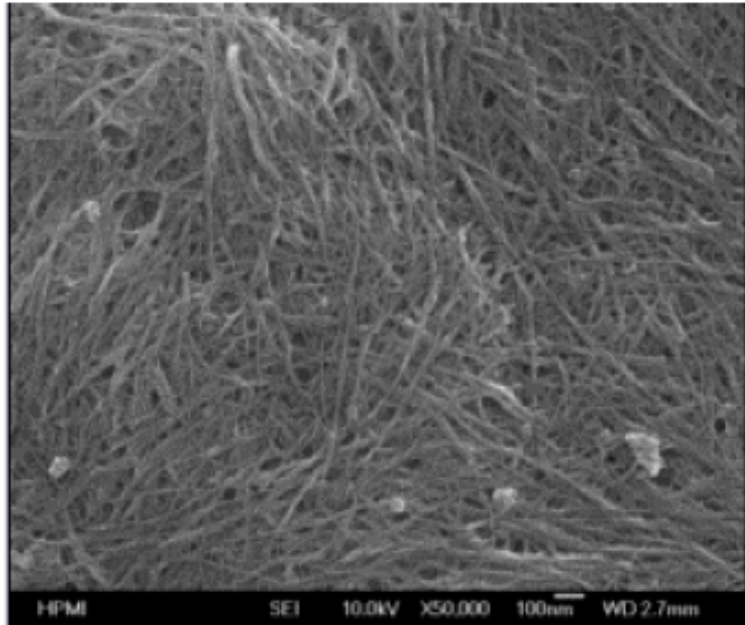


圖 1-3(a) Random 下之 SEM 圖[8]

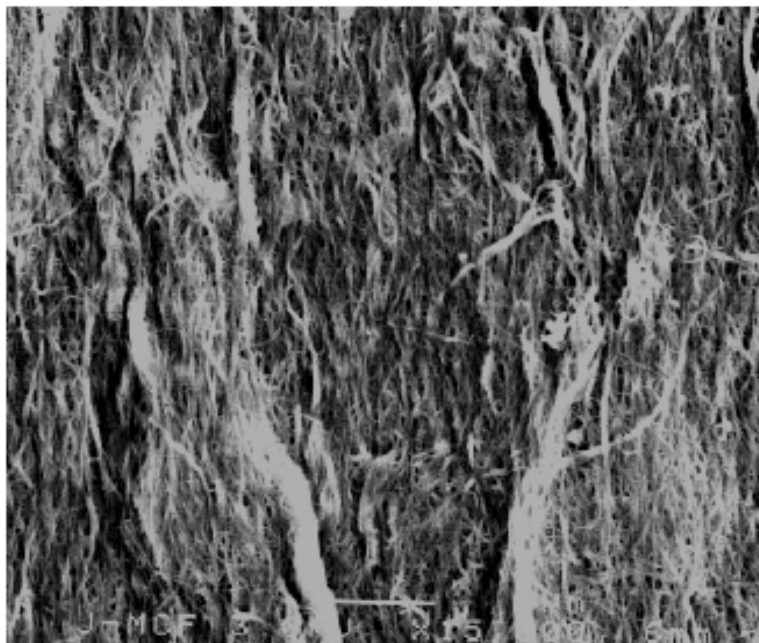


圖 1-3(b) Alignment 下之 SEM 圖[8]



圖 1-4 渦旋動力之理念圖

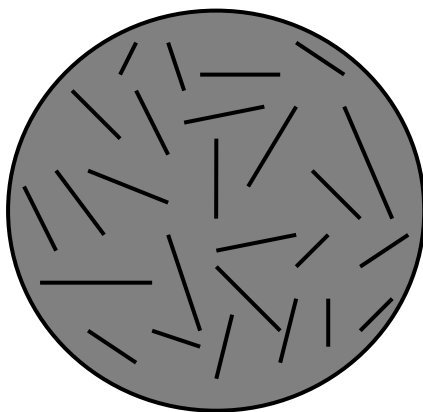


圖 1-5(a) Random 巴克紙

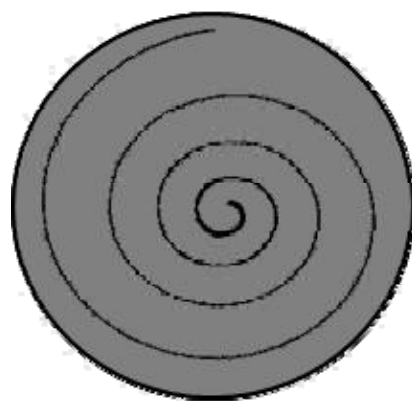


圖 1-5(b) Alignment 巴克紙

第二章 文獻回顧

前言

碳(C)是宇宙中前期生物分子進化關鍵的主要元素之一，其在宇宙中的蘊藏量更高居於第 6 位，地球中的含碳量也列居第 14 位。碳廣泛的存在於浩瀚的地球及滄海茫茫的宇宙間，其獨特之特性及多樣的型態隨人類科學進步而逐漸被發現、認識以及利用。人類從 18 世紀以來開始使用焦炭(coke)來做為優良的還原劑；19 世紀隨著電爐煉鋼的技術開發與應用，利用碳的耐高溫及優異之導電性，經由加工處理高溫石墨化來得到人造石墨電極；20 世紀以後碳的發展應用呈現了爆炸性的成長，基於碳材科學的發展，發現碳材表面的孔狀結構特性，利用碳原子小而輕且具有大的結合能等特性，製造了柔性石墨、熱解(pyrolysis)石墨、鑽石薄膜等。

1924 年石墨(graphite)的結構被確定後，隨即又在 1985 年發現了 C₆₀ 等富勒烯 (fullerene) 族，1991 年之後又發現一劃時之新穎材料，「奈米碳管(Carbon Nanotube, CNTs)」。這一世紀以來拜科學的發達進步所賜，使得世界各地紛紛投入於奈米(nanometer, nm, 1 nm = 10⁻⁹ m) 材料的開發。奈米顆粒(nanoparticles)、奈米元件(nanodevice)等之相

關製程技術，皆仰賴著這幾年對微米尺度材料的開發，而奈米新知與物理特性也在這一世紀受到前所未有的矚目與討論。由於奈米尺寸之材料體積小，比表面積相對增加，使得奈米材料具有傳統塊材(bulk)材料所不具備的奇異或反常物理特性，正因為奈米尺寸的關係，使得奈米材料有著表面效應、量子尺寸效應、久保理論(Kubo)等效應存在。

2.1 碳元素特性及相關應用

2.1.1 碳簡介

碳是週期表第二週期第 IV 族中最輕的元素，碳的原子序數為 6，其原子量為 12.011，其原子與上下左右相鄰的原子性質相似。**表 2-1** 列出碳元素的物理與化學性質，其電子基本組態為 $1s^2 2s^2 2p^2$ ，內部為 $1s^2$ 軌道含兩個鍵結力很強的核心電子，正因為碳元素除了內部有球狀 $1s^2$ 軌道含兩個鍵合力很強的核心電子之外再沒有其他內部軌道，所以對於 2s 和 2p 價鍵軌道的混成(hybrid)有著相當大的幫助。對於此種混成軌道，碳原子更容易的與其他原子鍵結成鏈狀、環狀及各種複雜的結構。由於碳元素在自然界中有著極為豐富並有很強的結合能力，因此國際純化學與應用化學聯合會(International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC)於 1961 年將其定為統一原子量的標準，以 ^{12}C 為基準，將一個 ^{12}C 原子質量的 1/12 定為原子質量單位(amu)，由

各元素的原子質量與 ^{12}C 原子質量的比值定出其他元素的原子量。

比碳原子結合半徑更小的氮與氧(碳 0.0772 nm，氮為 0.070 nm，氧為 0.066 nm)等有可能形成多重鍵，但它們的最外層電子數過多，而形成孤電子對(isolated electron pair)，使得參與成鍵的電子數減少到只剩 2~3 個，且在成鍵的兩個原子之中若都具有孤電子對，則之間會相互排斥。價電子數少(valence electron)則可形成的結構數較小，參與成鍵的原子中，孤電子對之間的電相互排斥會使兩者之間的結合能變小。使得碳是週期表(periodical tabel)所有元素中唯一能形成更多價鍵的原子，只有碳才能形成結構數更多的元素，也就是有更多變化和更多同素異形體的形成。因此，碳原子的最外層電子全部與鍵結有關，碳碳間成鍵的距離最小，沒有相互排斥的孤電子對，因而有特別大的鍵合能。碳原子間獨特的鍵結能力，使之能形成鏈、環和網狀等各類結構。

碳原子與碳原子結合時，藉由典型的共價鍵；亦即原子與原子彼此共有某電子，經該電子結合兩個原子。碳有6個電子，其中2個較牢固，附於接近核旁邊，與鍵的結合無直接關係，有關係的是其餘4個電子。在對方原子接近而產生結合時，此4個電子會混成 SP^3 、 SP^2 、 SP 等多種軌域。

2.1.2 碳原子混成軌域

碳材質材料的另一特徵是 π 軌道的電子在石墨之類的 π 電子物質中起著獨特的作用。當碳原子進行 sp^n ($n \leq 3$)混成時， $n+1$ 個電子屬於混成的 σ 軌道，而剩下未混成的 $4-(n+1)$ 個 $2p$ 原子軌道的電子形成 π 軌道[9]。 σ 電子是在原子和原子的結合軸方向進行分佈，與鍵合關係密切，鍵能較大； π 電子則是在原子和原子結合軸的垂直方向展開，和原子間的結合力弱，鍵能通常比較小。

從固態電子(solid state physics)的角度看， π 電子能在其所形成的晶體和分子不發生空間結構的變化情況下，在其內部和表面形成的非定域共軛系統(conjugate system)內自由運動，形成所謂的 π 電子雲(electron cloud)。 π 電子本身能量高，有效質量小，一維和二維分布的 π 電子呈現出高速移動和超極化性，且其提供的最高佔據分子軌道(Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)能量也較高。

簡而言之來說， π 電子對光、電、磁等物理量的作用十分敏感，共軛高分子(conjugate polymer)中 π 電子對光、電、磁等物理刺激比半導體回應更快。 π 電子是發揮物質功能的根源，也是造就生物體高分子基本的場。 π 電子在各種物質的物性方面有著重大的作用，尤其是碳鍵的穩定性更能就由 π 鍵所形成的多重鍵來作為碳科學的主要表徵。

(1) sp³ 混成軌域

原子核在中心，在正四面體頂點的方向各有一個電子，電子不固定於一處，在如圖 2-1(a)的網點部份範圍內移動，稱為電子雲。即在四個方向上各有電子雲，此種碳原子稱為四方碳。相同電子配置的相鄰碳原子接近時，某一電子雲之間如圖 2-1(b)重疊的話，經形成該電子雲的電子(共 2 個)結合兩個碳原子，此種共價鍵稱為 σ (sigma) 結合。有 sp³ 混成軌道的很多碳原子集合時，會形成如圖 2-2(a)立體的碳骨架，即為鑽石的結晶。

若 4 個電子雲中有 2 個與氫原子結合，其餘 2 個與結合碳。因氫與其他原子結合的能力，如圖 2-2(b)，碳原子成鋸齒狀結合而成長鏈，長度長時，成為聚乙烯(PE)；較短時，依個數而成各種 paraffin 類，為代表性的有機物，稱為脂肪族化合物。

(2) sp² 混成軌域

sp²混成的碳原子形成是二維的平面石墨結構，無定形碳是無序的三維，其中既有sp²混成也有sp³混成的碳原子。材料4個電子中，3個如圖2-3(a)的塗黑部份所示，在平面內且各離120度的方向形成電子雲。其餘一個在該平面上下形成以空白所示的啞鈴形電子雲。這樣的碳原子，因以同一平面內的3個電子雲結合，稱為三方碳。它結合時，

如圖2-3(b)所示，以碳原子在六角形頂點的配置最自然，擴展的話，形成碳原子排成六角形蜂巢形的平面。又稱六圓環網狀平面。此種平面如圖2-4(a)規則的重合成層狀者稱為石墨，是碳的代表性結晶，此型是3個電子分別與相鄰原子的電子結合在一起。

上下形成啞鈴形的電子雲稱為 π 電子，此電子雲會與其結合的周圍所有碳原子之 π 電子雲重疊或排斥離開； π 電子間形成類似共價鍵的結合或切斷。因為會對周圍所有碳原子以同樣方式進行結合，所以電子雲的狀態稍異於典型的共價鍵，也有類似金屬鍵之電子狀態的行為，此種結合稱為 π 鍵結合，如圖2-4(b)。若普通的共價鍵(σ 鍵)與 π 鍵結合，稱為雙鍵；而像鑽石之單純的 σ 鍵結合則稱為單鍵。雙鍵的結合稍強於單鍵，碳原子間的距離也稍近。若考慮形成石墨結晶的六圓環網狀平面的電子狀態，如圖2-5有參與在平面內鍵結，而形成六角形骨架之 σ 鍵的固定電子及沿該平面之上下且在骨架上可相當自由的 π 電子。

因重疊此種面，沿此平面的方向，會藉此 π 電子的運動，產生導電性，面與面之間則無特別的化學鍵，只是普通的分子間引力，其力遠比化學鍵弱，層與層之間極易剝離。天然石墨或人造石墨有潤滑性，是由於在此層部發生滑動。上下面的 π 電子雲只輕微重疊，在垂直面的方向，導電性不像在平行面的方面那麼大。平行面的方向之此

電阻 $0.00004 \sim 0.0000752 \Omega \cdot \text{cm}$ ，垂直方向為 $0.1 \sim 0.5 \Omega \cdot \text{cm}$ **[10]**。

熱傳度也是平行方向相當於鋁，垂直方向為黃銅的 $1/5$ 。最顯著的是熱膨脹率，在平行面方向極小；垂直面方向則大100倍以上。

石墨結晶的特色在此層狀構造與 π 電子的存在；因 π 電子在平面上可繞動且可吸收各種波長的光，所以碳不透明，呈黑色。而鑽石也是碳，卻透明，是由於無 π 電子。另一說法是，與最易取得電子的氟作用時，氟原子取入此 π 電子，與碳原子之間形成共價鍵。所以本來為 sp^2 混成的碳，變為與鑽石相同的 sp^3 混成，而變白色。

即使是 sp^2 混成結合的碳，若不全為碳原子，而有氫原子介入的話，則如**圖2-6**，會成為六角形周圍各接有一個氫的苯；也可能形成兩個六角形的萘或二酚等。此時，碳與碳的結合類似石墨，成為 σ 與 π 結合形成的雙鍵。藉此雙鍵，六個碳原子配置成六角形構造而成為的化合物稱為芳香族化合物。

(3) sp 混成軌域

在 sp 混成中兩個 σ 鍵僅形成一維的鏈狀結構，由其形成的分子結晶即所謂的「卡賓」。1960年由前蘇聯科學家發現，後來在自然界中的隕石被鑑定出來，可經由物理和化學方法來製造和合成**[11-14]**。如**圖 2-7**，四個電子中兩個以原子核為中心，在一直線上的反相對側上形成電子雲，以此電子雲與其他原子進行結合。而其餘兩個電子，在

垂直 σ 鍵的平面中，形成與 sp^2 同樣的二組 π 電子雲，此種碳原子稱為二方碳。此時如圖2-8碳互成直線配列，一個 σ 鍵與兩個 π 鍵重疊，形成三鍵(三重結合)，這並不是一般碳材料的主要結合方式。不過，此種結合是形成碳時的過渡階段。

sp^n 混成軌域不僅確立了碳基分子的空間結構，也影響了碳基固體的立體結構。碳原子的結合方式基本上有以上三種混成軌道的方式，分別依其鍵結結構可以產生如鑽石、石墨、直線形等。而取任一結合方式的有機物在大氣壓力下，漸生溫度的話，會形成三方碳的配列，是為芳香族構造。相同的六角形芳香族構造聚集愈多時就愈安定。所以脂肪族化合物、芳香族化合物在常壓升溫時，會逐漸變成黑色的石墨構造。

2.1.3 碳材料構造

圖2-9(a)為理想的石墨結晶構造，層與層的間距為0.3354 nm，碳原子之間的距離為0.142 nm。第一層與第二層完全相同，但位置稍偏移；偏移方式也很有規則，即第三層與第一層再完全重疊。每隔一層就有完全相同的面，此構造稱為ABAB構造，這是最典型的石墨構造。若六圓環網狀平面的廣度不夠直徑0.1~1 μm 時，則不易有如此理想的構造。亦即，數萬個以上的碳原子須取整齊的六圓環構造而成平面。平面廣度較小或平面中亂層時，全體的構造也會紊亂，而亂層

結構即是其結果。亂層構造是平面間約略平行，平均間隔稍遠，而且多多少少有不均勻。同時，第一層與第二層，或其以下的面如圖2-9(b)在左右方向胡亂偏移。偏離理想石墨構造的程度因面的廣度、面內紊亂情形、面周邊狀態等的影響而稍有不同，焦炭等可視為以此種亂層構造為主體的碳材料。

理想的石墨構造、亂層構造、三次元構造是為碳材料的基本構造，只有石墨，才是石墨單結晶的碳材料，而大部份碳材料是以此三種構造混合而成。即諸如以亂層構造為主體而其間稍有三次元碳構造者(焦碳或碳化成形物)、以三次元碳構造和亂層構造為主體但全體卻呈三次元碳構造的特色者(玻璃狀碳)等。這些構造的產生是因反應有機物的種類、將之加熱碳化的條件而變化。以石墨結構為主體者以外有時稱為無定形碳，狹義的無定形碳有時指以三次元碳構造為主體者。

由三方碳結合成六角形的構造很耐熱、耐機械力，以此結合而形成緻密的平面時，愈廣則愈強。其中類似金屬的導電性質，是因為三方碳擁有 π 電子，而相當於陶瓷的耐熱性或耐蝕性是因為六角形構造的強度，因此三方碳的六角形骨架對碳材的強度與安定性具有很大的影響。以下將介紹幾種碳質天生所具有的優秀性質：

(1) 耐熱

以往超過 1000 °C 的高溫耐熱材料主要是用陶瓷，陶瓷在空氣中不燃，而在空氣中會燃燒的碳會被認為無耐熱性，但耐熱性是加熱時變形、熔化、分解的性質，不同於易燃性。碳材在無氧的狀態下非常安定，在常壓下，約在 3300 °C 昇華，在 100 氣壓以上的壓力下 3700 °C 以上才會熔融，除了碳化鈣在 4000 °C 熔融外，幾乎無耐熱性勝過碳的材料。

(2) 易導電

電傳導性會因為碳的構造而有相當大的變化，愈接近石墨構造時， π 電子愈容易動，電阻則愈小。碳材固有電阻值的範圍從半導體 Si、Ge 到金屬中電阻最大的鈹、水銀，範圍相當廣，導電性也是碳構造的指標之一。

(3) 易導熱

與導電性一樣，導熱性也跟碳的構造有關，熱不只是藉由 π 電子的移動，也會因為碳整體構造的振動而傳達，電子越容易傳導的整齊架構，也越容易振動傳熱。在沿著石墨構造之碳材面的方向有鋁或黃銅的導熱度，在垂直的方向就不易導熱。

(4) 輕

石墨結晶的密度為 2.266 g / ml，約為鐵(7.86 g / ml)的 1/3 與銅(8.93 g / ml)的 1/4，而一般碳材比石墨結晶更輕(約為 1.4 ~ 1.8 g / ml)，碳材由於輕，所以很適合用於航空、太空科學中。

2.1.4 碳質材料應用

碳材料的發展歷史已經非常的久遠，例如碳纖維(carbon fiber)、碳鬚晶(carbon whisker)、碳的同素異形體等，它們是類似石墨(graphite-like)的多晶體結構。在早期，美國發明家愛迪生(Thomas A. Edison)所製作的電燈泡，首先使用碳纖維製的燈絲。到了 1950 年代則應用碳纖維於太空及航空工業的強化材料上。到了 1957 年代最早利用碳氫化合物為原料並配合過渡金屬當觸媒，製造碳纖維之美國專利是 Pittsburgh Coke & Chemical 公司所擁有。

由以上的敘述已知，因碳元素亦具有 sp^3 、 sp^2 與 sp 的鍵結方式，使得碳元素在不同的條件下，經由原子重新排列組合可形成具晶形或非晶形的結構；再者與其元素結合後，碳元素亦可在空間中有不同的排列組合而形成一維、二維、三維的空間結構，所以碳元素所形成的應用材料堪稱眾多。諸如：石墨(Graphite)、鑽石(Diamond)、碳纖維(Carbon Fiber)、碳六十(C_{60})、奈米碳管(Carbon Nanotubes)等，

還有其它相關應用材料和我們生活息息相關，在研究領域內都具有應用價值，本文以下將簡略的列出相關碳質材料所應用的範圍。

(1) 石墨 (Graphite)

碳材料一般是由規則排列之物質與不規則排列之物質相互混合而成的，其性質與元素排列規則與否有甚大之關係。石墨之主要部分為較規則之結構，當體積小時，通常有一完美之石墨晶格；但當體積增加時，會因缺陷、傾斜及異性原子存在而破壞其規則性，成為很不規則之結構。真正單晶的天然石墨具有很高的結晶性且規則排列；而大部份具有很高的規則性排列之石墨，幾乎大都是合成裂解而來的。所有石墨在其內部結構均有缺陷，研究其缺陷原因，則有助於了解氧化反應的機構；適度氧化能用來顯示碳結構內部缺陷之存在，這些情況可藉由電子顯微鏡偵測出來。在 1951 年 Franklin 利用 X 光繞射方法量測石墨層排列的狀況而提出石墨結構模型，關於石墨材料內部規則性之程度問題，亦成為碳材料研究之主題。石墨的碳原子與碳原子間是由 σ 鍵與 π 鍵所組成之六角形 2D 結構，層與層之間由微弱之凡得瓦力所結合在一起。將石墨上下層滑動所需之能量甚低，而使得石墨變成一種軟質的材料，因而常被用來當做潤滑劑。由於石墨之六角形構造係由共軛 π 鍵所組成， π 鍵上之電子能無限制的在結

構鍵上移動，使得石墨之導電性類似於金屬鍵一樣；而垂直於石墨層時，則靠凡得瓦力來結合，故其導電性甚小，此亦顯示石墨之非等方向性。

(2) 鑽石 (Diamond)

碳的兩種規則結構(同素異形體)為石墨及金剛石。金剛石俗稱鑽石。在常溫及常壓下，石墨是相當穩定的，而C(石墨)→C(金剛石)須 $\Delta H = 2.1\text{kJ/mole}$ ；從材料動力學的論觀點，此平衡式的改變，在室溫下是相當緩慢的，因為石墨需要打斷甚多之 σ 鍵才能轉變為鑽石結構。

金剛石是由 σ 鍵所構成之規則3D 結構，非常堅硬且安定，是目前最堅硬之物質。在室溫及壓力大於60 GPa 時，其穩定性大於石墨，密度(3.51 g/cm³)亦比石墨(2.25 g/cm³)為高。由於金剛石之晶格結構，其鍵結電子被固定在兩原子間，致使金剛石之導電性甚差。

(3) 碳黑 (Carbon Black)

碳黑如圖 2-10，是在工業上製造具膠質性之碳材料。平時以球形或 10-1000 nm 大小之熔融集合體存在，碳黑結構規則性隨著製造方法而改變。一般而言，其碳層之排列與球體表面平行，在製備奈米碳

管的過程中，常會有碳黑伴隨產生(針對利用 arc-discharge 的方式製備者)。

碳黑已廣泛被應用當作填充物，作為修正其機械性質、導電度、光學性質的相關材料之用途。工業上會依據不同的用途製備碳黑，如具有多角環(polygonal) 規則及不規則的碳黑；包含有中空的 core，合成的過程主要是供給熱能的方式(約 3000 °C)裂解碳氫化合物氣體，以提高產率。鑑定則是使用電子顯微觀察其石墨層 (graphenelayer)。實驗室製備碳黑的方法則是利用雷射蒸發(laser ablation)石墨棒或利用二氧化碳雷射(CO₂ laser)裂解含有乙炔(C₂H₂)或乙烯(C₂H₄)等碳氫化合物氣體，在室溫的條件下，混合少量的觸媒化合物 Fe(CO)₅ 進行裂解反應。就微觀的角度而言，局部反應是相當高溫的，但巨觀的外在環境條件卻是室溫，而且不會有碳氫化合物裂解沈積於反應器壁上。

(4) 碳六十 (C₆₀)

碳六十又稱富勒烯 (Fullerene)，亦可稱之為巴克球(Buckyball)，為繼金剛石和石墨之後發現的第三種碳元素的晶體型態。1985 年 Kroto 等人[15]，由質譜 720 m/z 譜線推論，有 In 對稱的碳六十如圖 2-11 存在。這個由六十個碳，具三十二個面的分子，其中有十二個

五元環，二十個六元環及三十個雙鍵所組成的類似足球體。直徑約為 7 Å，在 190 - 410 nm 電子吸收光譜中有很強的吸收，含碳原子數愈多的富勒烯，其混成參數越接近石墨的 sp^2 。接著 Ajie 等人，在 1990 年報導可大量製造碳六十的方法，科學家便進行了許多有關碳六十的基本物理及化學性質研究。而富勒烯是由碳原子組成，碳原子本身具有導電性，而 C60 分子的導電性優於銅，重量只有銅的六分之一，一個巴克球分子相當於一奈米，可謂極微小，它的導電性來自奇特的分子結構並非靠其他原子。

富勒烯是一種堅硬的材質，它的硬度超過鑽石，它能導電且導電性勝於銅，韌度是鋼的 100 倍它將帶動人類未來材質的革命。已有實驗指出富勒烯(巴克球或巴克管)的奈米顆粒對動物細胞有不良的影響，所以富勒烯可能不適合運用於化妝品或藥品。富勒烯有著絕佳的硬度與導電性，我們期望富勒烯對未來的科學應用上能有所貢獻；另外就生醫角度而言，碳六十是否可抑制疾病的發生，進而發展成為藥物都有待進一步的研究。

(5) 碳纖維 (Carbon Fiber)

碳纖維是纖維內包含有 92% 碳成份的纖維。原本碳纖維有兩個主要來源，一為聚丙烯腈(polyacrylonitrile)簡稱 PAN；另一為中間體

瀝青(mesophase pitch)。而在 1989 年又有以氣相成長碳纖維(vapor growth carbonfiber)法被發展出來，此法可製備短而不連續的碳纖維。

碳纖維，如圖 2-12，的歷史早在第十九世紀及二次世界大戰的時期，由 A. Thomas 最早製備生產。早期的應用是將這些製備好的螺旋狀碳纖維細絲，當做發光的燈泡材質。但後來發展緩慢，逐漸被鎢絲取代當作燈絲的材質。經過一段時間，發展出氣相成長碳纖維法，熱裂解碳氫化合物，又將碳纖維的製備法帶入一新的境界。

碳纖維除了當燈絲材料外，其第二個應用是在航空工業上，用來強化複合材料。這是因為碳纖維具有機械特性強、導電性佳，質量輕的特色；所以高強度、高韌度與輕質量之碳纖維在聚合物複合材料中是主要的強化成分。同樣的，碳纖維亦可強化脆性材料，像陶瓷與耐高溫之複合材料等。碳/碳複合材料在適宜的防氧化措施下，能長期暴露在 2500°C 以上的高溫而無損於其複合材料之強度，故碳/碳複合材料在航太材料方面之應用是相當令人矚目的。此外，碳纖維材料可提升摩擦性能與耐磨性，因而碳/碳複合材料可用來做飛機與賽車之高性能煞車片，同時產業界亦評估碳/碳複合材料使用為汽車用材料之可行性。

2.2 奈米碳管

2.2.1 奈米碳管簡介

奈米碳管在 1991 年被正式發現之前，就已被一些研究人員看到甚至可能被製造出來，而由圖 2-13 也可清楚的知道碳素家族成員的面貌。由於當時人類科學知識的侷限，且受限於檢測儀器的解析度有限，特別是針對奈米碳管和富勒烯這個領域尚未深入的了解，因而並未意識到奈米碳管可能也是碳的一種新的重要型態。

奈米碳管的發現在 1991 年時由日本電氣公司(NEC)的電子顯微鏡專家飯島澄男(S.Iijima)博士在一次電弧發光放電的實驗中發現有黑色粉末的產物。初期，飯島澄男博士利用高解析度透射電子顯微鏡(High Resolution Transmission Electron Microscope, HRTEM)仔細研究由電弧蒸發法所產出的碳黑。然而從電弧蒸發箱的壁上收集的碳黑似乎都是無定形碳，很少帶有明顯且常範圍的結構。後來飯島澄男博士放棄了碳黑的篩選，轉而觀察電弧蒸發後在石墨陰極(graphite cathode)上形成的硬質沉積物，在高解析度電子顯微鏡下觀察發現陰極碳黑中有一些針狀物，由直徑 4~30nm、長約 1 μ m、2~50 個同心管構成。該結構首先在 1991 年一次會議上報導，隨即在自然雜誌(Nature)上發表 [2]。

1992 年由 T. W. Ebbesen 與 P. M. Ajayan [16] 合成了純度更高與可達

克量級奈米碳管的方法，他們使用電弧放電法並引入適當的氬氣壓，可以改善奈米碳管的生成量，也促成了全世界對奈米碳管的研究發展。在 1991 年由 Iijima 博士所描述的奈米碳管至少有兩層所組成，稱之為多壁奈米碳管(Multi Wall Carbon Nanotubes, MWCNTs)如圖 2-14 所示。1993 年 Iijima 團隊[3]與 D. S. Bethune 團隊[17]分別用鐵(Fe)和鈷(Co)混在石墨電極中，各別成功的合成了單壁奈米碳管(Single Wall Carbon Nanotubes, SWCNTs)，如圖 2-15。這是非常重大的突破，因為 SWCNTs 是在研究者有目的而製得，而 MWCNTs 是在煙類氣相沉積製碳絲時發現，SWCNTs 是以前從未有過，且具有更理想的特性。而在 1995 年 T. Guo[18]團隊用雷射照射含有鎳和鈷的碳複合靶材，同樣也獲得了 SWCNTs。1996 年 A. Thess[19]等人使用雙脈衝雷射法照射含有鎳與鈷靶材，製得由 SWCNTs 形成的管束，這一方法可以提高得到直徑特別均勻的 SWCNTs，A. Thess 首次以繩(ropes)形容這一管束樣。下一節將介紹幾種常用於製造奈米碳管的方法。

由於飯島澄男博士對於奈米碳管的發現引發了世界各地對奈米碳管的研究熱潮，直至 1993 年日本 NEC 與與美國 IBM 幾乎同時分別成功地以電弧放電法合成單層奈米碳管。世界各地的學術產業界無不積極的對奈米碳管做進一步的研究與分析，直到現在也有相當的成果發表在各大期刊文獻中。

然而，對於單根奈米碳管的研究著實豐富，藉由相關文獻資料也可得知奈米碳管的優異性。但若要把奈米尺寸的材料加以放大到巨觀的世界來加以運用的話，則需要運用一新穎製程來將微觀的奈米粉末聚集累積而成塊材的型態來呈現。

2.2.2 奈米碳管的製備

自從 1991 年飯島澄男博士發現奈米碳管後，由於其許多優異的特性，使得全世界無不投入對奈米碳管的研究，因此也產生了許多合成奈米碳管的製備方法，目前較常見的有以下幾種方法，分別是電弧放電法(Arc-discharge method)[16-17]、雷射剝離法(Laser Ablation)及各種利用催化劑熱裂解(Catalytic Pyrolysis)的化學氣相沈積法(Chemical Vapor Deposition, CVD)，包括熱裂解化學氣相沉積法(Thermal CVD)[20-23]及電漿輔助化學氣相沈積法(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD) [24-25]等，另外較特別的有低溫電解法 (electrolysis) [26]及低溫電弧放電法[27]等。以上所敘述方法的基本合成原理都是使用含碳的物質作為碳的來源，再藉由不同的外加能量使得碳原子重新排列，而形成奈米碳管結構。而 MWCNTs 與 SWCNTs 合成相比，影響 MWCNTs 合成的因素較少，更利於控制，將於底下介紹幾種合成奈米碳管的方法。

(1) 電弧放電法(Arc Discharge Method)

電弧法是一種氣體放電(gas discharge)現象，在一定條件下讓兩電極間的氣體空間導電，是電能轉化為熱能和光能的過程。電弧法不僅可以製造 MWCNTs，還可以製造 SWCNTs，不同在於合成 SWCNTs 時必須使用催化劑。在腔體的兩端各置入一純石墨棒當作正負極，之後通入適當的直流驅動電壓及電流，而後導入惰性氣體(Ar、He)，並維持系統內穩定的壓力(torr)，裝置如圖 2-16 所示，當兩電極約在 1~2 mm，兩極間產生一高溫的電弧，陽極石墨棒於高溫下蒸發的碳分子形成氣體之碳原子，並將帶正電荷的碳原子藉由惰性氣體與電流傳遞沉積至陰極石墨棒表面，使分解的碳原子再重新組合，冷卻後的產物通常會包含非晶質碳、奈米金屬顆粒、石墨微粒及煤灰等雜質。通常以此方法製備奈米碳管時，會在陽極石墨棒中添加過渡金屬顆粒作為催化劑，如鐵、鈷、鎳等。由於產物複雜，因此還須要純化。其優點在於設備成本便宜(相對於其他製備方法)，所成長奈米碳管結晶性高且筆直，缺點是生產率低，且對碳管的管徑及管長控制不佳，而通常沉積物含有 C60 衍生物(fullerenes)或其他非晶質碳，造成產物相當的複雜。還得面臨難度高的純化問題，才能得到單純且具有實用價值的奈米碳管。

另此方法對於管徑及管長的控制不佳，且奈米碳管管壁屬於多

層。電弧放電法也可以將催化劑摻雜於石墨電極中，催化劑揮發後即參與氣相化學反應；在催化劑作用下，此方法沈積的產物類型相當豐富。根據 Y. Saito 的研究發現[29]，產物有碳包裹的金屬奈米顆粒(wrapped nanoparticle)、輻射狀單層奈米碳管、竹節狀奈米碳管以及奈米鏈狀物(nanochains)。

(2) 雷射蒸發法(Laser Ablation Vaporization Method) [18-19]

又稱為雷射氣化法(laser vaporization method)此法是由 T. Guo 團隊提出，是將含有鈷和鎳的石墨靶材(graphite target)置入於石英管中，在 500 torr 的惰性氣體(Ar)環境中，加熱至 1200 °C，使內部石英管均溫後，利用鈹釷鋁高能雷射(Nd:YAG laser)波長 532 nm 的脈衝雷射激發含有催化劑的 graphite target，graphite target 受熱蒸發，而隨著高溫區域惰性氣體的流動，流經 1200 °C 的石英管，被帶至末端水冷卻的銅收集器上沉積，設備示意圖如圖 2-17 所示。古(T. Guo)[18]等研究團隊也指出，當使用的催化劑種類改變時，奈米碳管的產量會有很大的變化，以 Ni/Co 或 Co/Pt 合金作為催化劑可獲得較高產量的 SWCNTs，以 Ni/Pt 或 Co/Cu 合金為催化劑則產量較低，若以 Cu 當作催化劑時則無碳管產生，而是有半球形帽狀物產出。由以上描述可知，當催化劑為單一純金屬時，其單壁奈米碳管的產量遠低於合金時

的催化劑，其幅度高達 10~100 倍左右。此方法特點在於生產設備成本高，但能獲得結晶性良好、產率高的奈米碳管，且 SWCNTs 會呈束狀排列，此束狀排列有利於實用與研究，但加熱至 1200 °C 須要花費 12 小時的時間。

使用上述兩種方法都有一個共同的缺點，即奈米碳管在氣相中成長，增加了收集與成長控制的難度，即使有觸媒的參與，也因氣相碳源分佈不均，導致控制成長不易。有鑑於此，許多研究團隊便開始發展以催化劑熱裂解化學氣相沉積法(thermal CVD)成長奈米碳管。因化學氣相沉積法之發展項目眾多，在此即簡單介紹幾種常見之氣相沉積法。

(3) 化學氣相沉積法(Chemical Vapor Deposition) [30-32]

化學氣相沉積法最早於 1993 年 M. J. Yacaman[30] 等人發現，隨即在 1995 年 Yudasaka[31] 等人也利用 CVD 的方式成功的製備出了多壁奈米碳管(MWCNTs)；1996 年 Dai 等人[32]更利用 CVD 成功的發展出單壁奈米碳管的技術。M. J. Yacaman 研究團隊以乙炔(C_2H_2)為碳源，用鐵當作催化劑，以此法製造出奈米碳管，設備示意圖如圖 2-18 所示。其原理在於高溫使得碳源熱裂解以及奈米級金屬催化劑幫助奈米碳管的成長，此方法是在沉積基板(如 Si wafer)上利用濺鍍(sputtering)或塗層(coating)等方式，均勻的鍍上催化劑(Fe、Co、Ni

與 Mo 等離子或其合金)，又有催化劑化學氣相沉積法之稱(Catalytic Chemical Vapor Deposition, CCVD)。之後將含有催化劑沉積基板放入高溫爐後在低壓下加熱經過煅燒使催化劑成為奈米級顆粒，隨後通入含碳源的碳氫化合物氣體(CH_4 、 C_2H_2 、 CO 等)及惰性氣體(Ar、He 等)，當高溫爐到達可將碳氫化合物分解溫度時(大約 $500 \sim 1100^\circ\text{C}$)，碳氫化合物會分解為碳原子及氫氣，氫氣會隨著惰性氣體排出高溫爐外，而碳原子會與催化劑 Fe、Co、Ni 等離子結合形成奈米碳管沉積在基板上。

由化學氣相沉積法所製備之奈米碳管具有純度高、大面積且垂直排列整齊、易控制成長位置與密度，也因為其具備其他製程所沒有的優點，所以目前製造奈米碳管大多都皆採用化學氣相沉積法來實行。如果能再配合電漿製程之條件，將可提高奈米碳管的可控制性與再生性，且能大幅降低實驗製程之溫度。

(4) 電漿輔助化學氣相沉積法

(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposited) PECVD

法國 T.M. Minea 等學者[34]於 2005 年利用 PECVD 在低壓高密度的電漿下成長奈米碳管，並研究氧氣的通入對於成長奈米碳管的影響程度。電漿輔助化學氣相沉積法的原理與熱裂解化學氣相沉積法類似，其設備示意圖如圖 2-19 所示。但電漿輔助化學氣相沉積法，則

是利用電漿提供熱源。此外，電漿反應可有效分解氣相碳源，進一步提高成長效率。Z. F. Ren 等人以直流電漿(Dc Plasma)加上熱燈絲在666°C下分解乙炔與氮氣混合氣[24]，並藉由觸媒成長出大面積整齊排列的奈米碳管；C. Bower 等人，則利用微波電漿(microwave plasma)成長整齊排列的奈米碳管[25]，並且進一步證明電場效應有助於奈米碳管垂直成長。

2.2.3 奈米碳管的結構

由圖2-20可以知道奈米碳管(CNTs)的每一層都可以看成是捲曲而成無縫狀的中空管狀的石墨烯(graphene)，但是依管軸捲曲程度的不同，而各自有著不同的螺旋向量，其基本結構參數可透過石墨烯映射到圓柱的過程來進行分析。如表2-2所示可以利用螺旋向量 $C_h = na_1 + ma_2$ (chiral vector) [35]表示之，其中 a_1 、 a_2 是石墨烯的單位向量。

1992年Hamada[36]、Mintmire[37]根據理論分別推測出奈米碳管的導電性與其結構密切相關，指出不同直徑與螺旋角的奈米碳管可能為導體或半導體。奈米碳管的許多性質與螺旋向量有相當大的關係，不同的螺旋向量具有不同的導電性質。

奈米碳管的結構及性質，依據奈米碳管中碳六邊形沿管軸的偏向(orientation)以及奈米碳管圓周C-C鍵的形狀，可以分成三種結構，如

圖2-21：

(一) 若螺旋角 θ 為 30° 時， $m=n$ ， (n,n) 則稱為扶椅型(*armchair*)奈米碳管，因為奈米碳管其週期向量沿C-C鍵的形狀呈現扶手椅狀，故稱之為*armchair*。這種奈米碳管的結構皆為金屬，沒有能隙(*energy gap*)。

(二) 螺旋角 θ 為 0° 時，若 $m=0$ ， $(n,0)$ 則稱為鋸齒型(*zigzag*)奈米碳管，奈米碳管其週期向量沿C-C鍵的形狀呈現一鋸齒狀曲折之線條，故稱之為*zigzag*。

(三) 其它 (n,m) 之各種組合，則稱為螺旋型(*chiral*)奈米碳管。

以下將會簡單概略性的整理出單壁奈米碳管(SWCNTs)與多壁奈米碳管(MWCNTs)的基本結構。



SWCNTs

SWCNTs僅包含一層的石墨烯(*graphene*)，直徑為 $1\sim 3\text{nm}$ ，直徑大於 3nm 時單壁奈米碳管就不穩定。SWCNTs依結構可為金屬性或半導體性，有三分之一SWCNTs是金屬性，而其餘三分之二為半導體。

Jeroen W. G. Wildoer 等學者於1998年提出[42]，當 $n-m=3L$ (L 為整數)時，SWCNTs具有導體的特性存在；若 $n-m\neq 3L$ 時，則呈現半導體特性，其*energy gap*趨近於0，與奈米碳管之直徑成反比。由於螺旋角度可以

看成石墨烯映射到圓柱體上，所以在映射的過程及會出現夾角，致使耐米碳管中的網格會產生螺旋現象，而唯有出現螺旋現象之奈米碳管才會具有手性(chiral)。鋸齒型、扶手椅型和螺旋型的結構示意圖也如**圖2-22**所示。當單壁奈米碳管其六邊形網格和軸向的夾角分別為 0° 或者 30° ，奈米碳管之結構並不會產生螺旋之現象，所以沒有手性；而在 $0^\circ\sim 30^\circ$ 之間其他角度的單壁奈米碳管，其網格會有螺旋現象的產生，根據手性可把此種現象分為左螺旋和右螺旋。

MWCNTs

從 MWCNTs 的高解析度穿透式電子顯微鏡(HRTEM)觀察可發現，如**圖 2-23**所示，其層數基本相同，且層間距也一樣[40]，因此一般認為 MWCNTs 是同心圓柱結構。而層與層之間距離為 0.34 nm，則相鄰間的周長差為 $2\pi \times 0.34$ 大約為 2.1 nm，一個六邊形網格寬度為 0.246 nm，可算出相鄰兩層間差了九排的六邊形，相鄰層間距離為 0.352 nm。如**圖 2-24**所示，是由三層鋸齒型 CNTs 形成的 MWCNTs，黑線表示九個和十八個原子分別加到中間與最外層，和產生 Shockley dislocation 相似，各層近似於 ABAB 堆積。MWCNTs 結構比較複雜，除了直徑與螺旋角外，還須考慮管壁之間的距離以及不同片層之間的六邊形排列。

2.2.4 奈米碳管的各種特性

奈米碳管是由碳原子中 sp^2 混成為主，混合有 sp^3 混成所構築成的理想結構。碳以 sp^2 鍵結，呈平面型結構，層與層之間以凡德瓦力作用。除此之外，碳以 sp^3 共價鍵鍵結方式，呈現立體結構。奈米碳管可看成是片狀石墨烯捲成的圓筒，因此其必然具有石墨烯極優良的本徵特性(intrinsic characteristics)，如耐熱、耐腐蝕、耐熱衝擊、傳熱和導電性好、高溫、機械性質高、有自潤滑性和生物相容(bio-compatible)等一系列的綜綜合性能。依據文獻整理[38]，長度大於10nm的奈米碳管其導熱係數(thermal conductivity)大於 $2800\text{W/m}\cdot\text{K}$ ，幾乎和鑽石或藍寶石(sapphire)有同樣的導熱能力。

一般單壁奈米碳管的直徑約 $0.4\sim 2\text{nm}$ ，多壁奈米碳管(Multi Wall Carbon Nanotubes, MWCNTs)的直徑也不超過 50nm ，長度則可達數微米至數毫米，因具有很大的長徑比，是準一維(quasi one dimension)的量子線。按照量子力學的觀點，碳管中碳原子在徑向被限制在奈米尺寸內，其 π 電子將形成離散的量子化能階(quantized energy level)和束縛態波函數(bound state wavefunction)，因此產生量子物理效應，對系統的物理和化學性質產生一系列的影響。同時，封閉的拓撲形及不同的螺旋結構等因素導致的一系列獨特特徵，使奈米碳管具有大量極為特殊的性質。藉由理論模型預測以及一些實驗結果，已初步奠定了

奈米碳管的物理基礎。目前還很難找到另一種研究一維固態物理的理想理論模型，且無論單壁奈米碳管或多壁奈米碳管都可以呈現相當的導電性，未來的應用前景指日可待。

2.2.4.1 奈米碳管的電學性質

在 1992 年時，N. Hamada[32]與 R. Satio[38] 推導出奈米碳管的導電特性與其結構有極大的關係，如直徑與螺旋角的差異將形成導體或半導體性質。因為具有相當獨特的特性，因此奈米碳管的電學也是研究上的範疇之一，將可能應用在奈米電子元件上。

由於石墨具有各向異性(anisotropy)，其電子性質也是各向異性，相鄰原子的電子 π 軌道相互重疊形成巨大的 π 鍵，電子主要是在石墨片層中移動，在室溫下高定向性石墨片的電阻率為 $0.44 \mu\Omega \cdot m$ ，層與層之間電子幾乎不能運動，電阻率較大。碳材料電阻與溫度與其石墨化有關，較高石墨化的碳材料，電阻一般隨溫度的升高而增加，無形結構碳材料電阻則隨溫度增加而下降。此外，經由摻雜形成插層化合物(intercalation compound)，會使得石墨材料的電阻降低。奈米碳管的電子具有彈道傳輸(ballistic transport)的傳導特性，當自由電子通過導體時，不會與雜質或聲子(phonon)發生碰撞產生散射，即為自由電子在運輸過程中沒有能量的損耗。

研究奈米碳管的電阻發現了電子在傳輸過程中存在著量子效應，即電導為量子化(quantization)，當導體的長度小於電子平均自由徑(mean free path)時，電子傳輸是彈道式(ballistic)的，其特性是在導體中不會有能量損耗，而在普通導體中電子運動與晶格碰撞將會產生熱能造成損耗。S. Frank[43]等人將電弧放電法製造的 MWCNTs 混合，獲得直徑 50 μm ，長度 1 mm 的纖維(fiber)結構，將其固定在金線上，浸入含有水銀並可加熱的容器內，並控制進入水銀的深度。實驗裝置如圖 2-25(a)所示，當 MWCNTs 浸入水銀後將形成一電路，電路中電流將隨奈米碳管在水銀中不同位置而改變，但最後的實驗結果發現奈米碳管的電導不隨著在水銀中的位置改變而有所變化，而是不連續的跳躍式，這與理論計算的量子導體結果吻合。圖 2-25(b)，奈米碳管以固定速度進入和離開水銀的電導，週期為 2 秒，進入水銀後，電導由 0 跳躍至 1，然而進入水銀 2 mm 處時，電導保持不變，然後往反向 2 mm 移，電導恢復原始值，如圖 2-25(c)，如此重覆此過程。電導為常數值是屬於彈道導體特性而不屬於古典導體特性，從實驗上證明了電子在奈米碳管中的運輸過程是量子化的。實驗中另發現在較高的電壓下(6V)，長時間之下可穩定存在，而其對應電流密度大於 $10^7 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，若是古典導體的話，在此一電流下，功率損耗的熱量將高達 20000 K 的高溫，因為奈米碳管具有量子傳輸的特性，才能

使奈米碳管在高電壓下仍然可穩定存在著。

其實早在 1992 年學者 Ebbesen 與 Ajayan[16]便對其所製得的 MWCNTs 及雜質的原始電極樣品進行電性測量，所量得的電導為 100 S/cm，電阻率相當於 $100 \mu\Omega \cdot m$ ，電阻率比高定向性石墨與碳纖維都還來的高，可能的原因是因為奈米碳管之間的接觸電阻(contact resistance)較大，而量測樣品中存在的奈米顆粒與許多雜質也會使得電阻增大。最早量測單根 MWCNTs 的電阻是在 1996 年的 L. Langer 等人[44]，將電弧法製造的 MWCNTs 分散到二氧化矽 wafer 上，並在 wafer 上覆蓋一層金的薄膜，而金線條就會成為連接多 MWCNTs 的電極。由於奈米碳管分散的隨機性，必定可找到橫跨在兩根金線陣列上的 MWCNTs，因此找到一根奈米碳管直徑為 20 nm，兩電極接觸點相距為 800 nm，在沒有磁場的條件下對其進行量測，研究發現其電阻與溫度有關，當溫度 $T \leq 30 \text{ mK}$ 時，電阻基本上保持不變，溫度若大於 1 K 時，隨著溫度上升而電阻下降。在有施加磁場的情況下，電阻也與磁場有關，磁場施加垂直於奈米碳管軸向時，在各個溫度電阻均減小，顯示奈米碳管具有負磁阻(negative magnetoresistance)。在低溫條件下，磁阻隨著磁場強度週期性的變化，此一現象稱為 Aharonov - Bohm 效應(A - B 效應)。

若在石墨中加入鉀(K)等鹼金屬或溴(Br)等鹵素形成插層化合物

(intercalation compound)，可降低石墨的電阻，而 Fullerene 也有類似的改質，如 C60 加入鹼金屬後在 30 K 發現原本不是超導體的 C60 出現了超導的現象[5]。奈米碳管具有和石墨與 C60 相似的碳結構，經由摻雜，可出現將近超導的物理現象。R. S. Lee 研究團隊[45]使用雷射蒸發法得到的 SWCNTs 束，對其使用 Br 及 K 蒸氣進行摻雜，在室溫之下電阻率降低為原始值的 1/30，並且擁有正溫度係數的關係，可能是因為摻入後，由於自由電子密度增加，電導和熱導也增加。另外對奈米碳管摻雜 Si[46]或 B[47]進而改變了其費米能階(Fermi level)，使其運輸過程中的電子和聲子散射發生改變，引起電阻的改變。

2.2.4.2 奈米碳管的磁學性質

石墨的磁特性主要是由碳六角形所產生的環型電流所決定，因此具有相當大的各向異性、相對較大的負磁化係數，碳相關材料的磁化係數如圖2-26[48]，可以看出奈米碳管具有負磁阻，當磁場垂直於碳管軸向，可形成穿過導電帶和價電帶的Landu帶，增加了Fermi level附近的電子態密度，因此具有負磁阻，若平行於磁場，Fermi level附近的電子帶結構以磁通量(magnetic flux)為函數出現週期性變化，即所謂的A - B效應。奈米碳管在磁場中會出現A - B效應[44]，A - B效應主要是由Y. Aharonov與D. Bohm在1959年提出[49]，即電子運動的

空間中，無論是否存在著電磁場，電子波函數都會受電磁勢(potential)的影響。文中結論提出，在量子理論中，電磁勢比古典電磁理論中的電場與磁場強度更有意義。A - B效應隔年被R. G. Chambers以實驗證實[50]，但由於電子的波長很短，限制磁場的區域很小，實驗用的螺旋管半徑不但必須要很小，長度還要無限長，條件很難達成，因此對此實驗的可靠性有很大的懷疑。直到1986年日本科學家用超導材料將磁場遮罩後[51]，所証實的A - B效應，才被廣為接受。Z. K. Tang等人[52]在20 K下量測，於zeolite晶體 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 中生長的直徑為0.4 nm SWCNTs，首次發現單根SWCNTs具有超導特性如Meissner effect、superconducting gap與supercurrent。而I. Takesue等人[53]研究MWCNTs也發現其具有超導性質。

在奈米碳管中AB效應的物理意義是磁場的變化可以改變石墨烯能帶在何處截斷的邊界條件，從而使奈米碳管的電子結構發生改變，出現金屬性奈米碳管-半導體性-金屬的轉變。計算顯示較小直徑奈米碳管需較大的磁場才能觀察到AB效應，如直徑僅0.7nm的奈米碳管要產生AB效應的磁場要高達10700T，隨奈米碳管直徑的增加所需的磁場強度就逐漸減低。如30nm的奈米碳管僅需5.8T的磁場強度，由於大於30T的磁場很難得到，因此AB效應實際只能在大直徑奈米碳管中觀察到。

2.2.4.3 奈米碳管的光學性質

奈米碳管的基本物性量測至今為止已累積相當的研究成果，而研究的範疇不外乎對於電學、磁學的相關量測。相對電、磁方面的研究而言，奈米碳管對於光學的特性研究則很少見到。就現今已有的研究表示，奈米碳管從紅外光到可見光的波段下，都有良好的吸波特性的。

R. Saito 等人[54-61]的研究結果發現，單層奈米碳管的電性介於金屬與半導體之間；原因是由不同直徑 (diameter)與螺旋性 (chirality) 所造成，而這樣的結果也與J. W. G. Wilder 等人[38]及T. W. Odom 等人[62]的研究結果相符。而R. Saito 等人及J. W. G. Wilder 等人，還分別以不同的方法求出半導體特性的單層奈米碳管，其能帶差(E_g)與管徑 (d_t)的關係。在此引用J. W.G. Wilder 等人的結果，其關係如(2-1)式：

$$E_g = 2y_0 a_{c-c} / d_t \quad (2-1)$$

其中 y_0 為 C-C 之 tight bonding overlap energy (2.7 ± 0.1 eV)，而 $a_{c-c} = 0.142$ nm。此關係式指出，當半導體型之單層奈米碳管的管徑在 1~2 nm 之間，其 E_g 範圍在 0.4~0.7 eV 之間，此結果與經 one-dimensional dispersion relations 計算的結果符合。圖 2-27 為單層奈米碳管的電性示意圖[63]，有三分之一屬於金屬性質，三分之二屬於半導體性質。由電子狀態密度(density of state)的計算與量測發現，對於金屬性質的單層奈米碳管，在費米能階 (Fermi level)的狀態密度為一有限值，且

其值相當小；對於半導體性質的單層奈米碳管而言，在費米能階的狀態密度為 0。如圖 2-28[64]，為(9,9)金屬性之單層奈米碳管及(11,7)半導體性之單層奈米碳管的狀態密度與能量的關係圖。E = 0 處，為費米能階位置，由費米能階往上增加能量，在特定的能量狀態密度時，會遇到尖銳的吸收峰，稱為 Van Hove singularities，其光譜為 $\hbar\omega = \Delta E$ ， ΔE 為吸收峰之間的能量差。

2.2.4.4 奈米碳管的機械力學性質

1991年飯島澄男博士發現奈米碳管是由碳六邊形構成的無縫中空網格組成，其基面中的碳由碳sp²混成共價鍵直接相連、缺陷較少。從奈米碳管的結構推測其應該具有相當高的強度，甚至可能是人類至今所發現的最高強度的纖維[65-66]。

由於奈米碳管的奈米尺度，要直接量測其力學性能可說是非常的難以實現，因此對奈米碳管力學性能的研究工作通常都是從理論預測開始。在計算奈米碳管的模量(modulus)時，奈米碳管的能量和體積也會同時被考慮進來。同時根據奈米碳管中六邊形網狀形變的情況以及分子動力學過程來研究應力下奈米碳管變形的機制。楊氏係數(Young's modulus)是材料力學性能的基本參數之一，與固體中的原子結合力直接相關。具有共價鍵結構的固體，兩個原子距離之間相互作用

用位能函數決定了其理想晶體的彈性性質，因此具有較高的楊氏係數。而奈米碳管極佳的機械性質它的極佳機械特性更被美國太空總署(NASA)考慮作為連接太空站間的纜繩，甚至將用來製造一個長達62000英里連接地面與太空站的奈米碳管升降機[67]，如圖2-29所示。

第一個做機械性質量測的實驗是由P. F. Schewe 和B. Stein[68]兩人在1996年所完成，經由照片量測奈米碳管振盪狀態，計算平均楊氏係數(Young's modulus)為1.8 TPa。G. Gao [69]在1997年發表單層奈米碳管的旋度向量Ch，也會影響楊氏係數，利用second derivatives of potential 計算結果發現，(10,10) armchair 單層奈米碳管，其楊氏係數為640.30 GPa；(17,0) Zigzag 單層奈米碳管，其楊氏係數為648.43 GPa；(12,6) chiral 單層奈米碳管其楊氏係數為673.94 GPa。

1998年 E. Dujardin 等人[70]，研究單層奈米碳管的機械特性，其楊氏係數為 1.25 TPa，這個值與 1997年 E. Wong 等人[71]，對於多層奈米碳管楊氏係數的量測值 1.28 TPa 相近。1999年 E. Herndndze [72] 等人，發現利用 tight-binding 計算的楊氏係數值與旋度向量及 sp² 共價鍵有著密切相關。

2.2.4.5 奈米碳管的熱學性質

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[58] 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。

奈米碳管主要由碳原子之 sp^2 混成結合為六元環所組成，碳管表面沒有未連結電子，因此具有高度的化學穩定性；以熱重分析法(TGA)研究在空氣中奈米碳管及 C_{60} 之熱穩定性發現，奈米碳管在 $700^{\circ}C$ 時由應力較大的五元環開始失去重量， $800^{\circ}C$ 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 $660^{\circ}C$ [73]，圖 2-30所示，即完全反應。Hone J [74]等人與Yi [75]等人，藉由碳管團之熱性質，計算出奈米碳管之熱傳導性為1750~5850 W/m-K。

在 Osman [76]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。

2.2.4.6 奈米碳管的場發射性質

在描述場發射相關性質之前，在此先簡單的描述能帶理論。估據能帶理論(energy band theory)，一定的原子經過規則排列形成固後，原本填充原子殼層的電子，其能階分裂成能帶。這些能帶是分立的(discrete)，因為能帶與能帶之間的能量範圍不存在能階，因此被稱為禁帶(forbidden band)。而能帶也根據其中電子的填充情況分為充滿電子的價電帶(valence band)和未出滿電子的導電帶(conduction band)。在外加電場的作用下，只有導帶才能產生電流，而價帶則無法形成電流。半導體材料則由於禁帶寬度較窄，或者在其晶格(lattice)記憶體在一定的缺陷(defect)，使之在熱激發或電、磁場下表現出一定的導電特性。

場致發射(field emission)，利用強電場在固體表面上形成隧道效應而將固體內的電子拉到真空中，是一種實現大功率密度電子流的有效

方法。當外加一個電場，在物質（金屬或半導體）的表面時，物質表面（surface of condensed phase）[77]的電子，就有可能逃離表面而進入其他相（another phase），一般來說是真空狀態（vacuum phase）；這是由於在外加電場足夠大時（0.3-0.6 V/Å）[78]，改變物質表面和真空位能的分佈；使得物質表面和真空界面附近形成一個較薄的位能障，如圖 2-31(a)、2-31(b)。如此，物質表面的電子就有很大的“機率”穿透這個位能障，而到達真空中。這現象即稱為物質的“電子場發射”現象或特性。然而，此現象受物質表面狀態（surface condition）的影響甚巨。所以，要將物質的電子場發射特性作有效的應用時，得依靠是何種物質與面對何種介面的表面象現變化（variety of surface phenomena）而定 [79]。

針對電子場發射的理論推導，早在1928年英國的R. H. Fowler和 L. W. Nordheim [80]，即以高電場、低溫的環境下對金屬材料做觀察，並根據外加電場、電場增強因子（field enhancement factor）、電子親和力（electron affinity）等因素，並配合 ϕ 功函原理，而推導出 $J(F,T)$ 場發射電流密度之公式。

$$J = BF^2 e^{\left(\frac{-6.8 \times 10^7 \phi^{3/2}}{F}\right)} \quad (2-2)$$

上式為經過簡化的F-N equation，而因為F-N equation 的理論主要建立在金屬材料，且在高電場、低溫的環境下。若不作任何修正，就直接

套入奈米碳管的試驗中，確實有失其正確性。因為奈米碳管，其組成為碳；一般稱石墨為零能隙的半導體，意即奈米碳管為半導體，由於半導體的場發射現象較金屬的場發射現象要複雜多，且半導體的能帶結構與金屬大不相同，故F-N equation之適用性就要考慮了。

但在1980年Pro. Lue [81]已將此一問題作修正並解決，更推導出the semiconductor thermionic equation以適用於奈米碳管之電子場發射特性之fitting試驗。由於特殊的奈米級幾何形狀；高長寬比(high aspect ratio)，奈米碳管很快的被研究者應用到場發射的特性上。1995年，Rinzer等人[82]，首先由單一根奈米碳管童得雷射輻射引發(laser · irradiation-induced)電子場發射效應。

目前，奈米碳管在電子場發射之應用研究上，所得到之結果為，低起始電場($E_0 = 0.8 - 4.5 \text{ V}/\mu\text{m}$)及在相當低的臨界電場($E_{th} = 3 - 7.8 \text{ V}/\mu\text{m}$)達可應用於場發射平面顯示器(冷陰極顯示器)所需電流密度 $J_e = 10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的要求。相較其他材料之下，奈米碳管製之電子場發射源，有最低之起始電場與臨界電場。奈米碳管場發射電子源之穩定性，在壓力維持 10^{-6} Pa 下，可連續維持穩定工作數百小時，也有人研究製作特殊之發射源，使其具有自我修復之能力[83]，而可不斷地使用。

奈米碳管是一種優異的場發射材料，尤其是在多壁奈米碳管方

面。因為多壁奈米碳管的製程相對於單壁奈米碳管來得簡單，且程序參數容易控制，使得連續化生產得以實現。而且藉由調整製造程序即可製造定向多壁奈米碳管和多壁奈米碳管陣列(MWCNTs array)等。就因為奈米碳管具有優異的的場致發射性能，並在場發射電子槍、場發射發光單元、場發射平板顯示器等方面皆已獲得市場的應用，都直接顯示了奈米碳管在場發射領域具有很大的發展潛力。然而，要實現奈米碳管在場致發射領域的廣泛應用，還有許多問題需要解決，無論是在理論模型亦或是技術製程整合方面，都還有賴基礎研究工作者和產品研發人員的共同努力。

2.2.5 奈米碳管的應用

奈米碳管為一奈米尺度的材料，其物理與化學特性皆有別於以往固態材料的性質。奈米碳管的管徑範圍大約為nm，而管身長度則在um附近。而從1991年到現今為止，奈米碳管對於電[84]、磁、光、熱等皆有著相當程度且豐富的學術研究。這種六邊形網格狀的結構擁有着前所未有的強度，在電導與波吸收方面也展現了令人驚奇的一面。所以如何妥善的開發並持續性的研究奈米碳管，將會是未來產業的一大重點。

(1) 奈米電子元件

以 Si 為基礎的微電子元件(micro electronic device)，在進一步提高集成度和微形化電路時，會逐漸逼近其物理極限，為了縮小微電子電路，須要發展分子級電子元件(molecular electronic device)，由於奈米碳管具有特殊的電學性質與其微小尺寸，可作為量子導線等一維材料[85-86]，適合用於製造奈米電子元件(nano electronic device)。A. Bachtold 等人[87]製造了以 SWCNTs 為基礎的場效電晶體(field effect transistor, FET)與邏輯電路(logic circuit)，其 FET 具有高增益(> 10)、快速開關($> 10^5$)與在室溫下可使用，其設計之邏輯電路由鋁奈米線和金與單壁奈米碳管組成，如圖 2-32 所示。單壁奈米碳管之邏輯電路可分為三步驟完成，首先先使用電子微影技術(electron beam lithography)在 Si wafer 得到 Al 閘(gate)，在把樣品放在空氣中自然氧化進而產生幾個奈米厚的絕緣層。第二步將二氯乙烷懸浮液中的 SWCNTs 分散在 wafer 上，在 AFM 觀察下，選擇了直徑 1 nm 的 SWCNTs，並且將其固定在 Al gate 上。最後使用 electron beam lithography 將金(Au)鍍到 SWCNTs 上，連接上線路構成 FET，並且以此方法實現 logic circuit。

A. Bachtold 等人以此製造反相器(inverter)、反或閘(NOR gate)、靜態隨機存取記憶體(SRAM)與環式振盪器(ring oscillator)，四種 logic

circuit 操作結果如圖 2-33 所示。這以上種種的相關文獻看來，奈米尺度的奈米碳管不論在奈米光電技術亦或是門檻更高的 MEMS 為電子組裝，都說明了奈米碳管具有取代 Si 成為新一代電子材料的能力，也使得奈米碳管在奈米光電元件這一領域有著全新的發展。

(2) 儲氫能源應用

1992年Pedreson與Broughton[88]提出奈米碳管可藉由毛細管作用使流體進入且可被吸附於管內的理論如圖2-34。直到1997年美國可再生能源國家實驗室(National Renewable Energy Laboratory)以實驗證實奈米碳管可以儲存氫氣，並認為奈米碳管是現今唯一可滿足美國國家能源局所訂定的儲氫目標。因奈米碳管為新穎材料對其認知尚未完全理解，且奈米碳管儲氫機制及儲氫條件未有完整的論述，因此利用各種計算理論估計奈米碳管儲氫量。目前多以單壁奈米碳管(SWCNTs)做為基礎模型，實際上單壁奈米碳管其直徑為1~2nm，而多壁奈米碳管的碳層間距約為0.34nm，理論上是可以允許直徑為0.289nm的氫分子進入，因此可說明奈米碳管是有可能將其吸附於管中，結構示意如圖2-35所示[89]。而單壁奈米碳管會因凡得瓦力(Van der Waals force)產生聚集成束如圖2-36[90]，其管束間隙也可作為氫分子的吸附位。因此碳管的幾何結構參數、管徑、排列等均會影響其儲氫量，利用理論

分析來討論其儲氫機制，對於碳管在製造及改質上具有實其的義意。

現今研究奈米碳管儲氫量的方法主要可分為；熱脫附質譜法[91] (Thermal Desorption Spectroscopy ; TDS)、電化學法[92]、高壓熱重分析法[93-95] (High-pressure High-pressure thermo-gravimetric analyzer)。1997年A.C. Dillon et al.使用熱脫附質譜儀在133k、300torr的環境下測得單壁奈米碳管的儲氫量約5-10%，也是全球首度測出單壁奈米碳管的儲氫量。熱質譜法是將試片放置高壓氫環境下吸附氫氣後，再將試片放入高真空腔體中，再以程序控溫以一固定速率對試片加熱進行脫氫，並使用質譜儀(MASS)檢測放氫濃度。質譜儀具有高精確性與選擇性，需要的試片量少，利於”放氫”的動力學特性。從高壓腔體轉移到真空腔體時，試片有可能因壓力差的關係就開始釋放氫氣造成誤差，而熱質譜法也僅能測得放氫量無法測得儲氫量。重量法使用高壓熱重分析儀(High-pressure thermo-gravimetric analyzer)如圖 2-37，在充滿氫氣的高壓腔體中，直測量測出試片吸儲脫氫後的重量變化，作為量測試片的儲氫量。準確度高並可用於儲放氫動力熱理學實驗。但氣體在腔體中流動會有浮力的影響、因此在實驗前必需使用相同體積及重量的石英粒校正浮力差，否則會產生很大的實驗誤差、因是直接量測試片重量變化因此在腔體的純淨上要求很高，必須避免任何氫氣以外的物質吸附於試片上，且儀器的設備費用非常昂貴，在

普及率上非常困難。

另外由圖2-38 儲氫動力曲線圖[96]可觀察到純化後MWCNTs，其儲氫速率約10-20分鐘就能達到平衡且儲氫量約0.569wt%，雖然儲氫速率較竹炭及備長炭來得慢，但其儲氫量卻是竹炭與備長炭所不及的。且經活化後之AC-MWCNTs比表面積稍微提昇，但其儲氫量確可增加對0.788wt%，相對於純化MWCNTs的儲氫量則是向上提升了1.5倍。言而總之，奈米碳管是一種極具發展性的儲氫材料，對於氫能燃料電池的技術則有賴著對奈米碳管技術的突破。奈米碳管儲氫研究的開展具有重要的理論和實際意義：在理論上可能突破或完善傳統吸附理論，澄清超臨界狀態氫在奈米孔隙結構中的吸附機制；在實際應用中則有望為能源和環境的可持續性發展提供解決途徑，產生巨大的經濟和社會效益。

(3) 電動機械裝置運用

奈米碳管因本身具有優異的力學、電學特性與奈米尺寸，所以為奈米電動機械裝置的理想材料之一。研究發現奈米碳管發生彎曲後其電導降低，發生彎曲處使 sp^3 混成增加， sp^2 混成使電子成為定域。藉此研究奈米碳管的電學性質如何影響其力學變形，即為奈米電動機械裝置之基礎。T. W. Tombler[97]等人研究了SWCNTs的電動機械性

能，利用AFM的探針改變懸起的SWCNTs的角度時，量測其電學特性，當SWCNTs形變時電導將會減少兩個數量級(order)。

P. Kim等人[98]利用奈米碳管製作成奈米鑷子(nanotweezers)，進行奈米尺度物體的操作並量測夾起物的電學特性。奈米鑷子的製作過程是在一端逐漸變細的微型玻璃管上沉積金屬電極，然後與製作掃描探針顯微鏡(SPM)的探針相似的過程，在光學顯微鏡下把兩根奈米碳管分別黏到金電極上兩端，如圖2-39(a)、2-39(b)，對電極施加0~8.5 V電壓，由開(0 V)到合(8.3 V)如圖2-40，在此過程中奈米碳管與電極並不會發生塑性變形。該奈米鑷子可以夾起許多奈米尺度的物體，如聚苯乙烯球(polystyrene spheres)和奈米線(nanowires)等。由於奈米碳管可當作電極，故在奈米鑷子夾起物體後，能進一步量測所夾起物體的電學性質。

奈米碳管薄膜因為具有極佳的伸縮特性，所以在對奈米碳管做大幅度的拉伸測試時，奈米碳管薄膜的伸展動作肉眼都可以清楚的觀察到。在施加低電壓的同時，就可以產生較大的機械拉伸。利用奈米碳管這種優異的特性可以製成人造肌肉(artificial muscle)纖維，不僅可適用於人類的移植和修復手術，還有可能作為未來機器人的運動構件，亦或作為高敏感度的感測性材料。

(4) 氣體感測器

CNTs具有一定的吸附能力，由於吸附的氣體分子與CNTs發生作用，近而改變Fermi level而引起巨觀電阻改變，藉此檢測氣體成份，因此SWCNTs被拿來作氣體分子感測器(sensor)。J. Kong等人使用化學氣相沉積法在含有催化劑的SiO₂/Si基片上製得單一SWCNTs。將其封裝在500 ml玻璃瓶中進行實驗，分別通入NO₂與NH₃的空氣。實驗結果如圖2-41(a)、2-41(b)[99]，由於半導體SWCNTs是P型半導體，置於NH₃氣體中，可使價電帶(valence band)遠離Fermi level而導致電導(conductance)變大。若是NO₂氣體，則valence band接近Fermi level，使得電洞(hole)減少conductance變小，這種半導體性SWCNTs sensor比一般sensor具有更高的靈敏度和反應性。相對而言，金屬性SWCNTs的氣體吸附對其電性影響不明顯，故不適合用來當作氣體sensor。在實際的運用上，可以利用具有半導體性質的單壁奈米碳管作為化學感測器(chemical sensor)，並可在環境監督控制、氣體分子流量、農業、醫學等領域廣泛應用。

2.3 巴克紙

2.3.1 巴克紙簡介

從1991年飯島澄男博士發現奈米碳管後，奈米碳管相關的產學研究即如火如荼的發展，時至今日已累積了相當可觀的能量。但因為奈米碳管本身為微尺度材料，即便擁有著許多優異的物理特性，但如要使其運用在巨觀的日常生活中，卻總力不從心。為了有效利用奈米碳管優異的特性在巨觀的尺度下，在1998年時Smalley與其研究團隊[4]將經過催化劑純化過後的單壁奈米碳管過濾在濾紙，而從濾紙上所取得之黑色薄片之材料，即稱為巴克紙(Buckypaper)。

所以自從1998年巴克紙的出現後，研究的方向也逐漸轉往具有巨觀性質材料的巴克紙來做研究。因為巴克紙到目前為止的研究在全世界的時間不過十年左右，所獲得的相關學術研究和奈米碳管相比仍為啟蒙階段，但這幾年相關的研究成果也證明了巴克紙對於一些外界的物理量刺激是有相當且一定程度的反應。巴克紙是由糾結團聚在一起CNTs ropes所組成[100]，不論是單壁奈米碳管或多壁奈米碳管都可以是構成巴克紙的基材。

因為CNTs擁有極佳的電、熱、力、波吸收[101]等特性，而引發了對CNTs應用的研究熱潮。但上述優異的特性皆是屬於單一根CNTs或CNTs bundle，對於以此型態存在的CNTs在巨觀的應用，遇到很大

的挑戰，但若能將CNTs叢聚並累積而成巨觀塊狀材料，且不失其優異的特性之下，則可能實際應用在生活上。因此希望能將單根CNTs在奈米等級下優異的特性，藉由製成片狀薄膜式的材料，放大至巨觀世界，進而能在日常生活中加以運用。

2.3.2 巴克紙的製備

CNTs因尺度過小限制住應用產品之商品化，同時為使CNTs之優異特性得以利用，全世界之研究者無不絞盡腦汁的想如何製作出以CNTs為主體的產品。Smalley與其研究團隊初期研發出巴克紙後，佛羅里達州立大學先進複合材料技術中心[102]，則將B.P推廣到每一個領域。全世界之研究者對此感到極高的興趣，紛紛投入對B.P的開發。根據佛羅里達州立大學研究指出，製備成B.P的主要分為兩大系統，分別為懸浮與過濾系統。

懸浮系統的主要方式：製作懸浮過程的主要原因為奈米碳管之間會因為凡德瓦力而糾結團聚在一起，而為了避免奈米碳管粉之間有此種情形發生，所以將奈米碳管完整分散於水溶液中，而接界面活性劑會將奈米碳管包覆住，並利用超音波破碎把有微弱凡得瓦力的奈米碳管打散，使其完整的分散於水溶液之間，如圖2-42所示。

過濾方式：則把過濾頭內置入濾膜，並用真空吸力把CNTs水溶

液抽至過濾頭，CNTs便會沉積於濾紙上，便是所謂的B.P，如圖2-43。

2003年Shankar[102]設計出大量生產B.P的裝置，用桶狀的外形將CNTs溶液倒入，並將濾膜貼附在內部測面，並將過濾後的廢水給排出，如圖2-44所示。2004年Yeh [103]使用統計方法將不同的界面活性劑(Triton X-100、NaDDBS、SDS)進行CNTs溶液分散，研究發現，Triton X-100有絕佳的分散性，生產出的B.P品質更為優秀。2005年Muramatsu提出以「DWCNTs」為主體的B.P [104]，製作程序中並無添加界面活性劑，並擁有極高的可撓性，經摺疊後不會產生破碎。2006年Ji[105]採用機械PUMP來製作B.P，如圖2-45所示，可大幅提高B.P生產效能。


另外B.P在製備的過程中，可依照奈米碳管在表面排列的序列方向而有隨機無序(Random)和排列有序(Alignment)的兩種巴克紙情形。一般正常來說，若未有特別的改良或實驗方法，其產出大多都是隨機無序的巴克紙。根據文獻[106]的觀察，首先利用磁場強度來製作排列有序的巴克紙為Smalley及其研究團隊，其測試了在不同磁場強度下對於單壁奈米碳管所形成之巴克紙情形，經過磁場強度25T左右的單壁奈米碳管巴克紙如圖2-46。另外在美國弗羅里達州立大學，由Kadambla Ravishankar等學者[107-108]相繼利用National Magnetic Field Laboratory (NHMFL)這種高強度的磁場來製備Alignment之巴克紙，其研究發現當磁場強度的範圍稍加縮減，亦可達到Alignment之

效果，其所產出的巴克紙如圖2-47經由SEM的觀察得知有明顯的排列情形，而其磁場強度設備示意圖也如圖2-48所示。

2.3.3 巴克紙的性質特性

巴克紙在近年來已被國外研究者相繼開發出來，也有相關的文獻指出有關巴克紙的電、磁、光、熱等基本物理性質。把微觀奈米碳管的優異特性應用在日常生活當中，是目前研究奈米碳管的最終目的，因此巴克紙的各種物理特性研究即為重要。最早量測出B.P的基本物性是佛羅里達州大學先進複合材料技術中心[7、102]，使用四點探針量測法量出單壁奈米碳管所組成的巴克紙，而奈米碳管呈現垂直排列時，其平均電阻率約在 $5.89 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ；呈平行排列時其平均電阻率約在 $6.21 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ，表2-3為其相關數據。

另外也使用DMA來量測儲存模數，大約在18-45 GPa。巴克紙在電阻率量測方面根據[7]文獻提出，其會隨著外加磁場強度、懸浮的分散度、震盪時間不同而有些許的差異性。所以在巴克紙的製備上其電阻率的分析有著許多影響的因子存在，對於巴克紙電阻率的分析本實驗室大致可以提供一個方向性，但無法絕對的定義其電阻率。2005 Muramatsu[101、104]所製作的同軸B.P，同樣具有多孔隙結構，並測試出同軸B.P的比表面積在 $569 \text{ m}^2/\text{g}$ 與SWCNTs製作的B.P $642 \text{ m}^2/\text{g}$

相異不遠。並且也利用熱重分析(TGA)比較其差異，SWCNTs組成的在200°C即產生損失情況；同軸組成在400°C才開始損失之情況，圖2-49所示。

2005年Weglikowska [109]等人，也使用四點探針測試出各類型SWCNTs(Hipco、laser ablation、arc discharge)所製作出的B.P電學性質，以HiPco法為最優良，其值可達 $1.429 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ，而機械性質量測其彈性模數0.66 TPa、破壞應力11MPa。最後提出加入 SOCl_2 可有效增加導電性與機械性質，並用(Local Density Approximation LDA)計算 SOCl_2 和SO分子交互作用的影響因素。

同年Whitten [110]等人指出，B.P的破壞應力應在11.2 MPa左右，進一步計算出彈性係數在2 GPa左右。2006年Maeda[111]等人，提出以四氫吡喃(Octylamine in Tetrahydrofuran THF)來溶解CNTs，並用離心法達到良好懸浮作用，所製作成的CNTs薄紙用四點探針量測電阻值約在2.45~13.9 $\Omega \cdot \text{cm}$ 。2007年Xue[112]用不同形狀的碳材(SWCNTs、MWCNTs、Carbon Nanofiber)進行電阻率量測，最好的是以CNTs為基底的材料其電阻率範圍在 $1.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。2008年Wang[113]用滾筒法製法製作出的B.P，使用二點式量測其隨機無序(Random)的導電度平均在 $6.67 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ；筆直有序(Align)平均約 $5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ，並使用獨特方法測試出該紙的熱傳導係數平均約321 W

/mk，以及擁有極高的電容值。

因為巴克紙由奈米碳管所組成，並且分成單壁和多壁奈米碳管。而因為奈米碳管在成長時因為催化劑的關係，所以在其管身皆會有些許的催化劑存在，比如鐵、鈷、鎳等。2007年Wenxiang Wang等學者[114]利用熱裂解等方法將奈米碳管填入鐵原子，如圖2-50。而利用這種奈米碳管材料對TGA的分析，我們可以從圖2-51看到溫度在480°C時其重量百分比約95%，散失的成份為水分；溫度在480°C到562°C其重量百分比低至65%左右，其散失的成分為CO及CO₂等氧化物；而剩下的重量百分比根據文獻指出為鐵的氧化物。

2009年Ruitao Lv等學者[115]更利用此奈米碳管填充鐵原子材料來對其作磁滯曲線的分析，並針對磁場與巴克紙之間方向關係做一個探討。如圖2-52 (a)所示，當磁場強度垂直於奈米碳管時，在溫度為2K時其磁滯曲線呈現一硬磁特性，也就是其H_c大於50000 A/m (2500Oe)；圖2-52(b)而當溫度升高至室溫(300K)時，其磁滯曲線呈現一軟磁性材料。當磁場強度平行於奈米碳管時，在溫度為2K時其磁滯曲線呈現一硬磁特性；而當溫度升高至室溫時，其磁滯曲線也會呈現軟磁性的現象，但和磁場強度垂直奈米碳管相較之下，其會呈現步階之情形。簡單來說，有鐵原子的奈米碳管形成之巴克紙，無論磁場強度是平行亦或是垂直於奈米碳管，在2K下其磁滯曲線皆呈現硬磁

材料的現象；可是在室溫(300K)之下，當磁場強度平行於奈米碳管時，其磁滯曲線除了呈現一軟磁現象之外，相較平行之下會有步階的現象產生。

根據上述文獻的研究，已點出巴克紙的基本物理性質，但隨著製程不同所生長的奈米碳管，其製備出的巴克紙在物性上都有著很大的差異。所以之後在本實驗所製備之巴克紙皆為製式化過程，目的無非是為了確保每次的實驗皆有極高的可現性，巴克紙之系統性分析就此開始。



2.3.4 巴克紙的應用

B.P是一種新興特殊材料，先進研究者對此均提出可應用範圍非常廣泛，現階段巴克紙的應用上，2004年Vohrer [116] 等人，將B.P使用在人造肌肉開發上，Vohrer提出一種全新實驗方法分析出B.P電機械性質，製作出驅動裝置量測出驅動力以及驅動位移，所量測到的驅動位移約在 $1\mu\text{m}$ 以下，2005年Tsal [117]對B.P驅動裝置特性製作一系列的分析，文中提出電壓、表面積與電解液的選用是影響B.P驅動裝置變形量的最大因素。

而相關的文獻上，所提出巴克紙的應用途徑分類如下：

(1) 場致發射 [118-119]

- (2) 燃料電池 [120-122]
- (3) 氣體過濾元件 [123]
- (4) 微型天線系統 [124-125]
- (5) 有機二極體電極 [126]



表 2-1 碳原子的物理、化學之特性 [13]

元素符號	C
物質狀態	固體(反磁性)
原子密度(g/ml)	2.267
沸點(°C)	4827
熔點(°C)	3550
導電率($\Omega \cdot m$)	0.061×10^{-6}
熱導率(W/m · K)	129
氧化物酸鹼性	酸性
結晶結構	hexagonal
比熱(cal/g · °C)	0.165

表 2-2 描述奈米碳管的參數及互相之間的參數 [13]

符號	含義	公式	數值
a_{c-c}	碳-碳原子間距		0.1421nm (石墨)
a	單位向量的長度	$a = \sqrt{3}a_{c-c}$	0.246nm
a_1, a_2	晶格單位向量	$(\sqrt{3}/2, 1/2)a, (\sqrt{3}/2, -1/2)a$	(x, y) 直角座標
b_1, b_2	晶格倒易向量	$(1/\sqrt{3}, 1)\frac{2\pi}{a},$ $(1/\sqrt{3}, -1)\frac{2\pi}{a}$	(x, y) 直角坐標
C	螺旋向量	$C = na_1 + ma_2 \equiv (n, m)$	n, m : 整數
L	奈米碳管的周長	$L = C = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}$	$0 \leq m \leq n$
d	奈米碳管的直徑	$d = \frac{a \cdot \sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi}$	
θ	螺旋角	$\cos\theta = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}$	$0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$
d_R	$(2n+m, 2m+n)$ 的最大公約數	$d_R = \begin{cases} d_{mn}(n-m) \neq 3d \times l \\ 3d_{mn}(n-m) = 3d \times l \end{cases}$	l 整數 $d_{mn}(n, m)$ 的最大公約數
T	一維單胞的平移向量	$T = \frac{2m+n}{d_R} a_1 + \frac{2n+m}{d_R} a_2$	$T = T = \frac{\sqrt{3}L}{d_R}$
N	一維單胞中的六邊形數目	$N = \frac{2(n^2 + m^2 + nm)}{d_R}$	$2N$: 奈米碳管單胞中的碳原子數目
\bar{R}	對稱性向量	$\bar{R} = pa_1 + qa_2 \equiv (p, q)$ $0 \leq p \leq n/d; 0 \leq q \leq m/d$	$d = mp - nq$ 鋸齒 (zigzag) : $p \equiv 1, q \equiv -1$

表 2-3 CNTs 平行排列與垂直排列的平均電阻率 [102]

Sample No.	Direction	Effective Thickness (cm)	Resistivity (Ω -cm)	Average (Ω -cm)	Mean (Ω -cm)	Std Dev. (Ω -cm)	Anisotropy Ratio
A-4-18-1		0.0009	6.70E-04	6.74	6.21 E-04	9.18 E-05	9.49
A-4-18-1		0.0009	6.77E-04	E-04			
A-4-18-2		0.0009	6.89E-04	6.82			
A-4-18-2		0.0009	6.74E-04	E-04			
A-4-18-3		0.0009	5.17E-04	5.16			
A-4-18-3		0.0009	5.15E-04	E-04			
A-4-18-4		0.0009	6.21E-04	6.23			
A-4-18-4		0.0009	6.25E-04	E-04			
A-4-18-5		0.0009	5.01E-04	5.04			
A-4-18-5		0.0009	5.06E-04	E-04			
A-4-18-6		0.0009	7.25E-04	7.26			
A-4-18-6		0.0009	7.26E-04	E-04			



Sample No.	Direction	Effective Thickness (cm)	Resistivity (Ω -cm)	Average (Ω -cm)	Mean (Ω -cm)	Std Dev. (Ω -cm)	Anisotropy Ratio
A-4-18-7	⊥	0.0009	6.90E-03	6.95	5.89 E-03	6.56 E-04	
A-4-18-7	⊥	0.0009	7.00E-03	E-03			
A-4-18-8	⊥	0.0009	6.09E-03	6.07			
A-4-18-8	⊥	0.0009	6.04E-03	E-03			
A-4-18-9	⊥	0.0009	6.02E-03	5.98			
A-4-18-9	⊥	0.0009	5.93E-03	E-03			
A-4-18-10	⊥	0.0009	5.22E-03	5.22			
A-4-18-10	⊥	0.0009	5.22E-03	E-03			
A-4-18-11	⊥	0.0009	5.91E-03	5.97			
A-4-18-11	⊥	0.0009	6.02E-03	E-03			
A-4-18-12	⊥	0.0009	5.14E-03	5.16			
A-4-18-12	⊥	0.0009	5.18E-03	E-03			

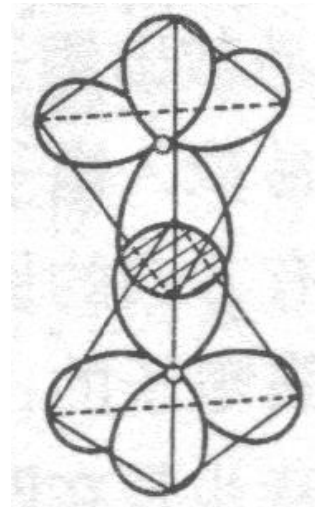
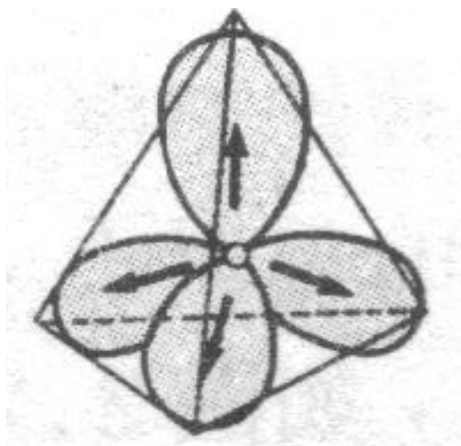


圖 2-1 (a) sp^3 混成軌域電子雲

(b) 形成 σ 結合

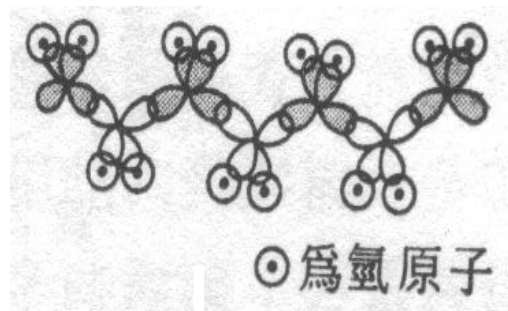
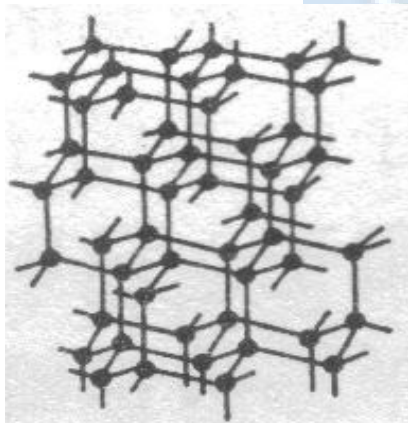


圖 2-2 (a) 鑽石構造

(b) 脂肪族化合物

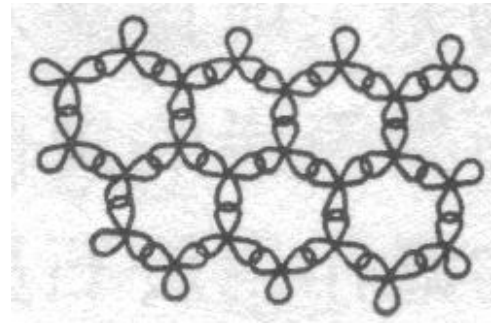
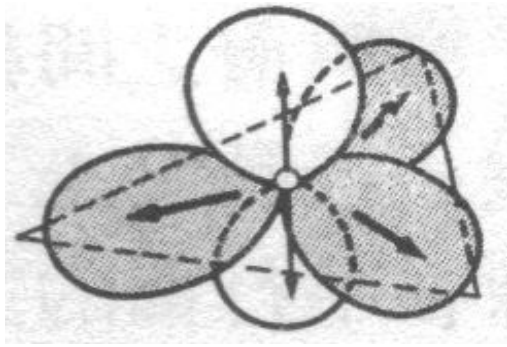


圖 2-3 (a) sp^2 混成軌域電子雲

(b) sp^2 混成的碳排列與擴展

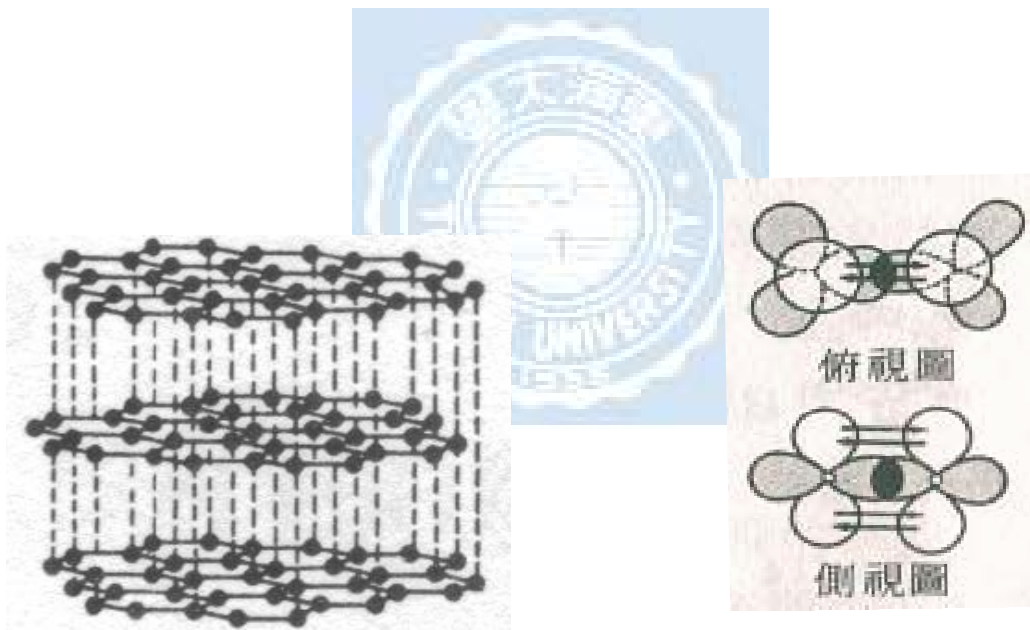


圖 2-4 (a) 規則重合成層狀:石墨

(b) 黑為 σ 鍵，箭頭為 π 結合

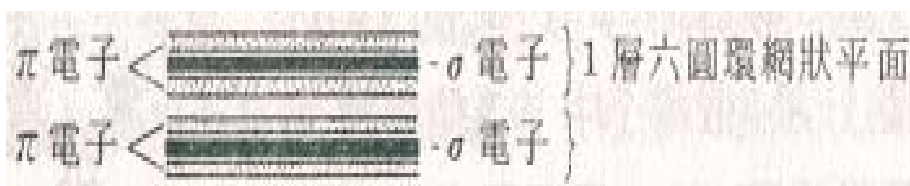


圖 2-5 石墨電子狀態

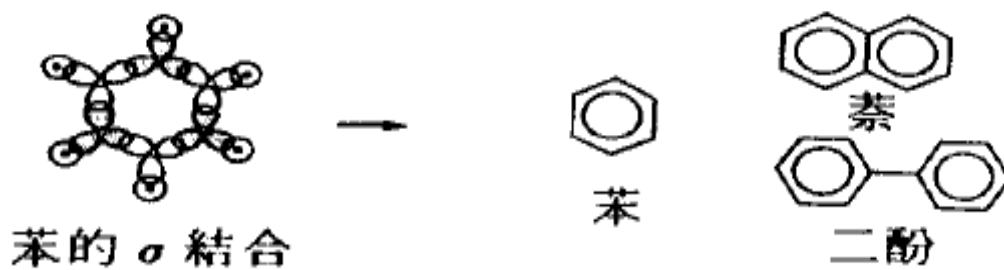


圖 2-6 簡單的芳香族化合物

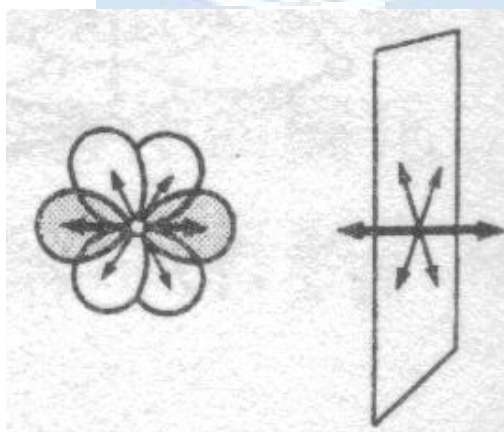


圖 2-7 sp 混成軌域電子雲，白色 π 電子，黑色為 σ 電子

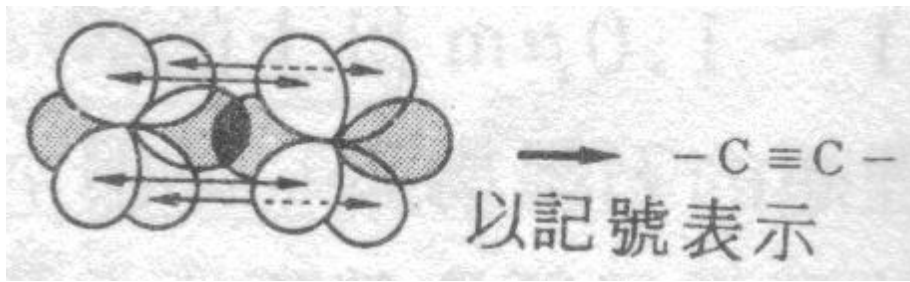


圖 2-8 成直線配列的三重結合

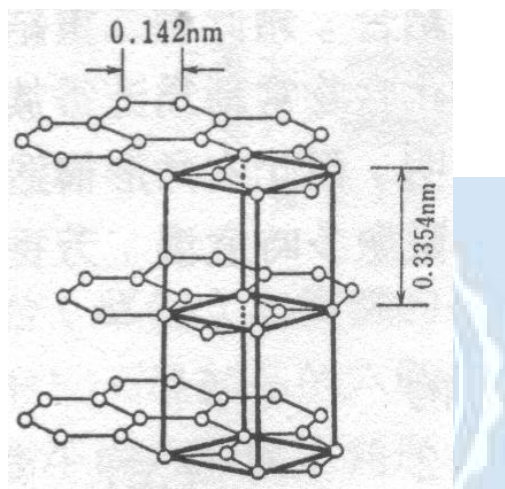


圖 2-9 (a) 石墨結晶結構

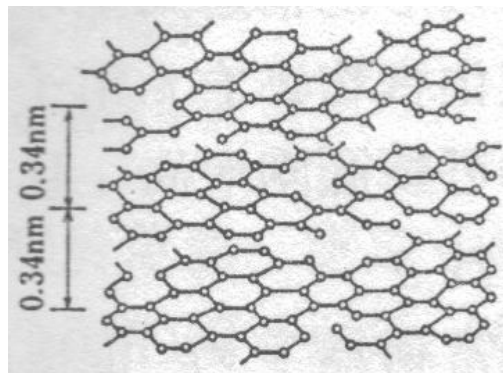


圖 2-9 (b) 亂層構造模型



圖 2-10 碳黑之規則(上)與不規則(下)模式

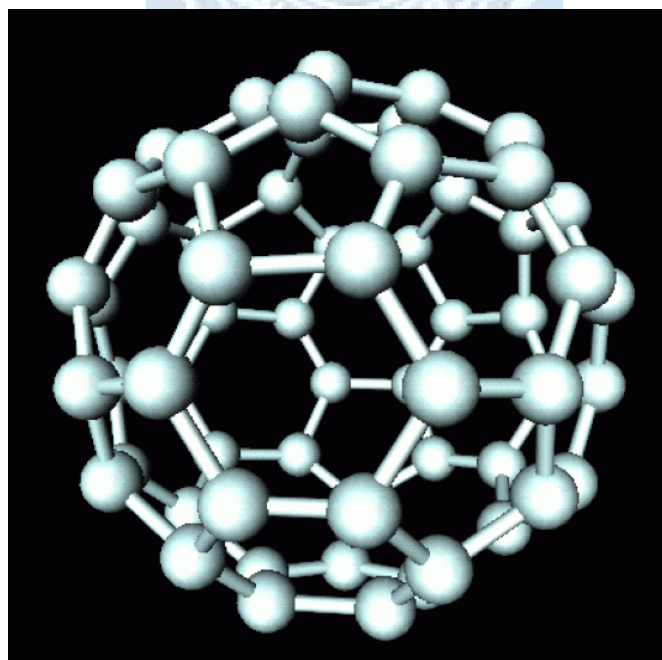


圖 2-11 碳六十結構

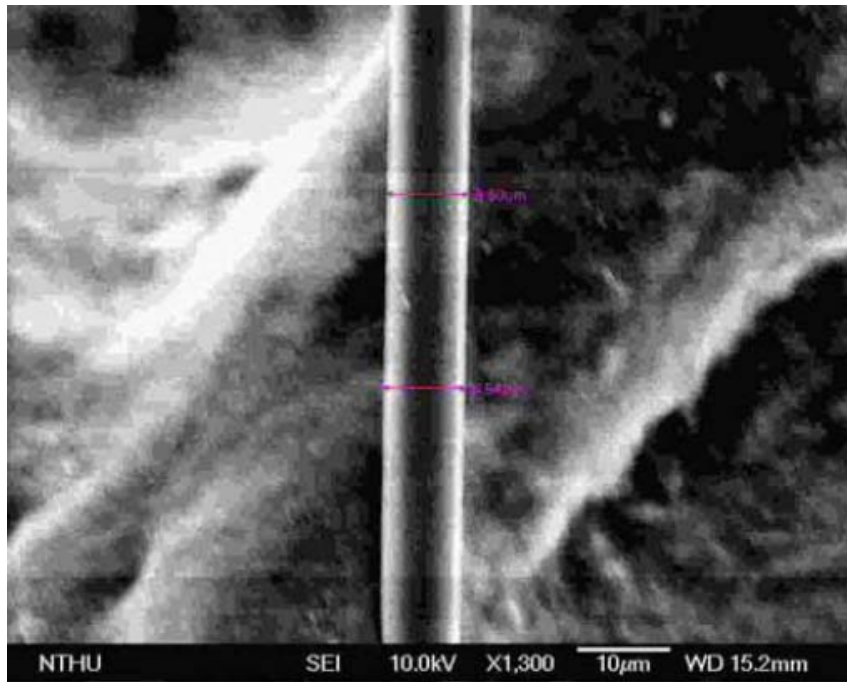


圖 2-12 碳纖維之外貌

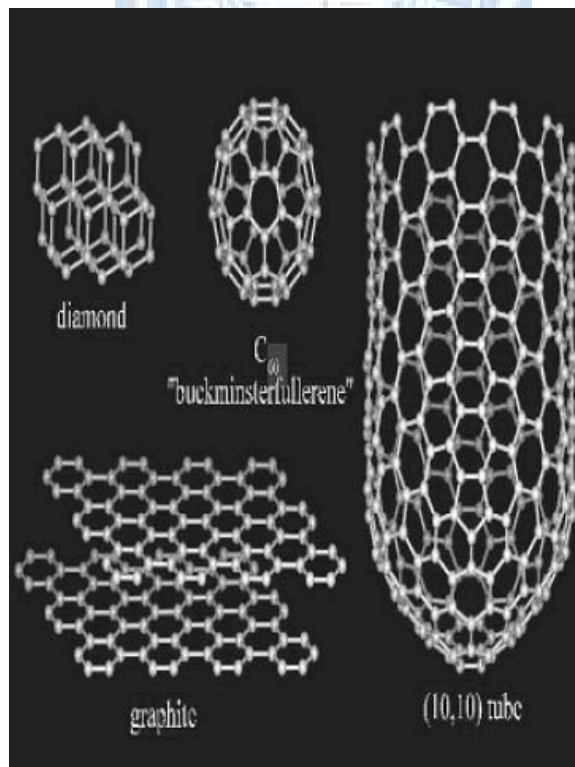


圖 2-13 碳素家族成員

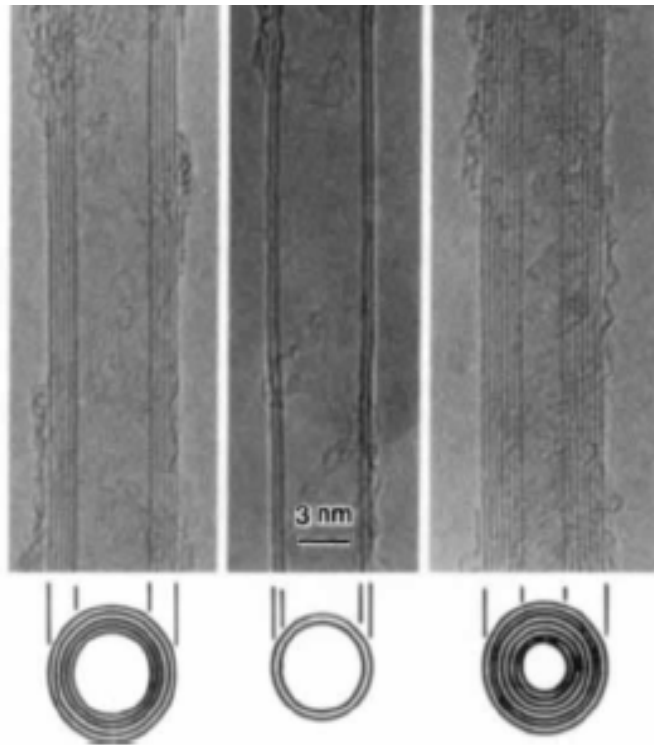


圖 2-14 MWCNTs [2]

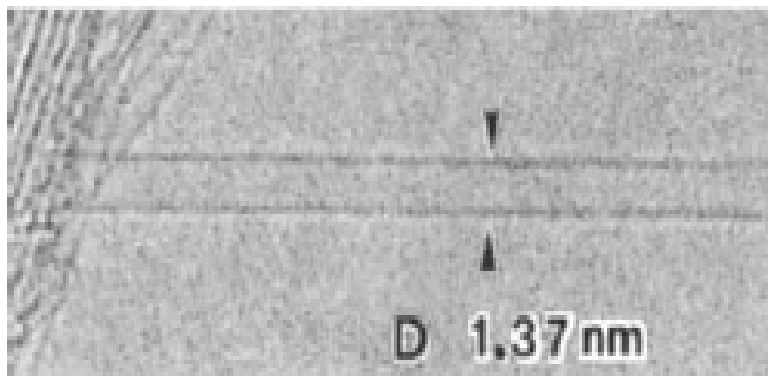


圖 2-15 SWCNTs [3、17]

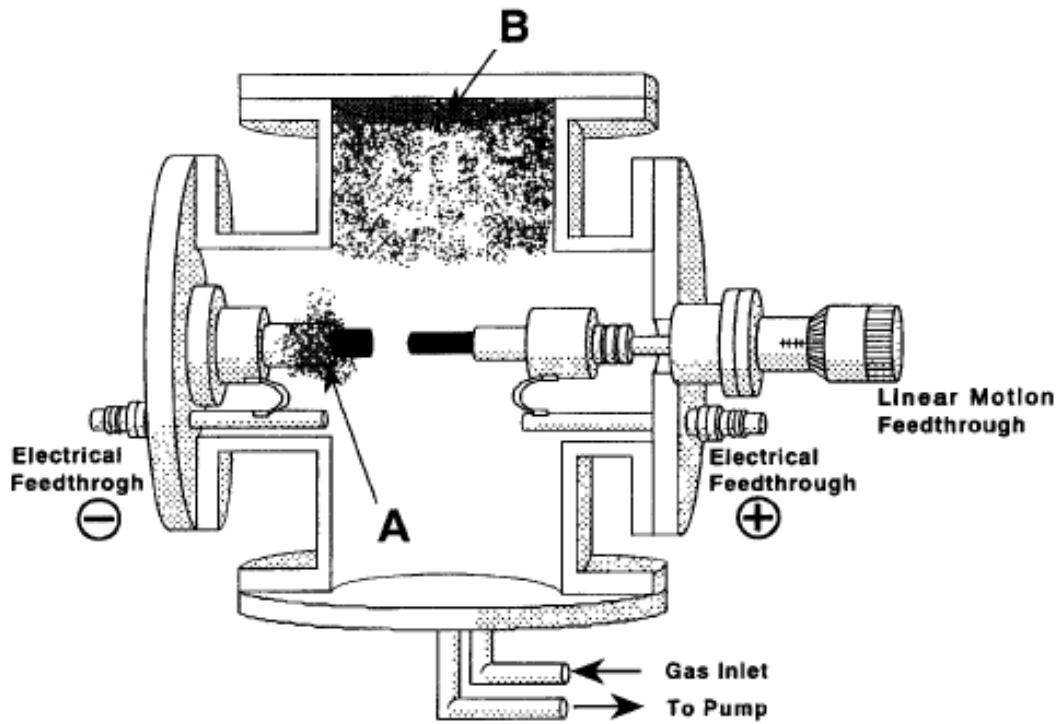


圖 2-16 電弧放電法設備示意圖[28]；圖中(A)與(B)處的沉積物皆為殘餘碳原子蒸氣所累積的煤灰(soot)，稱為(A)cathode soot(B)chamber soot，奈米碳管在這兩處收集。

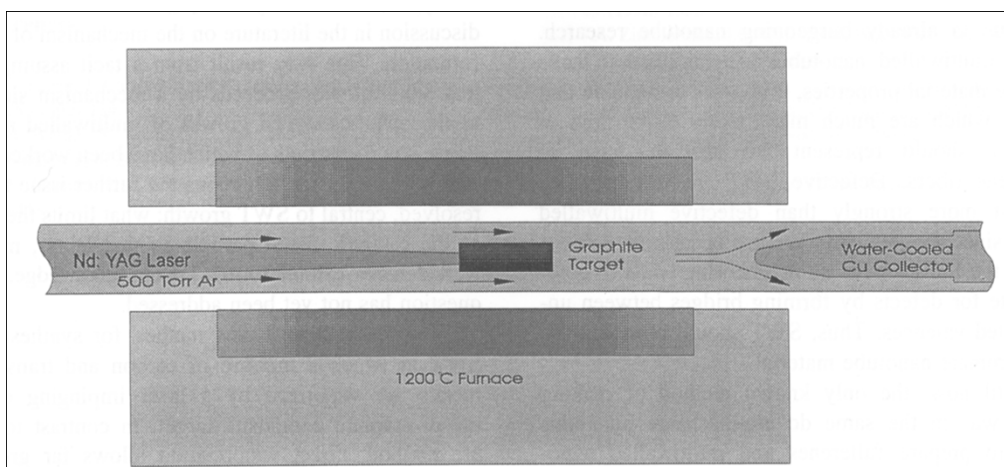


圖 2-17 雷射蒸發法設備示意圖 [18]

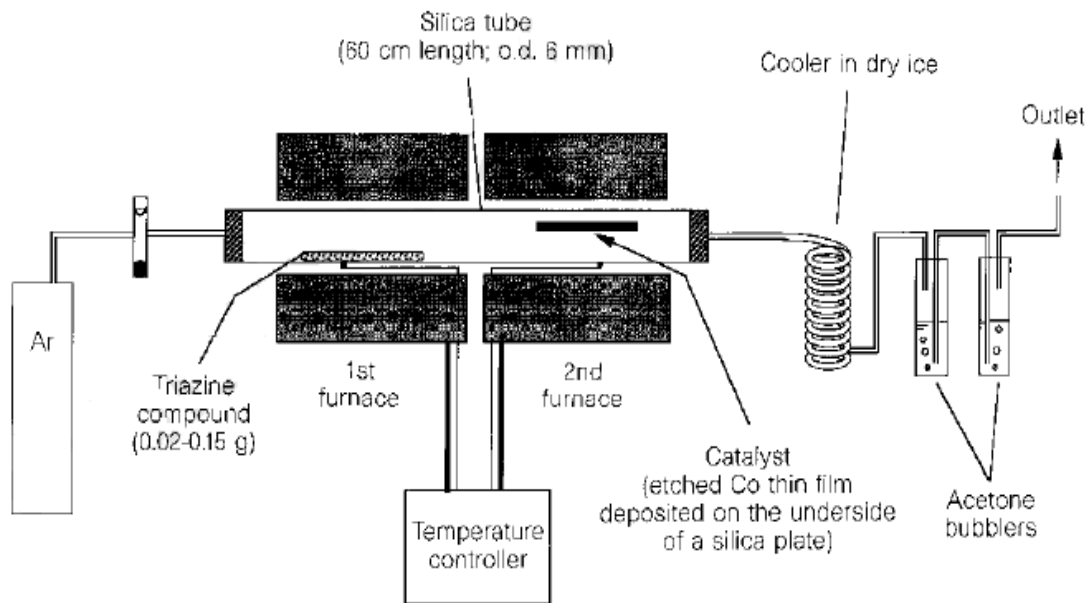


圖 2-18 化學氣相沉積法設備示意圖 [33]

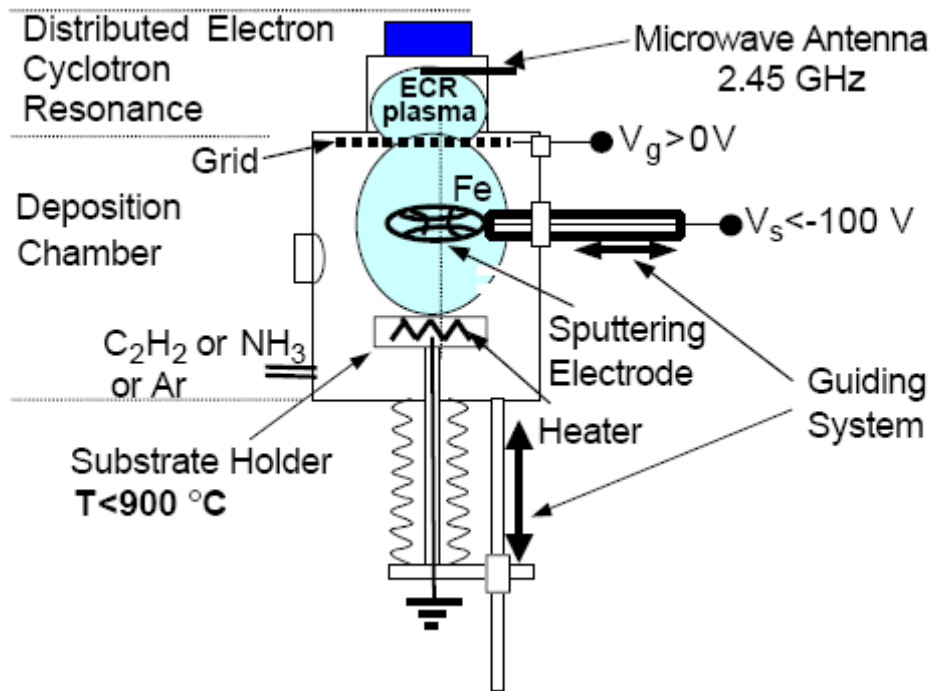


圖 2-19 PECVD 的設備示意圖 [34]

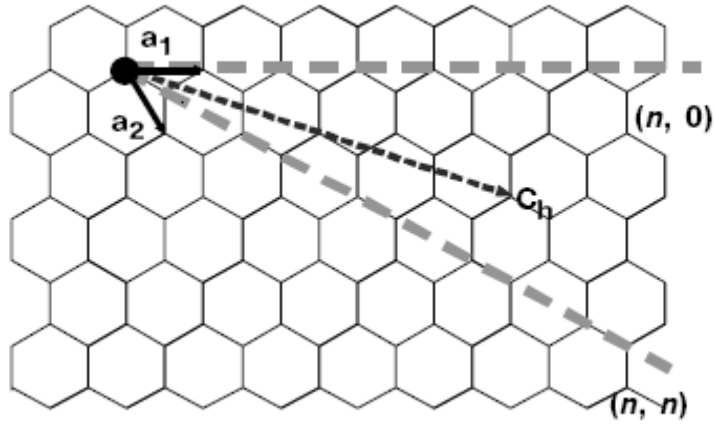


圖 2-20 單壁奈米碳管石墨片狀的晶格方向 [35]

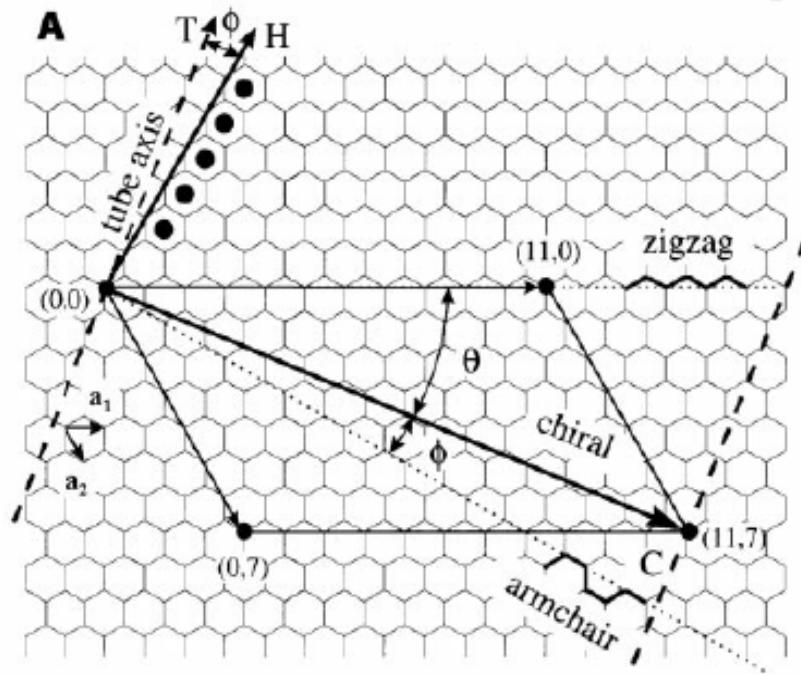
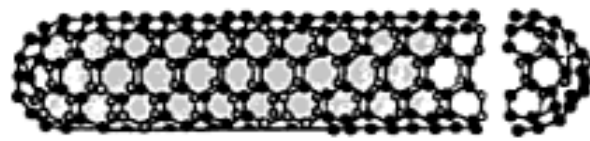
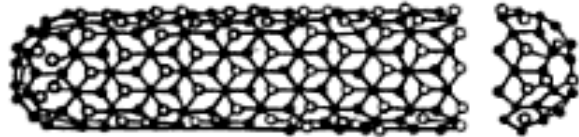


圖 2-21 奈米碳管捲曲角度不同分類 [38]



扶手椅型奈米碳管 (n, n) $\theta = 30^\circ$



鋸齒型奈米碳管 $(n, 0)$ $\theta = 0^\circ$



螺旋型奈米碳管 (n, m) $0^\circ < \theta < 30^\circ$

圖 2-22 單壁奈米碳管的螺旋結構圖 [39]

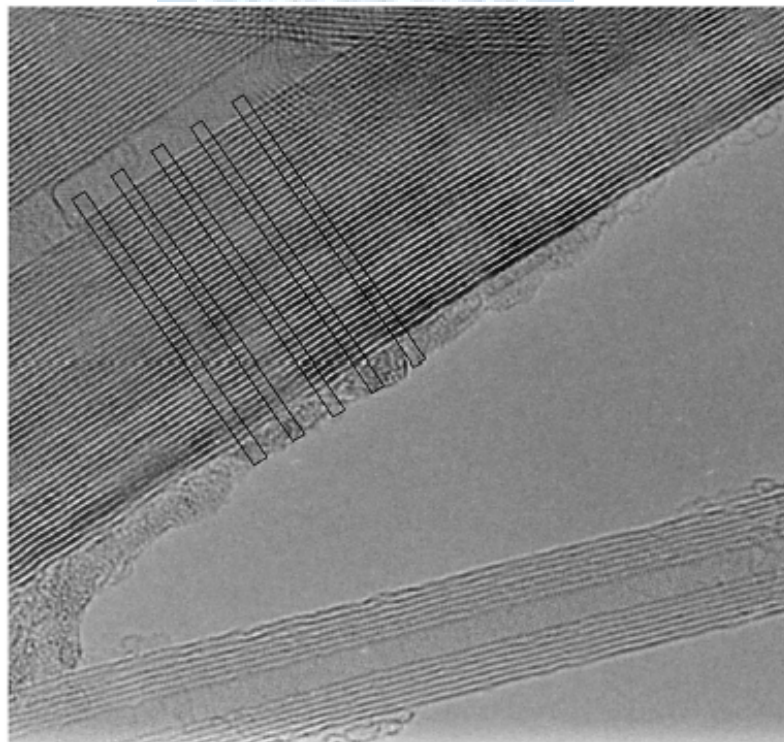


圖 2-23 HRTEM 觀察下的 MWCNTs 圖 [40]

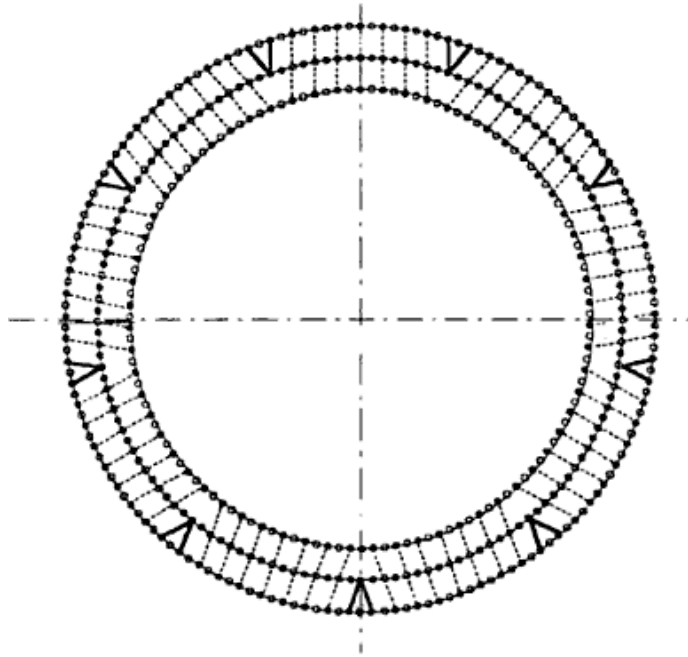
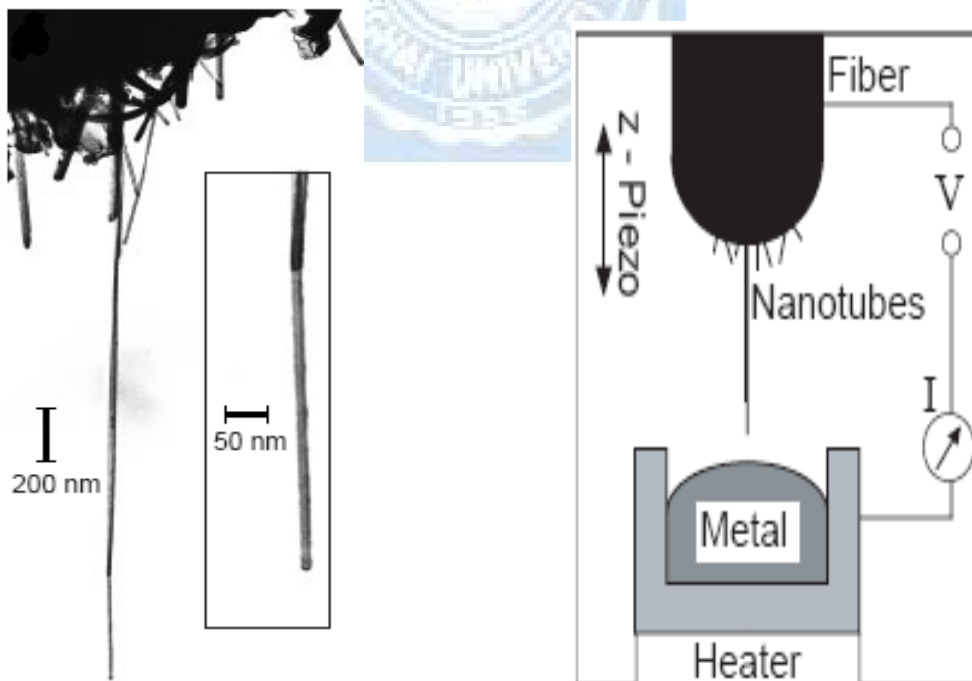
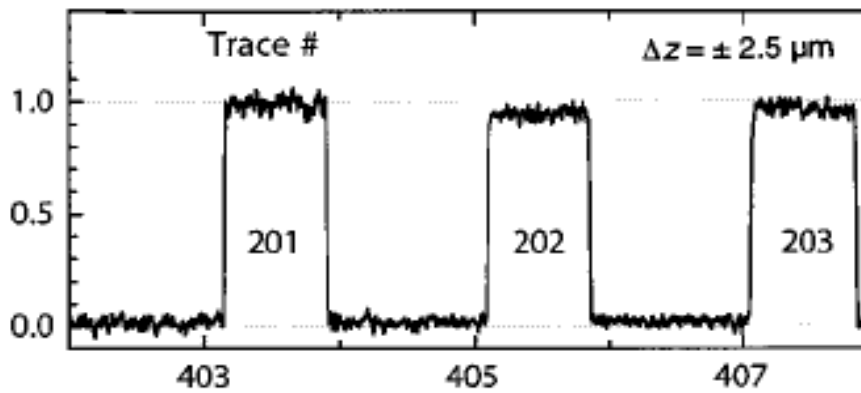


圖 2-24 三層鋸齒型 MWCNTs 的結構示意圖 [41]



(a) 將 MWCNTs 固定在金線上

(b) 量測電導過程示意圖



(c) MWCNTs 電導量測的結果

圖 2-25 (a)、(b)、(c)為 MWCNTs 電導量測過程 [43]

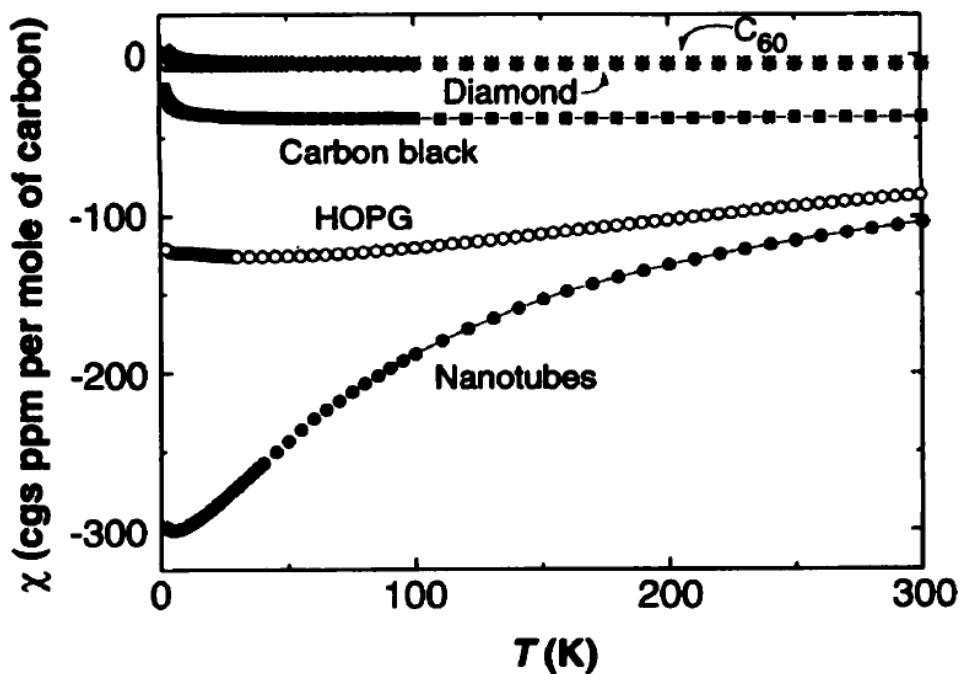


圖 2-26 C60、鑽石、碳黑、高定向石墨與奈米碳管磁化係數 [48]

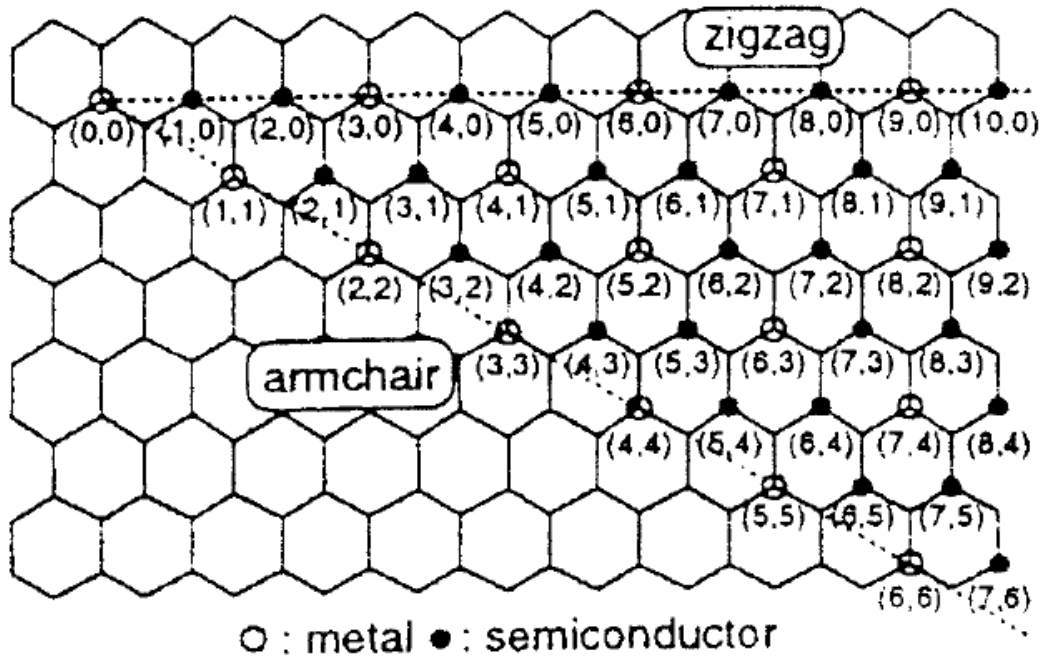


圖 2-27 單層奈米碳管(n,m)電性示意圖 [63]

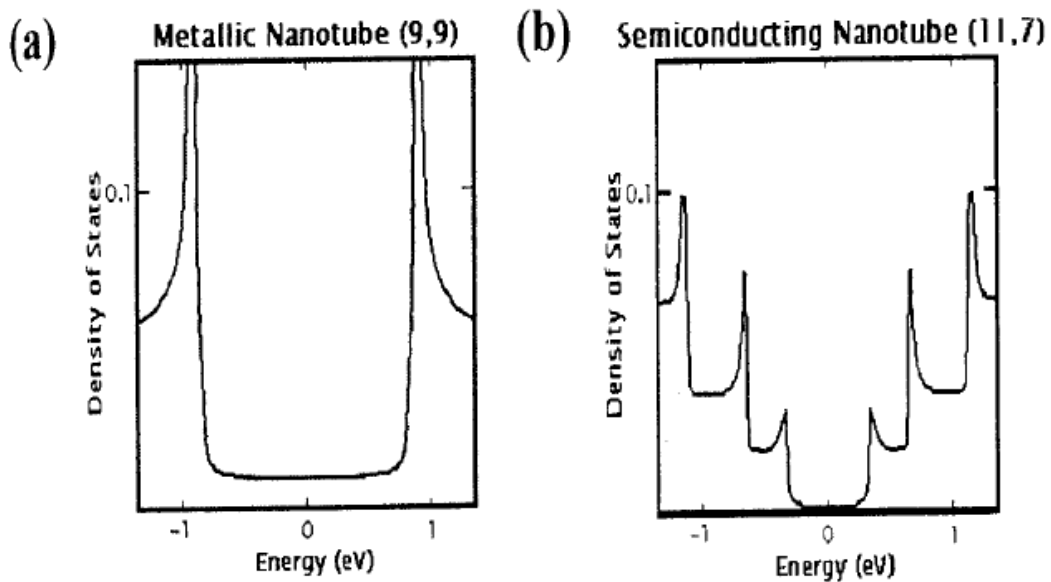


圖 2-28 (a)金屬性單層奈米碳管(9,9)及(b)半導體性單層奈米(11,7)

的狀態密度(density of state)與能量示意圖 [64]

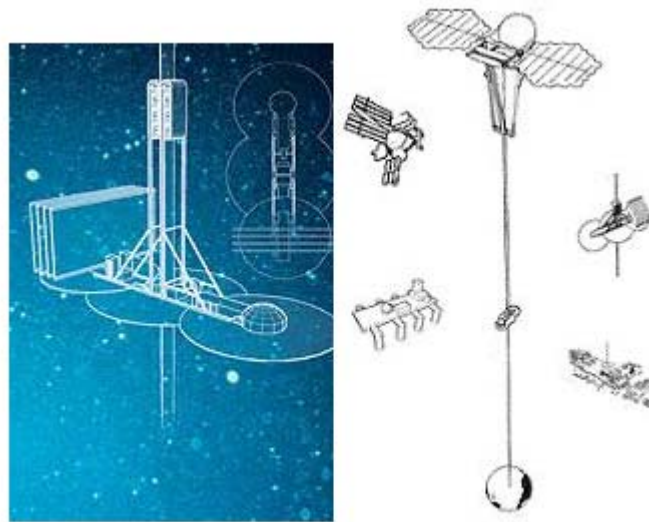


圖 2-29 利用奈米碳管製造地球連接外太空的升降梯 [67]

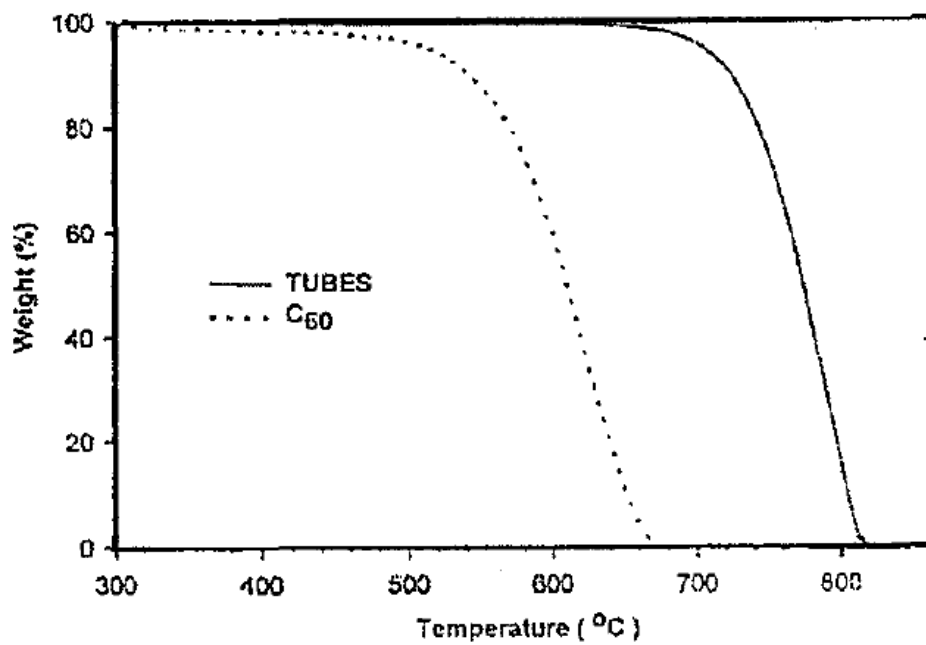


圖 2-30 奈米碳管與 C₆₀ 之熱重分析 [73]

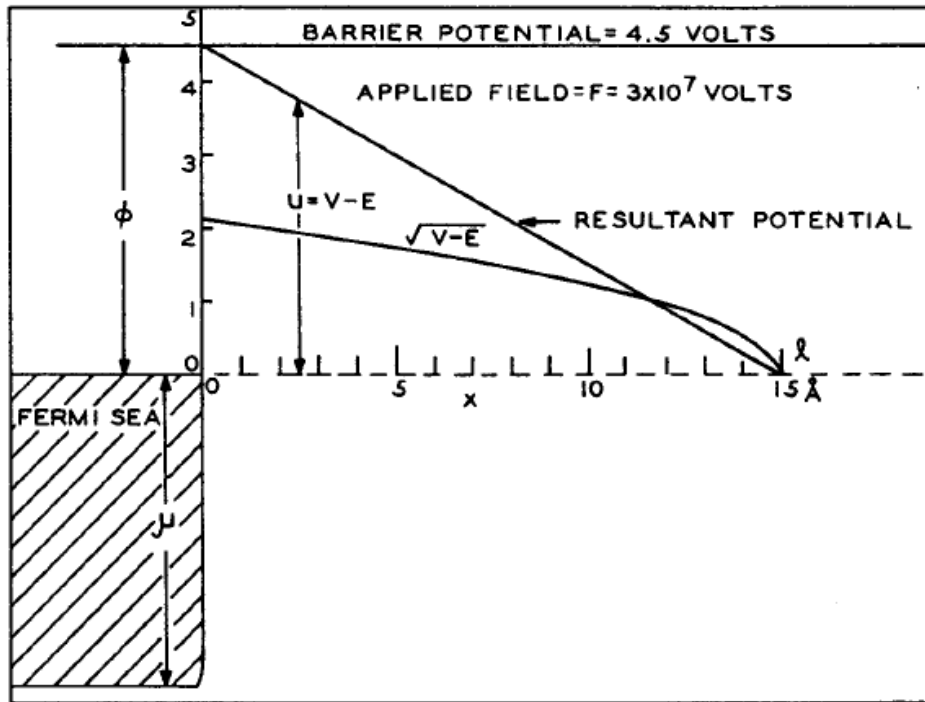


圖 2-31 (a) 在外加電場下金屬表面電子之能勢圖，不具 image potential 。 [76-77]

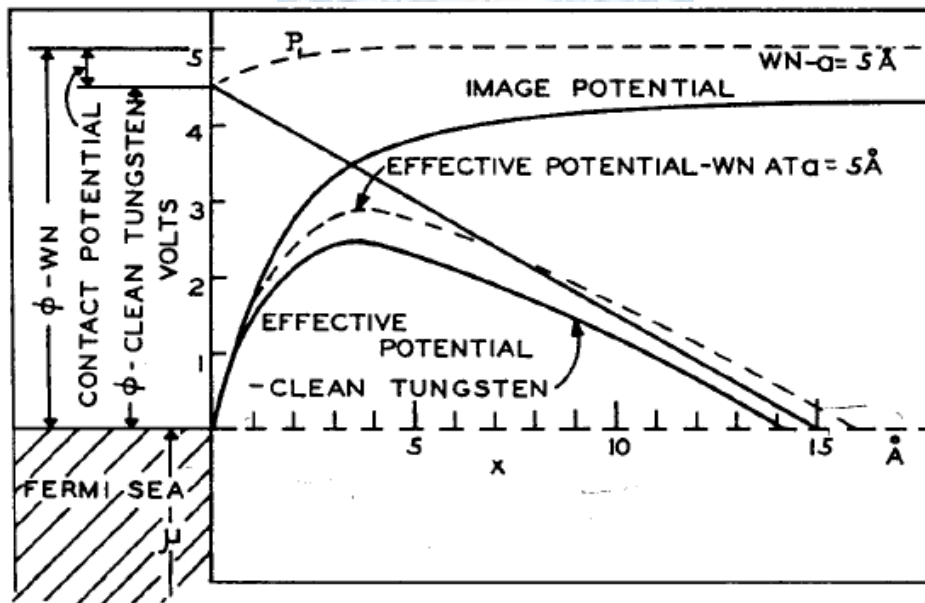
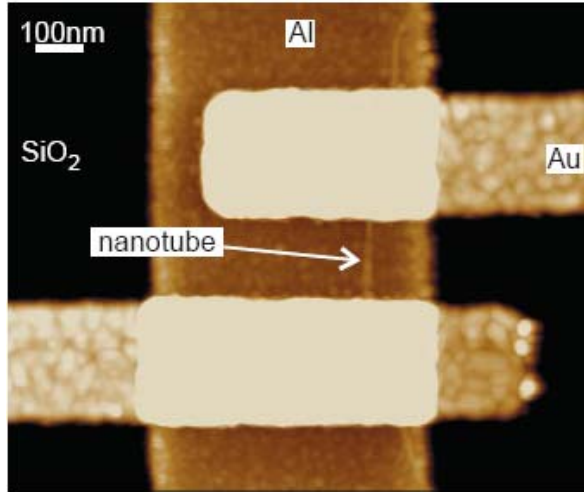
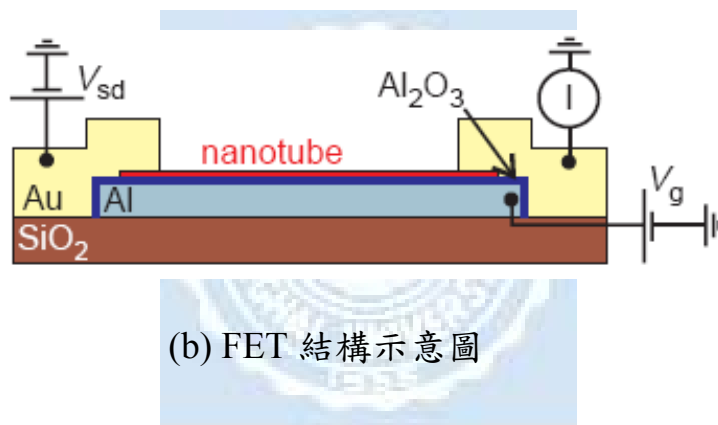


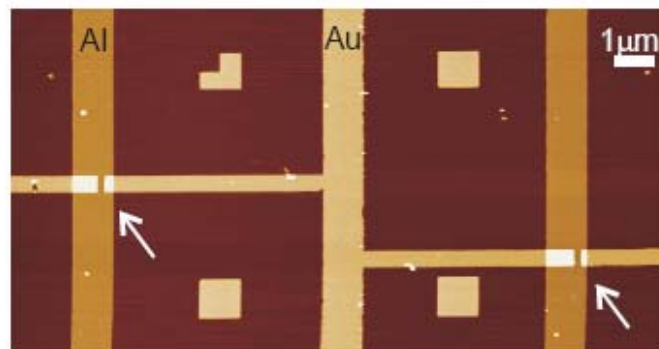
圖 2-31 (b) 在外加電場下金屬表面電子之能勢圖，具 image potential；(a)、(b)的虛線是因吸收氮原子後所形成之附加能曲線 [76-77]



(a) 單個由 SWCNTs 組成 FET

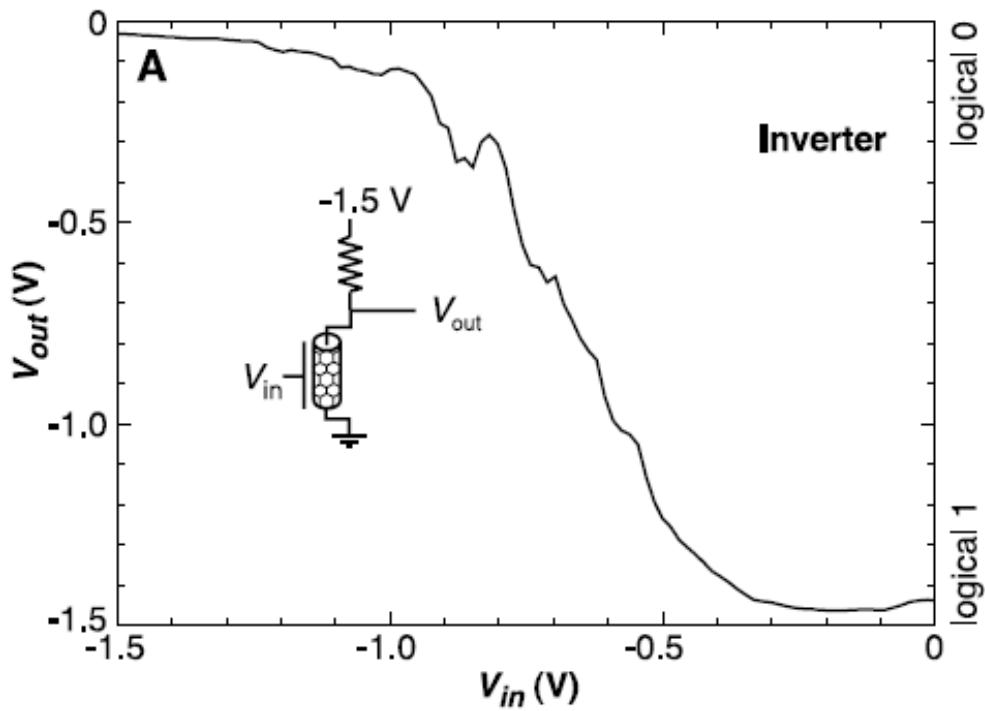


(b) FET 結構示意圖

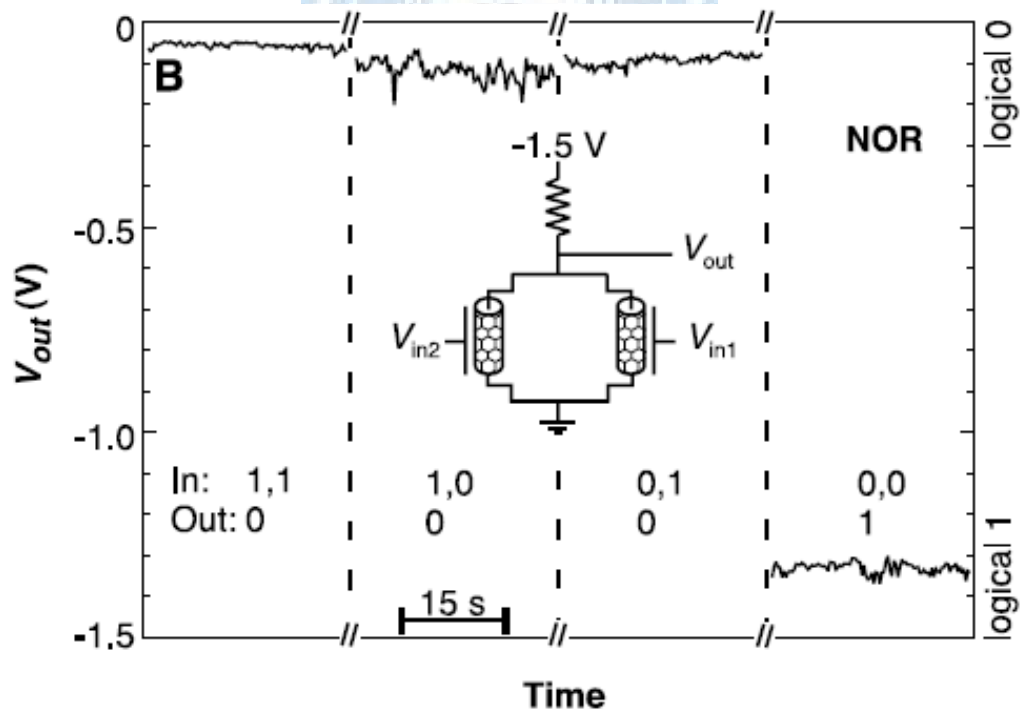


(c) 2 個 SWCNTs FET 構成 logic circuit

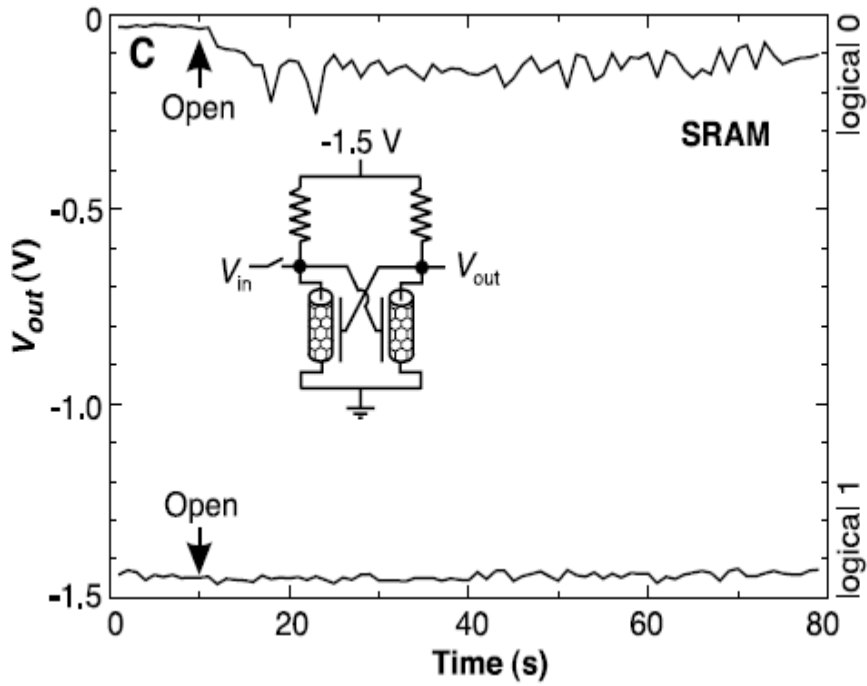
圖 2-32 由 SWCNTs 組成的 logic circuit [87]



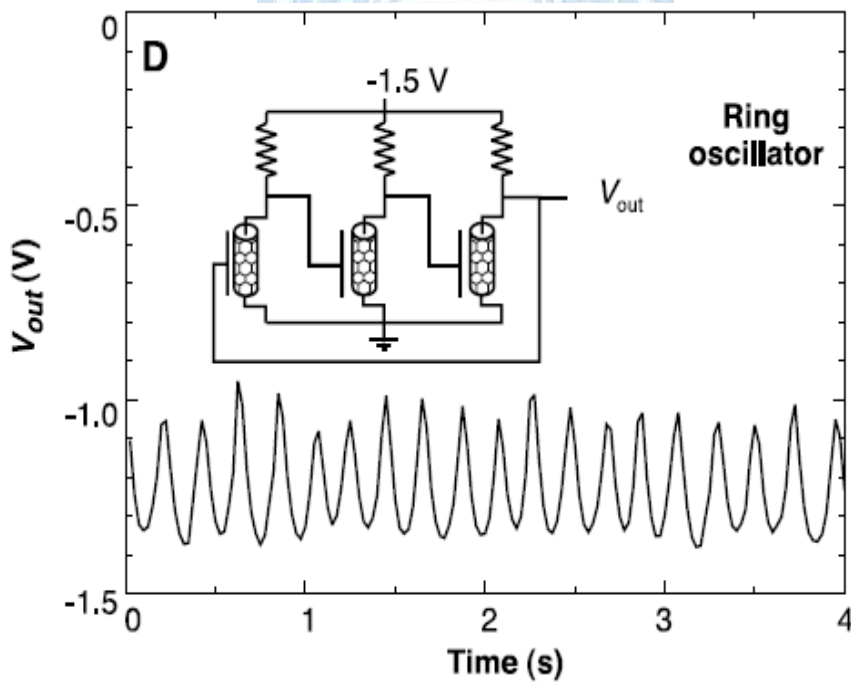
(a)由 SWCNTs 組成的 inverter 電路與操作結果



(b)由 SWCNTs 組成的 NOR gate 與操作結果



(c)由 SWCNTs 組成的 SRAM 電路與操作結果



(d)由 SWCNTs 組成的 ring oscillator 電路與操作結果

圖 2-33 由 SWCNTs 組成的電路與其操作結果 [87]

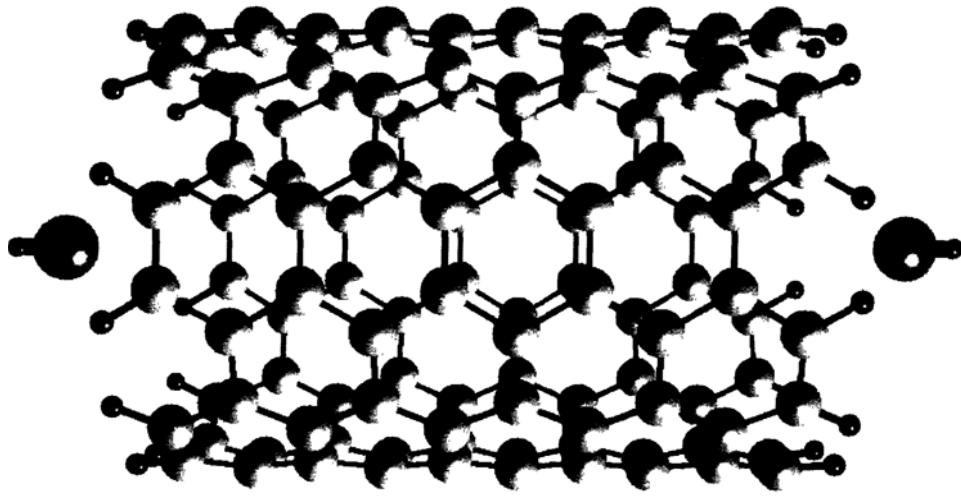


圖 2-34 由 120 碳及 24 個氫原子所組成的奈米碳管，氫氟酸分子會沿管內壁移動。[88]

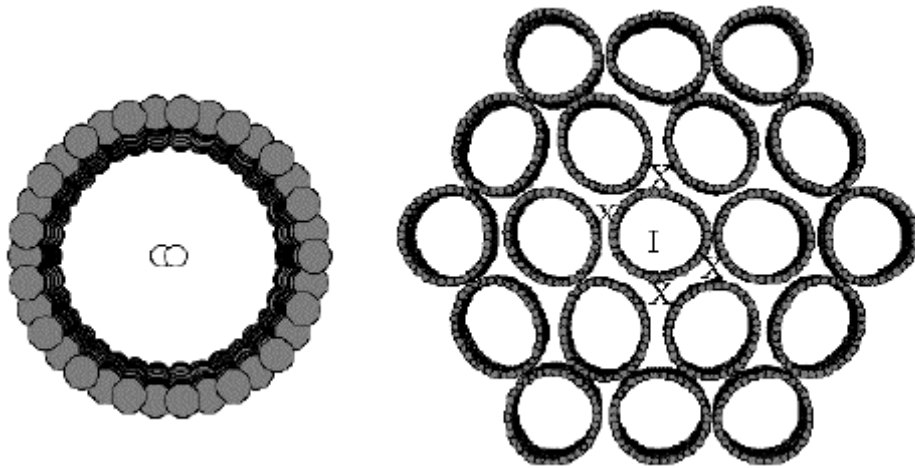


圖 2-35 左邊為單根奈米碳管形貌，右邊為群聚奈米碳管束，X 為氫分子進入。[89]

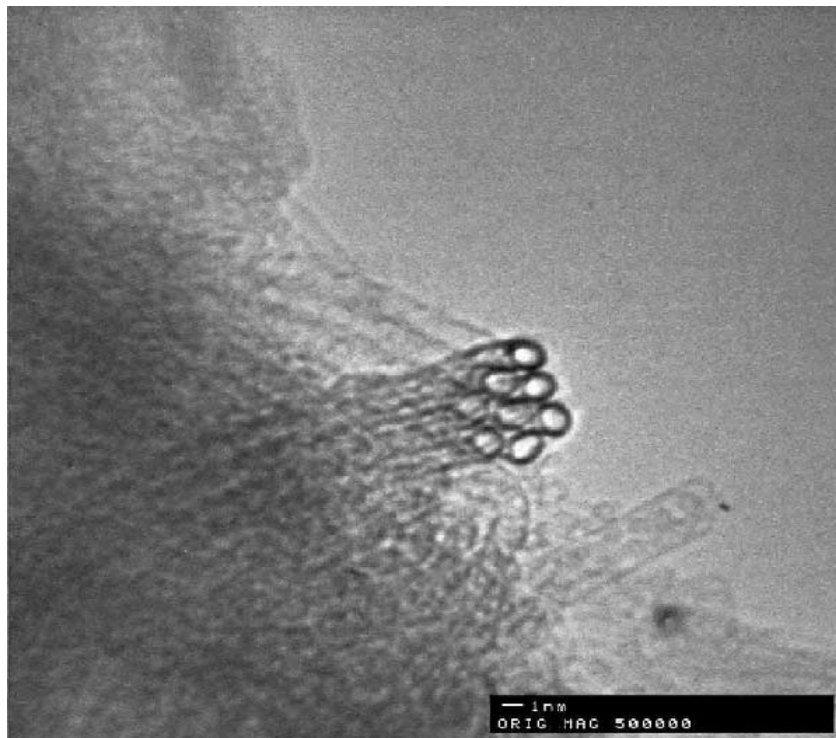


圖 2-36 TEM 底下單壁奈米碳管受凡得瓦力形成束狀排列形貌 [90]

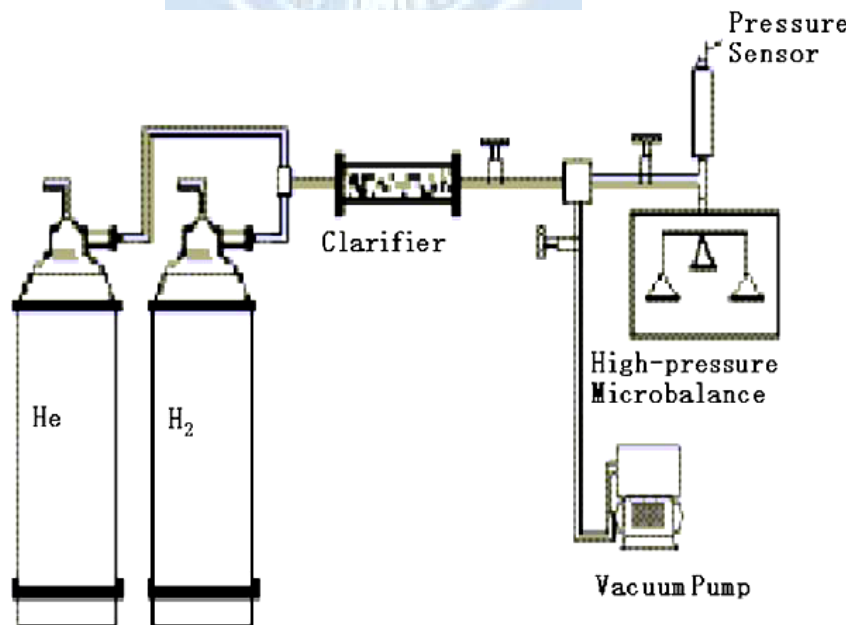


圖 2-37 高壓熱重分析儀結構圖 [94]

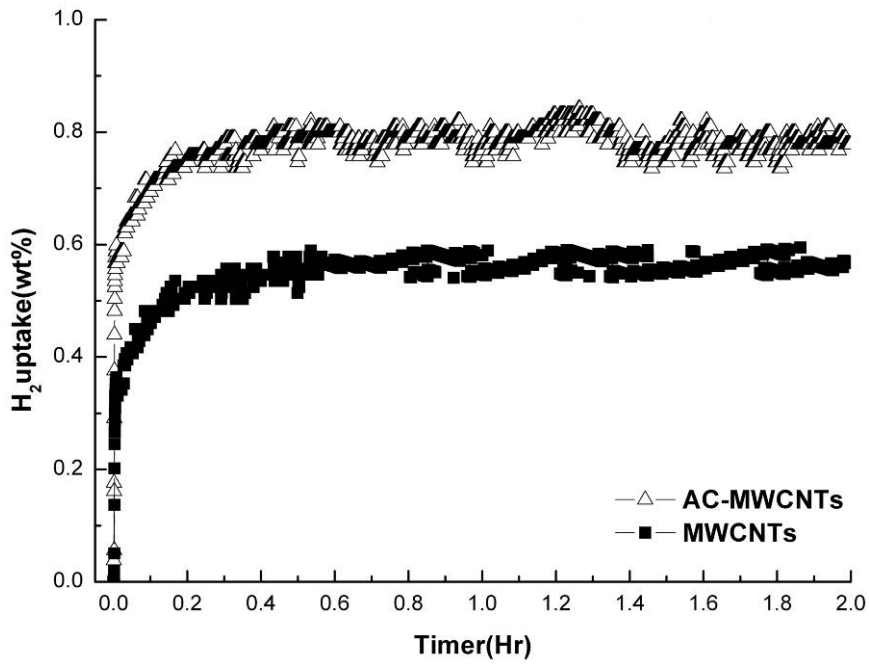
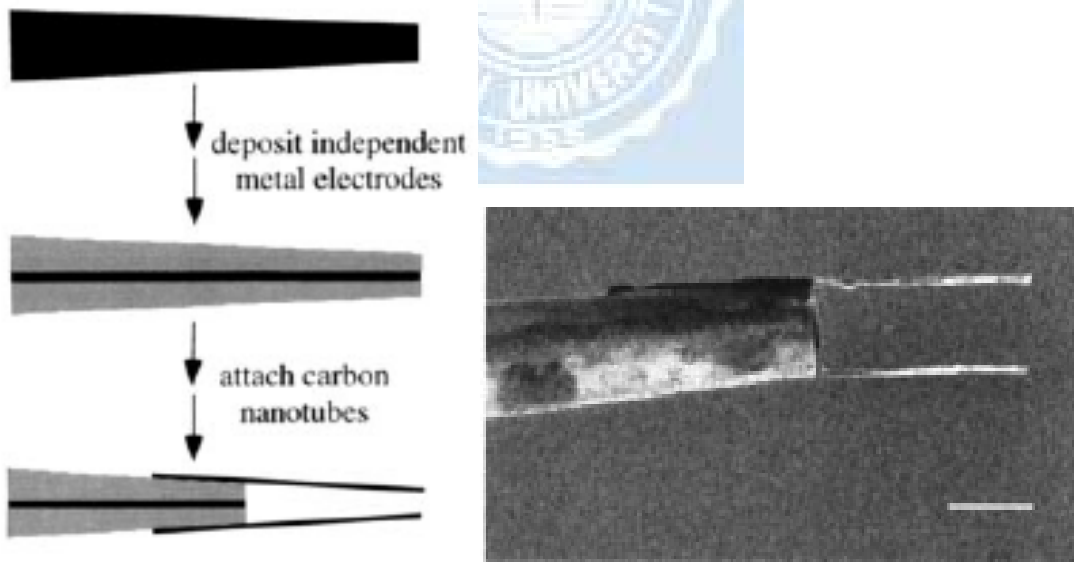


圖 2-38 純化後之奈米碳管與經物理活化後之動力曲線圖 [96]



(a) 製作過程

(b) nanotweezers SEM 圖

圖 2-39 nanotweezers 圖，圖中比例尺長度為 2 μm ，此 CNTs

長 4 μm ，直徑約為 50 nm。[98]

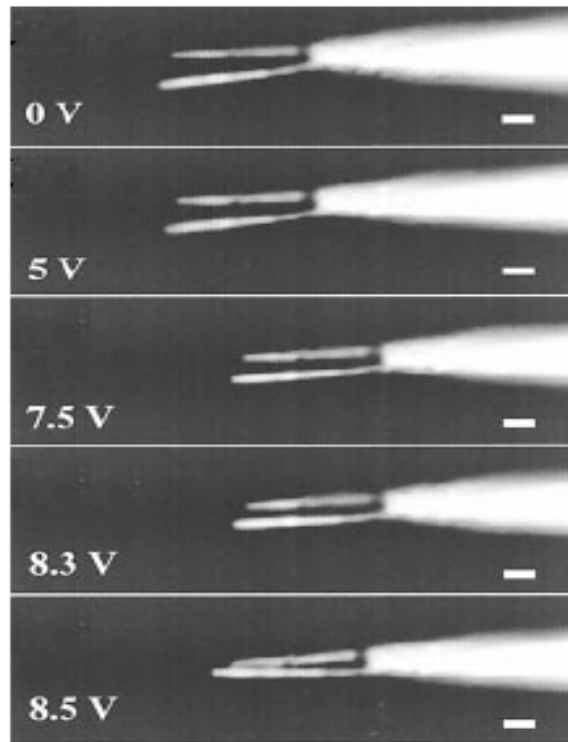
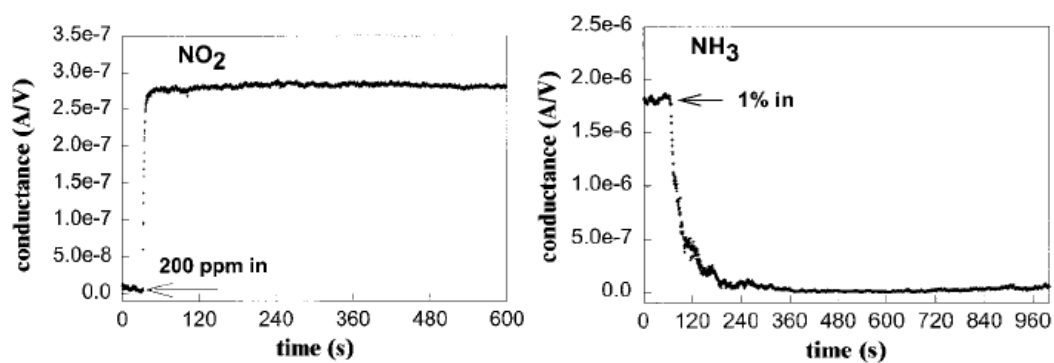


圖 2-40 對 nanotweezers 施加不同電壓與開合的關係 [98]



(a) conductance 增加

(b) conductance 減少

圖 2-41 通入不同氣體與其電導的變化 [99]

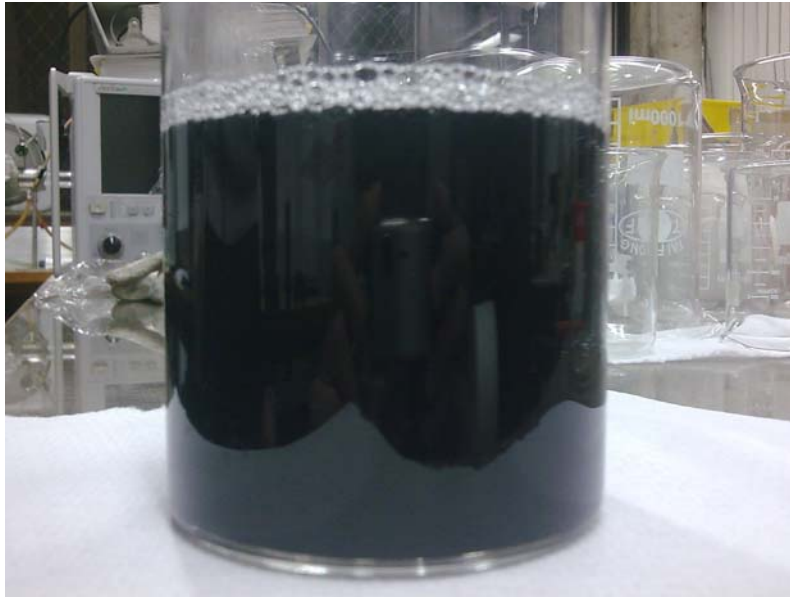


圖 2-42 懸浮系統的 MWCNTs 水溶液

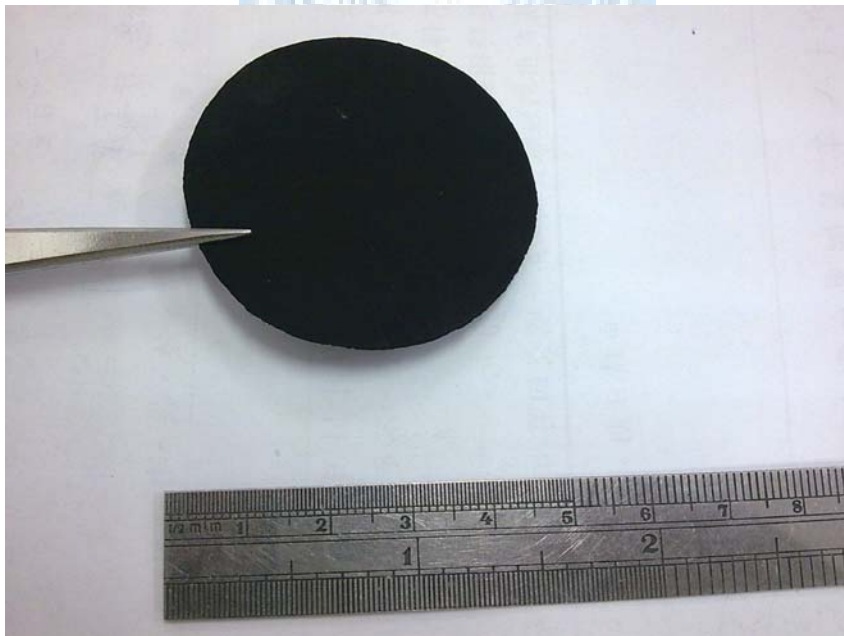


圖 2-43 隨機無序(Random)的 Buckypaper

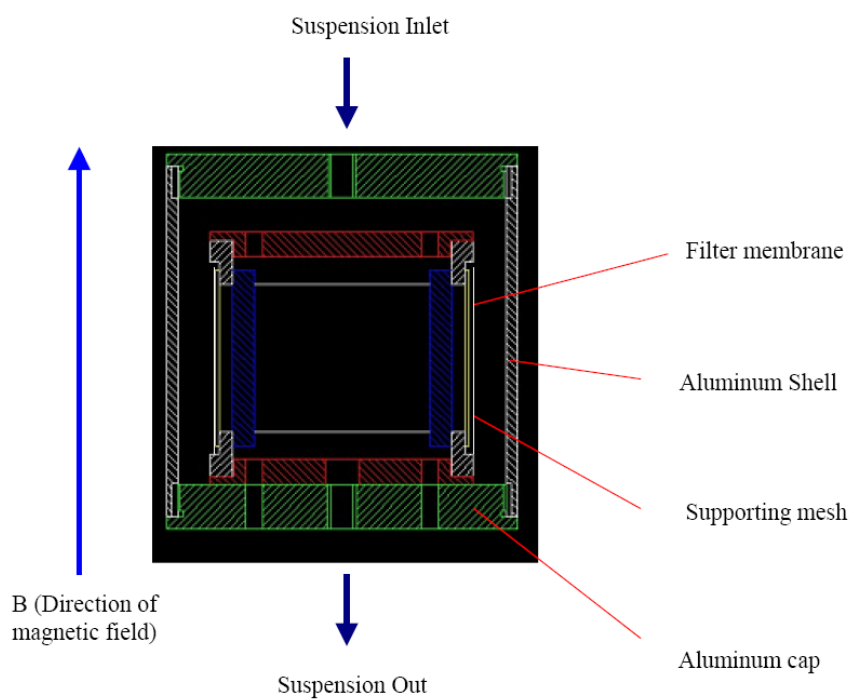


圖 2-44 過濾裝置設計圖 [102]



圖 2-45 機械 PUMP 過濾裝置 [105]

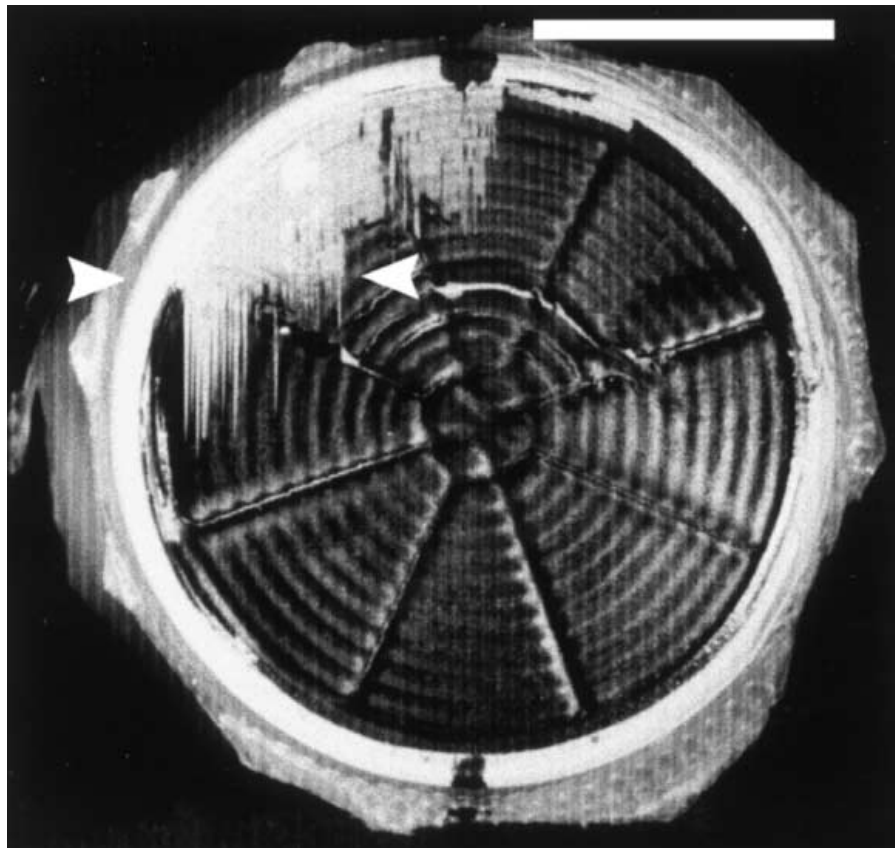
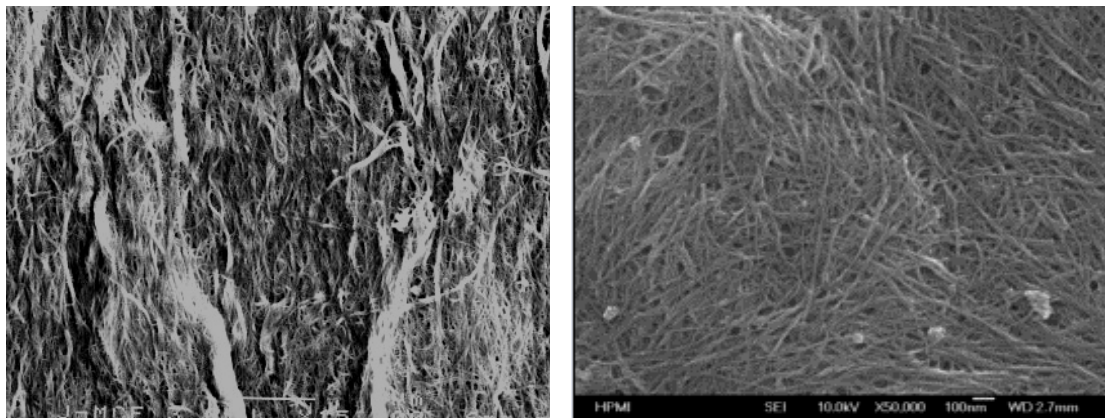


圖 2-46 25T 下由單壁奈米碳管所構成的巴克紙 [106]



(a) Alignment Buckypaper

(b) Random Buckypaper

圖 2-47 0-25T 下巴克紙的 SEM [107]

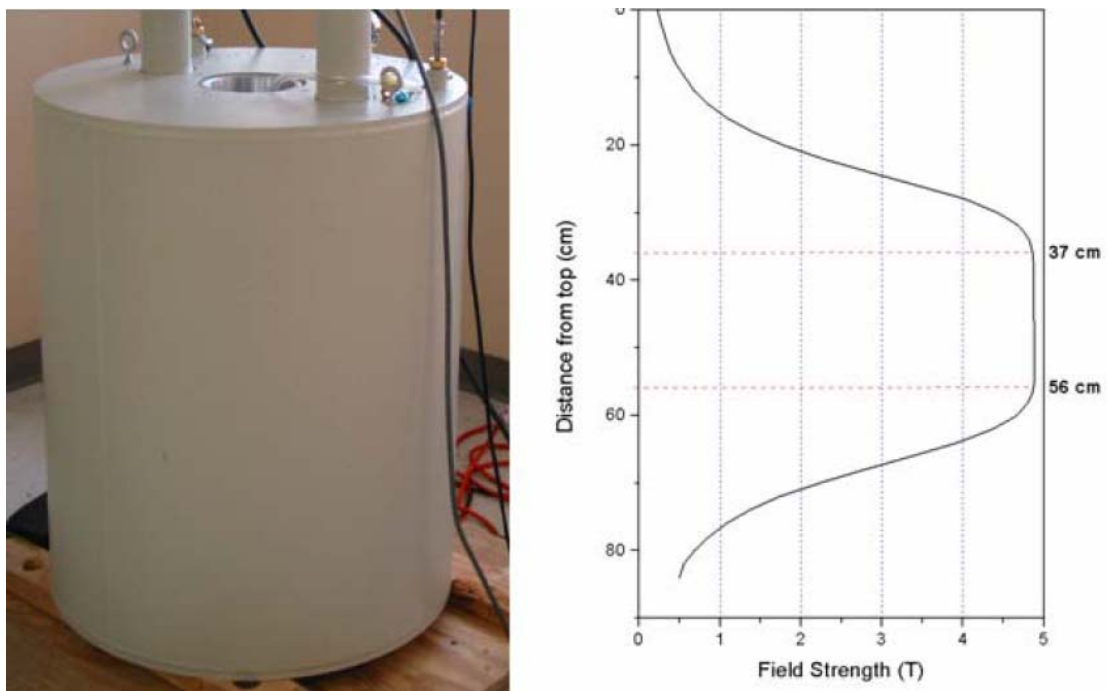


圖 2-48 磁場強度設備示意圖 [108]

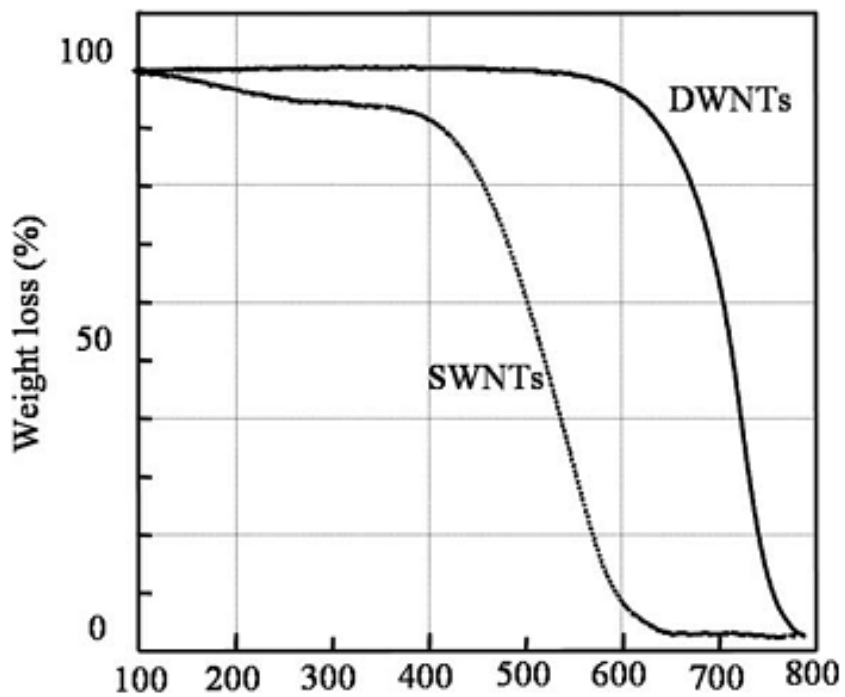


圖 2-49 單壁 B.P 與同軸 B.P 之熱重分析 [104]

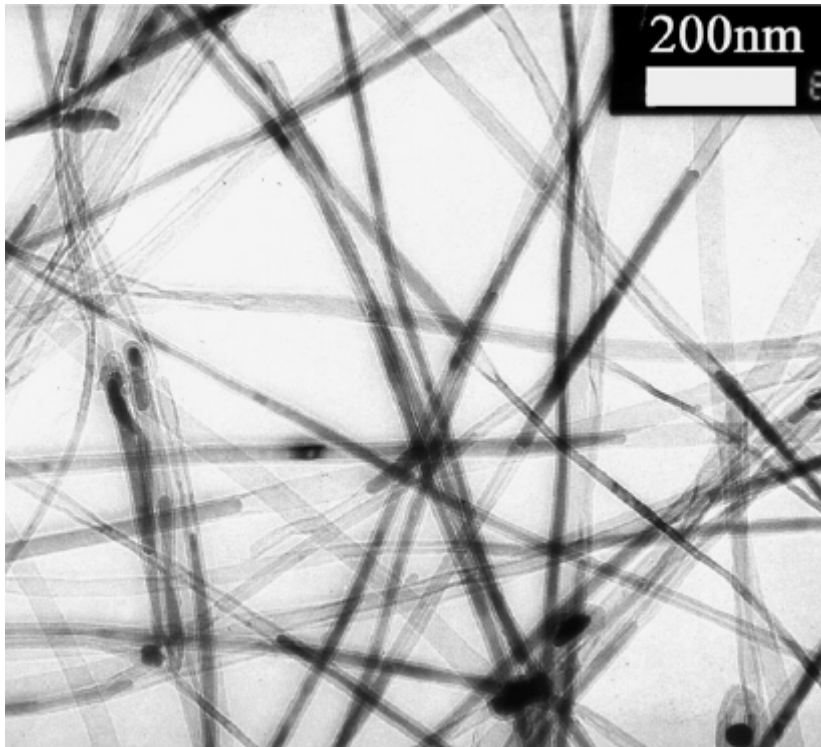


圖 2-50 SEM 下的奈米碳管填充鐵原子 [114]

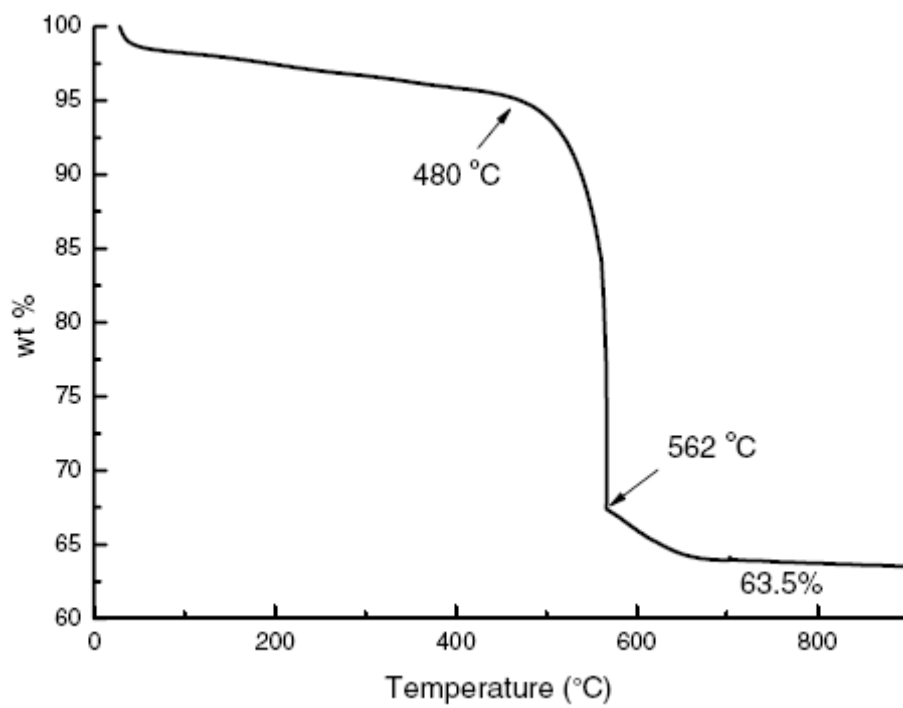


圖 2-51 巴克紙在 TGA 的分析結果 [114]

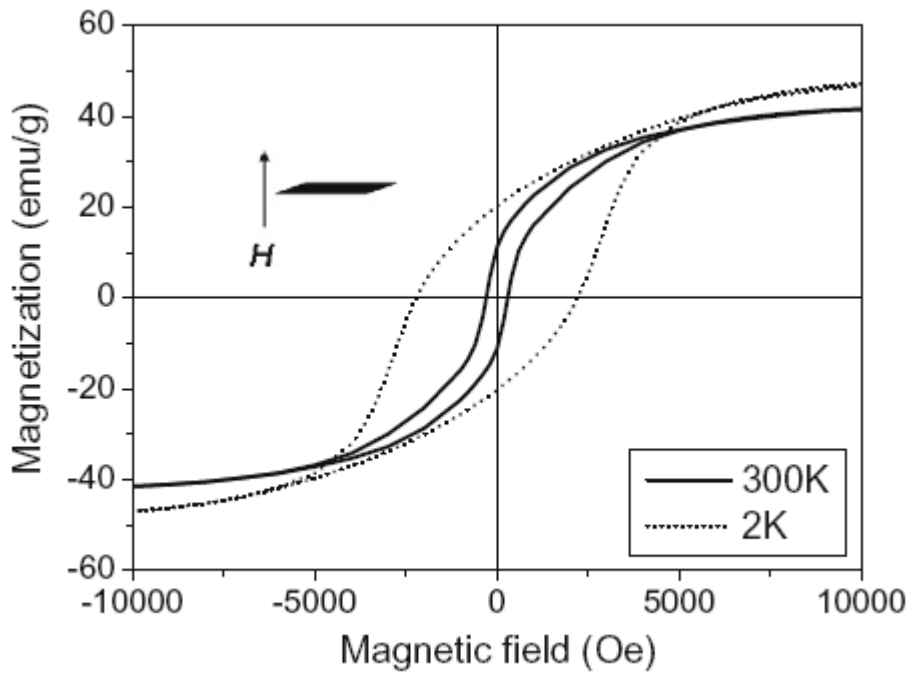


圖 2-52 (a) 磁場強度垂直巴克紙的磁滯曲線 [115]

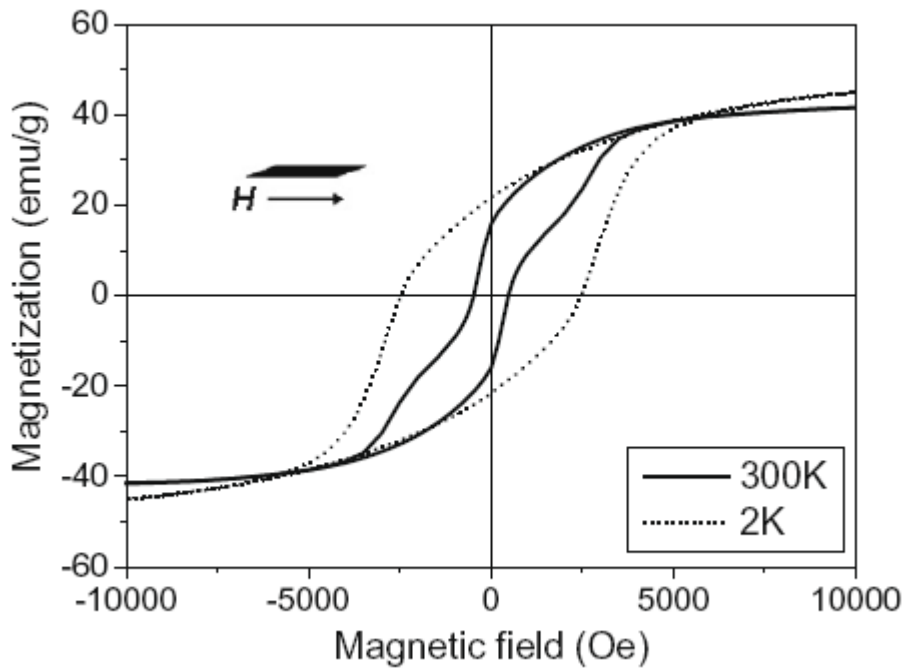


圖 2-52 (b) 磁場強度平行巴克紙的磁滯曲線 [115]

第三章 實驗架構與量測儀器分析

前言

本章節將列出巴克紙基本物性量測所用到之分析儀器包括了 FE-SEM、BET、EDS、Hall Effect 等，並針對巴克紙磁特性的量測方法與步驟作個詳細且完整的介紹。實驗步驟大致可以分為兩個階段：第一階段為測量巴克紙在瞬間磁通量密度變化下之功率的變化情形，第二階段為測量巴克紙在平均磁通量密度變化下功率之變化情形。而巴克紙的實驗架構與量測儀器分析流程圖如圖 3-1 所示。

3.1 實驗樣本製備及流程

實驗所用之樣本皆為實驗室自行生產製造，如 2.3.2 節所提出之巴克紙的製備方式。本實驗製備巴克紙製程為一套完整性之系統，包含了懸浮以及過濾兩大部分。懸浮部份利用超音波破碎機的功率與時間參數之調整來製作出 MWCNTs 含介面活性劑分散性佳的懸浮液。過濾系統則採用真空過濾法來取得表面平整之 MWCNTs 片狀巴克紙。

而利用真空過濾法無外加作用力下所取得之巴克紙其表面 CNTs 排列方式為隨機(Random)排列，而為了探討表面排列方式整齊

與否且是否會影響其渦電流產生的大小，遂進行了有序排列 (Alignment) 的製程。在 Alignment 製程這一部分，使用 SHIN KWANG 之 DC Mixer，轉數範圍在 80 ~ 1150 rpm。因為受限於製程設備的關係，Alignment 形式的巴克紙選用五個轉數來進行，從最低轉數 80rpm 起，每隔 40rpm 一個間距，依序為 80rpm、120rpm、160rpm、200rpm、240rpm。而實驗的樣本主體以 Random 和 Alignment 兩種為主，經過製程改善之 Alignment 以及 Random 的樣本如圖 3-2 及圖 3-3 所示，從樣本的表面可以觀察到經過 Mixer 攪拌所形成之 Alignment 之巴克紙確實有渦流旋狀之現象。

實驗樣本準備有 Random 兩片，Alignment 從 80 ~ 240rpm 各兩片，總共有 12 個樣本，代號依序為 1 ~ 12 號。而無論是 Random 或是 Alignment 之巴克紙均為直徑 4.5cm 的圓形片狀材料，如圖 3-4 所示。2000 年 Philip G. Collins *et al* 學者[127]利用密度為 1.33 ~ 1.40 g/cm³ 的 SWCNTs 來做其電子特性分析，之後也有 Andrew Munoz 等學者[128]利用 CNTs 製成巴克紙複合物，密度為 0.62 g/cm³。因為本實驗製備之巴克紙等同於分散了奈米碳管，使得叢聚累積之後的巴克紙密度降低。表 3-1 為各樣本之重量及厚度相關資料，而所列之密度為巴克紙含孔隙之總密度。從此表可以看到巴克紙皆為直徑 45mm 之圓形片狀材料，平均重量為 0.077g，平均厚度為 0.092mm，平均密度

約為 $5.3 \times 10^{-4} \text{g/mm}^3$ 。而因為巴克紙有高達 78% 之孔隙度，所以其平均密度為包含孔隙體積之總平均密度，此密度介於鎂與海水之間。

實驗樣本除了以 Random 與 Alignment 兩大主體外，為了比較觀察渦電流需要，因此找了直徑相同，且電阻率僅小於銀之銅片作為實驗之參照組。**圖 3-5** 利用 Outside Micrometer 來對此銅片進行厚度量測，在此銅片上任取十點量測厚度，平均值約為 0.22mm，重量約為 3.13g，密度約為 $8.94 \times 10^{-3} \text{g/mm}^3$ 。

3.2 實驗原理

3.2.1 電磁場假設

因為本實驗為一個電磁場測試環境，故對於電磁場的基本假設會在此交代清楚。而利用時變之磁場強度，來觀察巴克紙是否有渦電流之現象，則必須了解磁通量的定義。

根據自由空間靜磁場的基本假設，磁場的磁通量定義如 3-1 式

$$\Phi = \int_s \vec{B} \cdot d\vec{s} \quad (3-1)$$

如同靜電場之基本假設，在靜磁場或者是穩定磁場裡，在自由空間裡也有兩個基本假設 $\nabla \cdot \vec{B} = 0$ 和 $\nabla \times \vec{B} = \mu_0 \vec{J}$ ，由 $\nabla \cdot \vec{B} = 0$ (磁場高斯定律的微分形式) 應用散度定理 (Divergence Theorem) [說明任一向量對

任何曲面(S)之面積分等於該向量散度對此曲面所包圍體積的體積分]

即可得如 3-2 式

$$\oint_S \vec{B} \cdot d\vec{s} = \int_V \nabla \cdot \vec{B} dv \quad \longrightarrow \quad \oint_S \vec{B} \cdot d\vec{s} = 0 \quad (3-2)$$

將上式與靜電場 $\nabla \times \vec{B} = \mu_0 \vec{J}$ 比較得知，磁沒有磁流源，因任何閉合表面的全部向外磁通量為零，及磁力線永遠是封閉的，也可說是無磁單極或者是孤立磁荷是找不到的。由式 $\nabla \times \vec{B} = \mu_0 \vec{J}$ 取散度，即 $\nabla \cdot (\nabla \times \vec{B}) \equiv 0$ ，得 $\nabla \cdot \vec{J} = 0$ ，此時為穩定電流。再由史托克定理(Stoke Theorem) [說明某一向量對任意封閉曲面之邊界(C)之線積分等於該向量散度對此封閉曲面表面(S)之面積分]，得

$$\oint_C \vec{B} \cdot d\vec{l} = \oint_S \nabla \times \vec{B} \cdot d\vec{s} = \mu_0 \int_S \vec{J} \cdot d\vec{s} = \mu_0 I \quad (3-3)$$

整理 3-3 式後可得

$$\oint_C \vec{B} \cdot d\vec{l} = \mu_0 I \quad (3-4)$$

而式 3-4 為安培的迴路定律表示。表 3-2 列出了靜磁場和靜電場的基

本比較。

接下來討論的不是單獨的靜電場或靜磁場，而是一個耦合且具時變(time-varying)之電磁場，法拉第感應定律簡稱法拉第定律(Faraday's Law)，其本身是個實驗定律。如同靜電場及靜磁場一般，對電磁場提出基本假設，即 $\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$ (法拉第定律的微分形式)，再經由

Stoke 定律可得

$$\oint_c \vec{E} \cdot d\vec{l} = \int_s \nabla \times \vec{E} \cdot d\vec{s} = -\int_s \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \cdot d\vec{s} \quad (3-5)$$

由式 3-5，可以得到在邊界 c ，表面 s 的靜止迴路上，

$$\oint_c \vec{E} \cdot d\vec{l} = -\frac{d}{dt} \int_s \vec{B} \cdot d\vec{s} \quad (3-6)$$

左項是在邊界 c 之迴路上的感應電動勢以 V 表示，而右項則是通過表面 s 之減少的磁通量，而以 $V = -\frac{d\phi}{dt}$ 表示，此處說明在靜止迴路上的感應電動勢等於穿過迴路所圍面積的磁通量之時變率的負值，此即法拉第定律。負號則表示在靜止迴路內由於感應電動勢而產生的電流將沿著抵抗磁通量變化的方向流動，此即所謂的冷次定律(Lenz's

Law)。表 3-3 為馬克斯威爾方程式四大定律，分為積分與微分形式。

本實驗之樣本為一具半金屬性質之巴克紙，而具導體性質之金屬板在交變磁場下的電性量測和馬克斯威爾方程式息息相關，故在此節將實驗原理簡列之。

3.2.2 渦電流理論基礎

3.2.2.1 渦電流介紹

渦電流(Eddy Current)為1851年由法國物理學家萊昂·傅科(Jean Bernard Leon Foucault)所發現，由電磁感應定律觀察出，當一金屬性質材料置放於一與磁場相互垂直的交變磁場下，依據冷次定律可以得知金屬表面會產生一反抗之磁場強度，金屬導體板上的磁通量會因此而改變，進而產生一渦漩狀之感應電流來抵抗外加磁場量的變化，此漩渦狀之感應電流便稱之『渦電流』。當渦電流流動時，會在導體中產生熱，引致能量損失。渦電流經常在變壓器中出現，如果變壓器使用薄片疊成的軟鐵心就能減少渦電流。

3.2.2.2 渦電流形成原理

由安培定律可知，當一段導線通過電流時，其周圍會產生相對應的磁場，基於這種電生磁的基本觀念，可以得知時變型的電場可以產

生時變型的磁場。在3.2.2.1節提過，渦電流的基本原理即是導體與磁場的交互作用下所產生。因此，除了需要一時變的磁場之外，被感應的基材也應為一具金屬性質之材料。而巴克紙經過霍爾效應的量測可以得知其為一具半金屬性質之材料，合乎渦電流在時變場下型式之金屬材料。如圖3-6為渦電流的基本原理圖[129]，一通過電流之導線而在其週為產生磁場，利用此磁場來影響金屬導體。片狀圓形之導體材料根據冷次定律，當此導體材料受到外加磁場之影響而產生一抵抗磁通量變化的方向，形成相反之感應電流。

法拉第電磁感應定律清楚的描述了感應電動勢與場的變化關係。如圖3-7所示，假設有一厚 h ，半徑為 r 之圓形金屬板置於垂直的磁場內，磁通密度的時變率為 k ，且該金屬的導電率為 σ ，Eddy Current 可以利用下式來求得基本的運算：

由式 (3-7)利用圓柱形座標系統後

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (3-7)$$

可得如3-8式

$$\frac{1}{r} \left\{ a_r \left[\frac{\partial E_z}{\partial \phi} - \frac{\partial (rE_\phi)}{\partial z} \right] - a_r \left(\frac{\partial E_z}{\partial r} - \frac{\partial E_r}{\partial z} \right) + a_z \left(\frac{\partial (rE_\phi)}{\partial r} - \frac{\partial E_r}{\partial z} \right) \right\} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (3-8)$$

而時變率 k 則由(3-9)知

$$\frac{\partial B}{\partial t} = \frac{\partial B_z}{\partial t} = k \quad (3-9)$$

取 \vec{a}_z 方向之量可得

$$\frac{1}{r} \left[\frac{\partial(rE_\phi)}{\partial r} - \frac{\partial Er}{\partial z} \right] = -\frac{\partial B_z}{\partial t} = -k \quad (3-10)$$

由楞次定律知，感應電流的方向是在反對磁場變化的方向，故3-10式

變成

$$\frac{1}{r} \frac{\partial(rE_\phi)}{\partial r} = -k \quad (3-11)$$

解 3-11式得

$$E_\phi = -\frac{kr}{2} \quad \vec{E} = -\vec{a}_\phi \frac{kr}{2} \quad (3-12)$$

由典型歐姆定律知

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} = -\vec{a}_\phi \frac{\sigma kr}{2} \quad (3-13)$$

渦電流為3-13式之積分

$$I = \int_s \vec{J} \cdot d\vec{s} = \int_s J ds = \int_0^a \left(-\frac{\sigma kr}{2} \right) (h dr) = -\frac{\sigma k h a^2}{4} \quad (3-14)$$

而影響渦電流的因子有很多，舉凡材料性質的電阻率、導磁率、外加

磁場的頻率、尺寸的厚度、環境等因素。

就電阻率方面而言，低電阻率會感應較強的渦電流且使阻抗變小，反之高電阻率會感應較弱的渦電流而使阻抗變大，**圖3-8**所示為不同導電率中渦電流相對的強度及分佈情形**[130]**。

就導磁率方面而言，因為導磁率是一種材料對一個外加磁場線性反應的磁化程度，故高導磁率材料會有一較強的磁通密度，渦電流透入深度較深；低導磁率相對於高導磁率則有著較淺的渦電流深度，**圖3-9**為高導磁率與低導磁率之渦電流相對的強度及分佈**[130]**。

3.2.2.3 渦電流相關應用

渦電流的應用範圍相當的廣泛，其應用範圍最廣的部份為非破壞性檢測(nondestructive testing, NDT)，其檢測目的包括金屬厚度測試、隱藏性腐蝕、塗層特性、金屬表面及次表瑕疵檢測等。介紹相關渦電流的應用時，先簡單的介紹一下渦電流在變壓器裡面的例子。

變壓器一般皆被要求鐵心磁路小、導磁係數高、通常皆採用矽鋼材料。而為了減少渦流損 (eddy current loss)，其鐵心皆用矽鋼薄片 (Silicon-steel Laminations) 疊合而成。每一薄片厚度通常為0.014吋，其形狀為長條或做成E、L、I等各種形狀，為了避免因疊合方法而使磁阻增加，故在放置各層鐵片時，多交替的換位，藉以消除明顯的接

合線縫。

鐵心的結構分為內鐵式(core type)與外鐵式(shell type)，內鐵式其鐵心為各線圈所圍繞，如圖3-10 (a)。外鐵式變壓器的佈置方式恰好與內鐵式相反，其線圈安置在鐵心的內部，如圖3-10 (b)。同時為了達到降低渦流損耗並且容易絕緣，低壓線圈須分開安置在鄰近外鐵心的上下兩端。

理論上當變壓器的轉換效率為100%時，也就是為一個理想變壓器，其一次線圈側輸入功率與二次線圈側輸出功率理當應相同，但實際上由於激磁所產生的磁力線不可能全部都被侷限在鐵心中，再加上其內部有電阻及漏磁通等損耗，轉換效率勢必下降。通常變壓器的損耗可分為兩類：「鐵損」與「銅損」，前者與負載無關，因此又稱為「無負載損」，鐵損則包括了渦流損及磁滯損；後者則和負載的大小有關，稱為「負載損」，分別說明如下。

(1) 無負載損

由於線圈的內阻，一次線圈的激磁電流會造成內損($P = I^2R$)，但是此電流極小，通常可忽略不計。而因為鐵心矽鋼片的材質不同，以及電壓頻率的變化，會造成「磁滯損(hysteresis loss)」，電壓頻率越高則磁滯損將會越大。降低磁滯效應的作法是目前廣為採用的約含3%

矽的材料矽鋼片鐵心，且另一方面，高導磁的材料通常其磁通飽和密度較低，但可藉由添加矽元素來提高磁通飽和密度。另一個很重要的變壓器能量損耗是「渦流損(eddy current loss)」，由於鐵心本身也是導體，因當鐵心通過磁力線，此時會在鐵心內與磁力線垂直的切面上形成電流環路，如圖3-11所示，渦流同樣會造成 $P = I^2R$ 的內部損耗，變成熱能。渦流的現象是無法完全解決的，但要降低渦流的影響，目前的作法是如圖3-12的方式，鐵心採用相互絕緣的薄片堆疊而成，每片薄片僅約0.2mm到0.35mm，矽鋼片的厚度越薄，則渦流越小，此外，上段敘述中所提及的添加矽元素於鐵心中，除了提高磁通飽和密度外，也可以降低鐵心導電性，亦即降低渦流。



(2) 負載損

負載損包含「電阻損」與「漂游損」兩部份。電阻損起因於線圈本身的電阻，當負載端的電流越大，則電阻損就越大，繞組的電阻損佔變壓器銅損近50%，因此欲降低銅損主要的考量是增加導線的截面積以及減少線圈匝數。慎選較好的銅材質並使用線徑較粗的銅導線也可降低電阻，此外若採用導磁性極高的鐵心材質或採用無接縫捲鐵心，則可降低線圈匝數，達到降低銅損的目的。

漂游損主要是由於磁漏所致，所有的感應磁力線不可能都被侷限

在鐵心中，因此磁漏會在繞組導體中產生渦流，形成損耗，降低漂游損的方式為加裝屏蔽遮罩，此舉除了可減低磁漏對線圈的影響外，也可以減低變壓器對外部電子零件或線路的干擾，屏蔽遮罩常見有銅與鋁為材質，其中以銅的屏蔽效果較佳，惟價格較貴。

近幾年來渦電流在非破壞性檢測這個領域已經非常的成熟，相關的文獻[131-132]對於時域之『掃頻式渦電流』與頻域之『脈衝式渦電流』及遙場渦電流都有相當程度的研究。除了上述幾種關鍵性的檢測技術，另外渦電流可以應用的範圍有渦流煞車、渦流產生勞倫茲力驅動掃描顯微鏡、材料組織與析出物檢測、材料裂縫檢測等。從圖3-13 [133]可以看到此為一電鍍鎳微鏡面置放於一交變之永久磁鐵中，通以適當之交流電藉以製造出交變的磁場，而根據法拉第定律，此時鎳微鏡面會因為交變磁場的關係而生成相當的感應電動勢，此電動勢能使鎳微鏡面產生感應渦電流，而激發出勞倫茲力分佈於鎳微鏡面上。此種渦電流的級數0.016mA，輸入電壓100mV，可使鎳微鏡面旋轉超過20°之光學掃描角。而利用此種外加電磁鐵之擺置，進而引起感應電動勢而產生感應電流，實為渦電流之實際運用的最好例子。

另外除了上述推動鎳微鏡面的例子之外，渦電流檢測法亦可檢測材料表面之缺陷與裂縫，2007年Noritaka Yusa [134]等學者研究渦電流法觀察鎳基合金與不鏽鋼的應力腐蝕情形，根據文獻的訊號圖中顯示

不鏽鋼較鎳基合金有較少的peak值，並配合金相觀察可以觀察到圖3-14、圖3-15，由圖來看鎳基合金應力腐蝕裂縫(Crack)分佈情形為較廣且淺層；而由圖3-16、圖3-17觀察可知不鏽鋼裂縫型態為較窄且深，且渦電流會隨著試片的深度增加而逐漸變小，此為標準的集膚效應現象。由於渦電流為一表面電流，感應磁場作用於表面附近，而渦電流密度隨著距離與導體表面的深度而快速遞減，而渦電流透入之極限為標準透入深度的三倍，也就是說當渦電流密度減至表面密度之37%的穿透深度的三倍時，渦電流方可加以忽視。另外結果也顯示了渦電流法雖然可以檢測出裂縫在表面的出現，但卻無法量測出裂縫的深度。

從上述的介紹可以得知變壓器的鐵損內包括了渦流損，而在變壓器的結構內因為其為了要達到較高的轉換效率，並不希望其線圈內產生不必要的損失，所以用盡各種方法無非就是為了要減少其散失掉的損失。

不過反過來看，渦電流在非破壞性檢測、渦流制動系統等場合內卻有著不同的應用。利用磁能產生電能這種形式的能源應用，對於現今科技的發展可說有著重大的意義。放眼望去，國內的能源並非取之不盡、用之不竭的，除了主動式產生能源的核能、火力發電、水利發電等，這一世紀以來最被關切的轉換能源即為光能轉電能的太陽能這

一塊。透過以上的種種文獻與資料，本實驗室極力為能源材料這一塊深入探索，找尋任何一種有別於以往的能源材料。而巴克紙就在這能源幾近枯竭的情況下開發而出，巴克紙此種材料具有將磁能轉換為電能的能力，且其優異的特性更可由單根的奈米碳管加以衍伸並放大至巨觀的材料上。渦電流的應用無遠弗屆，期望在學術產業界雙方不斷的發展努力之下，能源這塊領域能有更多更優秀的材料被開發出來，並對人類的福祉做出更大的貢獻。

3.2.3 電壓源與電流源

3.2.3.1 電壓源

電壓源就是給定電壓，隨著負載的增大，電流隨之增大。電壓源的內阻相對於負載阻抗來說很小，負載阻抗的波動部會改變電壓高低。在電壓源迴路中串聯電阻才有意義，而並聯在電壓源的阻抗因為無法改變負載上的電壓與電流，所以負載阻抗只有串聯在電壓源迴路中才有意義。電壓源是一個理想元件，因為其能為外電路提供一定的能量，所以又叫有源元件。

理想的電壓源，是從實際電源抽象出來的一種模型，在其兩端總能保持一定的電壓而不論流過的電流為多少。如直流理想電壓源其端電壓就是一常數，交流理想電壓源就是一按正弦規律變化的交流電壓

源。電壓源具有兩個基本的性質：第一，它的端電壓定值 U 或是一定的時間函數 $U(t)$ 與流過的電流無關。第二，電壓源自身電壓是確定的，而流過它的電流是任意的，也就是說通過理想電壓源的電流取決於其所聯結的外電路。由於內阻等多方面的原因，理想電壓源在真實世界是不存在的，但這樣一個模型對於電路分析是十分有價值的。實際上，如果一個電壓源在電流變化時，電壓的波動不明顯，我們通常就假定它是一個理想電壓源。

3.2.3.2 電流源

相較於電壓源，電流源的內阻並聯於電流源本身。一理想的電流源應能完全的提供額定電流，但是實際應用上是不可能的，所以假設電流源有一內阻存在。因為電流源和此內阻串聯時，是不會影響其輸出電流的，所以假設此內阻和電流源並聯。而為了有較大且無損的電流輸出，根據分流定理來假設此並聯內阻為無窮大。在電流源迴路中並聯電阻才有意義，而串聯在電流源的阻抗因為無法改變負載上的電壓與電流，所以負載阻抗只有並聯在電流源迴路中才有意義。

理想的電流源，是從實際電源抽象出來的一種模型，在其兩端總能向外提供一定的電流而不論其兩端的電壓為多少，電流源具有兩個基本的性質：第一，它提供的電流是定值 I 或是一定的時間函數 $I(t)$ 與

兩端的電壓無關。第二，電流源自身電流是確定的，而它兩端的電壓是任意的。由於內阻等多方面的原因，理想電流源在真實世界是不存在的，但這樣一個模型對於電路分析是十分有價值的。實際上，如果一個電流源在電壓變化時，電流的波動不明顯，我們通常就假定它是一個理想電流源。

電壓源與電流源內阻示意如圖3-18(a)、圖3-18(b)所示，而電壓源與電流源之幾個需要注意的地方歸納如下：

(1) 電壓源

1. 理想電壓源之內阻等於零，實際電壓源有一串聯的內阻，愈小愈好。
2. 電壓源僅可以串聯，不可以直接並聯，除非每個電壓源大小、極性相同才可並聯。
3. 相同電壓源 E ，有 n 個串聯，串聯總電壓 $= nE$ ，若電壓源不同則直接相加，注意極性。
4. 電壓源的輸出電流隨負載而改變。

(2) 電流源

1. 理想電流源之內阻無限大，實際電流源有一並聯的內阻，愈大愈

好。

2. 電流源僅可以並聯，不可以直接串聯，除非每個電流源大小、方向相同才可串聯。
3. 相同電流源 I ，有 n 個並聯，並聯總電流 $= nI$ ，若電流源不同則直接相加，注意方向。
4. 電流源的輸出電壓隨負載而改變。

3.3 實驗方法

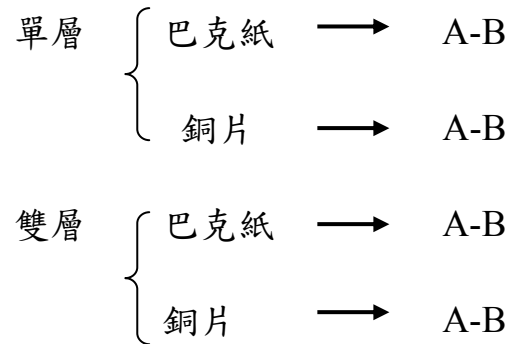
本實驗主要欲得知 Random 與 Alignment 形式之巴克紙對於磁場變化下之量測結果，所以分別對樣本進行了瞬間改變磁通量密度以及平均改變磁通量密度之量測，並輔以相同直徑之銅板加以比較其渦電流情形。實驗方法分為初步和進階兩個部份：

Part I .

此實驗為一初步之量測，藉以得知巴克紙在磁場變化下之電性，為基礎之實驗架構。目的是為了得到巴克紙之對於電特性的各種現象，而分成以下兩種實驗模式。

為了了解單一材料的巴克紙之渦電流現象，本實驗進行了單一片狀瞬間改變磁通量之量測。另一方面，為了得知巴克紙內部之結構與表面排列方式是否和原子緊密堆積之銅片性質相近，所以將實驗樣本

分成 A-B 兩種連接量測方式，如圖 3-19 所示。而除了上述之單一材料之電性量測外，考慮到重疊之情況可能會有不同形式之實驗結果，遂進行以下實驗：



Part II.

此實驗和初步不同的是，在初步階段在做電性量測時，是以在極短的時間內來改變其磁通量密度，使巴克紙能在瞬間受到極大的磁通量變化而產生程度不一的反應量。而在此階段之磁場測試環境為一可控之時變率磁通量密度，隨著時變率的變化，磁場變化強度可以依照變化速率大小來增加其磁場強度。同樣的，也將初步的三種實驗方法在此量測一遍，藉以觀察巴克紙在改變時變率之情形下，其渦電流之大小。

3.4 實驗步驟

由 MWCNTs 所組成之巴克紙，係藉由懸浮及過濾系統而來，也

是本實驗之主要樣本。文獻[135]一開始是採用蠕動 pump 來進行過濾系統，但所製備之巴克紙會因為表面紋路而影響其基本性質，如圖 3-20 所示。為了避免此種因過濾器具的結構與濾紙之關係所產生的缺陷，因此本實驗採取真空過濾法。真空過濾法其真空值約在 101torr 左右，而利用真空過濾法所製備之巴克紙在外觀及結構上確實比蠕動 pump 還來得優異。

實驗的電性量測步驟流程圖可分為兩部份：第一部份為瞬間磁通量的變化對巴克紙的渦電流影響，第二部份為平均磁通量密度變化對巴克紙的渦電流影響，如圖 3-21 示之。詳細的量測步驟如下所述：



第一部份：

步驟 1：在量測之前把樣本放入烤箱以 110°C 置入烤箱烘乾半小時，以去除水分等雜質。

步驟 2：將樣本以厚紙板隔絕以避免光線之刺激。

步驟 3：進行 Keithley 2410 與 Gauss Meter 之校正。

步驟 4：分別將單一銅片與巴克紙在 0~60s 之間，於 30s 瞬間升高至最大磁場強度，並瞬間降低至最小磁場強度，並分別記錄其 Current 與 Voltage 值。

步驟 5：分別將雙銅片與巴克紙重疊之樣本在 0~60s 之間，於 30s

瞬間升高至最大磁場強度，並瞬間降低至最小磁場強度，並分別記錄其 Current 與 Voltage 值。

第二部份：

步驟 1：在量測之前把樣本放入烤箱以 110°C 置入烤箱烘乾半小時，以去除水分等雜質。

步驟 2：將樣本以厚紙板隔絕以避免光線之刺激。

步驟 3：進行 Keithley 2410 與 Gauss Meter 之校正。

步驟 4：分別將單一銅片與巴克紙，於時變率快、中、慢三種情況下，0~30s 磁場強度增加，30~60s 維持穩定之磁場強度，60~90s 磁場強度減少，並分別記錄其 Current 與 Voltage 值。

步驟 5：分別將雙銅片與巴克紙重疊之樣本，於時變率快、中、慢三種情況下，0~30s 磁場強度增加，30~60s 維持穩定之磁場強度，60~90s 磁場強度減少，分別維持 30s，並分別記錄其 Current 與 Voltage 值。

而為了更加清楚表達第二部分時變率方面，**圖 3-22** 簡易的顯示出了在三種不同斜率的大小。也就是說當斜率愈大，磁場強度上升幅度愈快，但其增加幅度是維持一線性增加之關係。**圖 3-23** 說明將實驗樣

本置放於三種斜率時，當其上升時間到達 30s 之後，即馬上使之維持於當下之磁場強度 30s，並隨即使之維持相同之斜率下降 30s，並將這三段實驗結果依序紀錄。同樣的，對於其他斜率之量測方式亦如同上述一般，主要探討時變率的高低是否會影響渦電流的大小以及重疊之巴克紙相對於單片巴克紙其渦電流是否會有累加之效果。另外在巴克紙進行電性量測的同時，從渦電流的大小亦可檢測出漩渦對正製作與隨機無序的巴克紙是否會有顯著的差異性存在。

除了改變磁場強度的三種斜率之外，在電磁鐵所能承受的最大安全電流下，嘗試著把斜率增加到 504 Gauss/s，而因為磁通量變化率若於 504 Gauss/s 此模式下時間過長時，會容易超過機器之安全電流，固在 504 Gauss/s 時便縮短其量測時間，改為上升 10s 到達 0.5040T。目的試圖得知在磁通量變化率增大好幾倍的同時，巴克紙渦電流與磁通量變化率之關係。

3.5 實驗設備介紹

電性量測的設備大致分為兩種部分，如同 3.3 節所列出的初步和進階兩種方式。在初步電性量測部分主要是探討巴克紙對於磁特性的基本現象，以了解巴克紙對於在交變下的磁場強度刺激下是否會有反應量產生。而在進階這部分則利用清華大學物理所固態電子實驗室所

提供可平均改變其時變率的電磁鐵，藉著三種速率的高低，來探討巴克紙對於平均磁場強度的變化。

初步部份，準備了一台 DC Power Supply，量測範圍從 0 ~ 31.9V，磁場量測範圍落在 0 ~ 59.2mT，DC Power Supply 所對應的磁場強度利用 Gauss Meter 量測的結果如表 3-4。而之所以會選擇使用 DC Power Supply 捨棄 AC Power Supply 是因為當 AC Power Supply 的頻率升高時，其輸出電流遠比 DC Power Supply 來得小。AC Power Supply 為 GW_INSTEK 的 APS-9301 機型，額定輸出電流為 0 ~ 2.6A，頻率範圍 45 ~ 500Hz。將此 AC Power Supply 串接 1K Ω 連接到電磁鐵，並自行調控 60Hz、100Hz、200Hz 三種頻率來測試磁場強度的大小。

60Hz 時，根據圖 3-24 推導電磁鐵之 L，可以得知：

$$I=E/Z=110 \angle 0^\circ / Z=0.042 \angle -24.6^\circ \text{ (電流落後電壓) ;}$$

$$\theta=\cos^{-1}0.909=24.6^\circ, \text{ 電感型。}$$

$$\rightarrow Z = 110 \angle 0^\circ / 0.042 \angle -24.6^\circ = 2619 \angle 24.6^\circ = 2381 + j1090$$

$$\rightarrow jX=j\omega L=j2\pi f=120\pi=1090 \quad \therefore L=1090/120\pi= 2.9 \text{ H}$$

100Hz 時，根據圖 3-25 推導電磁鐵之 L，可以得知：

$$Z = 2381 + j200\pi * 2.9 = 2381 + j1822 = 2998 \Omega ;$$

$$I=E/Z=110 \angle 0^\circ/2998=0.036A \angle -20.6^\circ(\text{電流落後電壓})；$$

$$\theta=\cos^{-1}0.936=20.6^\circ，\text{電感型。}$$

200Hz 時，根據圖 3-26 推導電磁鐵之 L，可以得知：

$$Z = 2381+j400\pi*2.9 = 2381+j3644 = 4351 \Omega$$

$$I = E/Z = 110 \angle 0^\circ/4351 = 0.025 A \angle 0^\circ (\text{電流落後電壓})$$

$$\theta=\cos^{-1}1=0^\circ，\text{電感型}$$

初始目的是為了讓電磁鐵因為頻率的升高進而使得磁通量變化率變大，所以根據 AC Power Supply 所提供之頻率範圍來調控。但從 60Hz、100Hz、200Hz 等實驗發現其輸出電流都趨近於零。實驗用之初步電磁鐵因為年代久遠所以無法確定電磁鐵內部的構造是否為 RL 串、RL 並、RLC 串亦或 RLC 並等結構，所以只能約略的計算出電磁鐵內部確實具有相當大的電感值，而電感所產生的感抗抵抗了電流的變化，在交流電路中如同開路。所以外部的量測無法測得其電流值，電磁鐵自然就沒有任何的磁場強度。這也呼應了電感本身是一個儲能元件，把大部分的電流都消耗在電感上、所以導致在量測時無法導出其電流。

而電磁鐵本身即是靠電流來激發線圈，進而產生相當的感應磁

場強度。愈大的電流流過電磁鐵其磁場強度就更佳顯著，然而一巨大的電感阻礙了電流的前進，在頻率太高的狀況下阻抗相對的提高許多，這也就是為什麼其電流值皆趨近於零的原因。AC 交流電路下在其頻率夠大的狀況下，電感可視為開路狀態。而過高的頻率也導致了過大的感抗值，增加了整體的阻抗。**表 3-5** 為 AC Power Supply 之頻率與電流關係表，電流隨著頻率的增大而減小，故 AC Power Supply 之頻率過高是不適合用在本實驗之電磁鐵。所以整個初步的量測示意圖如**圖 3-27**、**圖 3-28** 所示，以 DC Power Supply 當作一 source，提供電磁鐵來產生實驗所需之磁場強度。

進階部分則利用清大物理所固態電子實驗室之大型電磁鐵，如**圖 3-29**，搭配**圖 3-30** 大電流之輸出，其磁場強度更可高達 1T。整個進階的實驗量測設備如**圖 3-31** 所示。改變磁通量的變化率則利用 DC Power Supply 的電壓輸出串接到供給電磁鐵的電流輸出器，即可改變磁場強度之上升斜率與下降斜率的快慢。簡言之，可以在一定的時間內使磁場強度增強的時間縮短，亦或是拉長磁場強度增強所需要的時間，時間和磁場強度則會依照所決定之斜率，而有不同的線性關係。

3.6 儀器分析

3.6.1 場發射掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM)

實驗之樣本由奈米尺寸的 CNTs 叢聚累積而製成巨觀形式之巴克紙，而為了要瞭解由超音波破碎機所製備出之巴克紙之表面形態，場發射電子顯微鏡(FE-SEM)就是觀察奈米材料最好的工具。本實驗樣本所使用之 FE-SEM 為本校化材所提供之 JEOL JSM-7000F 之機型，如圖 3-32 所示。

FE-SEM 基本原理係利用電子槍在高電壓(0.5 ~ 30kv)之驅動下來發射出高能量之電子束(electron beam)，經過電磁透鏡所組成的光學系統，匯聚成直徑約 5nm ~ 10nm 的電子射束。末端透鏡上的掃描線圈的主要作用是在偏折電子束使其能在樣本的表面作二維的掃描動作，而此高能電子束在轟擊樣本的交互作用下，入射電子束將會與樣本表面之原子產生彈性碰撞與非彈性碰撞之效果。從圖 3-33 可以看到在電子束與樣本的交互作用下，產生了各種之散射訊號，如二次電子(secondary electrons)、背向散射電子(backscattered electrons)、吸收電子(absorbed electrons)、透射電子(transmitted electrons)、X 射線(cathode luminescence)等。

之後經由二次電子偵測器與背向散射電子偵測器予以接收散射之訊號，再經放大處理，輸入到同步掃描之陰極射管(CRT)上成像。藉著逐點成像的原理，利用電子束在樣本上掃描，打在樣本上的每一點與螢光屏上出現之每一亮點相對應，且隨著對應之偵測器所接收訊

號之強弱，而有不同之亮度。

3.6.2 能量分散光譜儀(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)

能量分散光譜儀 (EDS) 其基本原理為利用 X 光射線螢光分析法。用初級 X 射線激發原子內層電子進而產生樣本之特性 X 光，分析 X 射線螢光的波長及強度之能量散佈圖，即可知該樣品元素的組成。

X 射線螢光分析的基本原理是利用高速電子激發原子層內的電子，導致了 X 射線的產生，這種射線稱為初級 X 射線。如以此初級 X 射線來照射樣本而產生的次級 X 射線則稱為 X 射線螢光。X 射線螢光紙包含特徵譜線，而沒有連續譜線。因為唯有入射 X 射線的能量等於樣本原子內層電子的結合能，也就是說當入射 X 射線的波長等於樣本原子的吸收緣波長，才能擊出樣本原子的內層電子，這就是所謂的 X 射線螢光。而不同元素所產生之 X 射線螢光有著不同的譜線，根據莫斯萊定律可以確立特徵 X 射線的波長與元素序數的關係，其表達如 3-15 式：

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = K(Z - S) \quad (3-15)$$

3-15 式中 K、S 皆為常數，隨不同譜線系列而定(如 K、L 等)，Z 是原子序數。莫斯萊定律是 X 射線螢光分析法定性分析的基礎，因為

只要測出 X 射線螢光的波長，就可以計算出原子序數，因而得知元素之種類。

樣本受到初級 X 射線照射後，樣本中各種元素的各個線系都有可能被激發，而得到的是混合的 X 射線螢光。為了對各種元素進行定性分析(依據 X 射線螢光的波長)及定量分析(依據 X 射線螢光的強度)，就必須將混合的 X 射線螢光按波長順序或光子能量大小進行分離。根據分光原理的不同，可將 X 射線螢光分為波長色散法與能量色散法兩種。X 射線螢光光譜儀的能量色散法是以脈高區分器 (pulse-height discriminator) 作為分光裝置，按照光子能量大小進行分離，其結構原理如圖 3-34 所示。

由 X 射線管、樣本室、探測器及記錄系統等部份所組成的 X 射線螢光光譜儀不用分析晶體分光，而是用探測器直接將樣本所發射的多種波長之 X 射線螢光，用脈高區分器將不同高度的脈衝分離。利用能譜峰的峰位(即脈高)進行定性分析，通過比較標準樣及未知樣的高峰進行定量分析。定量分析是測定樣本中待測元素的特徵譜線的強度，並把強度轉化為元素的含量，在實驗結果與討論中將會利用 EDS 來測定巴克紙之元素重量百分比。

3.6.3 霍爾效應(Hall Effect)

電性量測上主要以霍爾效應為主，利用霍爾效應的原理與基礎，

分別進行以下兩種的量測分析，分別為電阻率的四點探針與載子濃度和遷移率的霍爾量測。

(a) 四點探針 (Four Point Probe)

一般而言材料的電性研究至現今可以分為三個階段，在 19 世紀時，由歐姆定律說明一個材料的基本物理量是量測其電流和電壓所得到的電阻值。但後來發現不同的樣品形狀會有不同的電阻值，所以只有電阻並不足夠來說明一個材料的特性和其他材料的差異。於是，科學家便去研究材料的內在特性，如電阻率(resistivity, $\Omega \cdot \text{cm}$)便應勢而生，因電阻率並不受樣品的特殊幾何形狀影響。電阻率的提出，提供科學家去定義一個材料其電流傳輸的性能和不同樣品之間有意義的比較。

通常在量測半導體的電阻率時，最常使用的方法即為四點探針，其量測示意法如圖 3-35 所示。從圖 3-35 可以知道通常四根探針位於一條線上，電流由外面兩接觸點流入樣品中，由四點中間的兩點量其電壓，其電阻率為：

$$\rho = \frac{2\pi \times A}{\left[\frac{1}{S_1} + \frac{1}{S_3} - \frac{1}{(S_1 + S_2)} - \frac{1}{S_2 + S_3} \right] \times L} \times \frac{V}{I} \quad (3-16)$$

其中 S_1 、 S_2 、 S_3 為探針之間的距離當每一根探針等間距時，即

$S=S_1=S_2=S_3$ ，通常此距離皆為 1.5mm。一般已知物體的電阻，可由電阻率，長度與截面積來加以計算，可以表示成：

$$R = \rho(L/A) \quad (3-17)$$

假設導線為一長方形之導線，寬度為 W ，厚度為 t ，長度為 L ，則電線的電阻可寫成 $R = (\rho L)/(Wt)$ ，之後根據四點探針之間的距離(s)與受測物之寬度(d)來找出其形狀修正因數 CF 。若為長寬相等的正方形薄片導線，即 $L=W$ ，則上列之公式可改寫成 $R = \rho/t$ (此時的 R 為經過 CF 修正因子修正過後之 R)，如下式：

$$\rho = V/I \times CF \times t \quad \Omega \cdot \text{cm} \quad (\text{Square}) \quad (3-18)$$

CF 為形狀修正因數，如表 3-5 所列。3-18 式中的 $V/I \times CF$ 即所謂之片電阻值(Sheet resistance, R_s)。當所量測之樣本為一正方形之薄片時，對照圖 3-36 與表 3-6 即可得知適當之樣本形狀修正係數 CF ，並可利用內插法於表 3-1 求得更精確之數值。

(b) 電性分析 [137]

霍爾效應主要是在量測半導體載子濃度(Carrier Concentration)與遷移率(Mobility)，載子濃度是一個可以判斷材料本質是屬於導體、

半導體與絕緣體的基本物理量，而載子遷移率的高低，是說明此元件其電性的重要之依據。Edwin H. Hall 於 1879 年提出，當一導體或半導體板上通以電流 I ，同時在垂直電流方向施以外加磁場時，則多數載子會受到勞倫茲力(Lorentz force)的作用而感應一個和電流與磁場均垂直之電位差，此電位差為一橫向電壓 V_H ，稱為霍爾電壓，如圖 3-37 所示。霍爾效應是利用佛來銘左手定律，大拇指表示多數載子運動方向，食指為磁場方向，中指表電流的方向；多數載子受到勞倫茲力的影響，導體的表面電荷會往兩邊累積形成一電位勢，而此電位勢正比於電流密度及磁場大小的乘積：

$$E = R_H \cdot B \times J \quad (3-19)$$

式 3-19 中， R_H 為霍爾係數， B 為磁場大小， J 為電流密度。因此當量測霍爾效應時，所通電流與所施加之磁場已知時，則載子濃度及電子遷移率即可由此實驗得知。

3.6.4 比表面積測定(BET)

測定比表面積方法有許多，如溴化十六烷基三甲基銨吸附法(CTAB)、電子顯微鏡測定法(electronic microscopic examination)、著色強度法(tint strength)與氮吸附測定法(nitrogen surface area)等，一般多使用吸附法。

BET 法是根據 S. Brunauer、P. H. Emmett 及 E. Teller 等三人所提出的多層分子等溫吸附(adsorption of gases in multimolecular layers)關係公式，為測量固體比表面積時常用的方法，原理是利用以吸附單一分子層之吸附量作為計算，以吸附之分子數乘上吸附分子斷面積求得 BET 吸附表面積，BET 方程式計算：

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_M K} + \frac{K - 1}{V_M K} \frac{P}{P_0} \quad (3-20)$$

3-20 式中，V 為被吸附氣體的體積， V_M 為單分子層吸附氣體的體積，P 為氣體壓力， P_0 為吸附溫度下，吸附氣體之飽和蒸氣壓，K 為 y/x ，對第一層吸附層。k 為特定溫度下，氣體吸附熱及凝結熱有關之常數。此分析方式通常有容量法與重量法，容量法為測定已知量的氣體在吸附前後的體積差，而得到氣體的吸附量；重量法為直接測量固體吸附前後的重量差，計算氣體吸附量，此法比容量準確。兩種方法都需要高真空與嚴格的脫氣處理，用 BET 法測試比表面積準確度影響因素為顆粒形狀及缺陷，如氣孔與裂縫都會造成量測結果呈現負偏差。

3.6.4.1 等溫吸附曲線

在恆溫下狀態下，以某種氣體的被吸附量與壓力達到平衡時，將

兩者關係繪製成曲線圖，稱為等溫吸附曲線(adsorption isotherm)，依據 IUPAC[139]可分類為 6 種型式，如圖 3-38。

I 型：又稱為 Langmuir 型，以具有微孔之物質所產生，通常為單層吸附為主。

II 型：為非孔隙(non-porous)或巨孔(macroporous)性物質吸附特性，為多層吸附，B 點為單層吸附完成，多層吸附將要開始。

III 型：為非孔隙(non-porous)或巨孔(macroporous)性物質在單層吸附尚未完成前，即進行多層吸附，是由於吸附氣體間的吸引力，大於對吸附材的引力，所以在低濃度時吸附量極小，一但氣體分子吸附後將造成其他分子吸附，故高濃度時吸附現象明顯。

IV 型：為中孔吸附質的吸附特性，吸附質與被吸附氣體引力不大，當相對壓力變大時，內部的活化能足夠提供分子至飽合壓力而產生毛細管冷凝(capillary condensation)現象，使吸附量大增，可觀察到隨之產生的遲滯(hysteresis loops)現象。

V 型：與 III 型相似，為中孔與巨孔物質所產生之吸附特性，相對壓力較高時，一樣會有毛細管冷凝現象，故同 IV 型會有遲滯現象。

VI 型：階段式(step)等溫吸附曲線，為一層層完整的吸附層，發生在

均相或非孔隙物質特性。

IUPAC 中定義孔洞的大小在 50 nm 以上稱為巨孔(macropores)，2 nm 到 50 nm 之間稱為中孔(mesopores)，2 nm 以下稱為微孔(micropores)。



表 3-1 巴克紙樣本基本資料表

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Weight (g)	0.075	0.079	0.079	0.069	0.079	0.072	0.071	0.086	0.077	0.084	0.076	0.081
Thickness (mm)	0.096	0.094	0.097	0.076	0.103	0.085	0.077	0.103	0.108	0.088	0.087	0.096
Density (g/mm ³)	4.9*10 ⁻⁴	5.3*10 ⁻⁴	5.1*10 ⁻⁴	5.7*10 ⁻⁴	4.8*10 ⁻⁴	5.3*10 ⁻⁴	5.8*10 ⁻⁴	5.2*10 ⁻⁴	4.9*10 ⁻⁴	6*10 ⁻⁴	5.5*10 ⁻⁴	5.3*10 ⁻⁴

註：

1-2 為 Random，3-4 為 80rpm，5-6 為 120rpm，7-8 為 160rpm，9-10 為 200rpm，11-12 為 240rpm

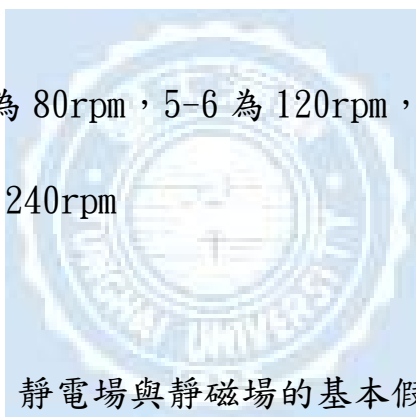


表 3-2 靜電場與靜磁場的基本假設

	靜電場	靜磁場
基本假設	$\nabla \times \vec{E} = 0 \rightarrow \oint_c \vec{E} \cdot d\vec{l} = 0$ $\nabla \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \rightarrow \oint_s \vec{E} \cdot d\vec{s} = \frac{\rho}{\epsilon_0}$	$\nabla \times \vec{B} = \vec{J} \rightarrow \oint_c \vec{B} \cdot d\vec{l} = \mu_0 I$ $\nabla \cdot \vec{B} = 0 \rightarrow \oint_s \vec{B} \cdot d\vec{s} = 0$
場的特性	$\nabla \times \vec{E} = \vec{0}$ 是保守場 無旋度但有散度	$\nabla \times \vec{B} = \vec{J}$ 故是非保守場 有旋度而無散度
積分定律	$\oint_c \vec{E} \cdot d\vec{s} = \frac{\rho}{\epsilon_0}$ $\oint_c \vec{D} \cdot d\vec{s} = q$	安培迴路定律 $\oint_c \vec{B} \cdot d\vec{l} = \mu_0 I$ $\oint_c \vec{H} \cdot d\vec{l} = I$

表 3-3 馬克斯威爾方程式四大定律

微分型式	積分型式	名稱
$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$	$\oint_c \vec{E} \cdot d\vec{l} = -\frac{d\phi}{dt}$	法拉第定律
$\nabla \times \vec{H} = \vec{J}_c + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$	$\oint_c \vec{H} \cdot d\vec{l} = \int_s \left(\vec{J}_c + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \right) \cdot d\vec{s}$	安培迴路定律
$\nabla \cdot \vec{D} = \rho$	$\oint_s \vec{D} \cdot d\vec{s} = q$	電學高斯定律
$\nabla \cdot \vec{B} = 0$	$\oint_s \vec{B} \cdot d\vec{s} = 0$	磁學高斯定律

表 3-4 DC Power 磁場強度對應表

所給電壓	對應電流 (DC)	產生磁場
1V	0.04A	2.77mT
2V	0.08A	4.42mT
3V	0.12A	6.22mT
4V	0.16A	8.07mT
5V	0.20A	9.91mT
6V	0.24A	11.74mT
7V	0.28A	13.61mT
8V	0.32A	15.65mT
9V	0.36A	17.55mT
10V	0.40A	19.36mT
11V	0.44A	21.40mT
12V	0.48A	23.33mT
13V	0.52A	25.24mT
14V	0.56A	27.14mT
15V	0.60A	29.23mT
16V	0.64A	31.07mT
17V	0.67A	32.91mT
18V	0.71A	34.72mT
19V	0.75A	36.66mT
20V	0.79A	38.62mT
21V	0.83A	40.47mT
22V	0.87A	42.36mT
23V	0.90A	44.15mT
24V	0.94A	46.08mT
25V	0.99A	47.95mV
26V	1.02A	49.90mT
27V	1.06A	51.70mT
28V	1.10A	53.38mT
29V	1.14A	55.13mT
30V	1.18A	56.98mT
31V	1.22A	58.69mT
31.9V	1.25A	60.23mT

表 3-5 APS-9301 頻率對應電流關係表

50 Hz	0.061 A
60 Hz	0.055 A
100 Hz	0.043 A
110 Hz	0.041 A
200 Hz	0.03 A
300 Hz	0.024 A
400 Hz	0.02 A
500 Hz	0.017 A

表 3-6 形狀因子修正係數 [138]

CF ₁ (d/s)	Circle	Square	Rectangle L/W=2	Rectangle L/W=3	Rectangle L/W=4
1.0				0.9988	0.9994
1.25				1.2467	1.2248
1.5			1.4788	1.4893	1.4893
1.75			1.7196	1.7238	1.7238
2.0			1.9475	1.9475	1.9475
2.5			2.3532	2.3541	2.3541
3.0	2.2662	2.4575	2.7000	2.7005	2.7005
4.0	2.9289	3.1127	3.2246	3.2248	3.2248
5.0	3.3625	3.5098	3.5749	3.5750	3.5750
7.5	3.9273	4.0095	4.0361	4.0362	4.0362
10.0	4.1716	4.2209	4.2357	4.2357	4.2357
15.0	4.3646	4.3882	4.3947	4.3947	4.3947
20.0	4.4364	4.4516	4.4553	4.4553	4.4553
32.0	4.4791	4.4878	4.4899	4.4899	4.4899
40.0	4.5076	4.5120	4.5129	4.5129	4.5129
Infinity	4.5324	4.5324	4.5325	4.5325	4.5324

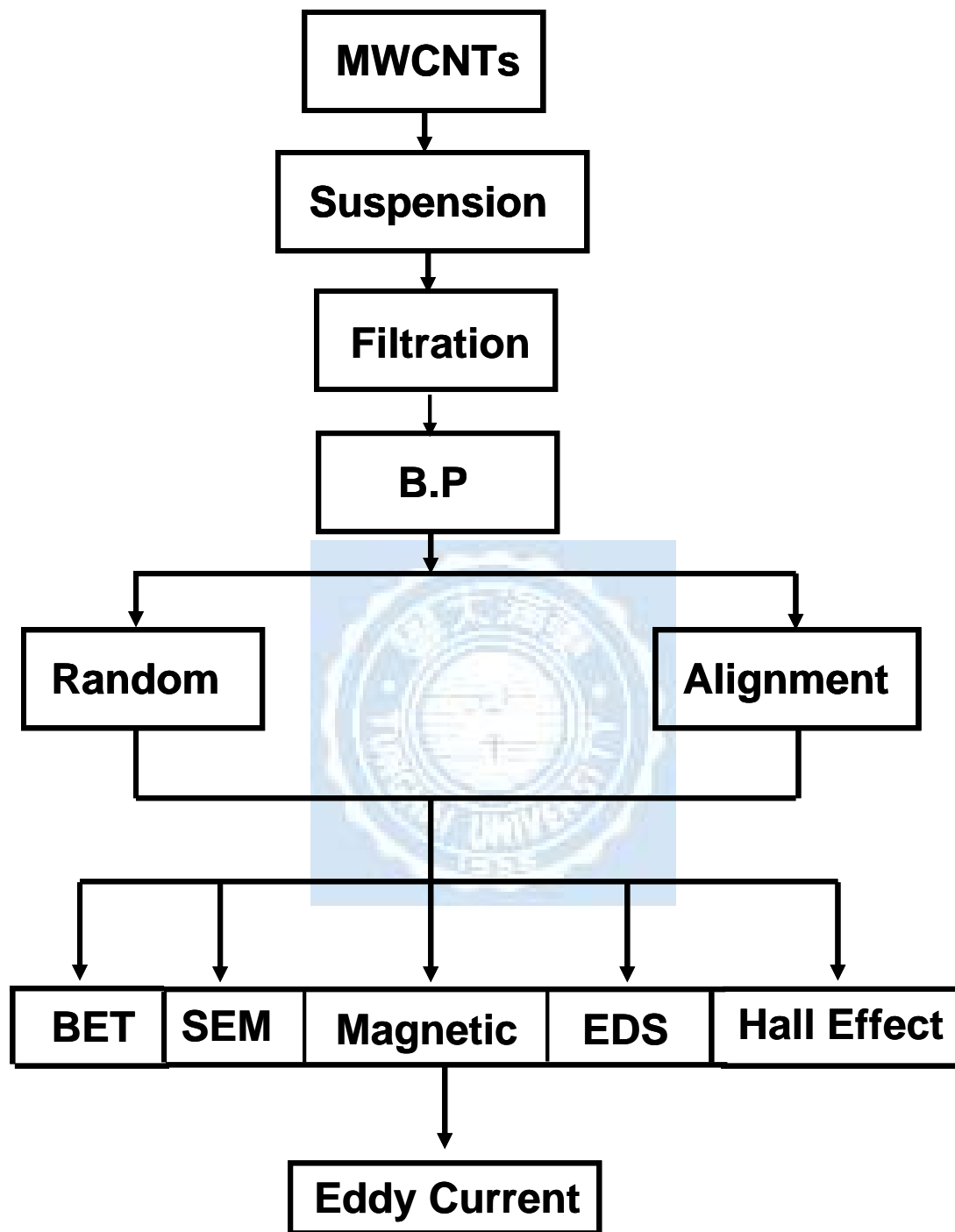


圖 3-1 實驗架構與量測儀器分析流程圖



圖 3-2 Alignment 形式的巴克紙表面



圖 3-3 Random 形式的巴克紙表面



圖 3-4 直徑 45mm 圓形片狀之巴克紙

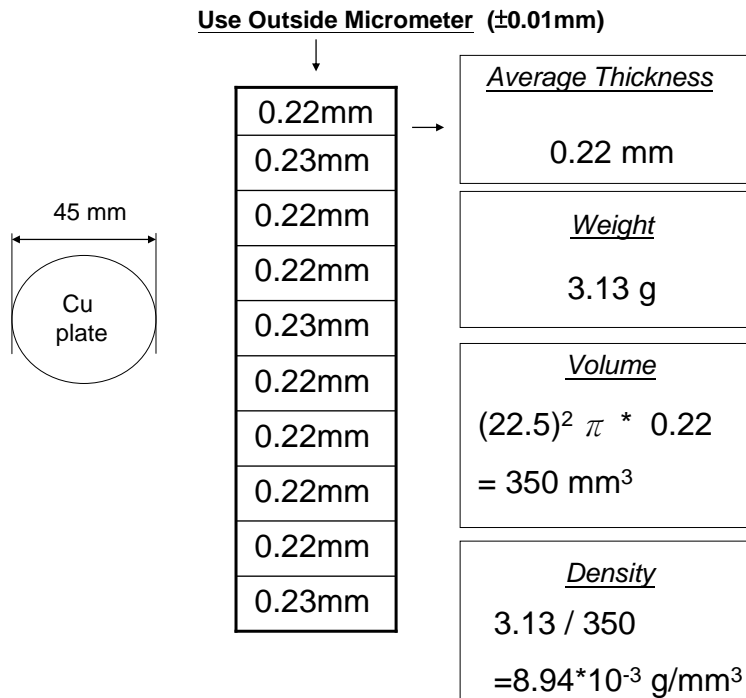


圖 3-5 銅片密度量測之數據

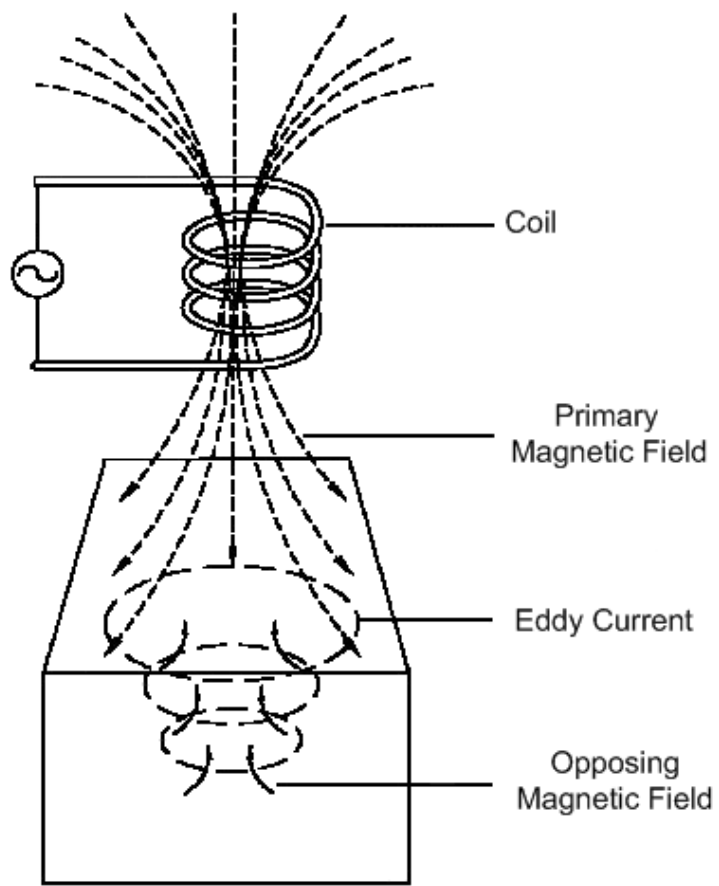


圖 3-6 渦電流基本示意圖 [129]

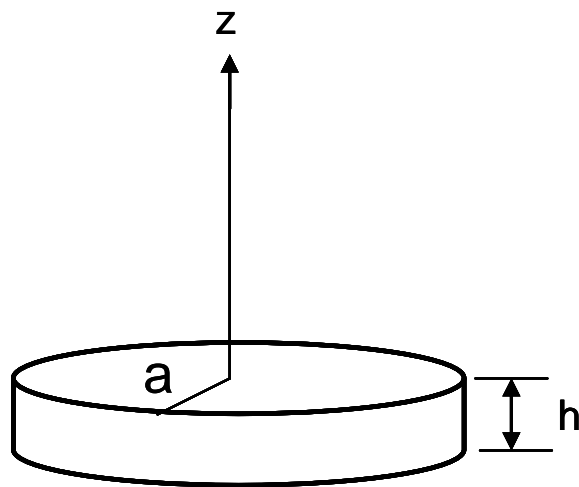


圖 3-7 圓形金屬導體板示意圖

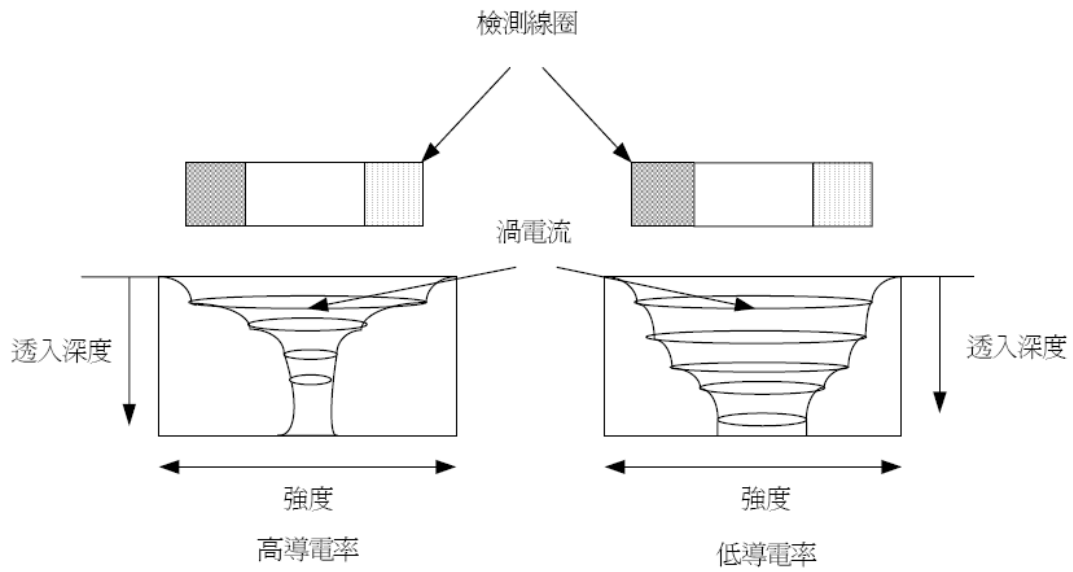


圖 3-8 低電阻率與高電阻率之渦電流相對的強度及分佈 [130]

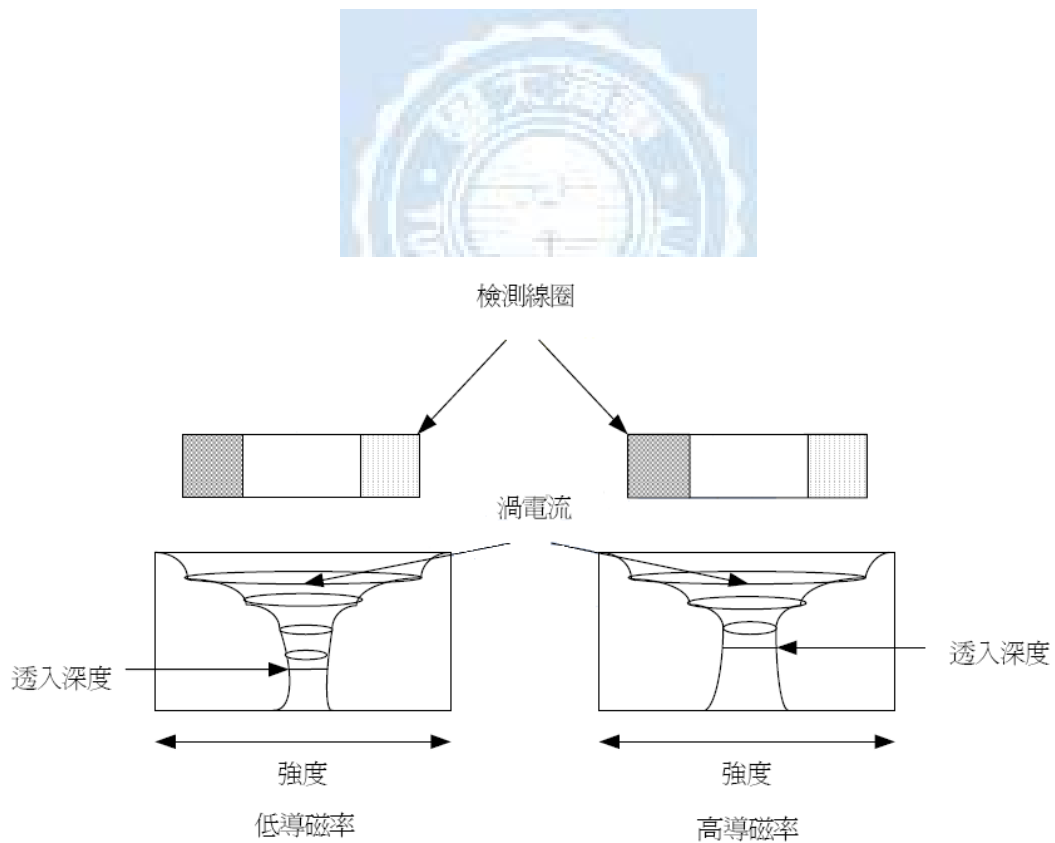
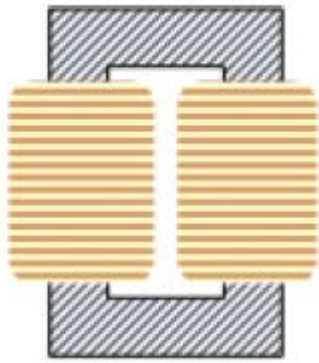
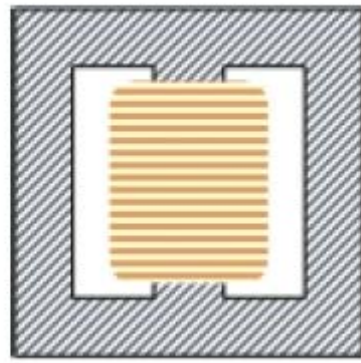


圖 3-9 低導磁率與高導磁率之渦電流相對的強度及分佈 [130]



(a)

圖 3-10 (a) 內鐵式鐵心



(b)

圖 3-10 (b) 外鐵式鐵心

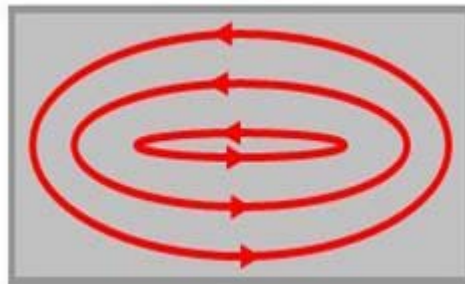


圖 3-11 片狀金屬材料之渦電流

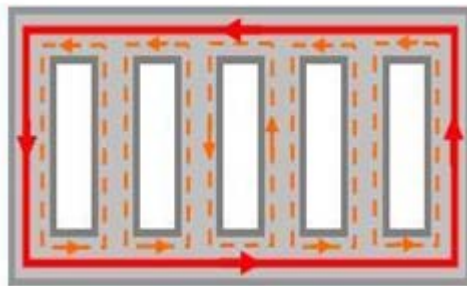


圖 3-12 絕緣薄片矽鋼片相互堆疊

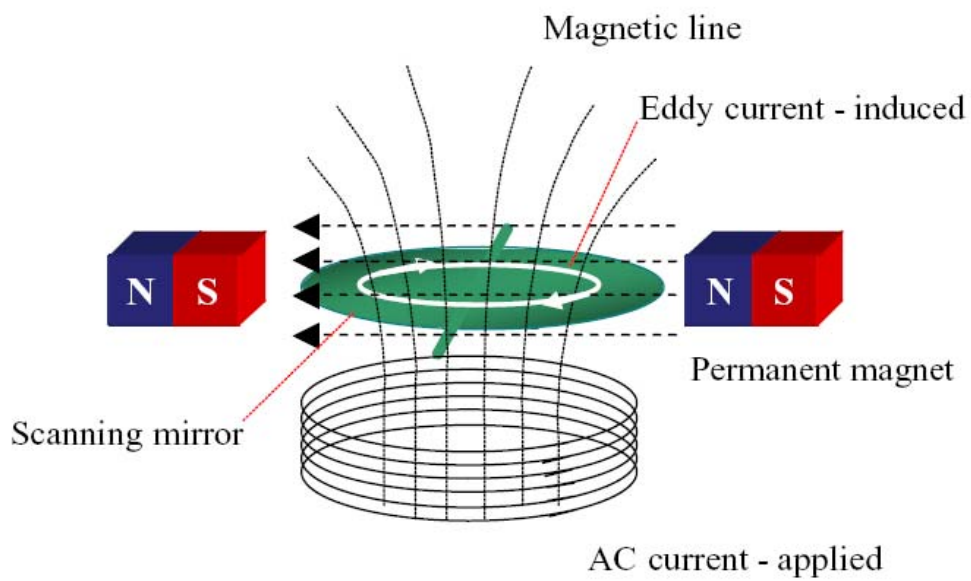


圖 3-13 以渦電流產生勞倫茲力趨動微掃描鏡面 [133]

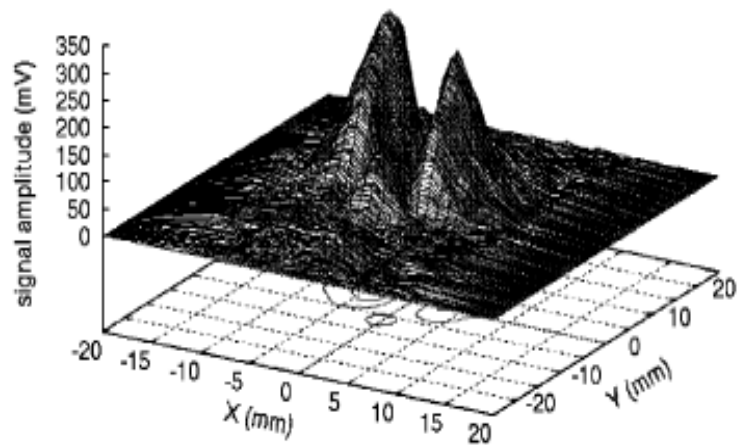
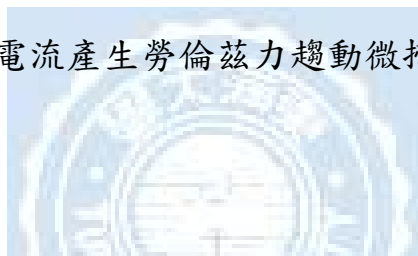


圖 3-14 鎳基合金阻抗訊號圖 [134]

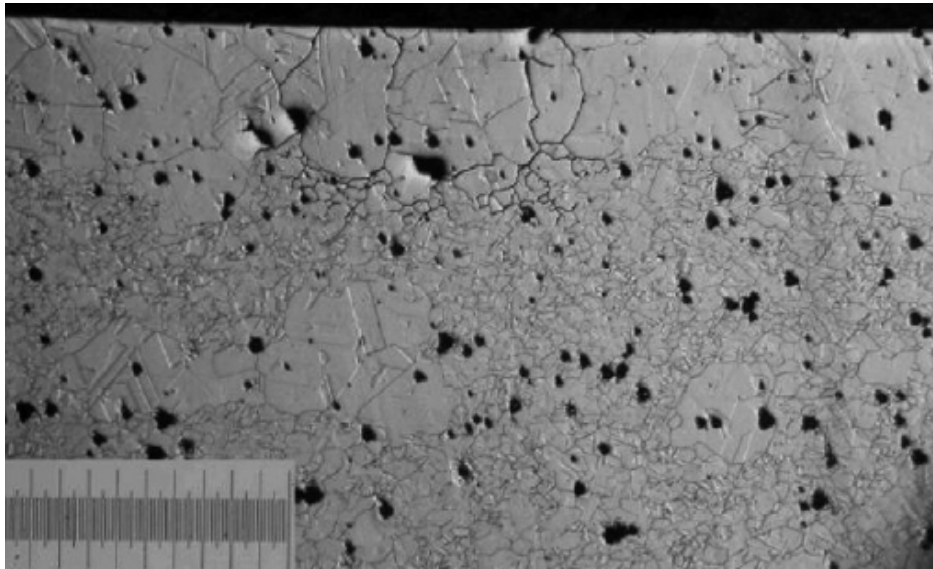


圖 3-15 鎳基合金應力腐蝕裂縫型態圖 [134]

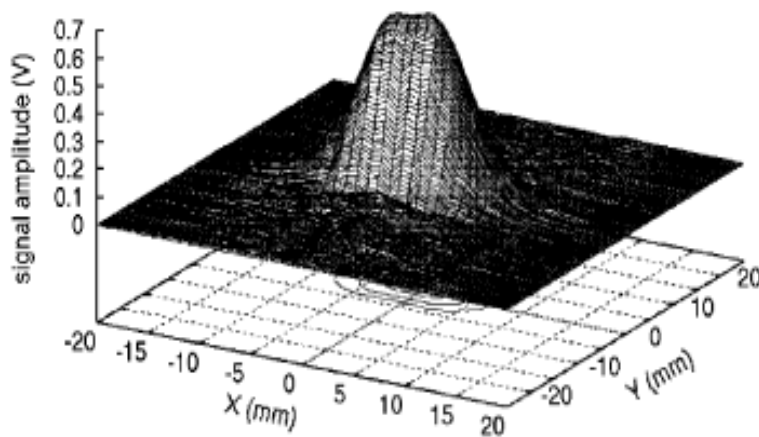


圖 3-16 不鏽鋼阻抗訊號圖 [134]

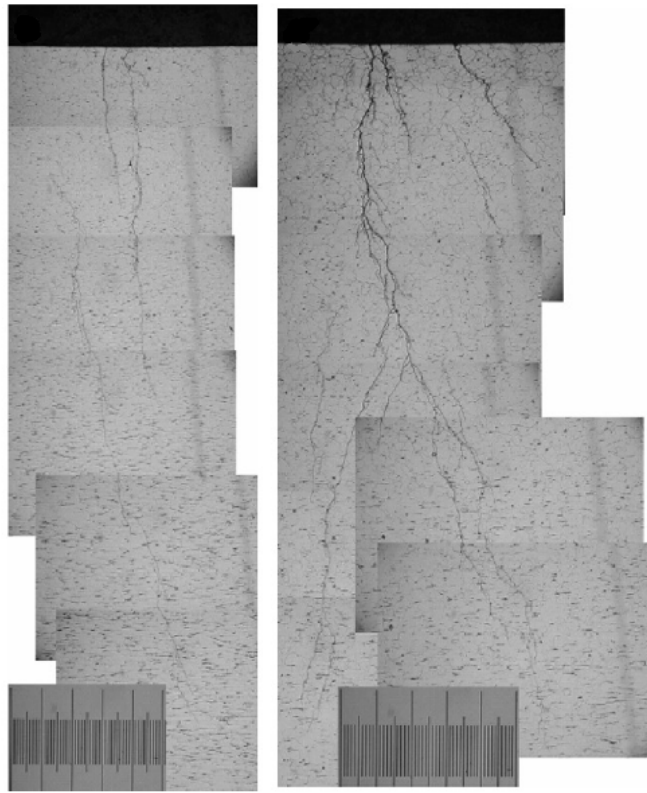


圖 3-17 不鏽鋼應力腐蝕裂縫型態圖 [134]

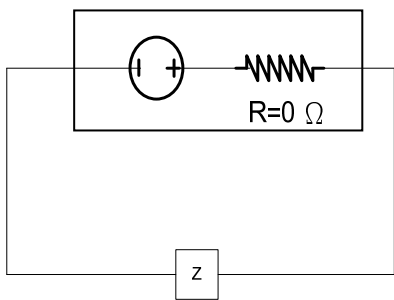


圖 3-18 (a) 電壓源內阻示意圖

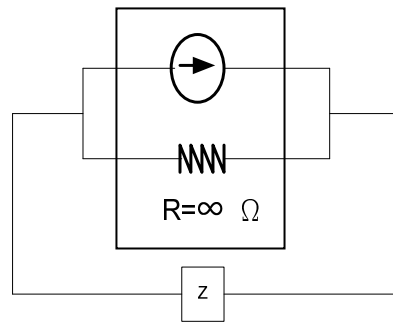


圖 3-18 (b) 電壓源內阻示意圖

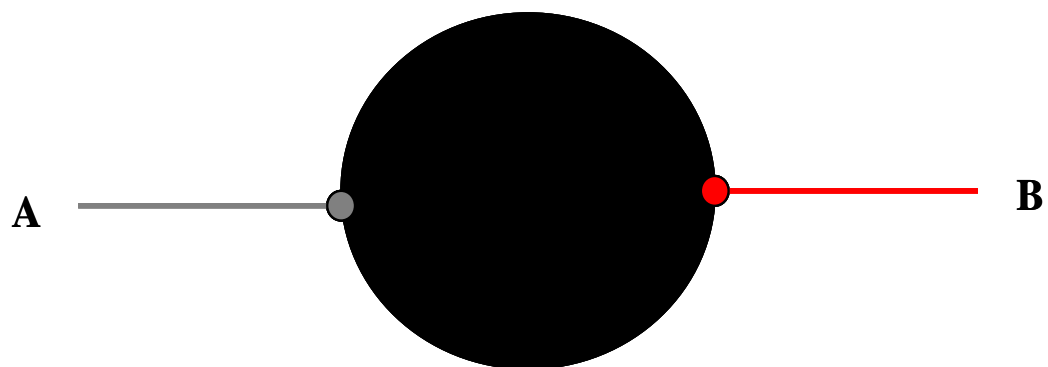


圖 3-19 巴克紙 A-B 量測方式

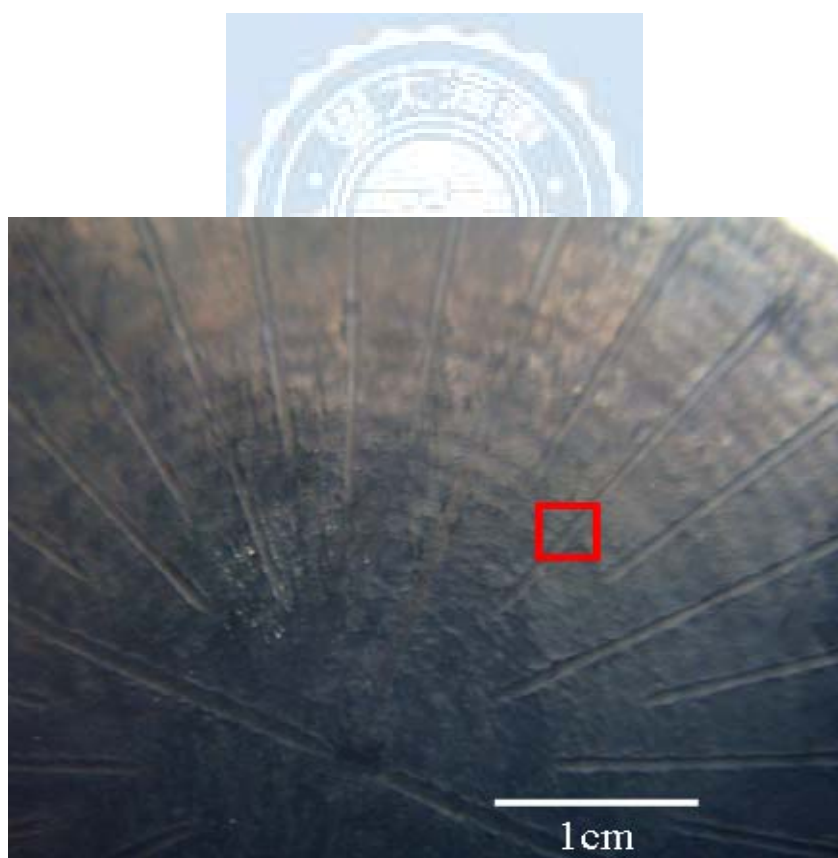


圖 3-20 蠕動式 PUMP 過濾法系統下巴克紙巨觀圖[135]

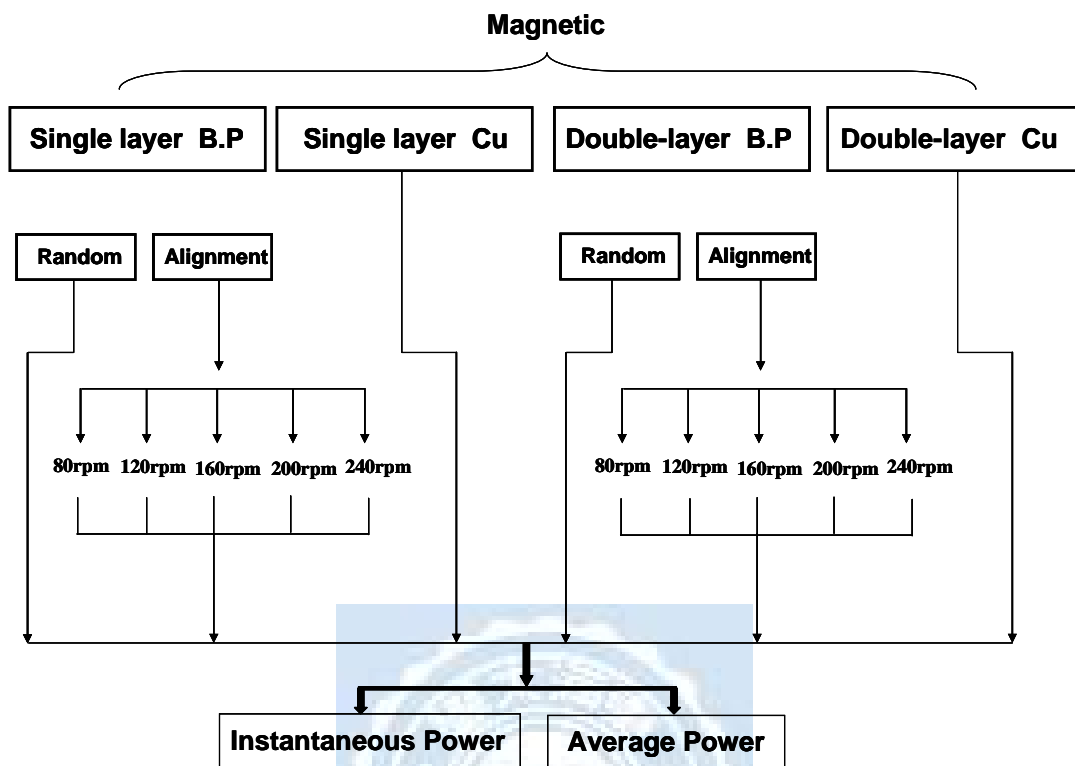


圖 3-21 電性量測流程示意圖

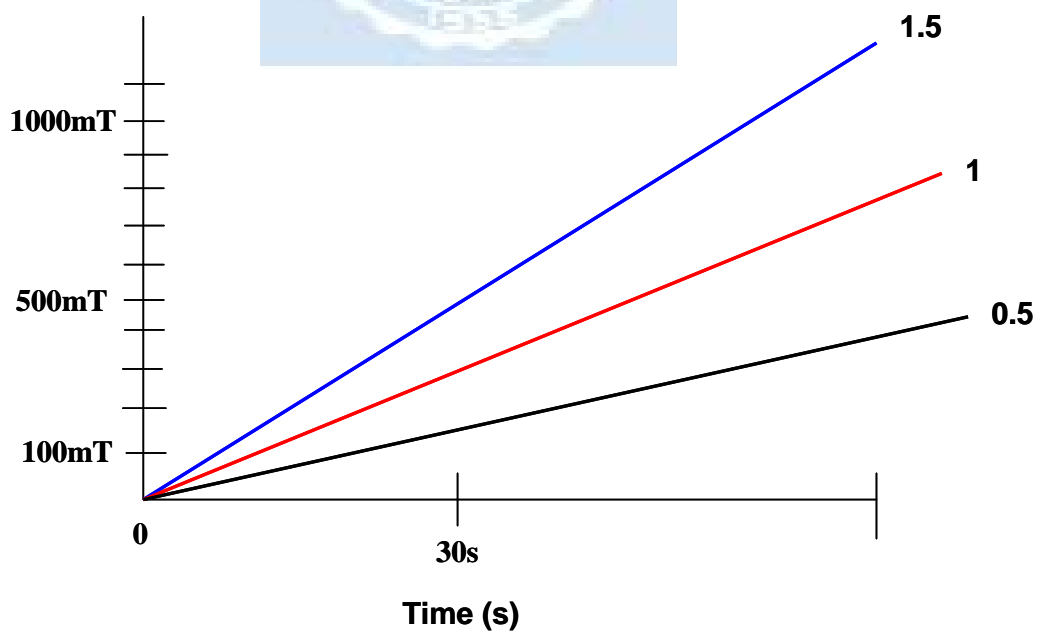


圖 3-22 三種時變率的情況

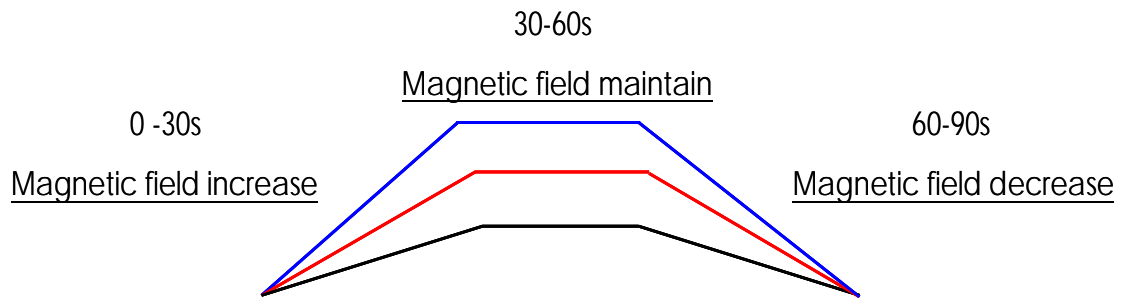


圖 3-23 三種斜率下之量測步驟

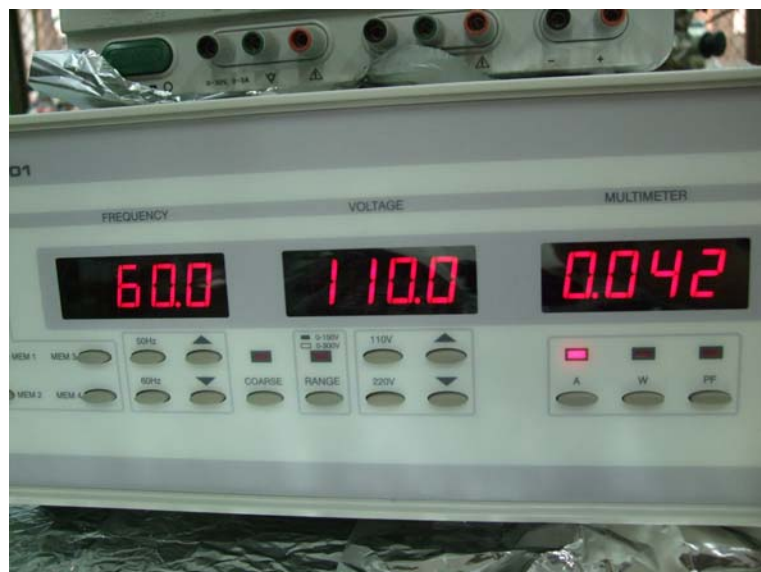
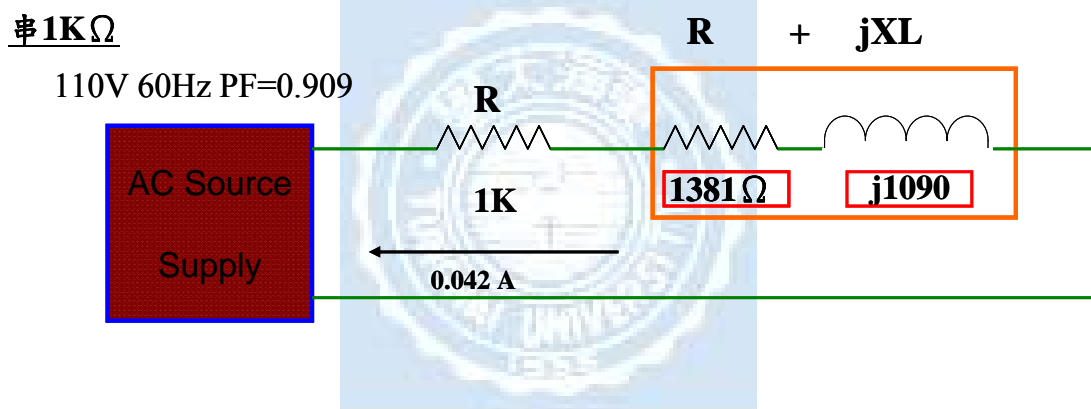


圖 3-24 AC Power Supply 60Hz 串接圖

串 $1\text{K}\Omega$

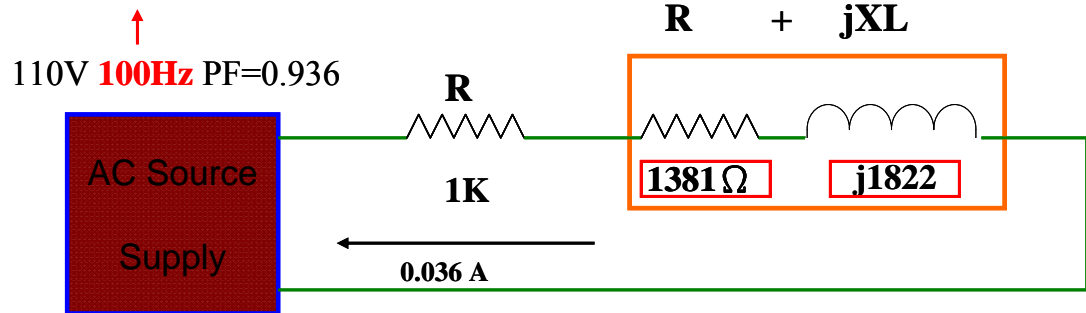


圖 3-25 AC Power Supply 100Hz 串接圖

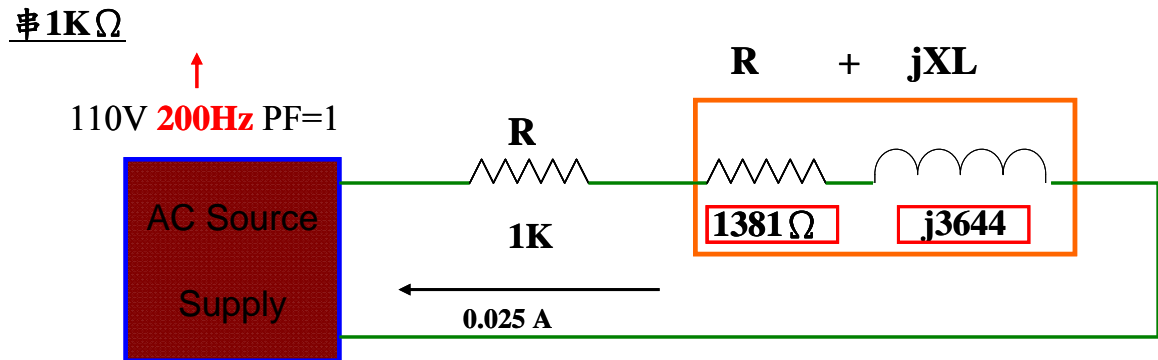


圖 3-26 AC Power Supply 200Hz 串接圖



圖 3-27 DC power 於 31.9V、59.2mT 之示意圖



圖 3-28 Gauss Meter 量測磁場強度示意圖



圖 3-29 1 Tesla 之大型電磁鐵

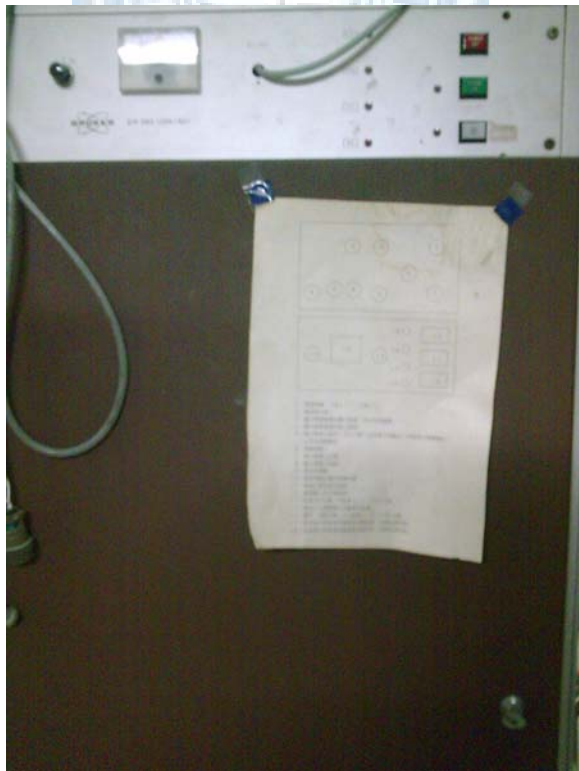


圖 3-30 供給電磁鐵之 Power Supply

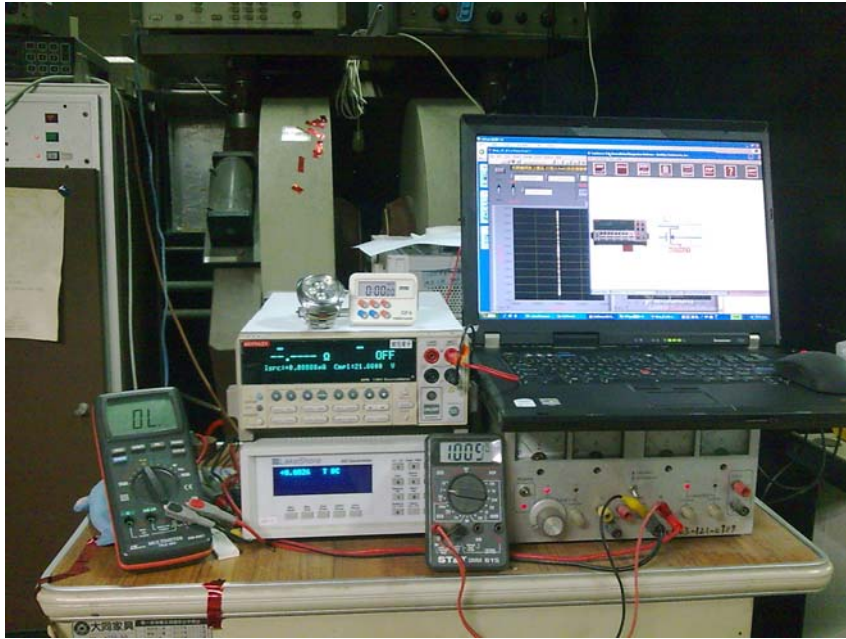


圖 3-31 大電流電磁鐵量測系統示意圖



圖 3-32 JEOL- JSM-7000F 之 FE-SEM

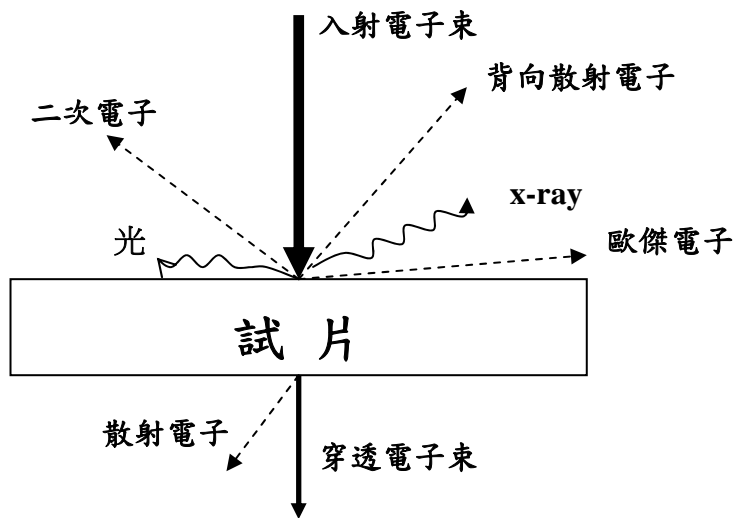


圖 3-33 電子束與試片產生交互作用示意圖

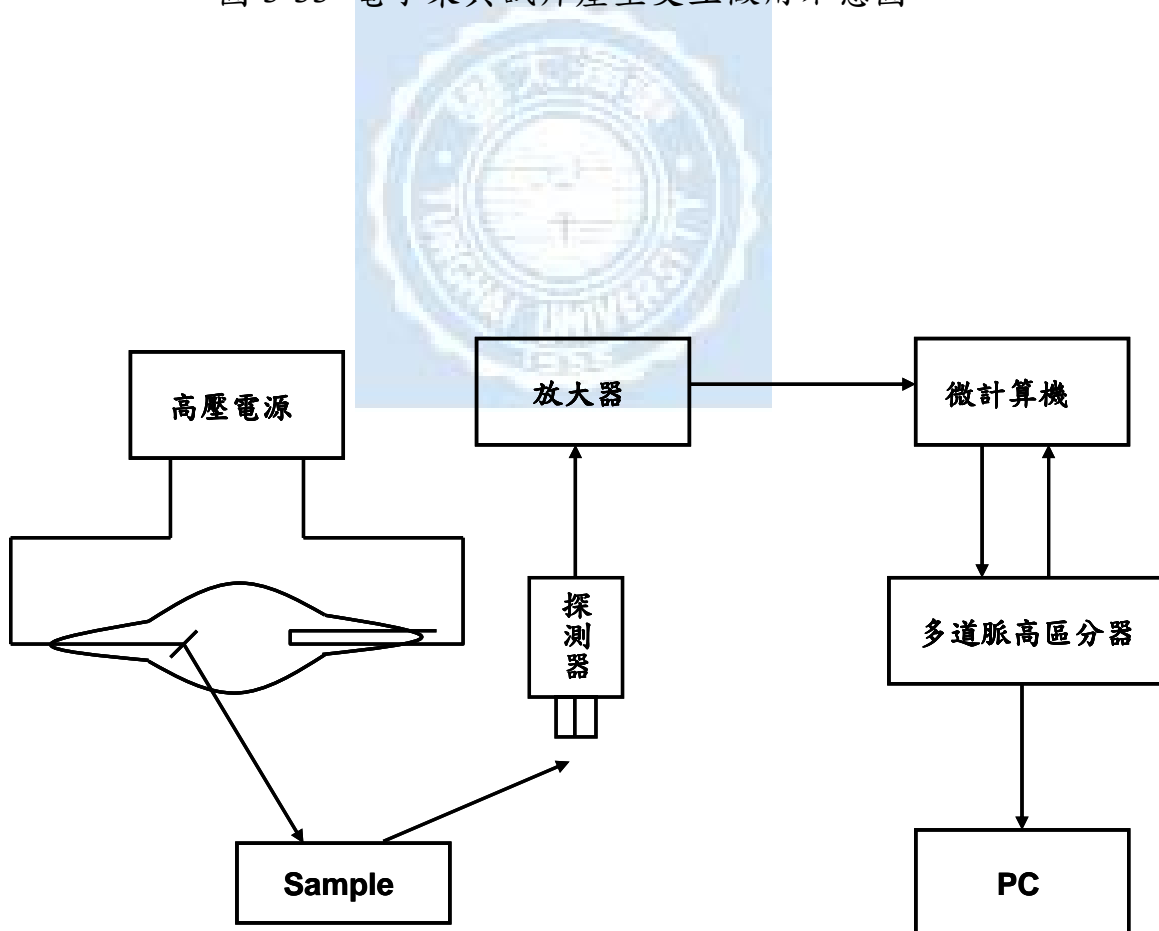


圖 3-34 能量色散譜儀原理圖 [136]

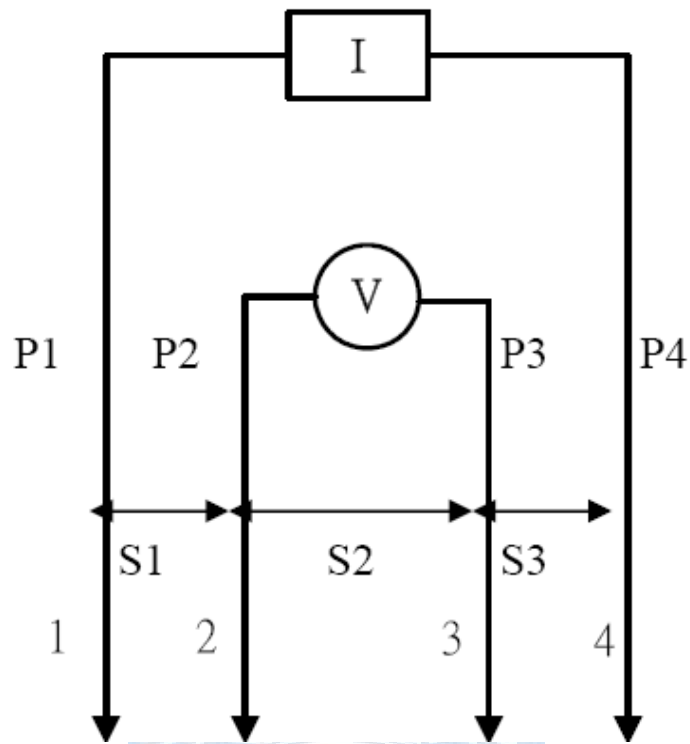


圖 3-35 四點量測法示意圖

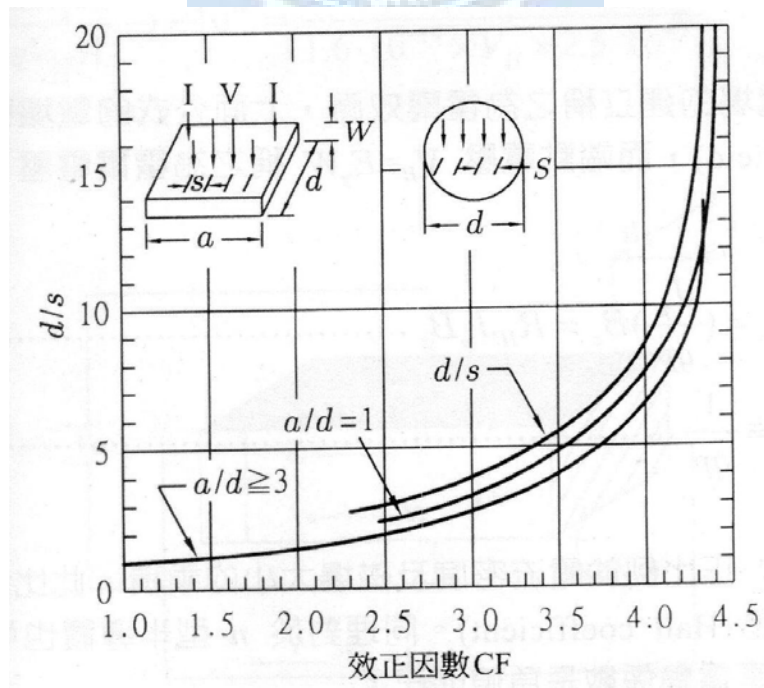


圖 3-36 利用四點探針量測電阻率之修正係數 CF [137]

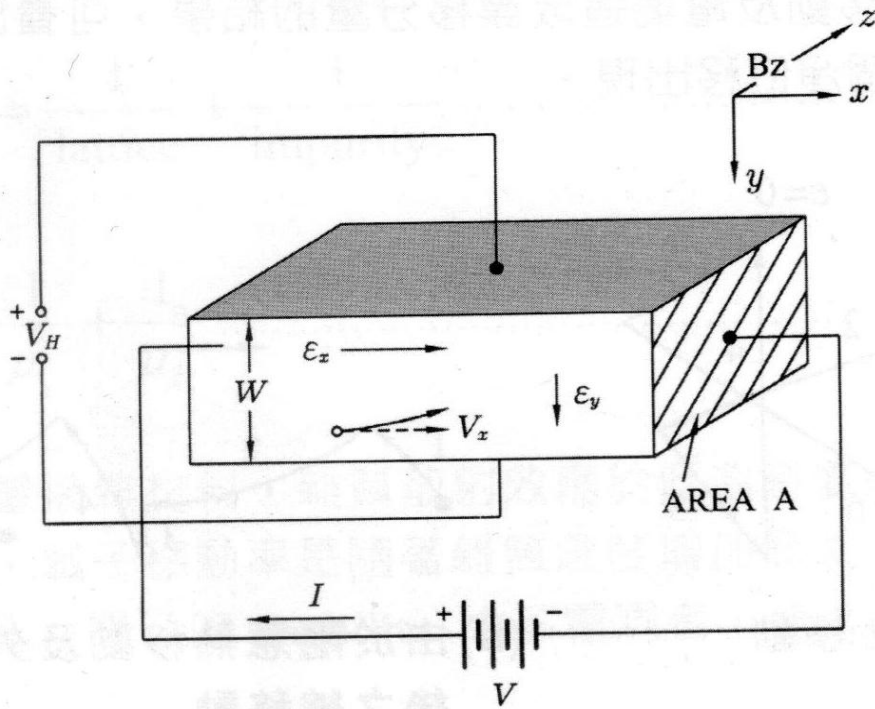


圖 3-37 利用霍爾效應測量載子濃度示意圖 [137]

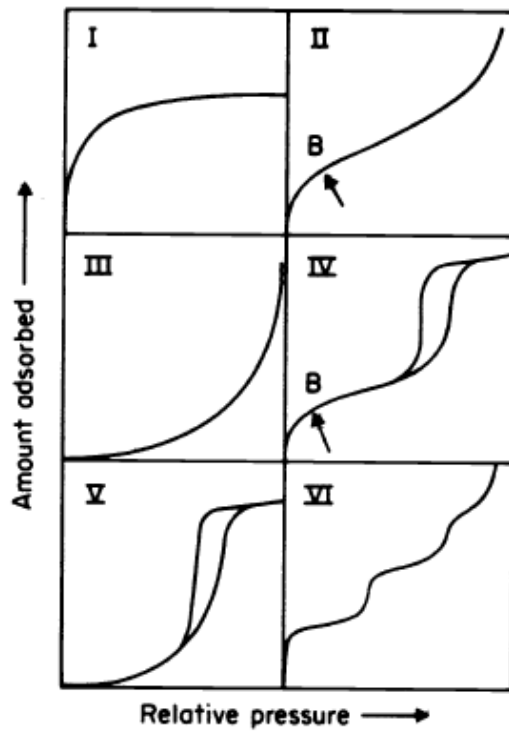


圖 3-38 不同型式等溫吸附曲線圖 [139]

第四章 實驗結果與討論

前言

本章節會依序的介紹相關實驗之儀器校正，並列出巴克紙在漩渦動力製作 Alignment 與 Random 下之 SEM 等相關分析儀器之結果。另外，磁通量變化環境下的研究結果顯示了巴克紙會因為磁通量的變化率進而改變其渦電流的大小。

利用渦電流法驗證 Alignment 之巴克紙普遍皆大於 Random 之巴克紙，間接證明了漩渦動力製作之巴克紙確實可起圓周對準之效果。

Double-layer 巴克紙與 Single layer 巴克紙受到相同磁通量變化所產生的渦電流，Double-layer 巴克紙相較於 Single layer 巴克紙確實有累加的趨勢。

4.1 量測儀器校正

任何儀器在正常的使用範圍下，皆會有一定程度的誤差，而這些儀器的誤差率通常都會在儀器規格說明書上有完整的交代。誤差的基本定義為測量值減去被測量物體真正之物理量，但就算在精密的儀器，在真正的量測待測物的物理量時，多少會受到如環境等干擾因素，而造成誤差的產生。但對於誤差的接受度就看實驗條件的所需，

有效位數愈多位，所量側的精確度就更高些。

誤差的種類包含了系統誤差(systematic error)與 隨機誤差(random error)：

(1) 系統誤差(systematic error)

所謂測量，乃是大家事先公定有一測量之標準單位，例如公分。然後依據製造出含刻度的測量工具（例如 尺），將測量工具和待測物相互比較，而判得之測量值。如果測量工具本身所顯示的刻度，因為校正時疏忽，造成不正確。或因為環境的因素（例如溫度 壓力等）、人為不正確或不熟練之操作、觀測方法錯誤等，而使得數值產生變化，都是可能產生系統誤差的來源。對於某些非直接測量的物理量，依據某原理或方法設計出來的實驗。也有可能因為實驗時無法充分滿足原理所假設的狀況，或根本設計原理有失誤，而造成系統誤差。通常『系統誤差』會使得測量值呈現過高或過低的偏差，偏差量大致相同，不含機率分佈的因素。

(2) 隨機誤差(random error)

實驗的基本方法，往往是希望能控制變因，以找出物理量受個別變因的影響。在做系統性的實驗時，控制所有影響的變因便是最主要的工作，實驗過程希望一次只讓一種變因變化，實驗的設計便是盡量

能達到單一控制變因，來探討不同因子影響下的結果。而為了實驗簡便，實驗設計有時往往也忽略對實驗影響較微小的因素。但實際操作時，不見得盡如人意。這些不易控制的小變因，便會使測量值產生隨機分佈的誤差。也就是說有些測量值會過高有些則會稍低。

4.1.1 Gauss Meter 基本校正

本實驗所量測磁場強度的機型為 F.W. BELL 的高斯磁力計(Gauss Meter)，型號為 5180 series。此為一可攜式之磁力計，利用霍爾探測棒來檢測磁場的磁通量密度。從表 4-1 及表 4-2 可以得知此磁力計的量測範圍分 AC 和 DC 部分，量測的範圍從 1G ~ 3T，而解析度的範圍也從 1mG ~ 10G 左右。而在標側磁場強度時，其 Output 有 USB 和 Analog 這兩部份，差別在其解析度的部份。USB 在取樣的部份為 1 sample/sec，而 Analog 取樣的部份則為 $\pm 3V$ 。在解析度的取樣上 Analog 的方式較 USB 來得高，且由於軟體及 USB 傳輸速度的關係，USB 在實際實驗的取樣點並未達到 1 sample/sec 的水平，大多約在 2~3 sample/sec 附近。故本實驗在取樣皆選擇 Analog Output 的方式來量測其磁場強度，搭配 $\pm 3V$ 的 Full Scale 模式來進行磁場強度的換算。

本高斯磁力計在量測單位方面分為三個部分，分別為 Gauss、Tesla、Amps/Meter，若選擇 Gauss 模式下進行磁場量測又可分為三個

範圍，分別為 300 G、3 kG、30 kG；Tesla 模式為 30 mT、300 mT、3 T；Amps/Meterd 模式為 24 kAm、238 kAm、2387 kAm。而本實驗搭配之電磁鐵經過量測過後範圍大約在 0~60 mT 左右，為了之後單位換算的方便，因此在本實驗過程中高斯計的單位皆選用 Tesla 模式下的 300 mT 這個級數。

為了明確的知道此 Gauss Meter 之準確性，準備了另一台由 KANETEC 出產的 TM-501 機型，並以 5180 與 TM-501 此兩款機型同步的對鈷鐵硼磁鐵(Nd-Fe-B)做簡易測試，藉此雙重之檢測來確保實驗量測用之 5180 機型在磁場強度表示下的數值是在可接受範圍之內。之所以會選擇鈷鐵硼做為單一比較材料，是因為鐵硼磁鐵的磁力線密度，是現今單位面積磁力最高的金屬。**圖 4-1、4-2** 顯示了量測單一鈷鐵硼之結果；**圖 4-3、4-4** 顯示了量測單三個鈷鐵硼之結果；**圖 4-5、4-6** 顯示了量測單五個鈷鐵硼之結果。從圖型比較分析 5180 和 TM501 在針對單一材料鈷鐵硼磁鐵做量測時，其數值是在可允許的範圍之內。

4.1.2 SourceMeter Keithley 2410 基本校正

Keithley 2410 如**圖 4-7**，為一台微小電壓電流量測儀，非常適合用於快速直流測試。而實驗量測之本機型屬於高電壓小電流型，其機台規格表如同**表 4-3** 所示。連線裝置透過美商國家儀器(National

Instruments, NI)所提供之 GPIB-USB-HS，透過 IEEE488.1 標準協定來對電腦進行連接，傳輸速率更可高達 1.8MB/s ~ 7.2MB/s。而之所以會選擇 GPIB 來當做傳輸介面，是因為其傳輸最快速度可高達 1000 點/秒，遠大於 RS232 等傳輸方式。正因為傳輸速率高，其取樣解析率自然提高，而 Gauss Meter 之 Analog Output 即需要這種高取樣率的傳輸模式，因此選擇了 GPIB 來做相關之搭配量測。透過機台規格表可以得知此為五位半式之電錶，並可設定電壓與電流之箝制準位。Keithley 2410 除了可以單獨做電壓電流的測試之外，另可結合四眼探針做來做電阻率分析。

一般來說，因為 Keithley 2410 為大電壓小電流之檢測儀器，故經過實驗相關量測過後，可以得知 Keithley 2410 在電壓量測模式下會存在著約為 0 ~ 15uV 波動值。而在電流測量模式下因為 Keithley 2410 為對電流敏感之機型，又因為巴克紙對磁特性的反應量相當的顯著，其反應量遠大過於儀器內部之擾動值，故即針對電壓部份來做相關之校正。在做相關之校正之前，由於考慮到水泥電阻一般乘載功率較高，代表著有可容許較大的電流值，並且誤差率大多為 5% 左右。因此，在選用相關電阻值量測時，選用了較為常見且方便取得之臥式精密電阻。其功率僅約 1/4W，自然容許電流值和水泥電阻相較之下即降低許多，誤差率為 1%。故考量到上述之情形，校正之電阻便選

擇了臥式之精密電阻。

首先，電阻的選擇從 $1\Omega \sim 10k\Omega$ 五種阻值，利用撰寫好之 Labview 程式來量測其 I-V Curve。而因為此部份是針對電壓值的校正，故在 Keithley 2410 這端下達 $I=0A$ 之指令，藉由回送回來之值來觀測其相對應之電壓值。而本校正時間依次約為六十秒，依序跨接上五個電阻值，其結果如圖 4-8 所示。從結果可以得知，阻值從 $1\Omega \sim 10k\Omega$ ，其電壓分布區間坐落在 $0 \sim 15 \mu V$ 左右。也就是說當測量一待測物之電壓值時，當訊號回饋座落在此區間時，即視此訊號為雜訊，可能受環境或儀器本身之影響。而造成背景雜訊電壓結果的主要原因是因為 Keithley 2410 此機型為大電壓($1\mu V \sim 1100V$)、小電流($10pf \sim 1.05A$)型。當量測電壓的範圍拉大到 $1100V$ ，相對的其解析度可能不高。而因為巴克紙對於磁反應所回饋的電壓訊號可能被背景雜訊蓋掉而無法精確的顯示出來，如果能精確的定義出相關阻值所對應的電壓訊號，那麼在量測被測物的電壓訊號大於背景雜訊電壓時，就可以判定此訊號為有效訊號，這也就是為什麼要做電壓相關校正之主要原因。

4.2 Hall Effect 電性分析

Hall Effect 是藉由外加磁場在一金屬導體上，並通與外加磁場垂直的電流，使得導體內正負載子受到勞倫茲力(Lorentz force)的作用而在導體兩端累積成電位差，進而推算出載子濃度與遷移率。另外透過

四點探針平台的量測也可得知巴克紙的電阻率，進而得知其導電性質高低與否。

4.2.1 載子濃度與遷移率分析

載子濃度的高低決定了巴克紙的導電性是屬於導體亦或是半導體性質，而遷移率的大小則決定了電子在單位電場作用強度時，帶電粒子移動的難易程度。在 3.6.3 節時已經詳細的介紹過 Hall Effect 的實驗原理，在這裡便不在贅述。**圖 4-9** 為巴克紙在不同功率下的遷移率，而**表 4-4** 則列出了常用半導體的遷移率。常用半導體的遷移率遠高於巴克紙的原因在於材料結構本身的因素，即半導體材料多為晶體材料，有一定的晶格排列方式。但是巴克紙屬於多孔隙材料，其管身和管身之間不連續，造就了孔隙的產生。另外在 SEM 的觀察下也會發現其內部結構並沒有一定的晶格形式。構成巴克紙的 CNTs 是屬於隨機無序的排列，這也造就了孔隙度的產生，因此其遷移率自然而然會低於半導體材料。

經由標準半導體之量測來判斷，若以 P 型矽晶片來做霍爾效應量測，則所得的 V_H 為正；若以 N 型矽晶片來做霍爾效應量測，則所得的 V_H 則為負。而本實驗量測的結果說明巴克紙材料的 V_H 為正，根據半導體物理可知巴克紙屬於電洞傳輸之類型，其原因便是經過

CNTs 沉積過後，隨機 CNTs 排列交叉後的空缺。從圖 4-10 亦可觀看出載子濃度與遷移率大致有相反的趨勢。巴克紙所測得之載子濃度約在 $10^{18} \sim 10^{20}$ 之間，對照圖 4-11 載子濃度與導電性的關係圖可以發現巴克紙之載子濃度位於金屬與半導體之間，也就是所謂的半金屬 (Semimetal)。巴克紙本身如果由 MWCNTs 100% 所組成，絕大部分皆會呈現金屬的性質，而如果巴克紙是由 SWCNTs 100% 所組成的話，則有 1/3 金屬，2/3 半金屬的可能性。本實驗樣本之巴克紙其成分皆為 100% MWCNTs 所組成，雖未達到金屬的性質，但均質呈現出來的結果已很接近金屬性質。

4.2.2 Resistivity 分析

在利用四點探針搭配 Keithley 2410 來對巴克紙進行 resistivity 的量測分析時，因為考慮到樣本的形狀等因素，所以隨著樣本形狀的不同就會有不同的形狀修正因子，簡稱 CF。而本實驗之樣本分別取邊長為 5mm 與 10mm 之正方形，將這兩個巴克紙樣本進行電阻率的量測，實驗量測示意圖如圖 4-12、4-13 所示。

5mm*5mm Square Buckypaper sample

首先，可以知道 $\rho = V/I * CF * t$ (t 為 BP 之厚度，約為 0.08mm)，經由

四點探針量測後可得 $V/I=2.51\Omega$ ， $CF = d/s = 5\text{mm}/1.5\text{mm} = 3.333$ (s 為四點探針彼此之間的間距)，經表 3-1 形狀修正因子係數與圖 2.3 相互對照之後，並利用內插法之計算求可以得當 $CF=3.333$ ，修正係數為 2.676，

$$\therefore \rho = 2.51 * 2.676 * 0.008 = 0.05382 \Omega \cdot \text{cm} = 5.382 * 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$$

10mm*10mm Square Buckypaper sample

首先，可以知道 $\rho = V/I * CF * t$ (t 為 BP 之厚度，約為 0.08mm)，經由四點探針量測後可得 $V/I=1.81\Omega$ ， $CF = d/s = 10\text{mm}/1.5\text{mm} = 6.666$ (s 為四點探針彼此之間的間距)，經表 3-1 形狀修正因子係數與圖 2.3 相互對照之後，並利用內插法之計算求可以得當 $CF=6.666$ ，修正係數為 3.844，

$$\therefore \rho = 1.81 * 3.844 * 0.008 = 0.05566 \Omega \cdot \text{cm} = 5.566 * 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$$

而因為巴克紙之樣本為直徑 45mm 的圓形薄片，在電阻率量測時略顯不便，所以在量測實驗時才把樣本在不同區塊各取 5mm 和 10mm 不等的正方形來測量，實驗量測的結果可以得知巴克紙的電阻率約在 $5.47 * 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$ ，而和表 4-5 對照後可以發現巴克紙的電阻率約介於碳和鍺之間，為一具導體性質之材料。

4.3 SEM 表面形貌分析

巴克紙是由成千上萬根的奈米碳管叢聚累積而成，而為了要了解巴克紙表面的微結構狀態，就必須依靠 SEM 來觀察而得知。構成巴克紙的前驅材料為奈米碳管，而此碳管則以粉末的形式呈現。粉末之 CNTs 在 10000 倍下的 SEM 如圖 4-14(a)所示，可以從圖發現到奈米碳管彼此之間會因為凡德瓦力而糾結團聚在一起，並且無序的分散開來，且其孔隙度非常的大。經過製程改善而製造出的巴克紙在 10000 倍下的 SEM 如圖 4-14(b)所示，和圖 4-14(a)互相必較之下可以發現奈米碳管因製程的改善而使得奈米碳管彼此之間的凡德瓦力被打散，使得所有的奈米碳管能重新分佈，並且使得奈米碳管整體的平均密度提高，管身與管身之間的排列就如同網狀一般。

除了在 10000 倍觀察之外，另外分別打了 30000 倍與 50000 倍之 SEM 圖來做放大觀察。從圖 4-15(a)、4-15(b)與 4-16(a)、4-16(b)兩組對照圖來看，可以更加清楚的看到巴克紙內的奈米碳管確實更加的平均分佈，並且不會有孔隙非常大的狀況出現。帶電粒子的傳輸路徑是靠著奈米碳管上的 π 鍵作為傳輸媒介，而未處理的粉末 CNTs 在 SEM 下有著相當明顯且比例相當高的孔隙存在，造成了帶電粒子在傳輸時的困難，也直接影響了其導電性能。但是當奈米碳管的排列方式經過製程改善進而使得糾結團聚現象消失，奈米碳管彼此之間緊密交織，

使得帶電粒子在奈米碳管 π 鍵上的跳躍就更加連續，整體呈現出來的導電性質就更加優良。而上述所探討的 SEM 為粉末的 CNTs 經過製程改善之後變成巴克紙的過程，SEM 觀測下的巴克紙之奈米碳管呈現隨機無序(random)的排列方式。

本實驗企圖改善奈米碳管 random 之排列方式，使其能有序(alignment)的排列，所以創造出了一套渦漩動力製作系統。渦漩動力製作之巴克紙主要是利用渦旋之原理使得巴克紙之奈米碳管呈現漩渦之有序排列，而為了得知是否改善奈米碳管排列之與否，遂對渦漩動力製做之巴克紙進行 SEM 檢測。SEM 樣本試片裁切先選擇一片製備好之巴克紙，接著找出其中心點位置，隨著巴克紙中心點位置裁切出一條長 21mm，寬 5mm 之長條片狀，接著將此長條片狀之巴克紙平均裁切出六個小長方片狀，SEM 樣本裁切流程如圖 4-17 所示。目的是為了確保整體 SEM 之完整性，因為巴克紙在不同位置其渦漩排列可能會隨著中心點往外而逐漸減弱，奈米碳管有序排列之現象可能就不是那麼明顯。圖 4-18 為 random 狀況下之 SEM 圖，圖 4-19 則為渦漩動力下製作巴克紙之 SEM 圖。巨觀的看來，alignmnt 之巴克紙在表面確實有一渦漩之效果，並且比較渦漩動力製做巴克紙的 SEM 圖和 random 的 SEM 圖後，可以發現奈米碳管的排列方式確實呈現著一有序的方向，這也間接的証明了渦漩效果之存在。

4.4 EDS 元素成份分析

除了巴克紙的表面形貌之外，巴克紙內部的元素組成也相當重要，而 EDS 就是得知樣本內部元素重量百分比最好的分析工具。圖 4-20 為粉末奈米碳管的 EDS 分析圖，從分析圖上搭配表 4-6 可以看到碳原子佔了 90% 以上，而剩下的氧、鐵原子不到 10%。圖 4-21 為巴克紙的 EDS 分析圖，從分析圖上搭配表 4-7 可以看到碳原子佔了 90% 以上，但是其原子成分卻多了 Al、Ti 等元素，其含量加總不到 2%，根據相關文獻[141]對這點提出解釋，會有 Al、Ti 此兩種金屬元素出現，是因為在製程過程中超音波破碎機前端的 tip 殘留在懸浮液裡面而導致。而無論是 random 或是 alignment 之巴克紙，其構成材料皆為 MWCNTs，因此 EDS 分析出來的結果則會有相同的成分存在。無論是粉末 CNTs 或巴克紙的 EDS 分析圖，都可以看到兩者碳元素的比例皆高達 90% 以上。而鐵原子會存在於粉末之 CNTs 或巴克紙內是因為奈米碳管在成長時因為催化劑的關係，其管身內部自然就會含有微量的 Fe、Co、Ni 等微量金屬在其中。

4.5 BET 比表面積分析

氣體吸附法測定比表面積原理，是依據氣體在固體表面的吸附特性，在一定的壓力下，被測樣品顆粒表面在超低温下對氣體分子具有

可逆之物理吸附作用，並對應一定壓力存在確定的平衡吸附量。通過測定出該平衡吸附量，利用理論模型來等效求出被測樣品的比表面積。由 MWCNTs 所組成之巴克紙藉由 SEM 可以知道在網狀般的奈米碳管之間會有許多的孔隙存在，而這些孔隙的存在也是 EDS 分析時氧原子會存在的原因。為了知道孔隙的大小以及分佈情形，BET 分析的結果就是很重要的依據。

本實驗利用物理吸附儀，將樣本置入於 77k 的樣品管內，並且通入氮氣進行等溫脫吸附曲線。會選擇通入氮氣的原因是因為其活性很低，非常不容易有化學反應，且被吸附過程中不會對樣品本身的性能和表面吸附特性產生任何的影響。巴克紙實驗結果的孔隙分佈如圖 4-22 所示，其孔隙分佈約在 10nm ~ 50nm 之間，平均孔隙約為 21nm，遠大於氮原子的直徑，也說明了氮氣適合用來吸附巴克紙此一材料。而其比表面積所測定之值如表 4-8 所示，孔洞體積為 1.42 cm³/g。然而為了求出巴克紙的孔隙率，首先得算出巴克紙的總體積。實驗所製備之樣本為直徑 45mm，厚度約為 0.08mm 之圓形片狀，經過計算之後其孔隙總體積約佔巴克紙體積的 78%，並且與文獻[142]實驗結果相互呼應。在巴克紙的密度方面，經由計算約為 0.55g/cm³(此為含空氣之密度)，比起單根的奈米碳管 1.33 ~ 1.4 g/cm³[127]如圖 4-23 而言，其密度有下降的趨勢。從微觀型式的 CNTs 變成巨觀之巴克紙，

由於巴克紙將成千上萬根的 CNTs 給均質了，所以整體的平均密度便會下降，這是一個合理的現象。由上述 BET 的整個實驗來看，可以知道巴克紙為一具有高孔隙的薄膜 P 型材料，也正因為巴克紙的多孔隙材料迥異於一般材料的結構組合，才更顯得巴克紙應用領域的廣大。

4.6 單一材料於平均功率交變磁場下之磁特性量測

從 4.6 節至 4.9 節會詳細的介紹巴克紙於磁場量測下之渦電流，並分析其渦電流之各種現象。實驗的設備於清華大學物理系固態電子所之高電流電磁鐵進行磁場量測，並針對磁通量的時變率予以設定。目的是為了探討單一巴克紙與銅片在不同的時變率下其渦電流是否會有所不同。而選擇銅片做為此一一系列的比較材料，是因為銅的電阻率僅次於銀，是一個導電性良好之材料。

圖 4-24 為 Random 之巴克紙於三種時變率下的渦電流之現象，黑線為 72Gauss/s(slope 0.5)下之渦電流，紅線為 144Gauss/s(slope 1)下之渦電流，藍線為 215Gauss/s(slope 1.5)下之渦電流。而整個渦電流之所以會有正負之區別，是因為在外加磁場的方向不同所導致。以黑線舉例來說，當外加磁場強度在 0~30 秒時，磁場強度是以 72Gauss/s 在不斷的增加其磁場強度；直到 30 秒時磁場強度約達到 2180Gauss，

此時便由一控制時變率之開關將其時變率停止，使樣本在 30 ~ 60 秒內維持 2180Gauss 之穩定磁場內；而在 60 ~ 90 秒時將控制時變率之開關打開，使磁場強度以 72Gauss/s 的速率遞減。0 ~ 90 秒內則利用 Keithley2410 微小電壓電流量測儀來完全的監控這 90 秒內的渦電流值。

圖 4-24 所圈選出來之處，分別為三種斜率下平均之渦電流值：11uA、25uA、50uA。從這三組渦電流可以得知隨著磁通量之時變率增加為兩倍、三倍外，其渦電流也會隨之呈現倍數的增加。另外在 **圖 4-24** 的可以看到兩個明顯落差的地方，此間距若以藍線之時變率來看約為 50uA，為控制時變率開關所導致。**圖 4-25**、**4-26**、**4-27**、**4-28**、**4-29** 分別為單片八克紙在不同製程下的渦電流現象，樣品之巴克紙分別為經 Alignment 製成改善過後之樣本，有 80rpm、120rpm、160rpm、200rpm、240rpm 加上 Random 總共六組樣本。單一巴克紙無論是 Random 亦或是 Alignment，都會受到時變率的影響而改變其渦電流的大小，並且其渦電流會隨著磁通量之時變率提高而增加，時變率和渦電流約成倍數的成長關係。

單一銅片之樣本試片為直徑 45mm 之圓形薄片狀，平均厚度約 0.22mm，重量 3.13g，體積 350mm^3 ，密度為 $3.13/50 = 8.94 \times 10^{-3} \text{g/mm}^3$ 。

圖 4-30 為單一 Cu Plate 在三種斜率下的渦電流感應圖，三種時變率

下的渦電流感應均較單一巴克紙材料來得大，為其導電率所致。從表 3-1 巴克紙的基本資料來和銅片做一表較，可以知道巴克紙的厚度約為銅片的 1/3，重量約為銅片的 1/40，密度為銅片的 1/16，電阻率則差四個數量級，但是其渦電流平均卻可高達銅片的 1/7。

4.6.1 單一時變率不同樣本之分析

考慮同一時變率不同樣本之渦電流大小，因此將各種不同樣本之渦電流在同一斜率下做圖。圖 4-31 為磁通量之時變率 72Gauss/s 各種樣本之渦電流圖，圖中可以看到從 Alignment 到 Random 之巴克紙其平均渦電流的範圍大約在 25uA 左右，而且可以大略的區分出 Alignment 和 Random 巴克紙之間的差異。圖 4-32 為磁通量之時變率 144Gauss/s 各種樣本之渦電流圖，圖中 Alignment 到 Random 之巴克紙其平均渦電流的範圍大約在 50uA 左右，為 72Gauss/s 的兩倍左右。圖 4-33 為磁通量之時變率 215Gauss/s 各種樣本之渦電流圖，圖中 Alignment 到 Random 之巴克紙其平均渦電流的範圍大約在 75uA 左右，約為 72Gauss/s 的三倍。單一時變率雖然可以區分出 Alignment 和 Random 巴克紙彼此之間的差異，但對於 Alignment 之間還未能彰顯出來。

在這樣的情況下，實驗條件將磁通量之時變率升高至機器所能乘

載之上限，為 504Gauss/s。藉著拉高時變率，觀察樣本的渦電流變化是否有顯著的現象。然而在 504Gauss/s 的情況下，因考量到持續增加磁場強度 30 秒時就會超過其安全電流，所以只穩定的增加磁場強度 10 秒，穩定磁場強度 10 秒，下降磁場強度 10 秒，約 30 秒的量測時間。**圖 4-34** 為 Random、80rpm、160rpm、240rpm 之巴克紙的渦電流值，從圖仍然可以得知 Alignment 和 Random 巴克紙之間可以用渦電流來區分，但在 80rpm ~ 240rpm 效果仍不太顯著。而在 504Gauss/s 下銅片的渦電流如 **圖 4-35** 所示，平均約為 1mA。**圖 4-36** 顯示出了在 504Gauss/s 下 240rpm 的渦電流約為銅片的 13.6%。

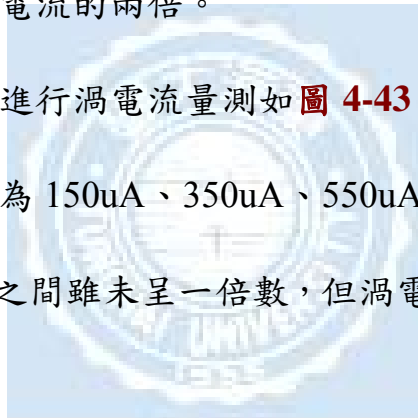
4.7 雙層堆疊材料於平均功率交變磁場下之磁特性量測

介紹完單一材料於平均供率下的渦電流量測後，此節將列雙層堆疊材料的渦電流量測。實驗的樣本和 4.6 節幾乎一致，只不過在此實驗為將一模一樣的樣本加以堆疊。加以堆疊之目的是為了比較單一材料與雙層材料在同條件下之渦電流效果是否會成倍數增加。

從雙銅片、雙 80rpm、雙 120rpm、雙 160rpm、雙 200rpm、雙 240rpm，這六種樣本之組合進行平均功率量測。和 4.6 節之量測步驟相同，將雙層堆疊材料置放於三種時變率下進行渦電流量測分析。**圖 4-37 ~ 圖 4-42** 為雙層 Random 到雙層 240 rpm 之渦電流感應圖，在

三種不同磁通量的時變率下所產生的平均渦電流分別約為 30uA、60uA、100uA。所以在堆疊材料中，巴克紙無論是 Alignment 亦或是 Random 的渦電流，確實會受到磁通量時變率的增加而成線性增加。另外在所有雙層感應電流圖皆可以看到兩個明顯落差的地方，此間距若以藍線之時變率來看約為 100uA，為控制時變率開關所導致，也是單一巴克紙材料的兩倍。另外將堆疊材料巴克紙之渦電流與單一材料巴克紙之渦電流做依相互比較，也可以明顯的看出堆疊巴克紙之渦電流約為單一巴克紙渦電流的兩倍。

雙層銅片之材料進行渦電流量測如圖 4-43，其渦電流在三種不同時變率下之渦電流約為 150uA、350uA、550uA，均較雙層巴克紙之渦電流來得大，彼此之間雖未呈一倍數，但渦電流隨時變率增大有增加的趨勢。



4.7.1 單一時變率不同樣本之分析

同樣的，在此小節依然考慮同一時變率不同樣本之渦電流大小，因此將各種不同樣本之渦電流在同一斜率下做圖。圖 4-44 為磁通量之時變率 72Gauss/s 各種樣本之渦電流圖，圖中可以看到從 Alignment 到 Random 之巴克紙其平均渦電流的範圍大約在 50uA 左右，而且可以大略的區分出 Alignment 和 Random 巴克紙之間的差異，此雙層渦電流為單片之兩倍。圖 4-45 為磁通量之時變率 144Gauss/s 各種樣本

之渦電流圖，圖中 Alignment 到 Random 之巴克紙其平均渦電流的範圍大約在 100uA 左右，為單片渦電流兩倍左右。**圖 4-46** 為磁通量之時變率 215Gauss/s 各種樣本之渦電流圖，圖中 Alignment 到 Random 之巴克紙其平均渦電流的範圍大約在 150uA 左右，約為單層渦電流的三倍。也就是說雙層材料除了會因為時變率呈倍數的增加，渦電流也成倍數增加，更知道雙層之渦電流確實較單層材料有累加的趨勢。單一時變率雖然可以區分出 Alignment 和 Random 巴克紙彼此之間的差異，但對於 Alignment 之間還未能彰顯出來。

在這樣的情況下，實驗條件將磁通量之時變率升高至機器所能乘載之上限，為 504Gauss/s。藉著拉高時變率，觀察樣本的渦電流變化是否有顯著的現象。然而在 504Gauss/s 的情況下，因考量到持續增加磁場強度 30 秒時就會超過其安全電流，所以只穩定的增加磁場強度 10 秒，穩定磁場強度 10 秒，下降磁場強度 10 秒，約 30 秒的量測時間。**圖 4-47** 為 Random、80rpm、160rpm、240rpm 之巴克紙的渦電流值，從圖仍然可以得知 Alignment 和 Random 巴克紙之間可以用渦電流來區分，但在 80rpm ~ 240rpm 效果卻比單層材料來得顯著。提高其磁通量之時變率，可以明顯的看出來 80 ~ 240rpm 之渦電流確實有明顯之差距，240rpm 之渦電流效率約比 Random 之巴克紙提升 40% 左右之譜。而在 504Gauss/s 下銅片的渦電流如**圖 4-48** 所示，平均約

為 1.5mA。圖 4-49 顯示出了在 504Gauss/s 下 240rpm 的渦電流約為銅片的 19%。

4.8 單一材料於瞬間功率交變磁場下之磁特性量測

在本節所實驗的部份為利用單一銅片與單一巴克紙做為實驗樣本，在 0~60s 內於 30s 時，瞬間給予極大的磁通量變化，而這極大之磁通量變化是不能控制其時變率的，只能約略的估計為 1200~1500Gauss/s 左右。目的是為了創更大的時變率，也就是說在單位時間內製造更大的磁通量變化，藉此觀看樣本之渦電流現象。而在這個部份所利用之儀器為本實驗室之 DC Power Supply 和電磁鐵，利用 DC Power Supply 最大 1.27A 之電流供給電磁鐵，並力求在最短的時間內調變電流以達到最大之磁場強度。圖 4-50 為單片 Random ~ 240rpm 於瞬間極大磁通量變化之渦電流圖，當時變率瞬間拉高許多，Alignment 彼此之間就可以輕易的分辨，80rpm 較 random 提升 17%，160rpm 較 random 提升 69%，240rpm 較 random 提升 164%。單一銅片於瞬間極大磁通量變化之渦電流如圖 4-51 所示，單片銅片與單片 240rpm 於瞬間極大磁通量變化之渦電流比較圖則如圖 4-52 所示，單片 240rpm 巴克紙之瞬間功率渦電流約為單片銅片之 7.4%。

4.9 雙層堆疊材料於瞬間功率交變磁場下之磁特性量測

延續 4.8 節之單一材料之瞬間功率交變磁場量測，此節以雙層材料於瞬間功率交變磁場進行量測。樣本分別為雙層堆疊的雙銅片、雙 80rpm、雙 120rpm、雙 160rpm、雙 200rpm、雙 240rpm，這六種樣本之組合。圖 4-53 為雙層 Random ~ 240rpm 於瞬間極大磁通量變化之渦電流圖，同樣的當磁通量的時變率瞬間拉高之後，Alignment 彼此之間的渦電流便可明顯看出，且比單層材料之效過更為顯著。80rpm 較 random 提升 24%，160rpm 較 random 提升 48%，240rpm 較 random 提升 140%。並且對照圖 4-50 之後可以發現，瞬間功率下的磁場量測，渦電流仍會有兩倍的效果在單層與雙層材料上。雙層材料之堆疊藉由渦電流之現象確實可被證明有較大之渦電流，比起單層材料而言堆疊累加之效果是較顯著的。圖 4-54 為雙銅片於瞬間極大磁通量變化之渦電流圖，雙層銅片與雙層 240rpm 於瞬間極大磁通量變化之渦電流比較圖則如圖 4-55 所示，雙層 240rpm 巴克紙之瞬間功率渦電流約為雙層銅片之 14%。

表 4-1 Type 5180 高斯磁力計規格表

5100 Series Specifications

Model	5170	5180
Basic DC Accuracy	2%	1.1%
Frequency Bandwidth	DC-20 kHz	DC-25 kHz
Update Rates		
Display	4 readings/sec	4 readings/sec
Analog Output	None	100K samples/sec
Ranges		
Ultra Low Range (low-field probe only)	1 G	1 G
Low Range	200 G	300 G
Mid Range	2 kG	3 kG
High Range	20 kG	30 kG
Resolution		
Ultra Low Range (low-field probe only)	1 mG	1 mG
Low Range	0.1 G	0.1 G
Mid Range	1.0 G	1.0 G
High Range	10 G	10 G
Display	LCD	LCD
Digits	3 1/2	3 2/3
Readings	Gauss, Tesla, Amps/Meter	Gauss, Tesla, Amps/Meter
Analog Output	None	±3V FS
Communication Port	None	USB (1 samples/sec)



表 4-2 Type 5180 高斯磁力計精確度

ACCURACY, Analog Output of Model 5180 (±% of Reading ± mV)

DC MODE	Low Range: Mid & High Ranges:	0.75 + 6 0.50 + 5
AC MODE : (for sinewave >6G or 0.6mT) {2}	10 - 20Hz 20 - 5000Hz	3.00 + 8 2.50 + 5
Analog output -3dB point is approximately 22kHz		
Delay Time: 30µs Sample Rate: 8µs with variable moving average filtering Risetime: DC Mode = 250µs DC peak hold = 60µs AC Mode and AC Peak Hold; from 30µs to 2ms depending on freq.		

表 4-3 SourceMeter Keithley 2410 規格表

Model	2400/ 2400-C*	2410/ 2410-C*	2420/ 2420-C*	2425/ 2425-C*	2430/ 2430-C*	2440/ 2440-C*	6430
Description	General Purpose	High Voltage	3 A	High Power	1000 W Pulse	5 A	Ultra-low Current
Power Output	20 W	20 W	60 W	100 W	100 W	50 W	2 W
Voltage Range	$\pm 1 \mu\text{V}$ to $\pm 210 \text{ V}$	$\pm 1 \mu\text{V}$ to $\pm 1100 \text{ V}$	$\pm 1 \mu\text{V}$ to $\pm 63 \text{ V}$	$\pm 1 \mu\text{V}$ to $\pm 105 \text{ V}$	$\pm 1 \mu\text{V}$ to $\pm 105 \text{ V}$	$\pm 1 \mu\text{V}$ to $\pm 42 \text{ V}$	$\pm 1 \mu\text{V}$ to $\pm 210 \text{ V}$
Current Range	$\pm 10 \text{ pA}$ to $\pm 1.05 \text{ A}$	$\pm 10 \text{ pA}$ to $\pm 1.05 \text{ A}$	$\pm 100 \text{ pA}$ to $\pm 3.15 \text{ A}$	$\pm 100 \text{ pA}$ to $\pm 3.15 \text{ A}$	$\pm 100 \text{ pA}$ to $\pm 10.5 \text{ A}$ (pulse)	$\pm 100 \text{ pA}$ to $\pm 5.25 \text{ A}$	$\pm 10 \text{ aA}^{**}$ to $\pm 105 \text{ mA}$
Ohms Range	$<0.2 \Omega$ to $>200 \Omega$	$<0.2 \Omega$ to $>200 \text{ M}\Omega$	$<0.2 \Omega$ to $>200 \text{ M}\Omega$	$<0.2 \Omega$ to $>200 \text{ M}\Omega$	$<0.2 \Omega$ to $>200 \text{ M}\Omega$	$<0.2 \Omega$ to $>200 \text{ M}\Omega$	$<2.0 \Omega$ to $>20 \text{ T}\Omega^{***}$
Applications	<ul style="list-style-type: none"> Resistive devices Diodes Optoelectronic components I_{trq} testing 	<ul style="list-style-type: none"> Voltage coefficient Varistors High voltage diodes and protection devices Airbag inflators 	<ul style="list-style-type: none"> Power resistors Thermistors Solar cells Batteries Diodes I_{trq} testing 	<ul style="list-style-type: none"> Power semi-conductors DC/DC converters High power components I_{trq} testing 	<ul style="list-style-type: none"> High power pulse testing Varistors and other circuit protection devices 	<ul style="list-style-type: none"> 5A pump laser diodes 	<ul style="list-style-type: none"> Particle beam experiments SET (single electron transistor) testing Ultra-high resistance testing (up to $10^9 \Omega$)



表 4-4 常用半導體載子濃度與遷移率的關係 [137]

性質 \ 材料	Si	GaAs	Ge
本質載子濃度 (cm^{-3})	1.5×10^{10}	1.8×10^6	2.4×10^{13}
遷移率($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$) 電子(μ_n)	-1500	-8500	-3900
遷移率 ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$) 電洞(μ_p)	450	400	1900

表 4-5 各種常見材料之電阻率

Material	Resistivity ($\Omega \cdot m$) at 20 °C
Silver	1.59×10^{-8}
Copper	1.72×10^{-8}
Gold	2.44×10^{-8}
Aluminium	2.82×10^{-8}
Calcium	3.3×10^{-8}
Tungsten	5.60×10^{-8}
Nickel	6.99×10^{-8}
Iron	1.0×10^{-7}
Tin	1.09×10^{-7}
Platinum	1.1×10^{-7}
Lead	2.2×10^{-7}
Manganin	4.82×10^{-7}
Constantan	4.9×10^{-7}
Mercury	9.8×10^{-7}
Nichrome	1.10×10^{-6}
Carbon	3.5×10^{-5}
Germanium	4.6×10^{-1}
Silicon	6.40×10^2

表 4-6 CNTs 粉末成份重量與原子百分比

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

表 4-7 巴克紙成份重量與原子百分比

Element	Weight%	Atomic%
C	83.58	93.97
O	2.73	2.31
Fe	8.19	1.98
Al	0.90	0.45
Ti	4.60	1.30

表 4-8 比表面積與孔洞體積

		Pore volume
BET surface area	106.3869m ² /g	
adsorption		1.42cm ³ /g
desorption		1.42cm ³ /g



圖 4-1 TM501 量測單一鈷鐵棚結果

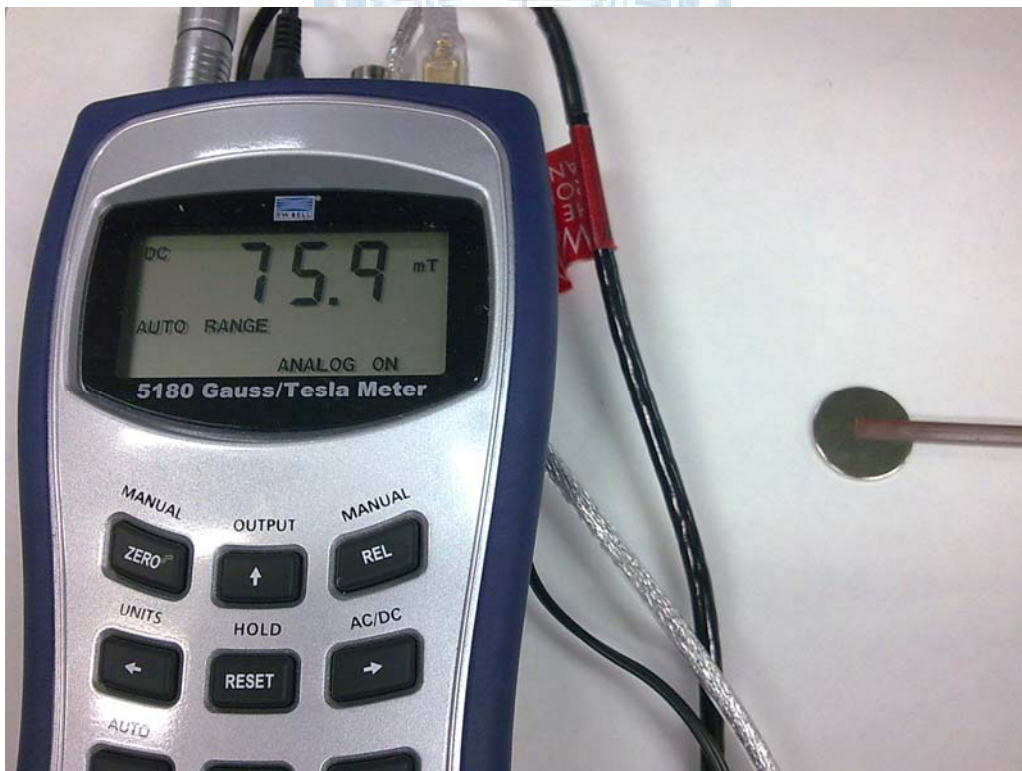


圖 4-2 5108 量測單一鈷鐵棚結果



圖 4-3 TM501 量測三個鈷鐵棚結果



圖 4-4 5108 量測三個鈷鐵棚結果



圖 4-5 TM501 量測五個鉤鐵棚結果



圖 4-6 5108 量測五個鉤鐵棚結果

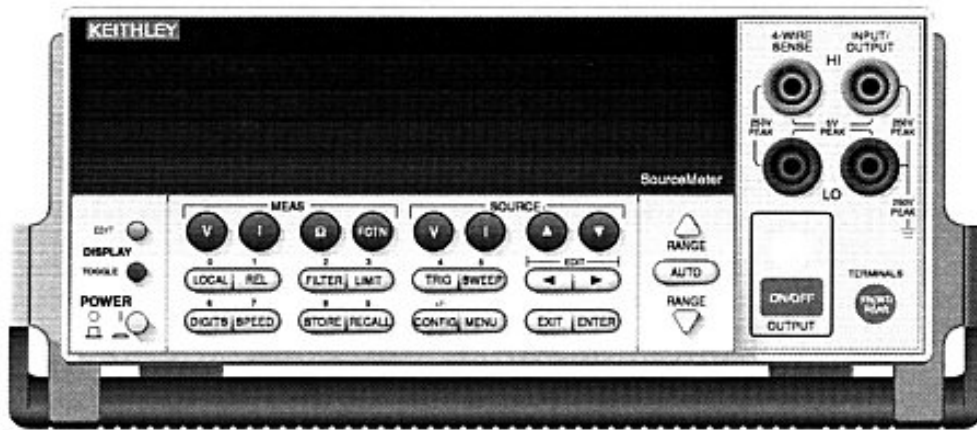


圖 4-7 SourceMeter Keithley 2410

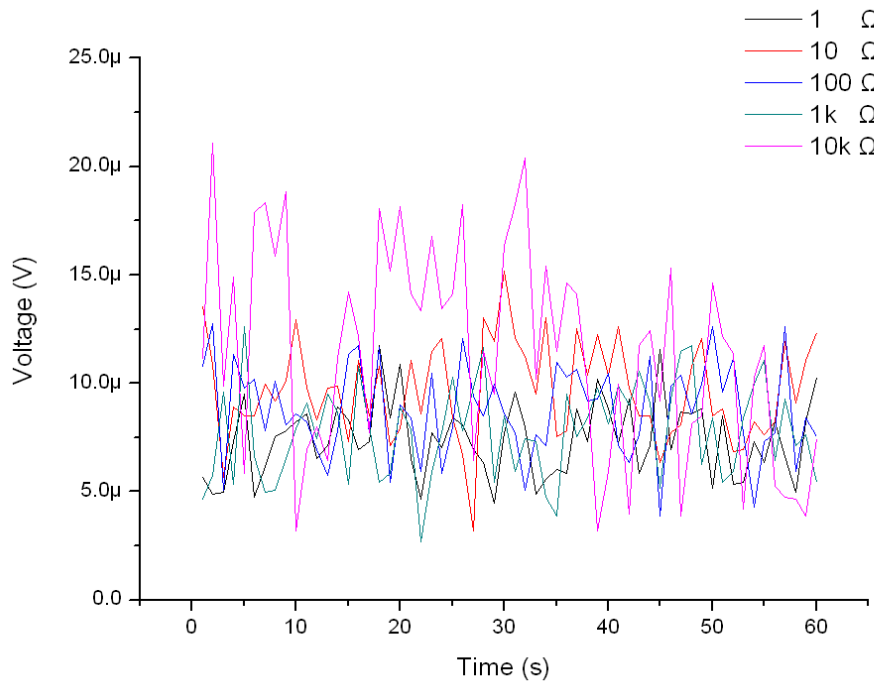


圖 4-8 Keithley 2410 電壓校正

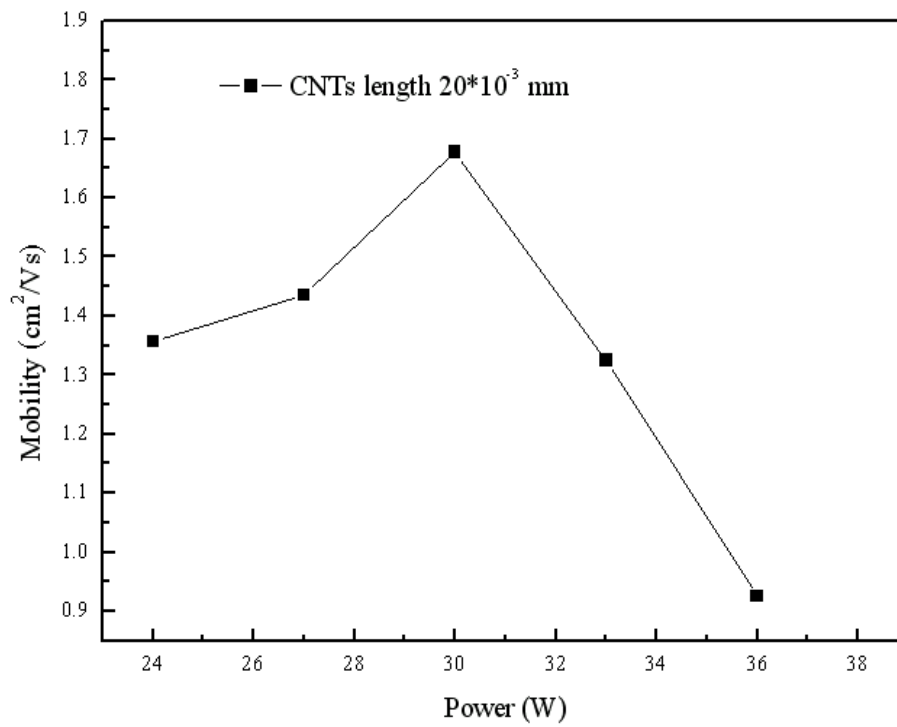


圖 4-9 不同功率下巴克紙的遷移率 [135]

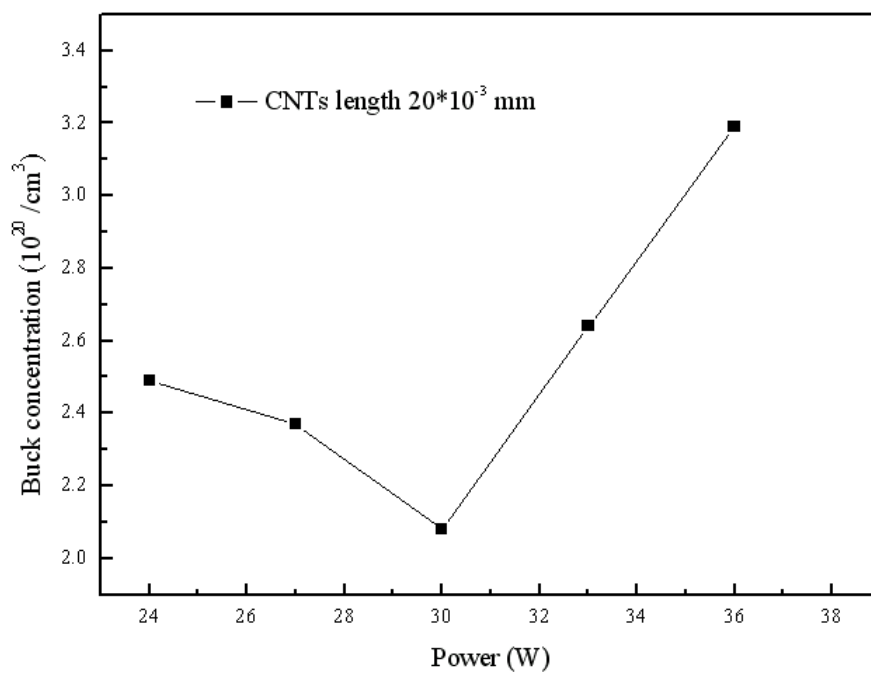


圖 4-10 不同功率下巴克紙的載子濃度 [135]

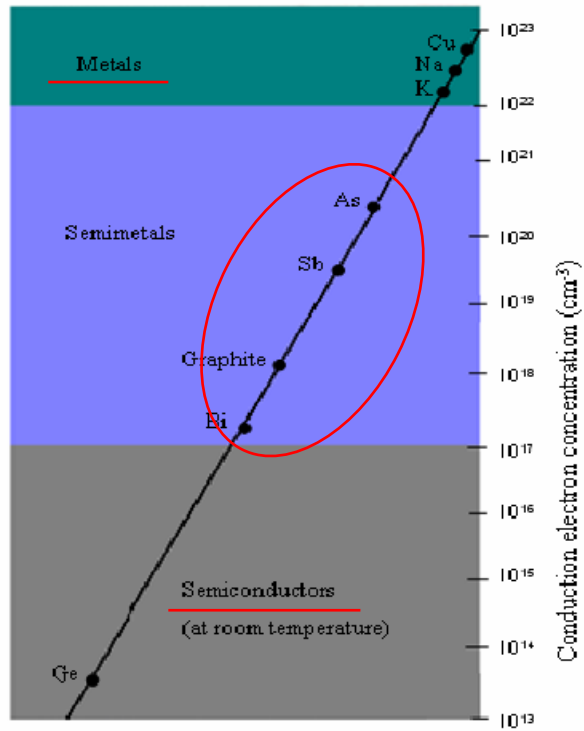


圖 4-11 各種元素導電性質與載子濃度關係 [140]

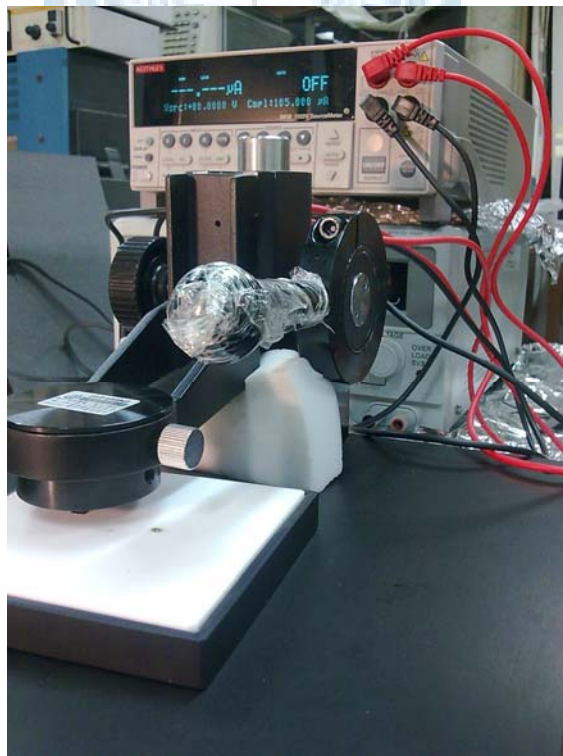


圖 4-12 四點探針量測示意圖



圖 4-13 Square 形狀之巴克紙

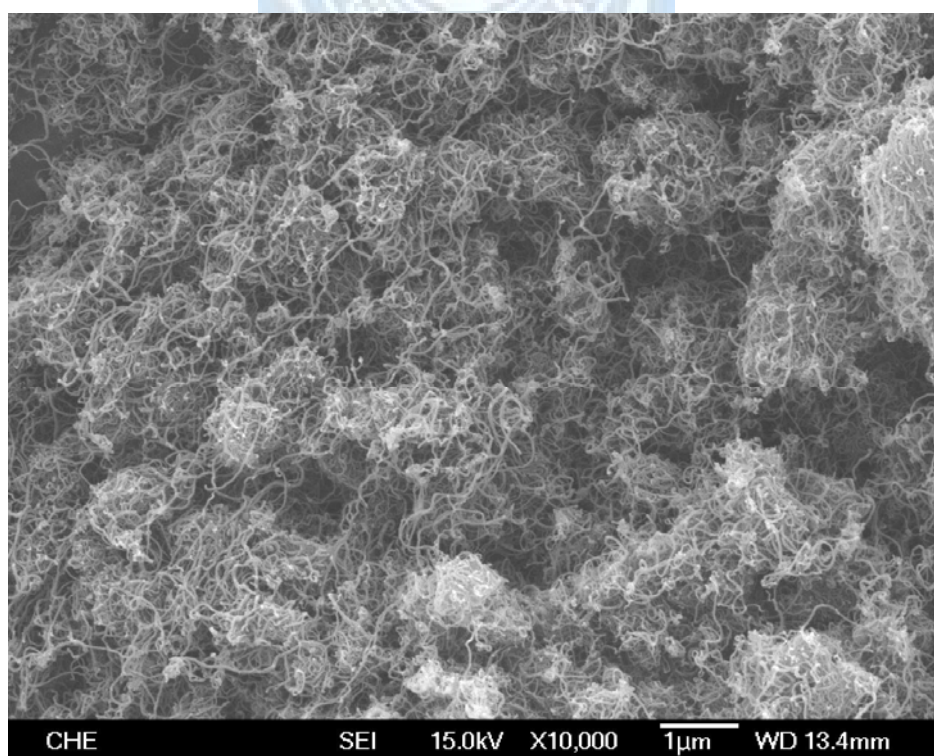


圖 4-14(a) CNTs 粉末於 10000 倍下之 SEM 圖

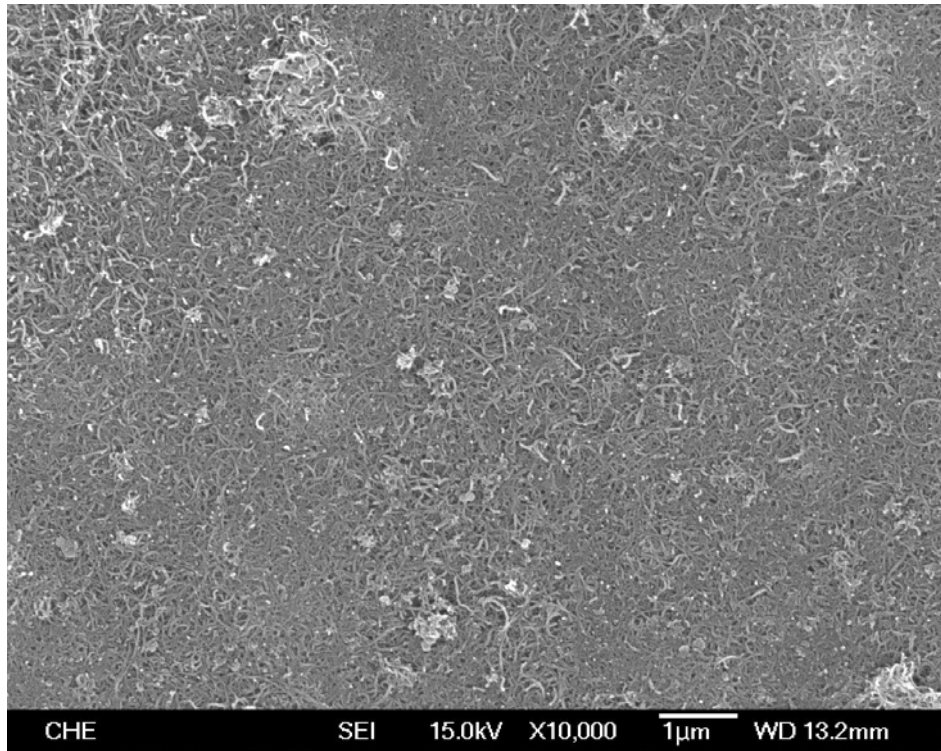


圖 4-14(b) 巴克紙於 10000 倍下之 SEM 圖

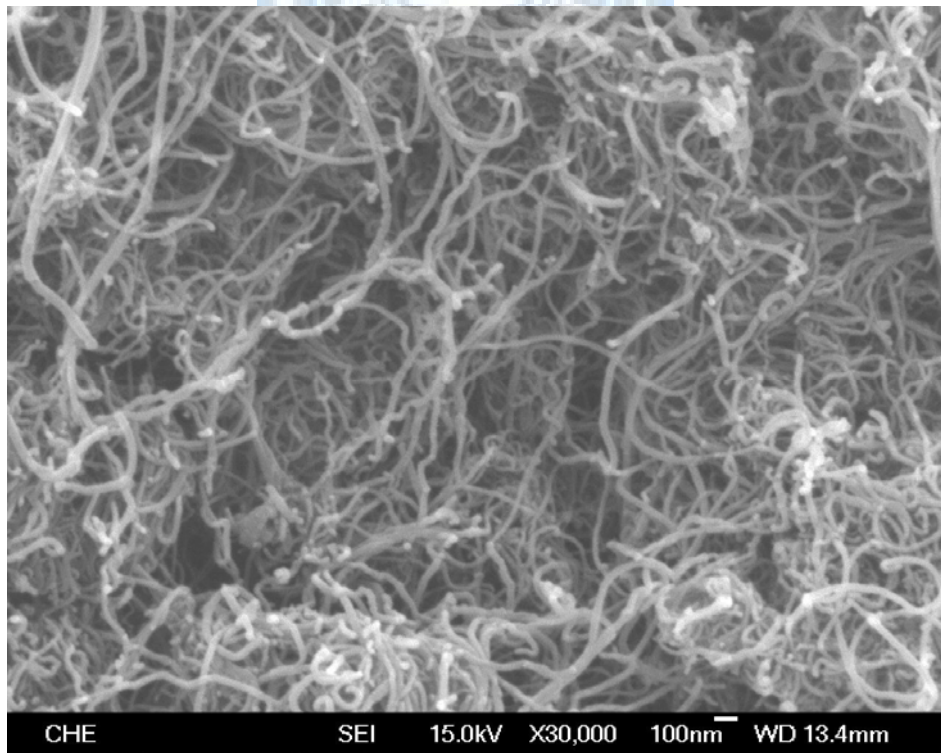


圖 4-15(a) CNTs 粉末於 30000 倍下之 SEM 圖

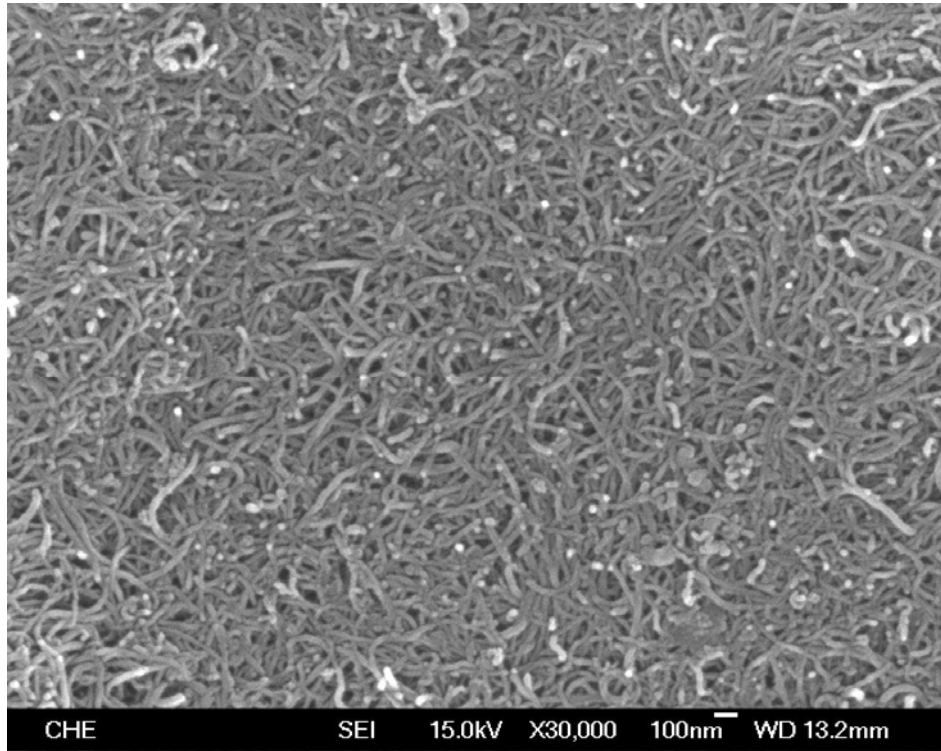


圖 4-15(b) 巴克紙於 30000 倍下之 SEM 圖

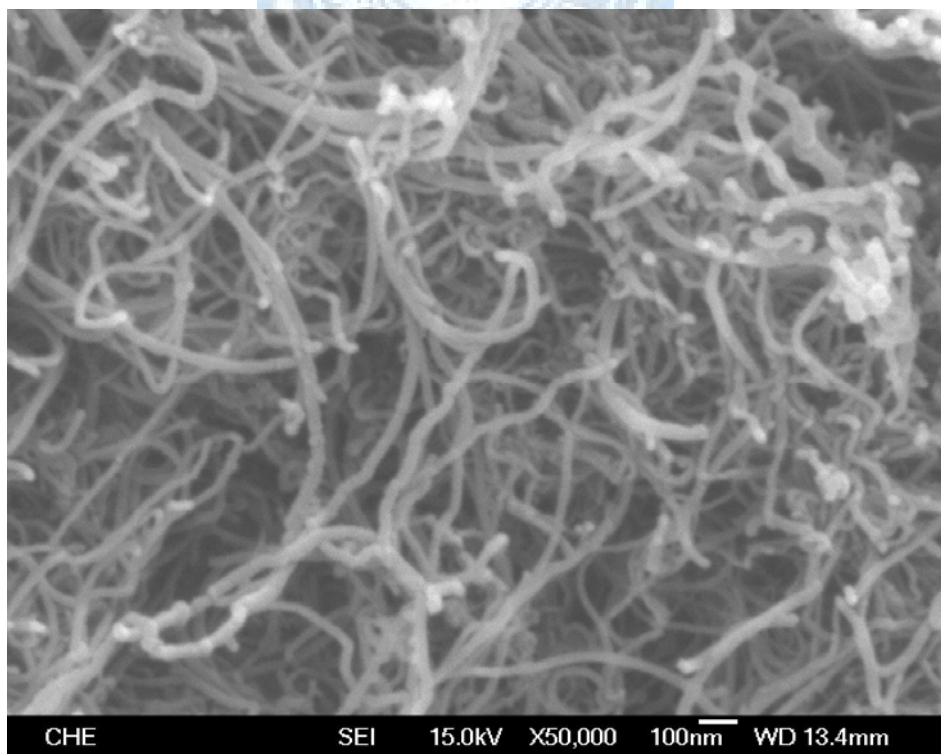


圖 4-16(a) CNTs 粉末於 50000 倍下之 SEM 圖

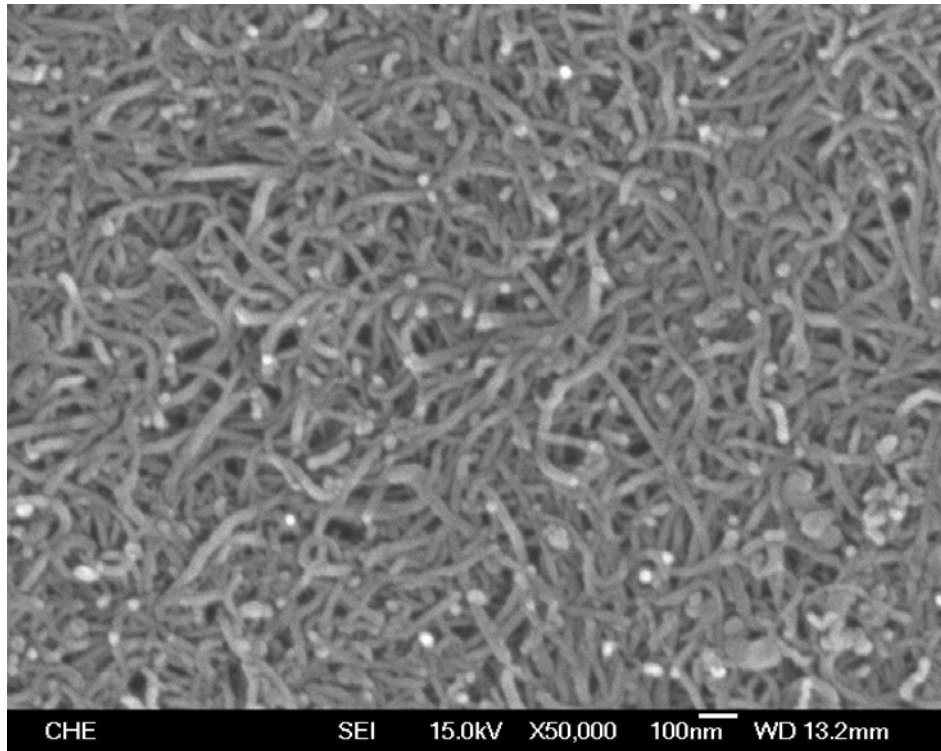


圖 4-16(b) 巴克紙於 50000 倍下之 SEM 圖

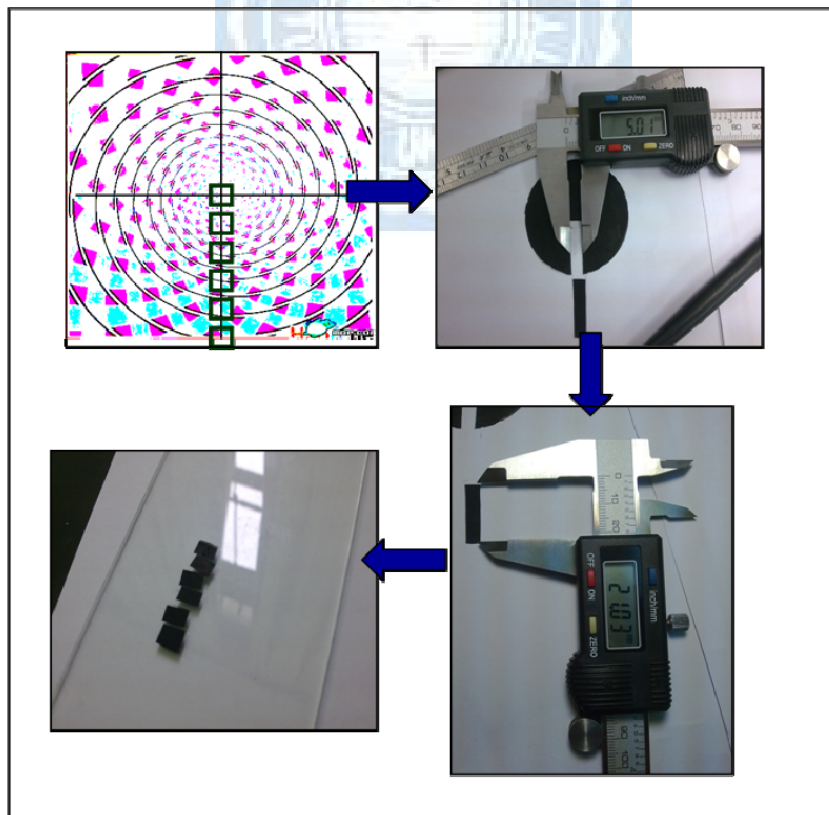


圖 4-17 Alignment 巴克紙的 SEM 樣本裁切示意圖

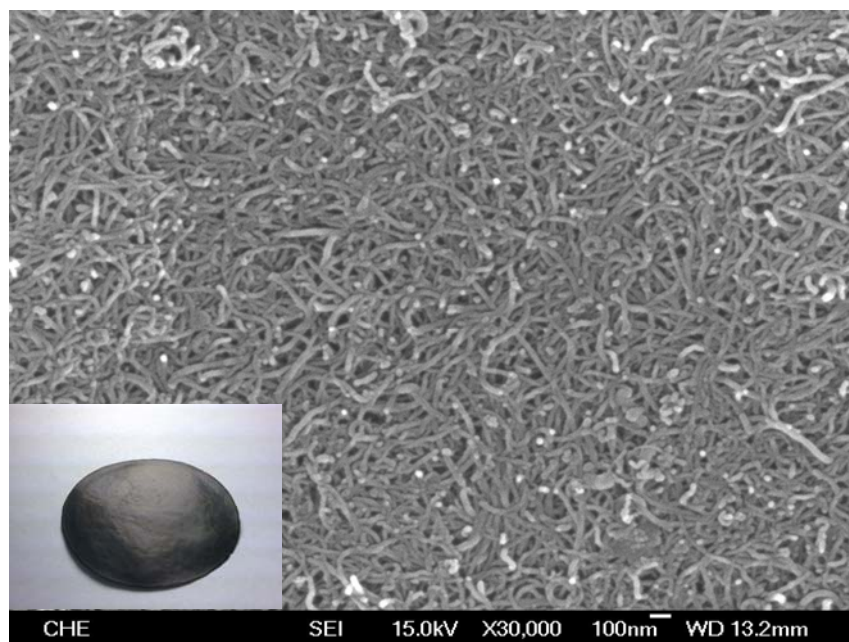


圖 4-18 Random 排列之 SEM 圖

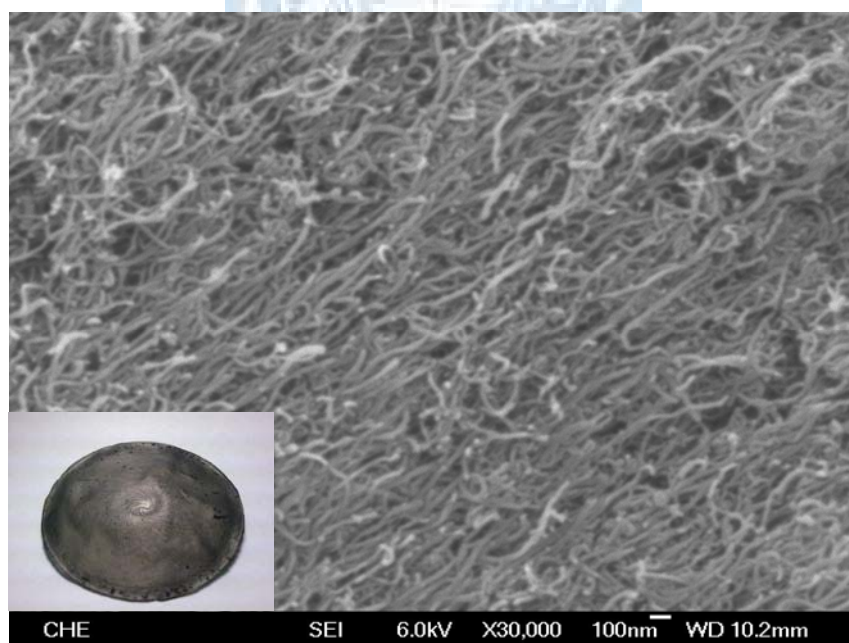


圖 4-19 Alignment 排列之 SEM 圖

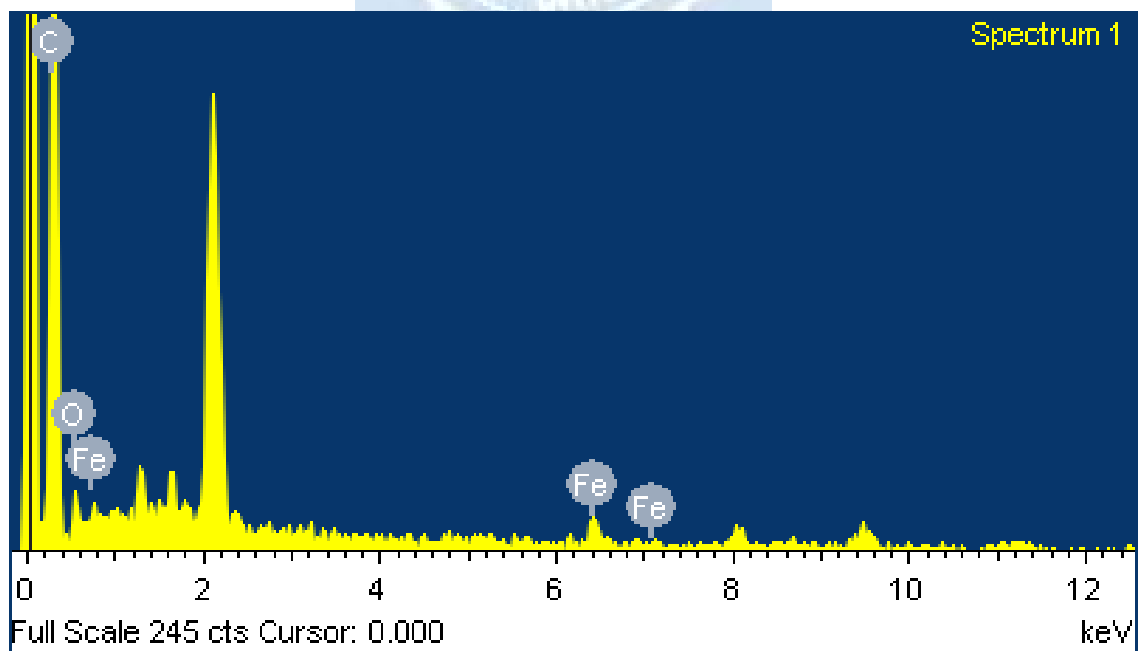
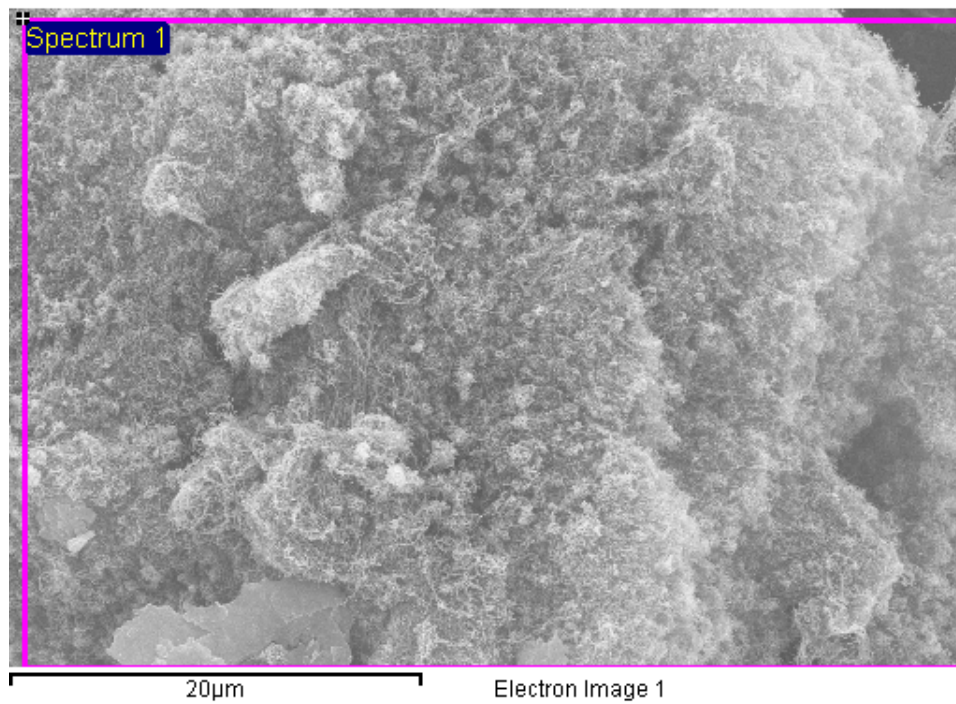


圖 4-20 粉末奈米碳管 EDS 分析圖

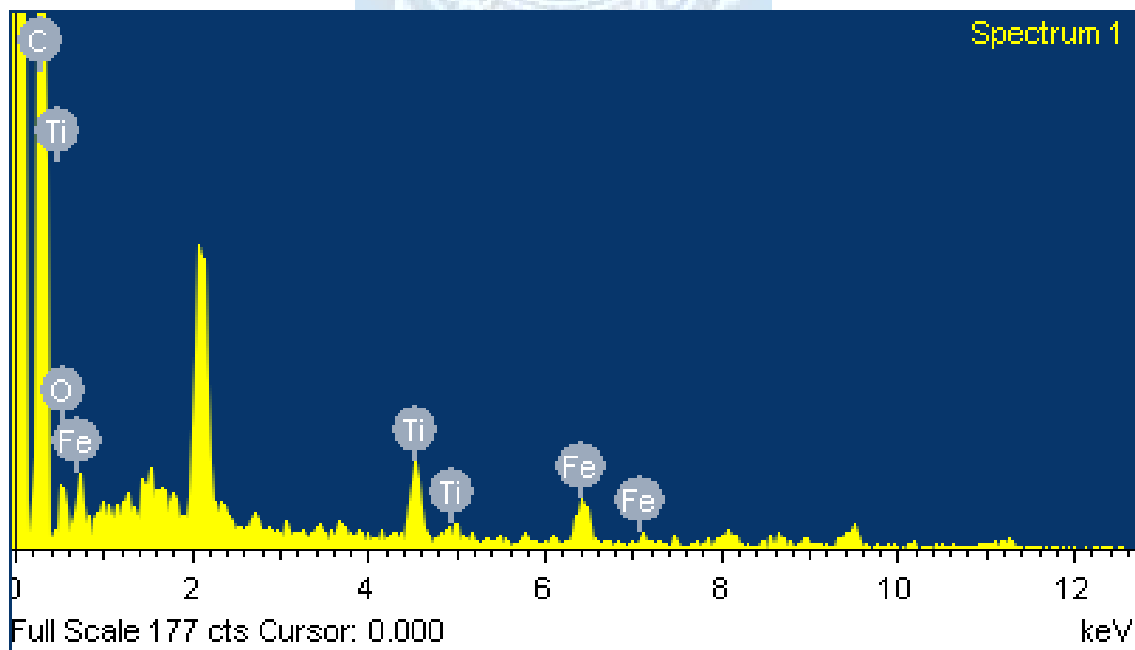
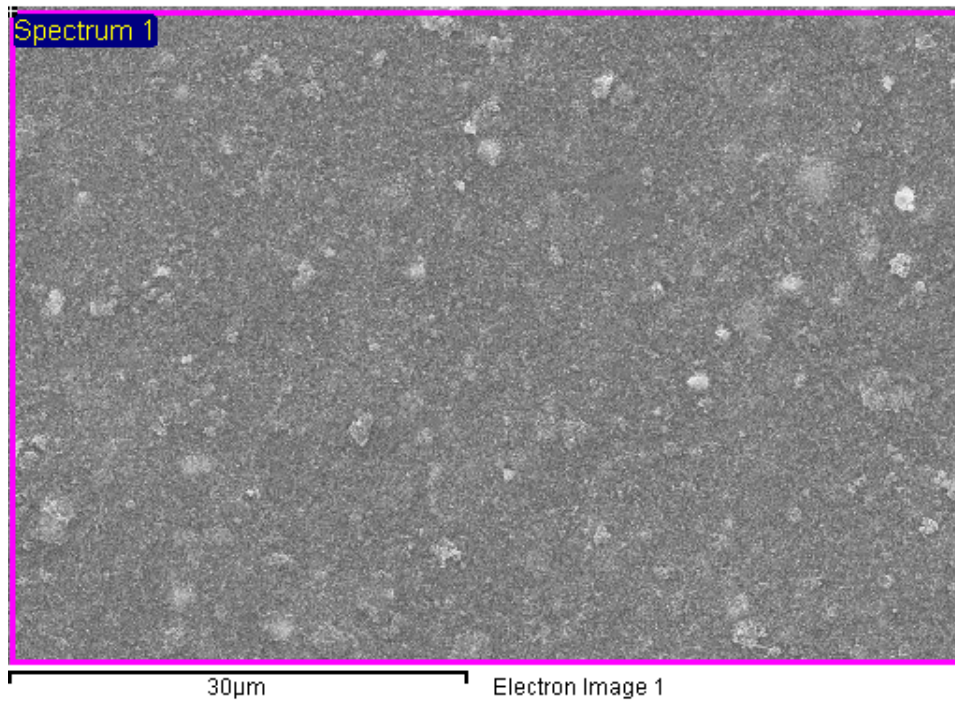


圖 4-21 巴克紙 EDS 分析圖

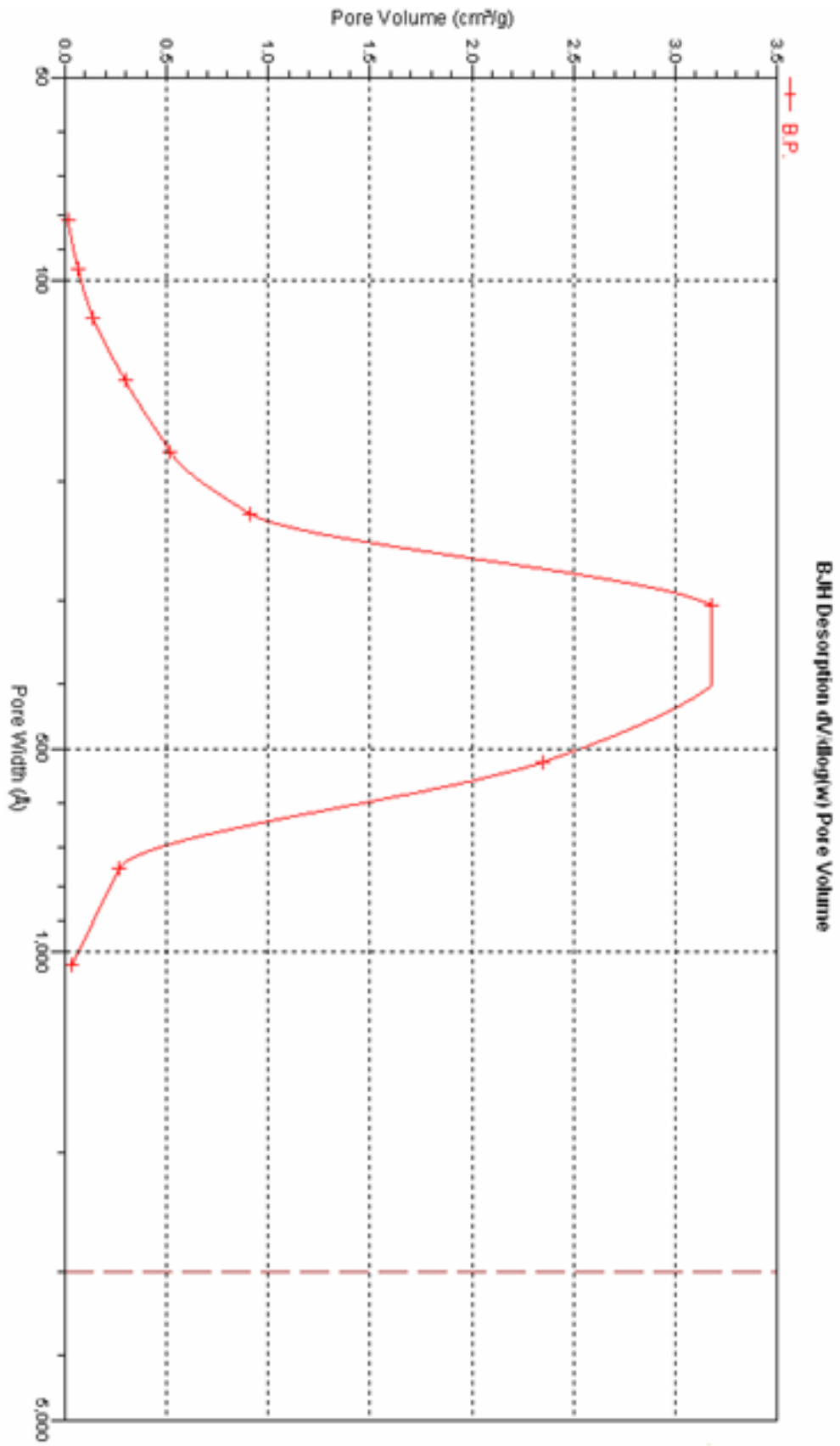


圖 4-22 巴克紙之孔隙分佈圖

Properties of Carbon Nanotubes

Going to Extremes




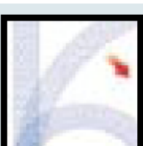
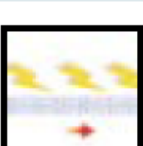

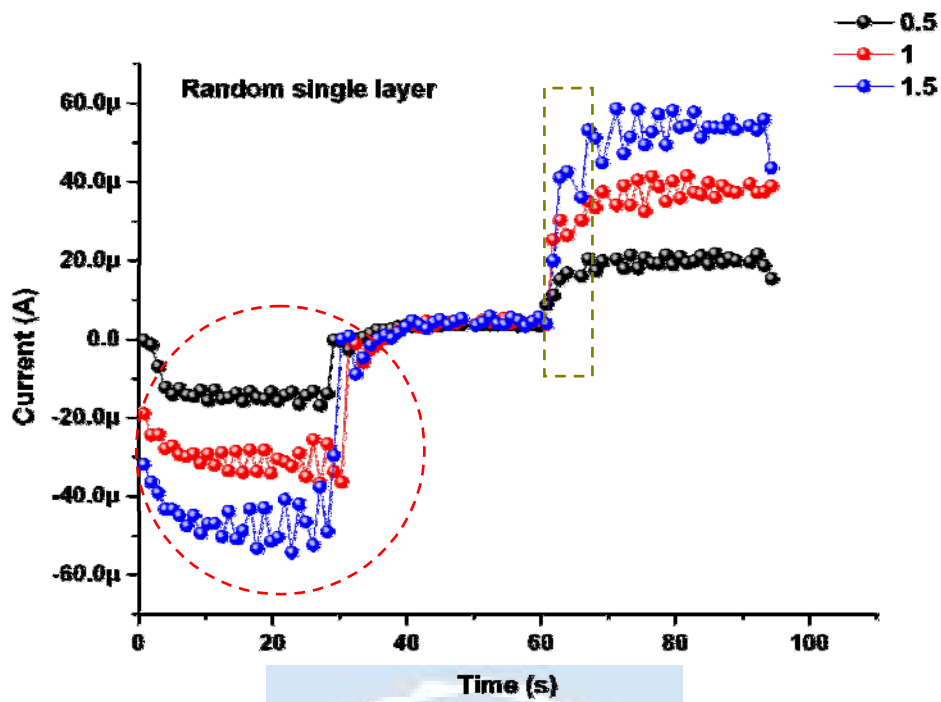
PROPERTY	SINGLE-WALLED NANOTUBES	BY COMPARISON
 Size	0.6 to 1.8 nanometer in diameter	Electron beam lithography can create lines 50 nm wide, a few nm thick
 Density	1.33 to 1.40 grams per cubic centimeter	Aluminum has a density of 2.7 g/cm ³
 Tensile Strength	45 billion pascals	High-strength steel alloys break at about 2 billion Pa
 Resilience	Can be bent at large angles and restraightened without damage	Metals and carbon fibers fracture at grain boundaries
 Current Carrying Capacity	Estimated at 1 billion amps per square centimeter	Copper wires burn out at about 1 million A/cm ²
 Field Emission	Can activate phosphors at 1 to 3 volts if electrodes are spaced 1 micron apart	Molybdenum tips require fields of 50 to 100 V/μm and have very limited lifetimes

圖 4-23 單根奈米碳管密度圖



4-24 單一 Random 巴克紙於三種時變率下之渦電流圖

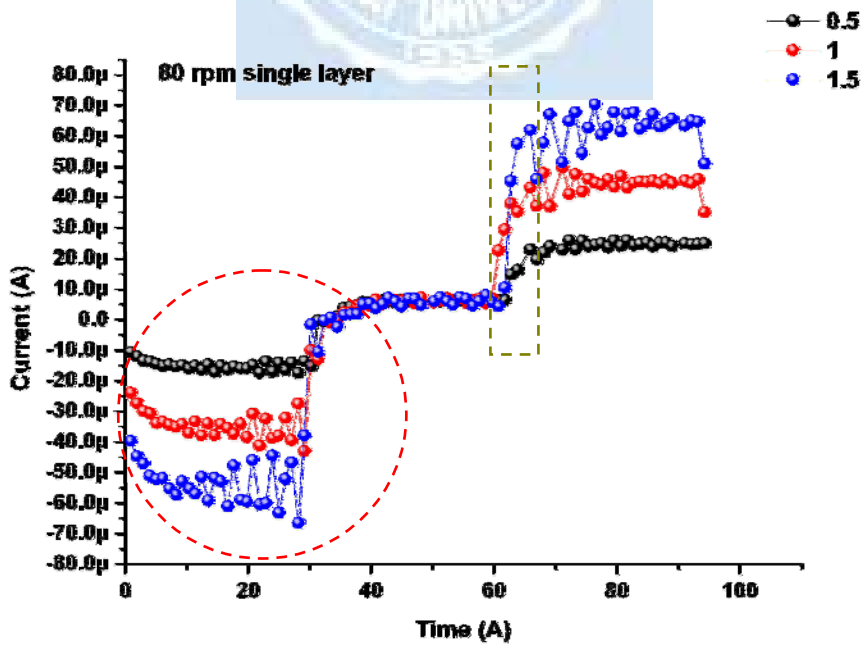


圖 4-25 單一 80 rpm 巴克紙於三種時變率下之渦電流圖

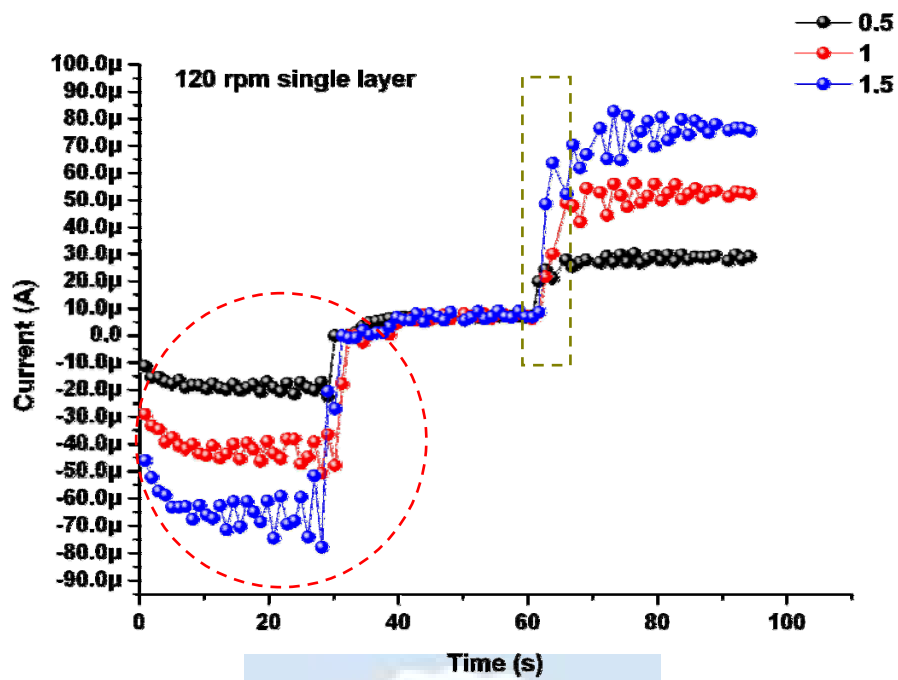


圖 4-26 單一 120 rpm 巴克紙於三種時變率下之渦電流圖

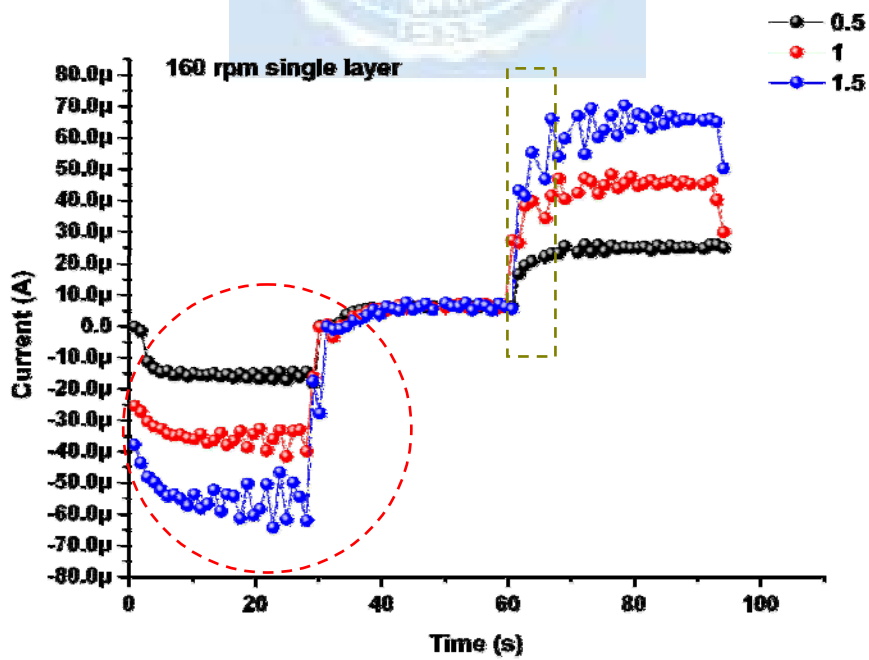


圖 4-27 單一 160 rpm 巴克紙於三種時變率下之渦電流圖

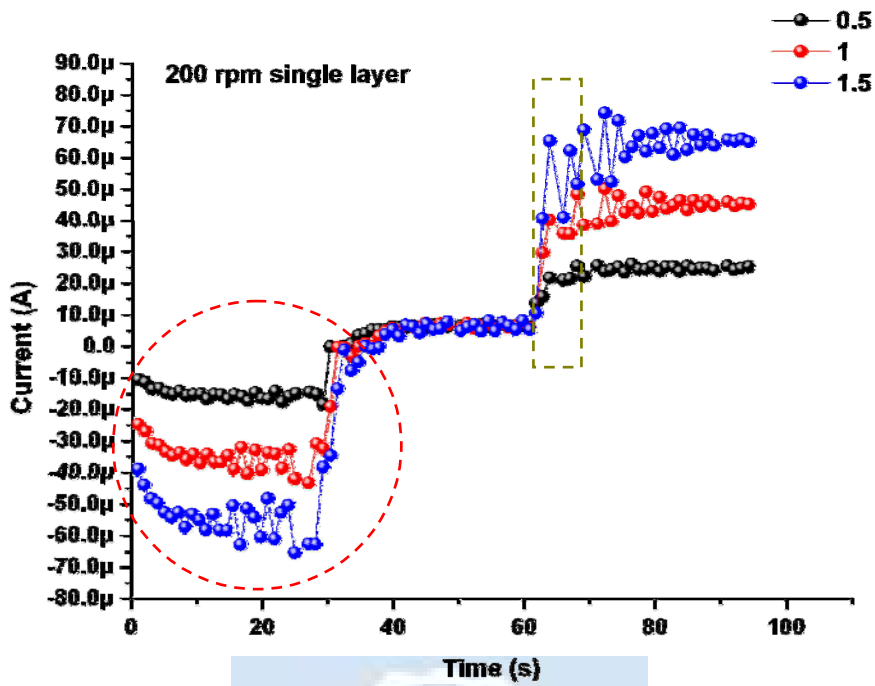


圖 4-28 單一 200 rpm 巴克紙於三種時變率下之渦電流圖

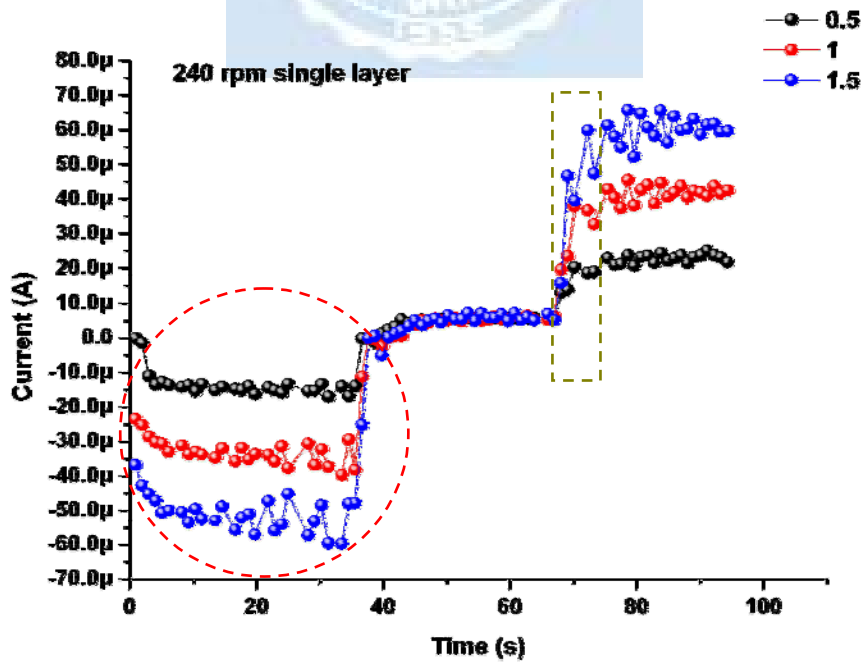


圖 4-29 單一 240 rpm 巴克紙於三種時變率下之渦電流圖

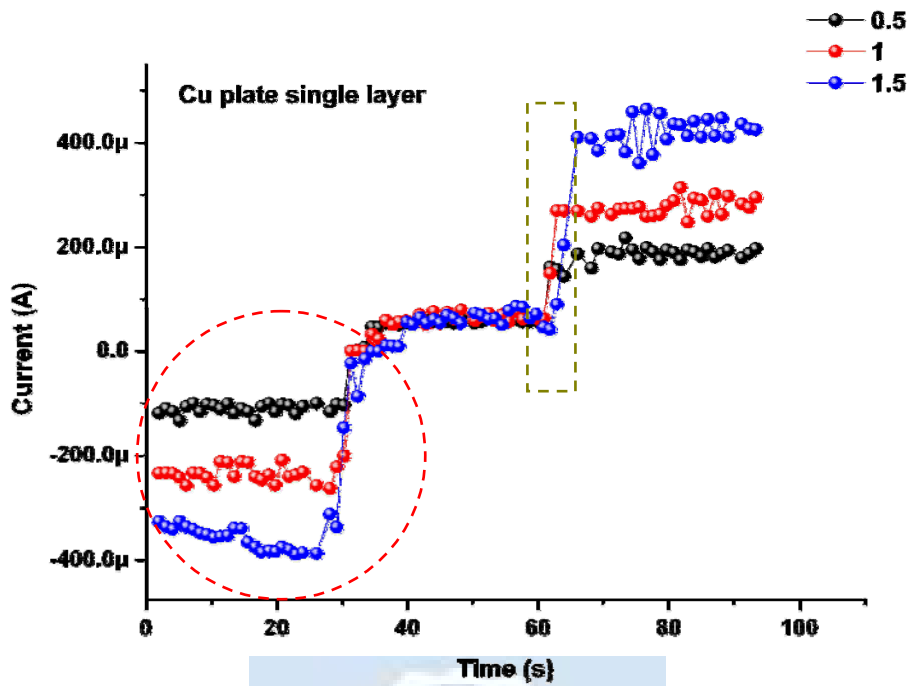


圖 4-30 單一 Cu plate 於三種時變率下之渦電流圖

$d\Phi/dt = 72 \text{ Gauss/s}$

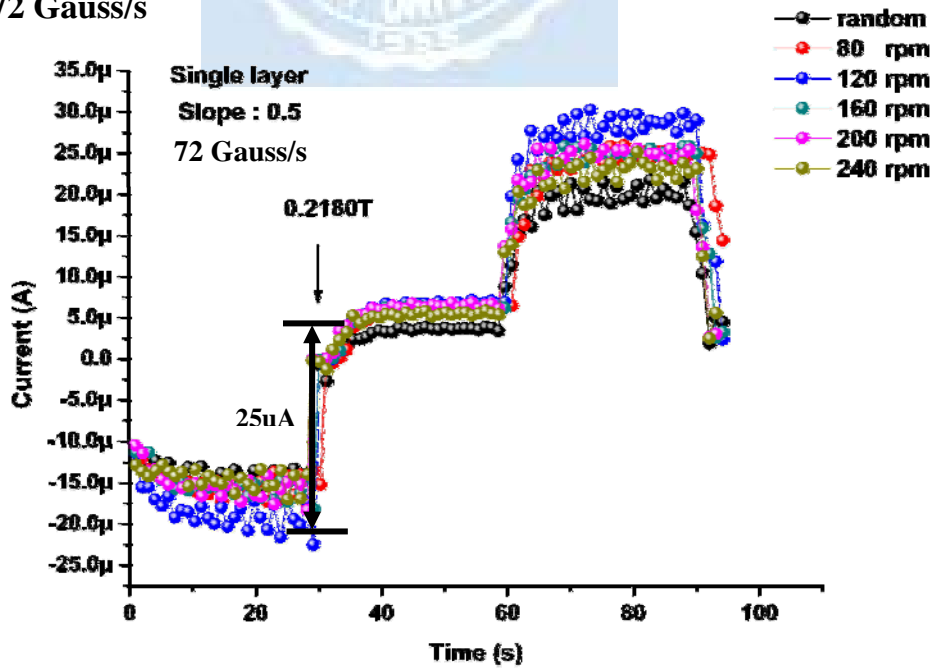


圖 4-31 單片材料於 72Gauss/s 各種樣本之渦電流圖

$d\Phi/dt = 144 \text{ Gauss/s}$

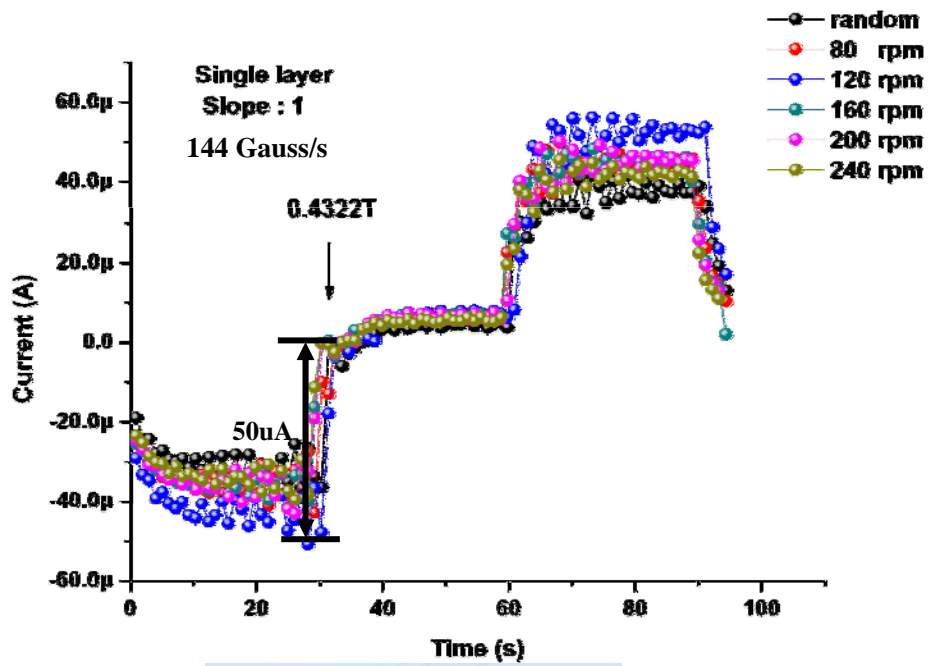


圖 4-32 單片材料於 144Gauss/s 各種樣本之渦電流圖

$d\Phi/dt = 215 \text{ Gauss/s}$

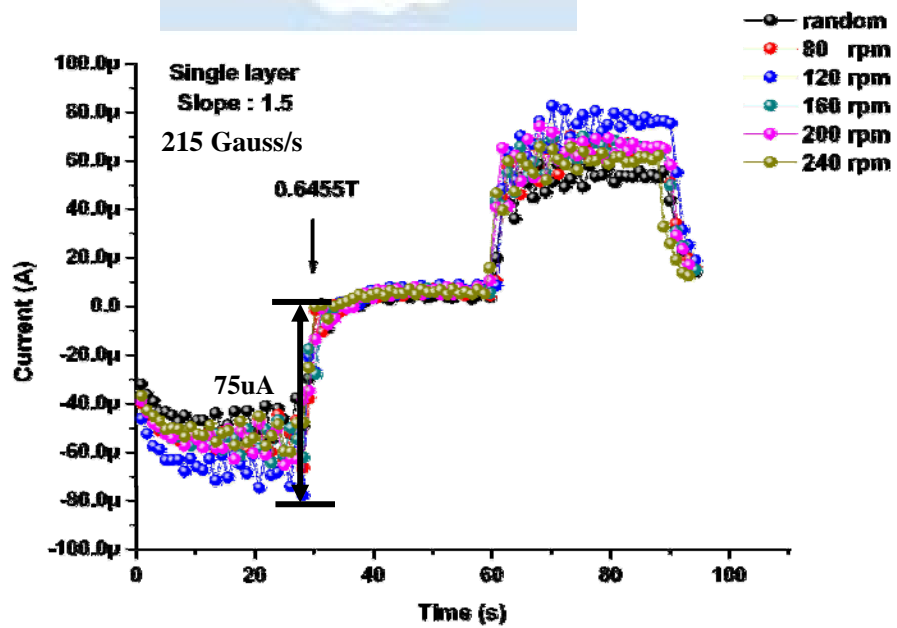


圖 4-33 單片材料於 215Gauss/s 各種樣本之渦電流圖

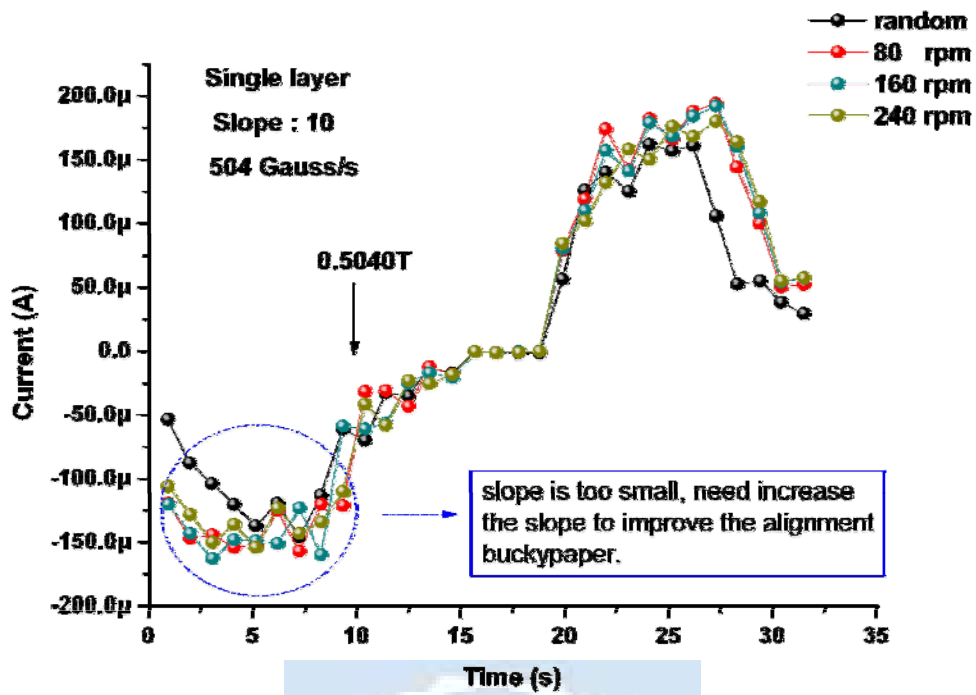


圖 4-34 單片材料於 504Gauss/s 各種樣本之渦電流圖

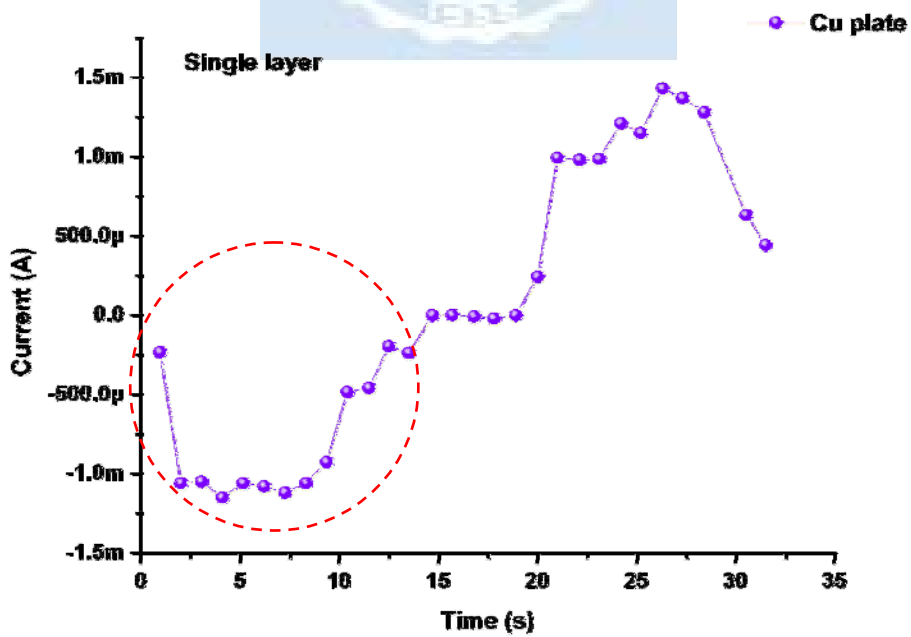


圖 4-35 單一銅片於 504Gauss/s 下之渦電流圖

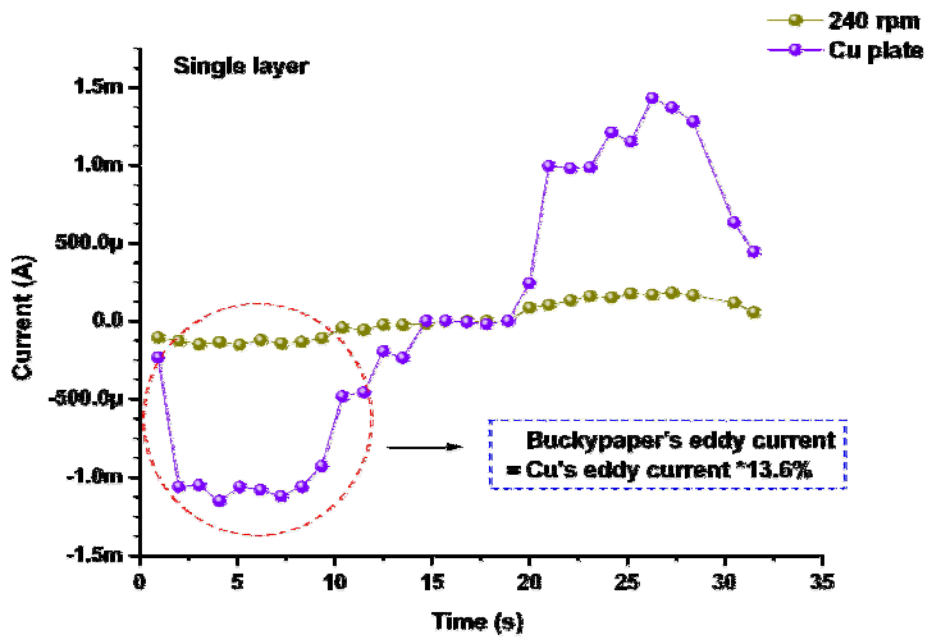


圖 4-36 單一銅片與 240rpm 於 504Gauss/s 之渦電流圖

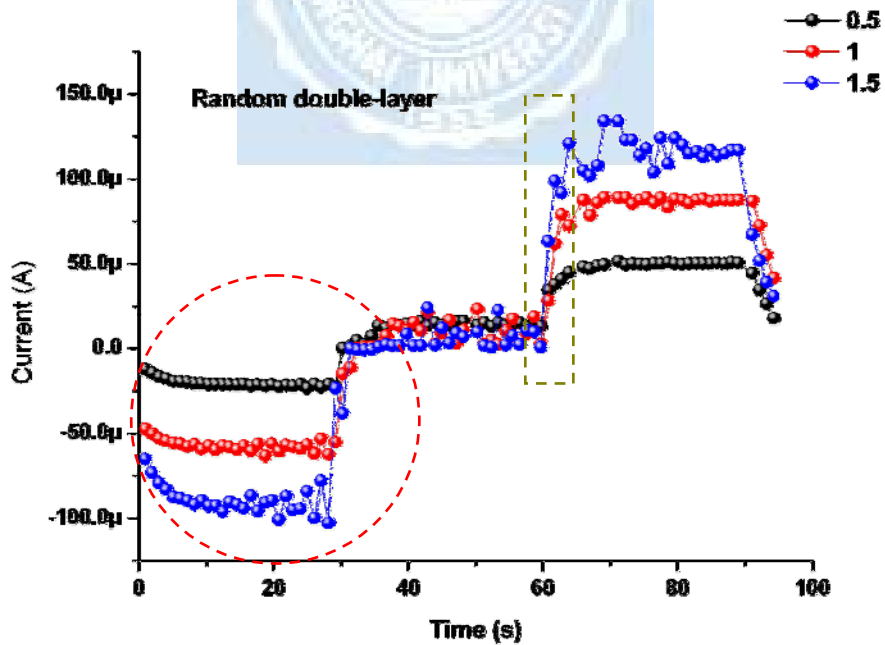


圖 4-37 雙層 Random 巴克紙於三種時變率下之渦電流圖

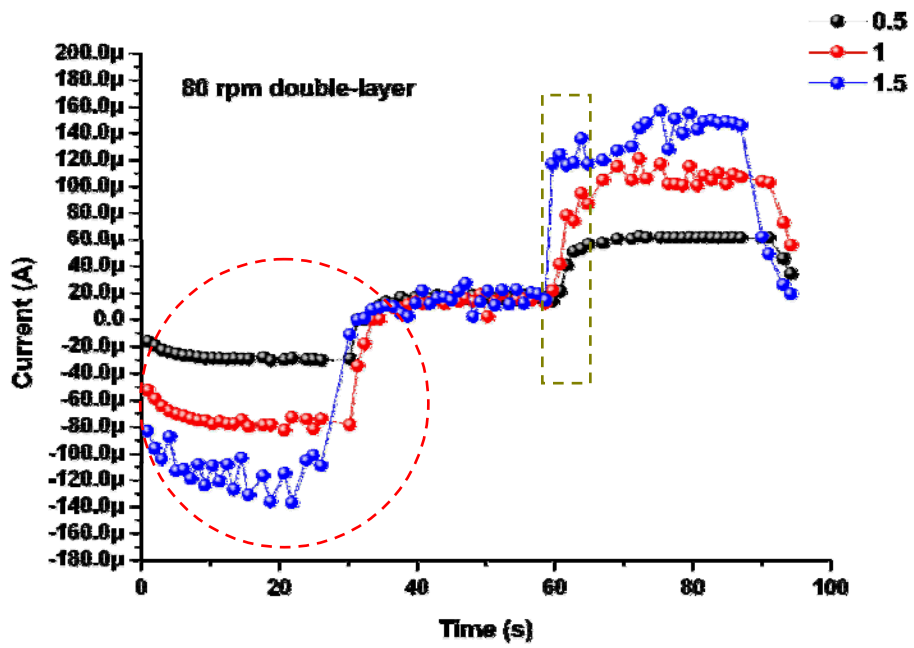


圖 4-38 雙層 80rpm 巴克紙於三種時變率下之渦電流圖

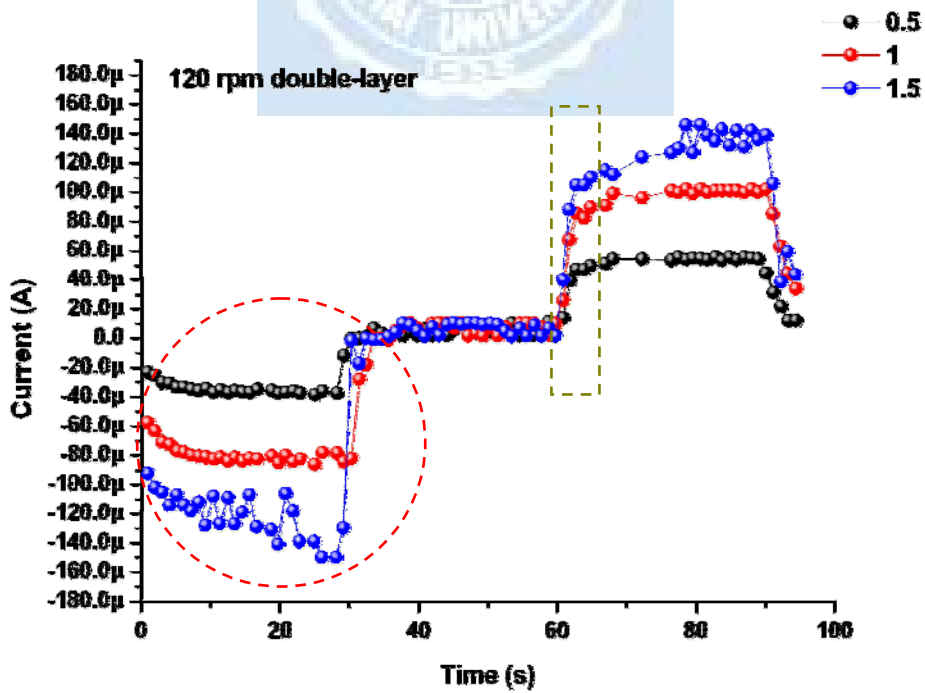


圖 4-39 雙層 120rpm 巴克紙於三種時變率下之渦電流圖

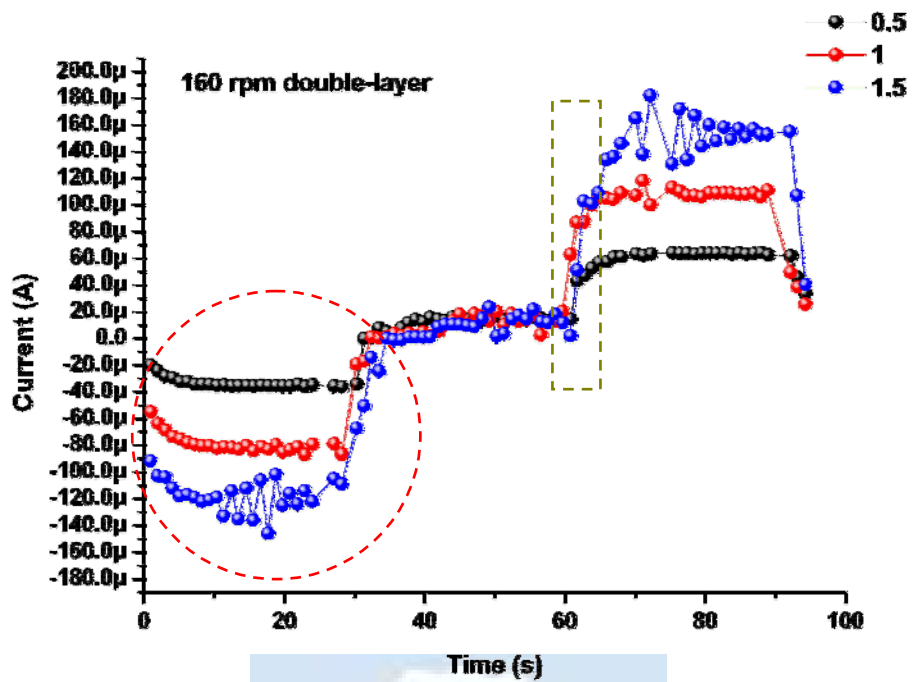


圖 4-40 雙層 160rpm 巴克紙於三種時變率下之渦電流圖

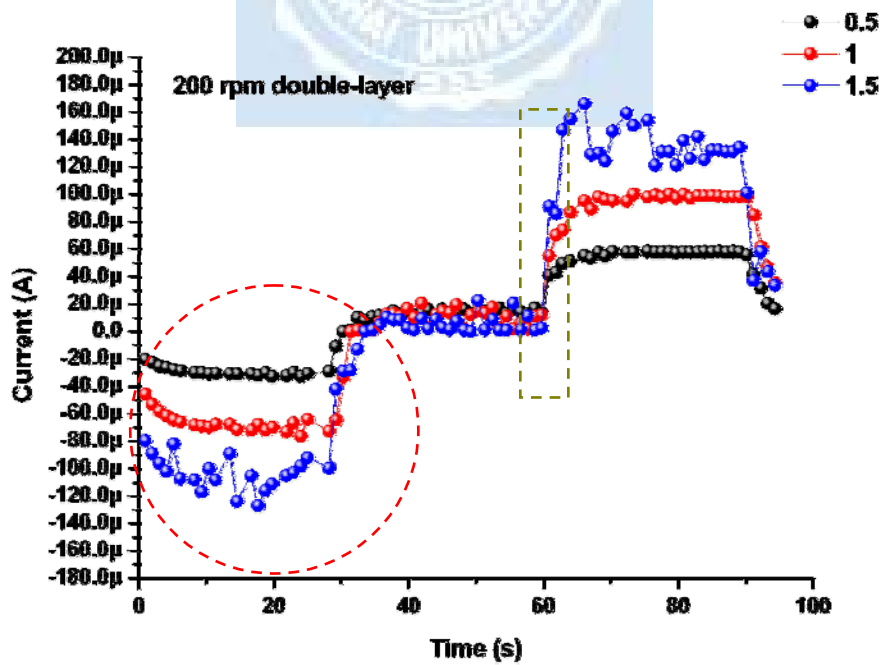


圖 4-41 雙層 200rpm 巴克紙於三種時變率下之渦電流圖

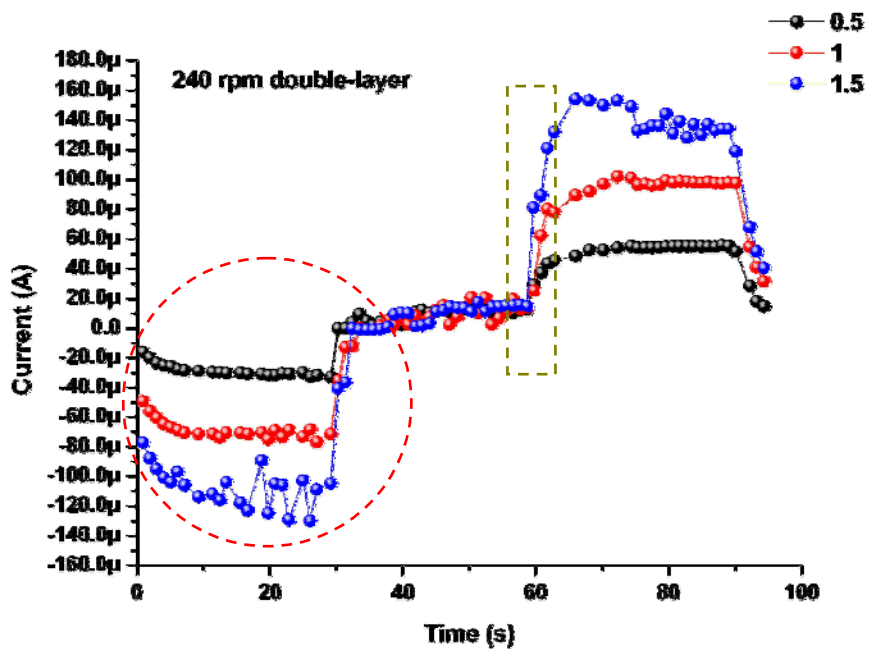


圖 4-42 雙層 240rpm 巴克紙於三種時變率下之渦電流圖

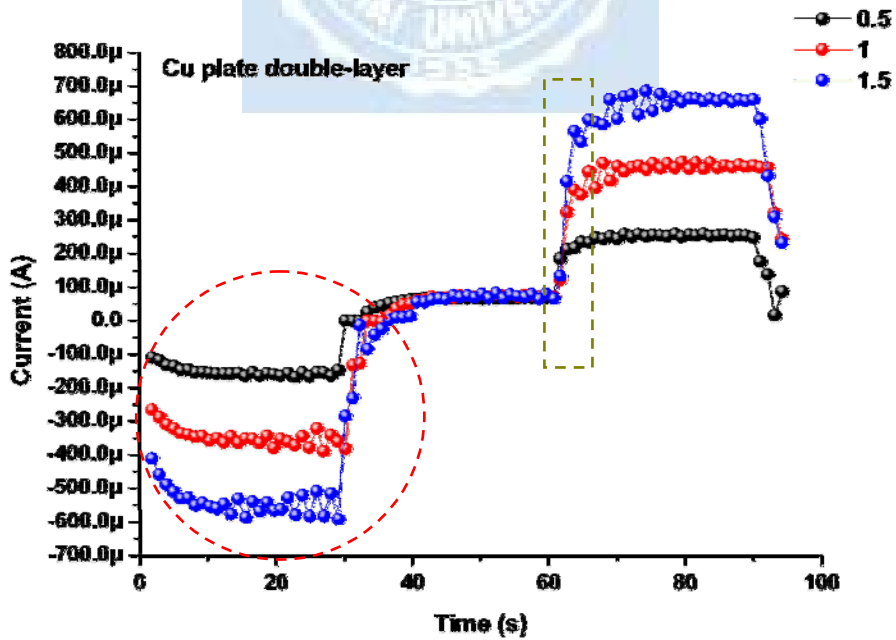


圖 4-43 雙層 Cu plate 巴克紙於三種時變率下之渦電流圖

$d\Phi/dt = 72 \text{ Gauss/s}$

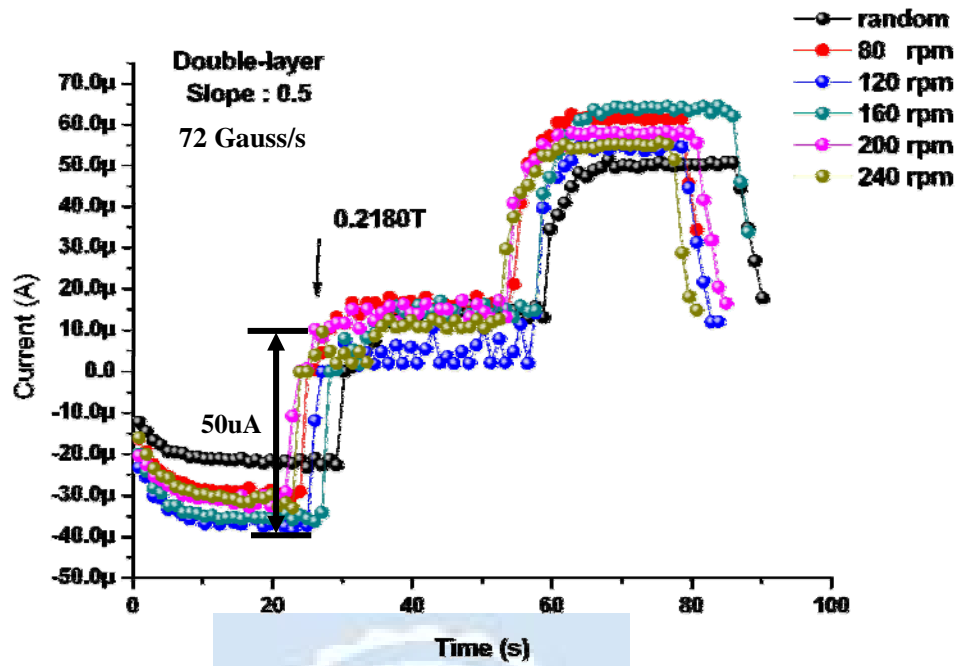


圖 4-44 雙層材料於 72Gauss/s 各種樣本之渦電流圖

$d\Phi/dt = 144 \text{ Gauss/s}$

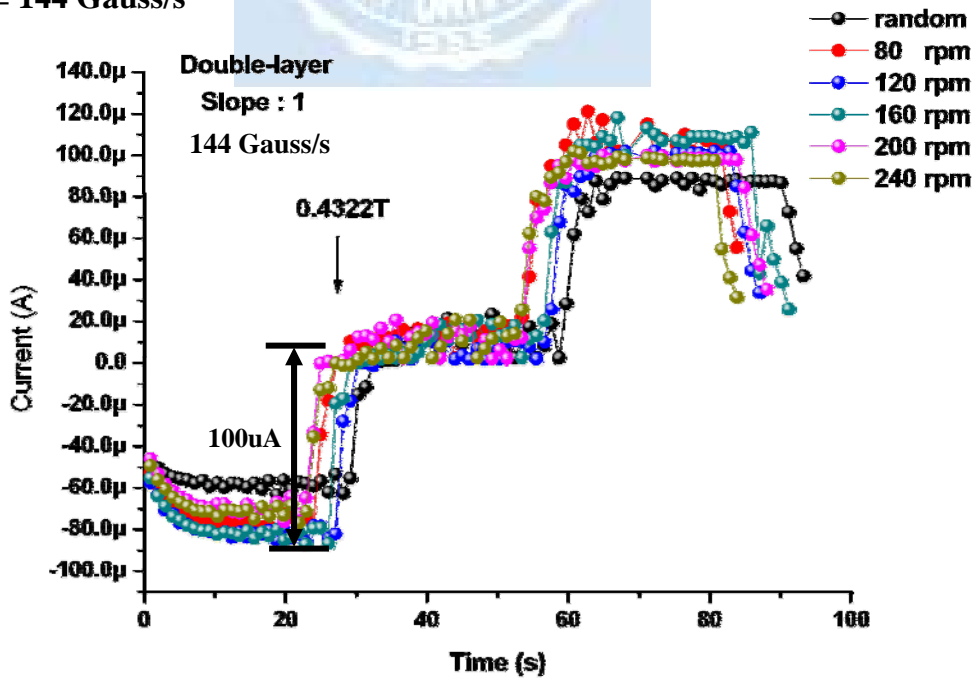


圖 4-45 雙層材料於 144Gauss/s 各種樣本之渦電流圖

$d\Phi/dt = 215 \text{ Gauss/s}$

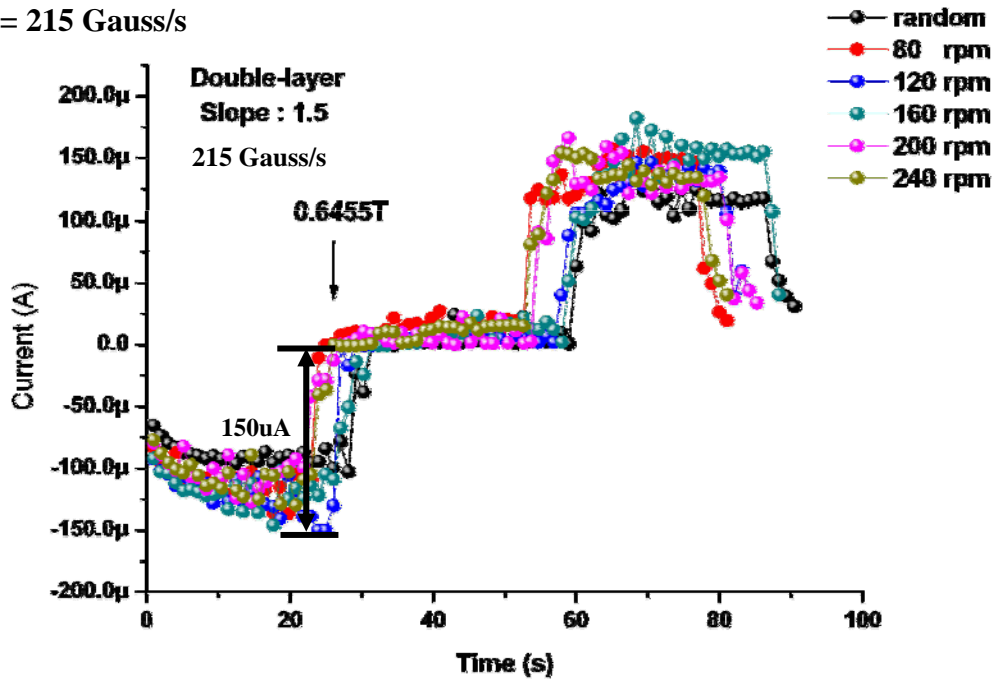


圖 4-46 雙層材料於 215Gauss/s 各種樣本之渦電流圖

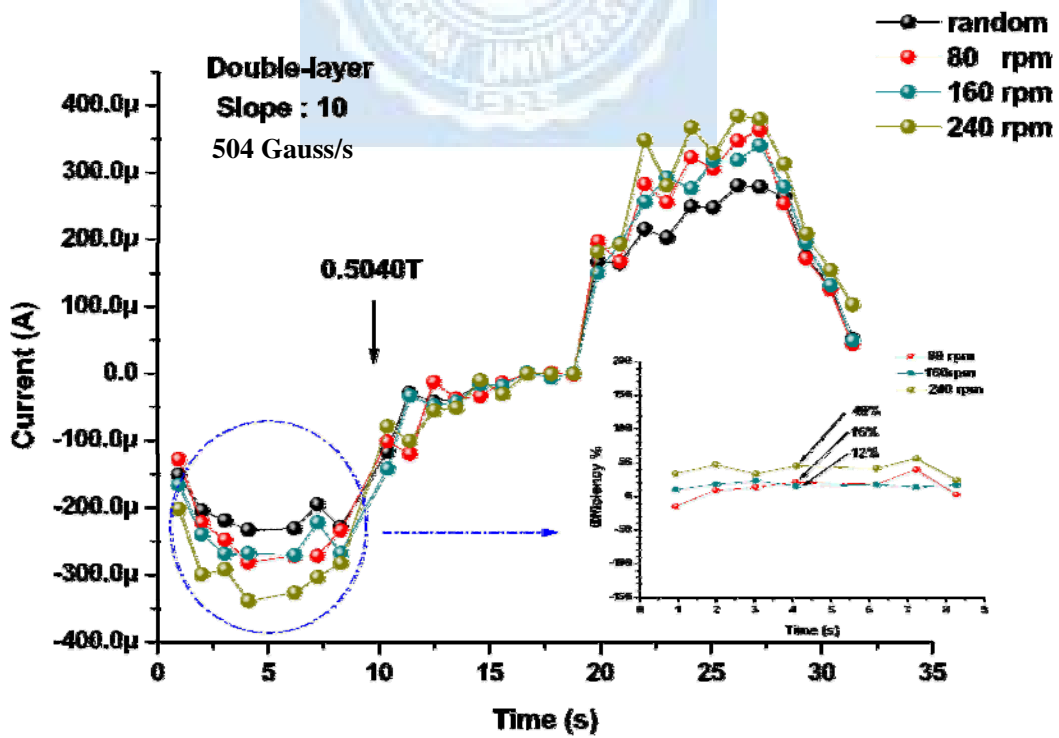


圖 4-47 雙層材料於 504Gauss/s 各種樣本之渦電流圖

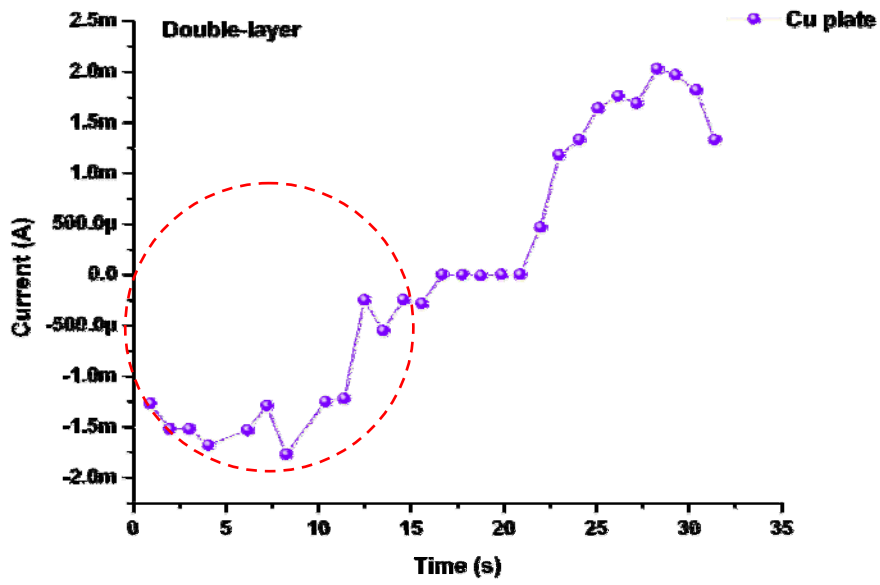


圖 4-48 雙層銅片於 504Gauss/s 下之渦電流圖

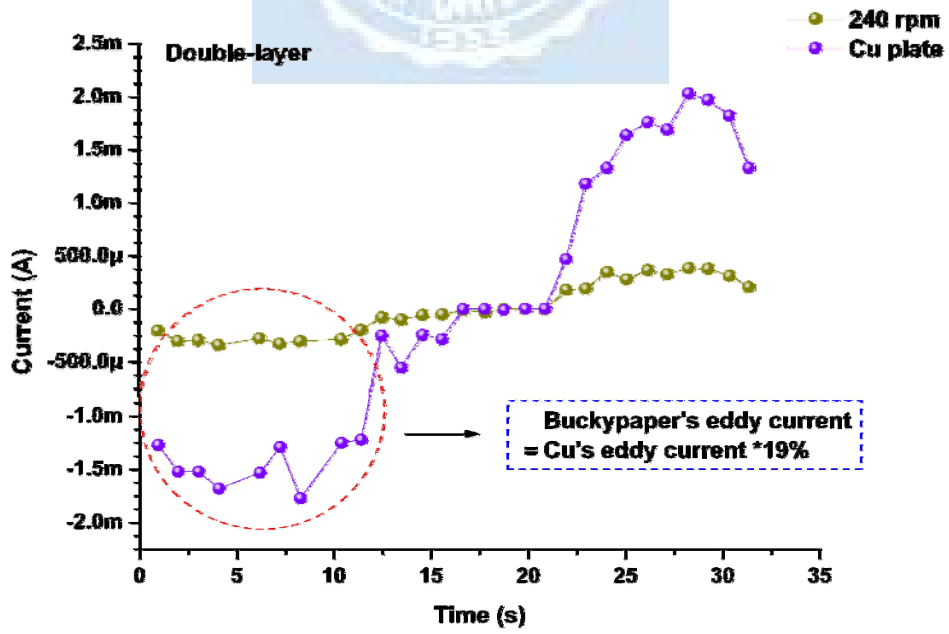


圖 4-49 雙層銅片與 240rpm 於 504Gauss/s 之渦電流圖

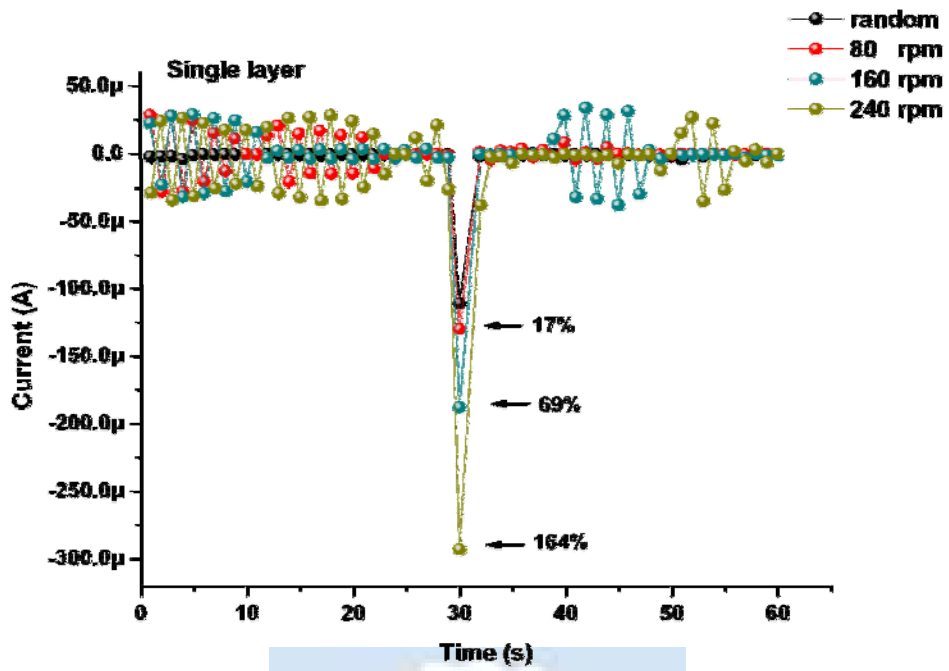


圖 4-50 單片 Random ~ 240rpm 於瞬間極大磁通量變化之渦電流圖

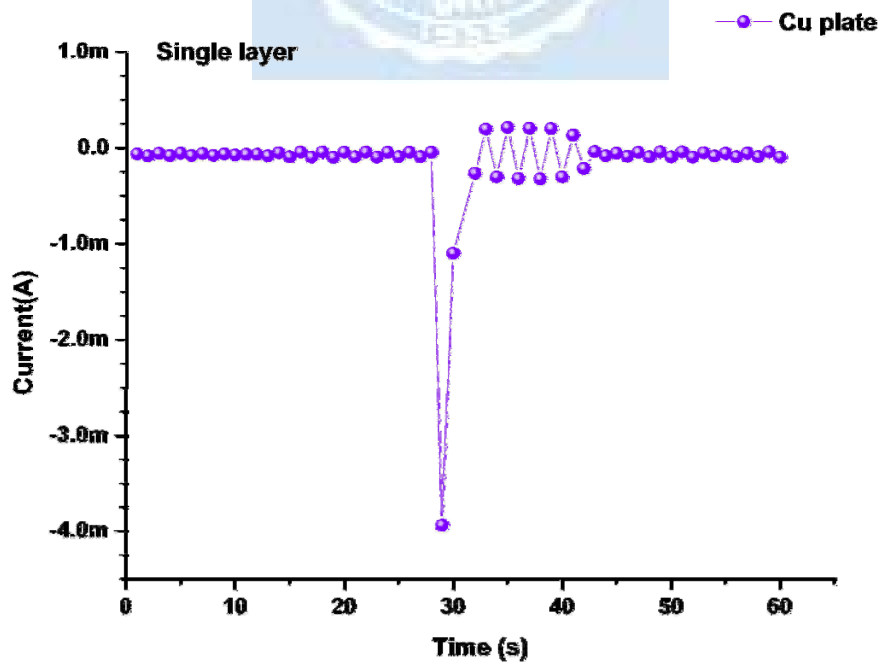


圖 4-51 單一銅片於瞬間極大磁通量變化之渦電流圖

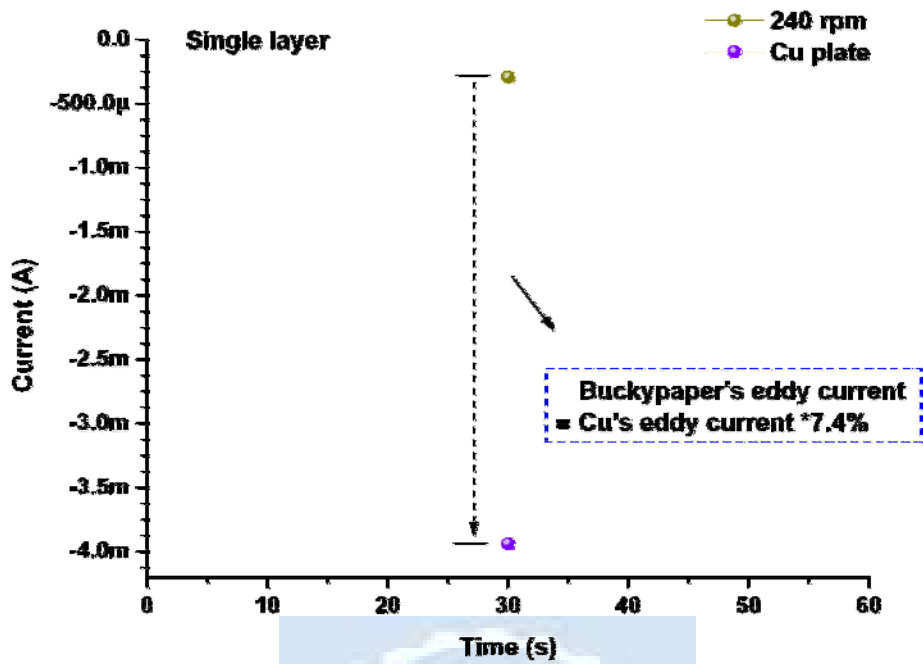


圖 4-52 單片銅片與 240rpm 於瞬間極大磁通量變化之渦電流圖

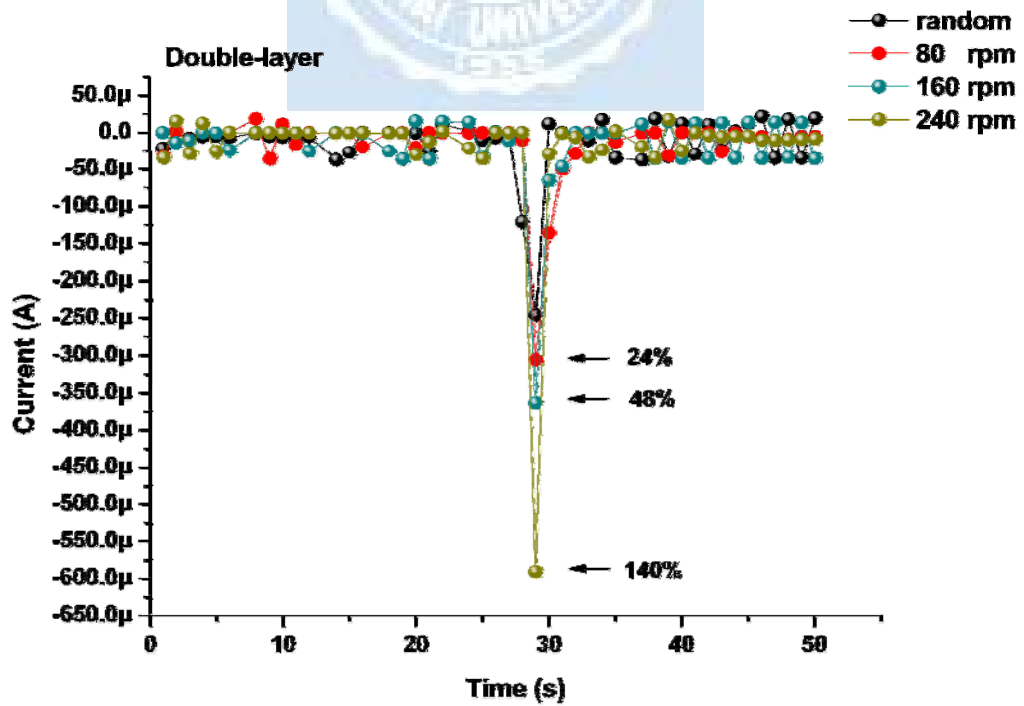


圖 4-53 雙層 Random ~ 240rpm 於瞬間極大磁通量變化之渦電流圖

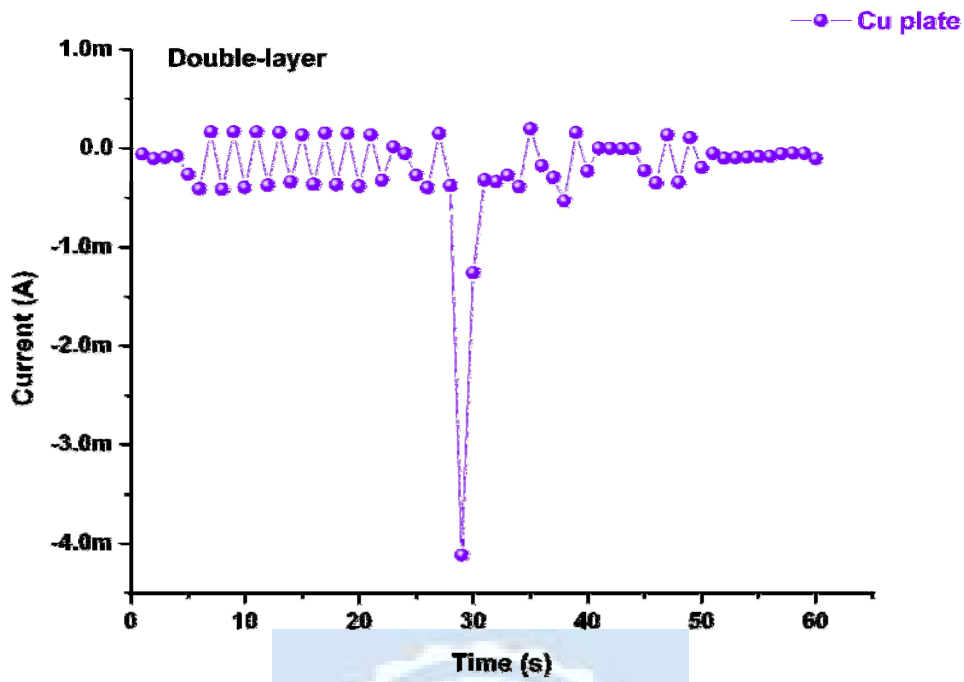


圖 4-54 雙銅片於瞬間極大磁通量變化之渦電流圖

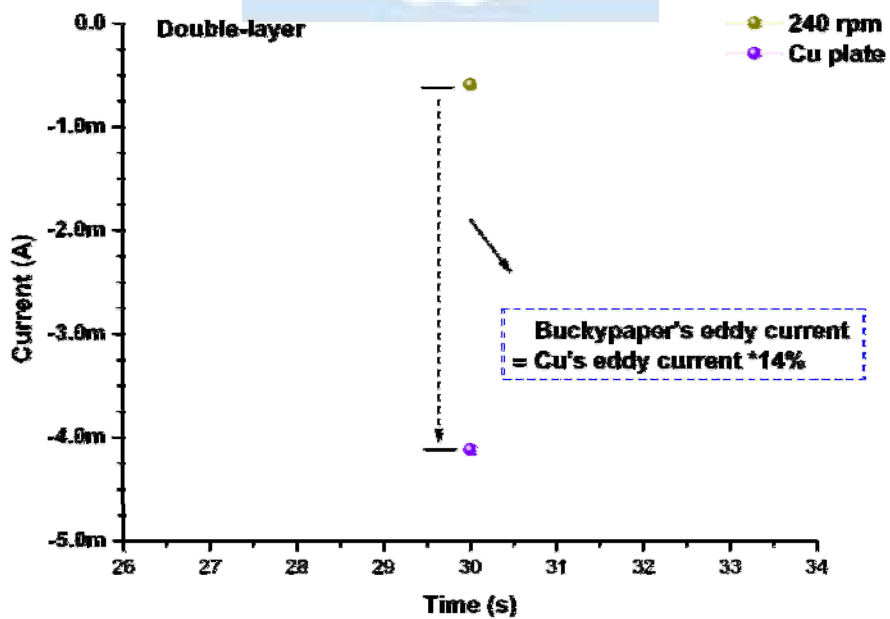


圖 4-55 雙銅片與 240rpm 於瞬間極大磁通量變化之渦電流圖

第五章 總結與未來展望

5.1 結論

實驗經由奈米碳管粉末製備成巴克紙，根據霍爾量測可知其為一半金屬材料，四點探針下之電阻率為 $10^{-4} \Omega \cdot m$ ，BET 實驗下可知其為高孔隙之材料，並透過製程的改善使其呈現 Alignment 之效果。磁性系統測試下，利用渦電流法以成功的驗證渦旋動力作用下的 Alignment 巴克紙確實有異於 Random 形式之巴克紙。並且藉著提高磁通量的時變率，可以得知 Alignment 轉數彼此之間的差異性。本論文以幾個 Q&A 之方式，整理出以下幾個結論：

Question :

Q₁: 整篇論文所探討的主要目的即是利用渦電流法來驗證渦旋動力是否達到預期之效果?

Q₂: 不同轉數大小的巴克紙是否有不同的表現差異?有何區別或趨勢?

Q₃: 雙層材料之巴克紙藉由渦電流的驗證來得知是否會有累加堆疊之效果?

Q₄: 巴克紙受到磁通量之時變率的影響為何?呈現怎樣的趨勢?和銅片有何差異?

Solution :

A₁：我們利用 Bottom-up 的方式從微尺度的 MWCNTs 成功製備成巨觀尺度的巴克紙，並且依照渦電流之實驗與 SEM 之分析，確實足以證明渦流動力可以使得 CNTs 呈現有序之排列。從渦電流的實驗數據可以得知，Random 型式之巴克紙渦電流大小明顯低於 Alignment 之巴克紙，效率提升約 40%。

A₂：從瞬間磁通量功率變化與平均磁通量功率變化的實驗可以得知，當巴克紙於平均磁通量功率變化下，Alignment 彼此之間的樣本差異性並未可以明顯區別；但當時變率為 500Gaus/s 以上時，Alignment 彼此之間的轉數效果就會被逐漸彰顯出來。如將樣本置於瞬間磁通量通率變化下時，單層 240rpm 較單層 80rpm 渦電流提升 140% ，雙層 240rpm 較雙層 80rpm 提升 97% 。

A₃：雙層巴克紙之渦電流相較於單層巴克紙約提昇了 101.7% ，證明堆疊層數與渦電流呈現正相關。

A₄：巴克紙無論是在單層或雙層材料的情形下，渦電流皆會和磁通量的時變率呈現正相關，渦電流會遵循磁通量的倍數而呈現倍數的

成長。平均磁通量變化功率下，單層巴克紙之渦電流為銅片的 13.6%，雙層巴克紙之渦電流為銅片的 19%。

5.2 未來工作與展望

1. 本實驗 Alignment 受限於儀器限制，僅約 240rpm，如能將轉數拉高，並大幅提高磁通量之時變率，應能提升其渦電流之效果。
2. 若能改變巴克紙之組成結構，並增加其堆疊層數，應能提升渦電流之效果。
3. 本實驗所探討的為單層與雙層巴克紙之渦電流現象研究，若能加入後端電路處理，則可望將其當作一電流源。



參考文獻

Chapter 1

- [1] Feynman R. P., 1959, "There's Plenty of Room at the Bottom" , annual meeting of the American Physical Society, December 29.
- [2] Iijima S., 1991, "Helical microtubules of graphitic carbon" , Nature, vol. 354 , pp.56-58.
- [3] Iijima S., Ichihashi T., "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter", Nature, 1993, vol. 363, pp.603-605.
- [4] 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
- [5] Harris, P. (2004). Carbon Nanotubes and Related Structures- New Materials for the Twenty-first Century. New York: Cambridge University Press.
- [6] Kramer, L., Liang, Z., Wang, B., Wang, Z., & Zhang, C., (2003). Processing and property investigation of single-walled carbon nanotubes buckypaper/epoxy resin matrix nanocomposites. Composites- Applied Science and Manufacturing, A, 1225-1232.
- [7] Kadambala Ravi Shankar.,(2003), "Preparation and characterization of magnetically aligned carbon nanotube buckypaper and composite" A Thesis submitted to the Department of Industrial Engineering in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science.
- [8] Yeh. C. S.,(2007), "A study of nanostructure and properties of mixed nanotube buckypaper materials: fabrication, process modeling characterization, and property modeling "A Thesis submitted to the Department of Industrial Engineering in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science.

Chapter 2

- [9] Chambers A, Nemes T, Rodriguez NM, et al. J Phys Chem. 1998, 102: 2251
- [10] 大谷衫郎、大谷朝男共著，賴耿陽 譯著，應用新科技碳纖維材料入門，復漢出版社有限公司，2000年，台南。
- [11] Radovic LR, Rodriguez-Reinoso F. Carbon Materials in Catalysis In: ... Chemistry and Physics of Carbon. Vol. 25. New York (NY): Marcel Dekker; 1997. pp. 243-358.
- [12] 英 貢, 大越昌幸, "Ablation of Carbon Materials Using Excimer Lasers, a Free Electron Laser, and Synchrotron Radiation", the laser society of Japan, 2005 Digital Archive, pp.806-811
- [13] 成會明, 張勁燕等。奈米碳管，五南圖書出版股份有限公司，2004年，台北。
- [14] 山田能生, 稻桓道夫。碳素(日)，1997, 178: 122

- [15] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature*, 1985, 318, 162
- [16] T.W. Ebbesen and P.M. Ajayan, "Large-scale synthesis of carbon nanotubes", *Nature*, vol.358, pp.220-222, 1992
- [17] D.S. Bethune, C.H. Klang, M.S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez and R. Beyers, "Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls", *Nature*, vol. 363, pp.605-607, 1993
- [18] 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
- [19] 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
- [20] D. Gozzi, A. Latini and M. Tomellini, *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 45-53
- [21] R. Sen, A. Govindaraj and C.N.R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* 267, 276, 1997
- [22] S. Fan, M.G. Chaplin, N.R. Franklin, T.W. Tombler, A.M. Cassell and H. Dai, *Science* 283, 512, 1999
- [23] C.J. Lee and J. Parl, *Appl. Phys. Lett.* 77, 830, 2000
- [24] Z.F. Ren, Z.P. Huang, J.H. Wang, P. Bush, M.P. Siegal and P.N. Provencio, *Science* 282, 1105, 1998
- [25] C. Bower, W. Zhu, S. Jin, O. Zhou, *Appl. Phys.* 77, 830, 2000
- [26] JH Han et al, Low Temperature Synthesis of Carbon Nanotubes by Thermal Chemical Vapor Deposition Using Co-Catalyst, *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 39, December 2001, pp. S116-S119
- [27] U.S. Patent 5753088
- [28] S. Yahachi, T. Yoshihiko and K. Atsuo, "Diameters of single-wall carbon nanotubes depending on helium gas pressure in an arc discharge", *Physical Chemistry B*, vol. 104 pp.483-487, 1996
- [29] Yahachi Satio, *Carnon* 33, 7, 979-988, 1995
- [30] M. J. Yacaman, M. M. Yoshida, L. Rendon and J. G. Santiesteban, "Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure", *Applied Physics Letters*, vol. 62, pp. 202-204, 1993
- [31] M. Yudasaka, R. Kikuchi, T. Matsui, Y. Ohki and S. Yoshimura, *Appl. Phys. Lett.* 67, 2477 (1995)
- [32] H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* 260, 471 (1996)
- [33] M. Terrones, N. Grobert, J. Olivares, J. P. Zhang, H. Terrones, K. Kordatos, W. K. Hsu, J. P. Hare, P. D. Townsend, K. Prassides, A. K. Cheetham, H. W. Kroto and D. R. M. Walton, "Controlled production of aligned-nanotube bundles", *Nature*, vol. 388, pp. 52-55, 1997
- [34] T.M. Minea, T. S. Point, A. Gohier, A. Granier, C. Godon, F. Alvarez, "Single chamber PVD/PECVD process for in situ control of the catalyst activity on carbon nanotubes growth", *Surface & Coatings Technology* 200 (2005) 1101-1105
- [35] Teri Wang Odom*, Jin-Lin Huang*, Philip Kim & Charles M. Lieber*, "Atomic

- structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes", *Nature*, vol.391 pp.62-64, 1998
- [36] N. Hamada, S. Sawada and A. Oshiyama, "New one-dimensional conductors: graphitic microtubules", *Physical Review Letters*, vol. 68, pp. 1579-1581, 1992
- [37] J. W. Mintmire. et al., *Physical Review Letters* , vol.68, (1992), 631-634.
- [38] Jeroen W. G. Wildoer. et al., *Nature* (1998) vol.391
- [39] Dresselhaus MS, Dresselhaus G, Eklund PC. *Science of fullerenes & Carbon Nanotubes*. San Diego: Academic Press, 1996
- [40] C. H. Kiang, M. Endo, P. M. Ajayan, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, "Size effects in carbon nanotubes", *Physical Review Letters*, vol. 81, pp. 1869-1872, 1998
- [41] A.A. Lucas1*, V. Bruyninckx1, Ph. Lambin et al. *Scanning Microscopy* Vol. 12, No. 3, 1998, pp. 415-436
- [42] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, "Electronic structure of chiral graphene tubules", *Applied Physics Letters*, vol. 60, pp. 2204-2206, 1992
- [43] S. Frank, P. Poncharal, Z. L. Wang and W. A. de Heer, "Carbon nanotube quantum resistors", *Science*, vol. 280, pp. 1744-1746, 1998
- [44] L. Langer, V. Bayot, E. Grivei, J. P. Issi, J. P. Heremans, C. H. Olk, L. Stockman, C. Van Haesendonck and Y. Bruynseraede, "Quantum transport in a multiwalled carbon nanotube", *Physical Review Letters*, vol. 76, pp. 479-482, 1996
- [45] R. S. Lee, H. J. Kim, J. E. Fischer, A. Thess and R. E. Smalley, "Conductivity enhancement in single-walled carbon nanotube bundles doped with K and Br", *Nature*, vol. 388, pp. 255-257, 1997
- [46] R. J. Baierle, S. B. Fagan, R. Mota, A. J. R. da Silva and A. Fazzio, "Electronic and structural properties of silicon-doped carbon nanotubes", *Physical Review B*, vol. 64, pp. 085413-1-085413-4, 2001
- [47] K. Liu, Ph. Avouris, R. Martel and W. K. Hsu , "Electrical transport in doped multiwalled carbon nanotubes", *Physical Review B*, vol. 63, pp 1614041-1614044, 2001
- [48] A. P. Ramirez, R. C. Haddon, O. Zhou, R. M. Fleming, J. Zhang, S. M. McClure and R. E. Smalley, "Magnetic susceptibility of molecular carbon nanotubes and fullerite", *Science*, vol. 265, pp. 84-86, 1994
- [49] Y. Aharonov and D. Bohm, "Significance of electromagnetic potentials in the quantum theory", *Physical Review Letters*, vol. 115, pp. 485-491, 1959
- [50] R. G. Chambers, "Shift of an electron interference pattern by enclosed Magnetic Flux", *Physical Review Letters*, vol. 5, pp. 3-5, 1960
- [51] N. Osakabe, T. Matsuda, T. Kawasaki, J. Endo, A. Tonomura, S. Yano and H. Yamada, "Experimental confirmation of Aharonov-Bohm effect using a toroidal magnetic field confined by a superconductor", *Physical Review A*, vol. 34, pp. 815-822, 1986
- [52] Z. K. Tang, L. Zhang, N. Wang , X. X. Zhang, G. H. Wen, G. D. Li, J. N. Wang, C. T. Chan and P. Sheng, "Superconductivity in 4 angstrom single-walled carbon nanotubes", *Science*, vol. 292, pp. 2462-2465, 2001
- [53] I. Takesue, J. Haruyama, N. Kobayashi, S. Chiashi, S. Maruyama, T. Sugai and

- H. Shinohara, "Superconductivity in entirely end-bonded multiwalled carbon nanotubes", *Physical Review Letters*, vol. 96, pp.0570011-0570014, 2006
- [54] Y. Tu, Z. P. Huang, *Applied Physics Letters* 80, 4018-4020, 2002
- [55] Vincent Jourdain, Henning Kanzow, et al., *Chemical Physics Letters* 364, 27-33, 2002
- [56] S. Sanvito, Y. K. Kwon, D. Tomànek and C. J. Lambert, *Phys. Rev. Lett.* 84, 1974, 2000
- [57] Ishan Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances* 3rd
- [58] J. Hone, M. Whitney and A. Zettle, *Synthetic Metals*, 103, 2498, 1999
- [59] S. Berber, Y. K. Kwon and D. Tomanek, *Phys. Rev. Lett.* 84, 4613, 2000
- [60] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* 60, 2204, 1992
- [61] R. Saito, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, *J. Appl. Phys.* 73, 494, 1993
- [62] T. W. Odom, J. L. Huang, P. Kim and C. M. Lieber, *Nature* 391, 62, 1998
- [63] *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, edited by R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus (Imperial College Press, 1998), Chapter 3
- [64] C. Dekker, *Carbon Nanotubes as Molecular Quantum Wires*, *Physics Today*, May, 22, 1999
- [65] Ebbesen TW ed. *Carbon Nanotubes, preparation and properties*. CRC Press 1997
- [66] Yakobson BI, Smalley RE. *Am Sci.* 1997, 85: 324
- [67] <http://www.wired.com/wired/archive/11.04/nanotech.html>
- [68] <http://www.aip.org/enews/physnews/1996/split/pnu279-2.htm>
- [69] http://www.wag.caltech.edu/foresight/foresight_2.html
- [70] E. Dujardin, T. W. Ebbesen, A. Krishnan, P. N. Yianilos and M. M. J. Treacy, *Phys. Rev. B* 58 (20), 14013, 1998
- [71] E. Wong, P. Sheehan and C. Lieber, *Science* 277, 1971, 1997
- [72] http://www.fam.cie.uva.es/~arubio/psi_k/node5.html
- [73] Terrones M., Hsu W. K., Kroto H.W., et al., 1998, "Topis IN Current Chemistry", Vol. 199, pp. 1.
- [74] 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.
- [75] 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.
- [76] Osman M. A., Srivastava D., 2001, "Temperature dependence of the thermal conductivity of single-wall carbon nanotubes", *Nanotechnology*, Vol. 21, pp.21-24.
- [77] 呂助增 著，固態電子學，明文書局，1996，台北市。
- [78] R. Gomer, *Field Emission and Field Ionization*, Library of Congress Cataloging-in-Publication Data, 1993, New York
- [79] 陳聖元，"碳基材料成長及其場發射特性之研究"，清華大學電子工程研究所，博士論文，2003。
- [80] R.H. Fowler and L.W. Nordheim, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A119, (1928)173
- [81] J.T. Lue, *Solid-State Electron*, 23, (1980)263
- [82] A. G. Rinzer, J. H. Hafner, P. Nikolaev, L. Lou, S. G. Kim, D. Tomanek, P. Nordlander, D. T. Colbert and R. E. Smalley, *Science* 269, 1550, 1995
- [83] D.K. Ferry, "*Semiconductor*", Macmillan Publishing Company, 1991

- [84] 侯自遠， “Buckypaper的製備與電磁參數特性之研究” ，東海大學電機工程研究所，碩士論文，2010。
- [85] S. J. Tans, M. H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R. E. Smalley, L. J. Geerligs and C. Dekker, "Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires", *Nature*, vol. 386, pp. 474-477, 1997
- [86] 苗新元， “奈米碳管成長機制及其作為微放電拋光電極應用之研究” ，清華大學工程與系統科學，博士論文，2004。
- [87] A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi and C. Dekker, "Logic circuits with carbon nanotube transistors", *Science*, vol. 294, pp. 1317-1320, 2001
- [88] M. R. Pederson and J. Q. Broughton, "Nanocapillarity in fullerene tubules", *Physical Review Letters*, vol.69, pp. 2689-2692
- [89] S. J. V. Frankland, D. W. Brenner, *Chem. Phys.* "Hydrogen Raman shifts in carbon nanotubes from molecular dynamics simulation", *Lett.* 334, (2001) 18
- [90] F. Lamari Darkrima, P. Malbrunot, G.P. Tartagliab, "Review of hydrogen storage by adsorption in carbon nanotubes", *International Journal of Hydrogen Energy* 27 (2002) 193–202
- [91] A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune and M. J. Heben, "Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes", *Nature*, vol. 386, pp.377-379, 1997
- [92] Nützenadel, C., et al., *Electrochemical Storage of Hydrogen in Carbon Single Wall Nanotubes*, in *Science and Application of Nanotubes*. 2002. p. 205-213.
- [93] Li, X., et al.,2003,"Measuring hydrogen storage capacity of carbon nanotubes by tangent-mass method",*International Journal of Hydrogen Energy*,28,1251-1253
- [94] Pan, W., et al.,2005,"Measuring hydrogen storage capacity of carbon nanotubes by high-pressure microbalance",*International Journal of Hydrogen Energy*,30,719-722
- [95] Chen, Y., et al.,2001,"Hydrogen storage in aligned carbon nanotubes",*Applied Physics Letters*,78,2128-2130
- [96] 陳冠榮， “改質碳材料應用於儲氫技術”，高雄應用科技大學機械與精密工程研究所，碩士論文，2009。
- [97] T. W. Tomblor, C. Zhou, L. Alexseyev, J. Kong, H. Dai, L. Liu, C. S. Jayanthi, M. Tang and S. Y. Wu, "Reversible electromechanical characteristics of carbon nanotubes under local-probe manipulation",*Nature*, vol. 405, pp. 769-772, 2000
- [98] P. Kim and C. M. Lieber, "Nanotube nanotweezers", *Science*, vol. 286, pp. 2148-2150, 1999
- [99] J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho and H. Dai, "Nanotube molecular wires as chemical sensors", *Science*, vol. 287, pp. 622-625, 2000
- [100] J. Liu, A. G. Rinzler, H. Dai, J. H. Hafner, R. K. Bradley, P. J. Boul, . Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C. B. Huffman, F. R. Macias, Y. S. Shon, T. R. Lee, D. T. Colbert and R. E. Smalley, "Fullerene pipes", *Science*, vol. 280, pp. 1253-1256, 1998.
- [101] M. Endo, H. Muramatsu, T. Hayashi, Y. A. Kim, M. Terrones†, M. S. Dresselhaus, "Buckypaper from coaxial nanotubes", *Nature*, vol. 433 2005
- [102] Shankar K. R., 2003, "preparation and characterization of magnetically alligned carbon nanotubes buckypaper and composite", A Thesis submitted to the

- Department of Industrial Engineering in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science.
- [103] Yeh C. S., 2004, "Characterization of nanotube buckypaper manufacturing process", A Thesis submitted to the Department of Industrial Engineering in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science.
- [104] Muramatsu H., Hayashi T., Kim Y.A., et al., 2005, "Pore structure and oxidation stability of double-walled carbon nanotube-derived bucky paper", *Chemical Physics Letters* vol.414, pp.444–448
- [105] Ji Y., Lin Y. J., Josh S.C., 2006, "Buckypaper's Fabrication and Application to Passive Vibration Control", *Wong, Member, IEEE/ASME* , pp.725-729.
- [106] D. A. Walters, M. J. Casavant, X. C. Qin, C. B. Huffman, P. J. Boul, L. M. Ericson, E. H. Haroz, M. J. O'Connell, K. Smith, D. T. Colbert and R. E. Smalley, "In-plane-aligned membranes of carbon nanotubes", *Chemical Physics Letters*, vol. 338, pp. 14-20, 2001
- [107] Cherng-Shii Yeh, 2007, "A study of nanostructure and properties of mixed nanotube buckypaper materials: fabrication, process modeling, characterization, and property modeling", A Thesis submitted to the Department of Industrial and Manufacturing Engineering in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy.
- [108] C. Y. Lin, Z. Liang, "Investigation and characterization of SWNT Buckypaper manufacturing process", A thesis submitted to the department of industrial engineering in partial fulfillment of master of science, 2005
- [109] Urszula D.W., Viera S. k. , Graupner R., et al., 2005, "effect of SOCl_2 treatment on electrical and mechanical properties of single wall carbon nanotubes networks" , *J. Chem. Soc.* ,vol.127, No.14, pp.5125-5131.
- [110] Philip G.W. , Geoffrey M. S. , Gordon G. W., 2005, "Mechanical properties of carbon nanotube paper in ionic liquid and aqueous electrolytes", *Carbon* ,vol.43, pp.1891-1896.
- [111] Yutaka M., Makoto K., Masahiro H., et al., 2006, "Dispersion and Separation of Small-Diameter Single-Walled Carbon Nanotubes", *J. am. Chem. soc.* Vol 9 ,No. 37, pp.12239-12242.
- [112] Xue Y., 2007, "Experimental study of electrical conductivity of carbon nanotube, nanofiber buckypapers and their composites" , A Thesis submitted to the Department of Industrial Engineering in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science.
- [113] Wang D., Song P., Liu C., et al., 2008, "Highly oriented carbon nanotube papers made of aligned carbon nanotubes", *Nanotechnology* Vol. 19 pp. 1-6.
- [114] Wenxiang Wang,, Kunlin Wang, Ruitao Lv, Jinquan Wei, Xianfeng Zhang, Feiyu Kang, Jianguo Chang, Qinke Shu, Yuquan Wang, Dehai Wu, "Synthesis of Fe-filled thin-walled carbon nanotubes with high filling ratio by using dichlorobenzene as precursor", *Letters to the Editor / Carbon* 45 (2007) 1127–1129
- [115] Ruitao Lv, Shinji Tsuge, Xuchun Gui, Kazuyuki Takai, Feiyu Kang, Toshiaki Enoki , Jinquan Wei, Jialin Gu, Kunlin Wang, Dehai Wu, 2009 "In situ synthesis and magnetic anisotropy of ferromagnetic buckypaper", *Carbon*, vol47, pp.1141-1145

- [116] Vohr U., Kolaric I., Haque M.H., et al., 2004, "Carbon nanotube sheets for the use as artificial muscles", Carbon, vol.42, pp.1159-1164.
- [117] Tsal S.Y., 2005, "Characterization and analysis of SWCNT buckypaper and composite actuators", A Thesis submitted to the Department of Industrial Engineering in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science.
- [118] 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
- [119] W. Knapp and D. Schleussner, "Carbon Buckypaper field emission investigations", Vacuum, vol. 69, pp. 333-338, 2002
- [120] 奈米科技網 <http://nanotechweb.org/cws/article/tech/20149>
- [121] 物理世界網 <http://physicsworld.com/cws/article/news/31812>
- [122] 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
- [123] 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
- [124] Capdevila S., Pérez J., Jofre M., et al., 2007, "Microwave Characterization of a CNT Bucky Paper Transmission line", San Sebastian-Spain.
- [125] Zhang M., Fang S., Zakhidov A. A., et al., 2005, "Strong, transparent, multifunctional, carbon nanotube sheets", Science, Vol. 309, pp. 1215-1219.
- [126] Aguirre C. M., Auvray S., Pigeon S., et al., 2006, "Carbon nanotube sheets as electrodes in organic light-emitting diodes", App. Phys Lett , Vol. 88, pp. 183104.

Chapter 3

- [127] Philip G. Collins and Phaedon Avouris, "Nanotubes for Electronics", Scientific American December pp.62-69, 2000
- [128] Erin England Andrew Munoz Emmelia Obiri, "Buckypaper"
- [129] <http://spacialenergy.com/>
- [130] 孫振峰, "金屬材質特性影響渦電流非破壞性檢測之研究分析與應用", 高雄應用科技大學, 碩士論文, 2005。
- [131] W. Yin, A.J. Peyton, "Thickness measurement of non-magnetic plates using multi-frequency eddy current sensors", NDT&E International, vol.40 pp.43-48 2007
- [132] John C. Moulder, Erol Uzal, and James H. Rose, "Thickness and conductivity of metallic layers from eddy current measurements", Rev. Sci. instrum., Vol. 63, No. 6, pp. 3455-3465, 1992
- [133] 楊學安, "電磁感應渦電流於微機電之分析與應用", 清華大學動機系博士論文, 2005。
- [134] Noritaka Yusa, "Numerical evaluation of the ill-posedness of eddy current

- problems to size real cracks”, NDT&E International,40,pp.185-191,2007
- [135] 楊傳， “奈米碳管薄紙之製作與特性分析” ，高雄應用科技大學機械與精密工程研究所，碩士論文，2009。
- [136] 柯以侃、吳明珠，儀器分析新文京開發出版有限公司，2002。
- [137] 謝煜弘，電子材料，新文京開發出版有限公司，2005。
- [138] KTH university 線上教材 <http://tau.nanophys.kth.se/cmp/hall/node5.html>
- [139] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol and T. Siemieniewska, "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity", Pure & Appl. Chem., vol. 57, pp. 603-619, 1985

Chapter 4

- [140] Kittel Charles, 2004, “Introduction To Solid State Physics, 8th Edition”, John Wiley and Sons.
- [141] J. G. Park, S. Li, R. Liang, C. Zhang and B. Wang, "Structural changes and Raman analysis of single-walled carbon nanotube Buckypaper after high current density induced burning", Carbon, vol. 46, pp.1175-1183,2008
- [142] R. L. D. Whitby, T. Fukuda, T. Maekawa, S. L. James and S. V. Mikhailovsky, "Geometric control and tuneable pore size distribution of Buckypaper and Buckydiscs", Carbon, vol. 46, pp. 949-956, 2008

