

第二章 文獻回顧

前言

20 世紀以來拜科學的進步所賜，全球許多公司及學者紛紛投入於奈米材料的領域，如奈米顆粒(nanoparticles)、奈米元件(nanodevice)等之相關製程技術，皆多虧於這些年對奈米尺度材料的研發，而奈米新知與物理特性也受到前所未有的矚目與討論。由於奈米尺寸之材料體積極小，比表面積卻是大大的增加，使得奈米材料具有傳統塊材(bulk)材料所不具備的物理特性，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。

有鑑於此，在開始介紹本篇主角”奈米碳管紙”之前，必須先對碳元素之基本特性做介紹，再來介紹奈米碳管，最後再引入奈米碳管紙之介紹。

碳(C)是日常生活中常見的主要元素之一，其在宇宙中的蘊藏量更高居於第 6 位，地球中的碳含量也列居第 14 位。早在 18 世紀人類開始使用焦炭來做為還原劑；19 世紀隨著煉鋼的技術的興盛，利用碳的耐高溫及其可導電性，經由加工處理得到人造石墨電極；到了 20 世紀以後，藉由各種碳相關的研究，發現碳材表面的孔狀結構，利用碳原子小及輕巧且具有大的結合能力等優良特性，製造了柔性石墨及鑽石薄膜等碳系產物。

1924 年石墨(graphite)的結構被確定後，又在 1985 年發現了 C₆₀ 等富勒烯族，緊接著 1991 年之後飯島澄男博士又發現一跨時代之明星材料---奈米碳管(Carbon Nanotube, CNTs)。

2.1 碳元素特性及相關應用

2.1.1 碳簡介

碳位於週期表第二週期第 IV 族，為其中最輕之元素，原子序數為 6，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** 中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 $1s^2$ 軌域含兩個鍵結力很強的電子，因碳內部有除含鍵結力很強的兩電子球狀 $1s^2$ 軌域之外並無其他軌域，對於 2s 和 2p 價鍵軌域的混成有著很大的幫助。對於此種混成軌域，碳原子更容易的與其他原子鍵結成鏈狀、環狀及各種形態的結構。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，由各元素的原子質量與 ^{12}C 原子質量的比來定義其它元素之原子量。

因此碳是週期表所有元素中唯一能形成更多價鍵的原子，且只有碳才能形成多結構數之元素。因此，碳原子的最外層電子與鍵結相當有關，碳碳彼此間成鍵的距離最小，沒有相互排斥的孤電子對，因而碳擁有有特別大的鍵結能。

2.1.2 碳原子混成軌域

碳材料的另一特徵是 π 軌域的電子在石墨之類的 π 電子物質中擁有著特殊的作用。當碳原子 sp^n ($n \leq 3$)混成時， $n+1$ 個電子屬於混成的 σ 軌域，而剩下未混成的 $4-(n+1)$ 個 $2p$ 原子軌域的電子形成 π 軌域 [13]。 σ 電子則是在原子和原子間結合軸的行進方向來分佈，鍵結能力較大； π 電子則是在原子和原子結合軸的垂直方向展開，其鍵結力一般來說並不大。

π 電子能在其內部及表面形成的非定域共軛系統(conjugate system)內進行自由運形成 π 電子雲(electron cloud)。 π 電子之有效質量小但本體能量卻很高，在一維及二維分布的 π 電子中呈現出超極化性和高移動速度現象，且其提供的最高佔據分子軌道(Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)能量也相對較高。

一般來說， π 電子對光、電、磁等物理量非常敏感，共軛高分子(conjugate polymer)中 π 電子對光、電、磁等外在物理刺激比半導體材料反應明顯較快。 π 電子在不同物質的物性方面有著決定性的作用，尤其以碳鍵的特性，能藉由 π 鍵所形成的多重鍵來作為主要特徵。

(1) sp^3 混成軌域

原子核位在原子之中心，在正四面體頂點各有一個電子，電子並不會固定於一處，在如圖 2-1(a)的網點部份之區塊內移動，稱為電子雲。而在四個方向上各有電子雲，此種碳原子一般稱之為四方碳。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)產生重疊的情況時，經過形成該電子雲的電子結合兩個碳原子，此種共價鍵稱為 σ (sigma)結合。而在有 sp^3 混成軌道的多碳原子集合時，會形成如圖 2-2(a)立體的碳結構，此即為鑽石的結晶。

若發生 4 個電子雲中有 2 個與氫原子結合，而其餘 2 個與碳結

合，此時因氫與其他原子結合的能力，如圖 2-2(b)，碳原子將會形成鋸齒狀結合而成長鏈，若其達到一定長度時，則會形成聚乙烯(PE)；長度較短時，則依其個數而成各種不同的 paraffin 類，其中脂肪族化合物為代表性的有機物。

(2) sp^2 混成軌域

sp^2 混成的碳原子形成為二維的平面石墨結構，而無定形碳則是無序的三維，其中包含了有 sp^2 混成也有 sp^3 混成的碳原子。材料的4個電子中，有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，剩餘的一個在該平面之上下形成以空白所示的啞鈴形電子雲。由於是在同一平面內的3個電子雲結合，因此這樣的碳原子我們稱它為三方碳。三方碳如圖2-3(b)所示結構結合時，以碳原子在六角形頂點的配位最常見，可擴展成碳原子排成六角形蜂巢形的平面。此種規則的重合成層狀之平面如圖2-4(a)者稱為石墨，為碳結晶中一種代表性的晶型。

在平面上下形成啞鈴形的電子雲稱為 π 電子，會與其所結合周遭所有碳原子之 π 電子雲重疊或互斥； π 電子間形成類似共價鍵的結合或斷裂。由於 π 電子會對周圍存在所有碳原子以同樣方式進行結合，是故電子雲的狀態迥異於典型的共價鍵，而是有類似金屬鍵之電子狀態的行為如圖2-4(b)，我們稱此類型結合為 π 鍵結合。倘若一般的共價鍵(σ 鍵)與 π 鍵結合，則稱之為雙鍵；而像鑽石之單純的 σ 鍵結合則稱為單鍵。結合強度則以雙鍵的結合略強於單鍵，碳原子彼此間的距離也稍近。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，則會形成六角形結構之 σ 鍵的固定電子及沿該平面之上下且在結構上自由度相當大的 π 電子。

藉由重疊此型態的面，沿著該平面的方向，則可藉由 π 電子的運

動來產生導電性，面與面之間則不會有特別的化學鍵，僅僅是普通的分子間彼此之引力，其力遠弱於化學鍵，且層與層之間極易分離。常見的天然石墨或人造石墨具有不錯的潤滑性，也是肇因於此層部發生滑動而帶有潤滑性。若上下面的 π 電子雲只有輕微重疊，在垂直面的方向，導電性則不會像在平行面的方向那麼大。平行面方向之電阻約在 $0.00004 \sim 0.0000752 \Omega \cdot \text{cm}$ ，垂直方向則為 $0.1 \sim 0.5 \Omega \cdot \text{cm}$ [14]。其熱傳導度則是平行方向相當於鋁，垂直方向卻為黃銅的1/5。其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。

石墨結晶最明顯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，所以碳不透明而是呈黑色。但鑽石也是碳的型態之一，卻呈透明狀，則是因其結構中不存在 π 電子。另一說法是因為最易取得電子的氟作用時，氟原子與此 π 電子結合，使的碳原子彼此間形成共價鍵。所以本來為 sp^2 混成的碳，變為與鑽石相同的 sp^3 混成而形成透明狀。

即使是 sp^2 混成結合的碳，若鍵結之原子不全為碳原子，而有氫原子介入，則如圖 2-6 所示會成為六角形周圍各有一個氫的苯；也可能形成兩個六角形的萘或二酚等形式。此時的碳與碳的結合形式近似石墨，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，在1960年由前蘇聯科學家發現，後來鑑定出隕石中也有此結構，可經由物理和化學方法來製備及合成[15-18]。如圖 2-7，其中兩個電子以原子核為中心，在一直線上的反相對側形成電子雲，利用此電子雲與其他原子進行結合。而剩餘的兩個電子則在垂直 σ 鍵的平面中形成與 sp^2 軌域相似的二

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 鍵重疊後形成三鍵(三重結合)，但此種鍵結並非一般碳材料的主要結合模式。但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構造。碳原子的結合方式基本上可分為以上三種混成軌道的方式，分別依其鍵結構的不同可以產生如直線、石墨、鑽石形等。若其任一結合方式的有機物在大氣壓力下漸生溫度，則會形成三方碳之配列的芳香族構造，而聚集愈多相同的六角形芳香族時構造就愈安定。是故芳香族化合物及脂肪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)為一理想的石墨結晶構造，層間的間距為0.335 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；而偏移方式也有規則可循，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。但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。即數萬個以上的碳原子須取整齊的六圓環構造而成平面，而當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，平均之間隔距離稍遠，而且加減有分布不均勻的現象。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，焦炭等產物可視為以此種亂層構造為主體的碳材料。

理想的石墨構造、亂層構造及三次元構造為碳材料的三種基本構

造類型，只有石墨才是單結晶的碳材料，但大部份碳材料是以前三種構造混合而成。

由三方碳結合成六角形的構造很耐熱及機械力，以此結合而形成緻密的平面時，面積愈廣則強度愈強。其中有類似金屬的導電性質，是因為三方碳結構中擁有 π 電子，而相當於陶瓷的耐熱性及耐蝕性則是由於六角形構造的強度，是故三方碳的六角形架構對碳材的強度與安定性有很大的影響。下面將介紹幾種碳元素與生俱來的優秀性質：

(1) 耐熱

以往超過 1000°C 的高溫耐熱材料主要是應用陶瓷材料，陶瓷在空氣中不燃，而在空氣中會燃燒的碳則被認為無耐熱性，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，除了碳化鈾在 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遞，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，但在垂直的方向則較不易導熱。

(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，所以很適合用於航天及太空科學中。

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天工業的強化材料上。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，成功製造出碳纖維。

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後可形成具晶形或非晶形的結構；另外與其元素結合後，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，是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。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。

(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 $C(\text{石墨}) \rightarrow C(\text{金剛石})$ 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 sp²。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。

(5) 碳纖維 (Carbon Fiber)

碳纖維**圖 2-12** 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。

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。由於當時科技發展的侷限，且受限於檢測儀器的解析度問題，特別是針對奈米碳管和富勒烯這個領域尚未有深入的了解，是以並未意識到奈米碳管可能也是碳一種新的重要型態。

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。一開始，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，很少帶有明顯且正常範圍的結構。後來飯島澄男博士放棄了對碳黑的篩選，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[20] 發表了合成純度更高與可達克量級奈米碳管的製備方法，他們使用電弧放電法並導入適當的氬氣，發現可改善奈米碳管的生成量，也促成了許多學者對奈米碳管的研究。在 1991 年由 Iijima 博士所描述的奈米碳管由至少兩層所組成，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[21]分別用鐵(Fe)和鈷(Co)摻雜在石墨電極中，分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，且具有更佳理想的特性。而在 1995 年 T. Guo[22]團隊用雷射照射含有鎳和鈷的碳複合靶材，同樣也成功製備出 SWCNTs。1996 年 A. Thess[23]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，此方法可以提高得到管徑特別均勻的 SWCNTs，A. Thess 首次以繩(ropes)來形容這一管束。下一節將介紹幾種常用於製造奈米碳管的方法。

由於奈米碳管的發現引發了各界對奈米碳管的研究熱潮，直至 1993 年日本 NEC 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。整個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，時至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各種優異特性。但若要把奈米尺寸的材料放大到巨觀的世界來加以運用，則需要藉由一新穎製程技術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，由於其具有許多優異的特性，使得全球各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)[20-21]、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)[24-27] 及電漿輔助化學氣相沈積法 (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD) [28-29] 等，另外較特別的有低溫電解法 (electrolysis) [30] 及低溫電弧放電法 [31] 等。以上所述方式的基本合成原理都是使用含碳的物質作為碳的來源，再利用不同的外加能量使得碳原子重新排列，進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)

電弧放電法是一種氣體放電 (gas discharge) 現象，在一定條件下讓兩電極間的氣體導電，是個將電能轉化為熱能及光能的過程。電弧放電法不僅可以製造 MWCNTs，還可以製造 SWCNTs，不同之處在於

合成 SWCNTs 時必須使用催化劑。首先在腔體的兩端分別置入純石墨棒作為正、負極，再通入相對應之直流驅動電壓及電流，最後導入惰性氣體(Ar、He)，並維持系統內穩定的壓力(torr)，裝置架構如

圖 2-16 所示，當兩電極約在 1 ~ 2 mm 時，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狀之碳原子，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)，及所成長之奈米碳管結晶性高且筆直，缺點是生產效率低，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。還得面臨難度極高的純化問題，才能得到具有實用價值的奈米碳管。

另外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[33]，產物有包含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) [22-23]

又稱為雷射氣化法(laser vaporization method)，此方法是由 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 的惰性氣體氬氣(Ar)環境中，加熱至 1200 °C，使內部石英管均溫後，利用鈹鈷鋁高能雷射(Nd:YAG laser)波長 532 nm 的脈

衝雷射激發含有催化劑的石墨靶材，石墨受熱蒸發，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。T. Guo[22]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，但能獲得高產量及結晶性良好的奈米碳管，且 SWCNTs 會呈束狀排列，此束狀排列有利於實用與研究。

使用電弧放電法及雷射蒸發法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，下面將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) [34-36]

化學氣相沉積法最早於 1993 年 M. J. Yacaman[34]等人發表，隨即在 1995 年 Yudasaka[35]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[36]更利用 CVD 成功的發展出單壁奈米碳管的技術。M. J. Yacaman 研究團隊藉由乙炔(C₂H₂)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 Silicon wafer)上利用濺

鍍(sputtering)或塗佈(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，也因為其具備其它製程所沒有的優點，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[38]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[28]，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[29]，更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的中空管狀之石墨烯(graphene)，但是依管軸捲曲程度的不同，而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) [39]表示之，其中 a_1 、 a_2 為單位向量。

1992年Hamada[40]、Mintmire[41]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度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所示：

- (一) 當螺旋角 θ 為 30° 時， $m=n$ ， (n,n) 則稱為扶手型(armchair)奈米碳管，因為奈米碳管之週期向量沿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) 當螺旋角 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) 之各種不同組合，則稱螺旋型(chiral)奈米碳管。

以下將會簡介單壁奈米碳管(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1~3nm，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；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，所以在映射的過程中會出現夾角，導致奈米碳管中的網格會產生螺旋扭轉現象。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° 時，奈米碳管之結構並不會產生螺旋之現象；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，此種現象可分為左螺旋和右螺旋。

MWCNTs

透過高解析度穿透式電子顯微鏡(HRTEM)觀察 MWCNTs 可發現，如圖 2-23 所示，其層數基本相同，且各層間距也一樣[44]，因此一般認為 MWCNTs 是類似同心圓柱之結構。而層與層之間距離約為 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 混成所建構成之理想結構。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)等一系列的各種優良特性。依據文獻整理[42]後指出，長度大於10nm的奈米碳管其導熱係數(thermal conductivity)大於 $2800W/m \cdot K$ ，幾乎和鑽石及藍寶石(sapphire)有相近的導熱能力。

一般單壁奈米碳管的直徑約0.4~2nm，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。透過量子力學的觀點可以知道，碳管中碳原子在徑向被限制在奈米尺寸以下時，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)，進而產生量子物理效應，對系統的物理及化學性質產生一系列不同的影響。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論模型，且無論單壁奈米碳管或多壁奈米碳管都有相當的導電性，未來的應用前景令人期待。

2.2.4.1 奈米碳管的電學性質

在1992年時，N. Hamada[36]與R. Satio[42]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，往後將可能應用在奈米電子元件上。

奈米碳管的電子具有彈道傳輸(ballistic transport)的傳導模式，當自由電子通過碳管時，不會與雜質或聲子(phonon)發生碰撞產生散射進而消耗能量，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[47]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，再將其固定在金線上之後，浸入含有水銀並可加熱的容器內，再加以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，這與理論推倒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，然後往反向移動 2 mm，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傳輸特性而不屬於古典導體特性，從實驗中即可得知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(6V)及長時間之下可穩定存在，而其對應電流密度大於 $10^7 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，在古典導體的範疇中，在此一電流下之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[20]便對其所製得的

MWCNTs 及雜質的原始電極樣品進行基本電性測量，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[48]，將電弧法製造的 MWCNTs 分佈在二氧化矽 wafer 上，並在 wafer 上覆上一層金薄膜，而金線條就會成為連接多根 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 magneto resistance)之特性。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 也有類似的現象，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[9]。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[49]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，在室溫之下電阻率下降為僅有原始值的 1/30，並且擁有正溫度係數的關係，推論可能是因為摻入後，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[50]或 B[51]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

碳相關材料的磁化係數如圖2-26[52]，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，而使Fermi level附近的電子態密度上升，具有負磁阻特性，若平行於磁場，則Fermi level附近的電子帶結構將以磁通量(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[48]，A - B效應主要是由Y. Aharonov與D. Bohm在1959年提出[53]，即電子運動的空間之中，不論存在電磁場與否，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[54]，由於電子波長極短，故所能限制磁場的區域很小，實驗中使用的螺旋管半徑必須要很小，長度還要無限長，條件很困難，因此對此實驗的可靠性有很大的影響。直到1986年日本方面利用超導材料將磁場遮蔽後[55]，所驗證出的A - B效應，才被廣為接受。Z. K. Tang等人[56]在20 K下量測，於zeolite晶體 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 中成長的直徑為0.4 nm SWCNTs，首次發現單根SWCNTs具有超導相關特性如Meissner effect、superconducting gap與supercurrent。而I. Takesue等人[57]研究MWCNTs也發現其具有相關超導性質。

在奈米碳管中，AB效應的物理意義指藉由磁場的變化可以改變石墨烯能帶在任意處截斷之邊界條件，改變奈米碳管的的電子結構，進而出現金屬性奈米碳管-半導體性-金屬的轉變。

2.2.4.3 奈米碳管的光學性質

奈米碳管相關基本物性量測至今已累積不少的研究成果，而研究

的領域不外乎對於電學、磁學的相關量測，而相對電、磁方面的研究而言，奈米碳管對於光學的相關特性研究則很少見到。就現今已有的研究指出，奈米碳管從紅外光到可見光的大波段下，都有一定的吸波特性。 R. Saito等人[58-65]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[42]及T. W. Odom 等人[66]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[67]，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，在費米能階的狀態密度為一有限值，且其值甚小；對於半導體性質的單層奈米碳管而言，在費米能階時的狀態密度為 0。如圖 2-28[68]，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[69-70]。

楊氏係數(Young's modulus)是材料力學性能的重要參數，與固體中的原子結合力有直接相關。具有共價鍵結構的固體，兩原子距離之間相互作用位能函數定義了其晶體的彈性性質，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，未來將可能用來製造一個長達62000英里連接地面與太空站的奈米碳管升降機[71]，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[72]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 [73]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[74]，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[75]，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 [76]等人，發現利用tight-binding 計算的楊氏係數值與旋度向量及sp²共價鍵有著密切關聯。

2.2.4.5 奈米碳管的熱學性質

透過J. Hone 等人[62]的研究發現，單層奈米碳管束的熱導在溫

度 7K 至 25K 之間對溫度呈線性關係；溫度在 25K 至 40K 之間斜率漸增；40K 到室溫隨溫度增加。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，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，發現到奈米碳管在 $700^{\circ}C$ 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]如圖 2-30所示，即完全反應。Hone J [78]等人與Yi [79]等人，藉由碳管團之熱性質，推導出奈米碳管之熱傳導性為1750~5850 W/m-K。

在Osman [80]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。

2.2.4.6 奈米碳管的場發射性質

場致發射(field emission)，為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的表面時，物質表面的電子就有可能脫離表面而進入其他相 (another phase) [81]，一般來說是真空狀態 (vacuum phase)；主因是在外加電場足夠大時(0.3-0.6 V/A)，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[82]，如圖 2-31(a)、2-31(b)。如此，物質表面的電子就有極大的“機率”穿越這個位能障到達真空中。此現象即稱為物質的“電子場發射”現象。然而此現象受物質表面狀態(surface condition)的影響甚巨，因此要將物質應用其電子場發射特性時，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 [83]。

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 [84]，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 “F-N equation”。

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

因奈米碳管之組成成分為碳；一般稱石墨為零能隙的半導體，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，且半導體的能帶結構與金屬大不相同，故F-N equation之適用性就要再研究了。

1980年Pro. Lue [85]已將此一問題作修正並解決，更研究出the semiconductor thermionic equation此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，奈米碳管很快的被研究如何應用到場發射的特性上。1995年，Rinzer等人[86]，首先由單根奈米碳管藉由雷射輻射引發(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。再者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[87]，而可重複地使用。

2.2.5 奈米碳管的應用

從1991年到現今為止，奈米碳管對於電、磁[88]、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著前所未有的強度，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，在進一步提高集成度和微形化電路時，會逐漸逼近其極限，為了縮小微電子電路，須要發展分子級元件，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[89-90]，適合用於製造奈米電子元件。A. Bachtold 等人[91]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。

A. Bachtold 等人亦製造反相器(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，奈米碳管不論在奈米光電技術亦或是門檻更高的 MEMS 微電子方面，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。

(2) 儲氫能源應用

1992年Pedreson與Broughton[92]提出奈米碳管可藉由毛細現象使流體進入且可被吸附於管內的理論如圖2-34所示。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。目前以單壁奈米碳管(SWCNTs)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[93]。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[94]，其管束間隙也可吸附氫分子。故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[95] (Thermal Desorption Spectroscopy; TDS)、電化學法[96]、高壓熱重分析法[97-99] (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。熱質譜法是利用放置高壓氫環境下的試片吸附氫氣後，再將試片放入高真空腔體中，最後藉由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。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。

另外由圖2-38 儲氫動力曲線圖[100]可觀察到純化後MWCNTs，其儲氫速率約10-20分鐘就能平衡且儲氫量約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。

(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，為奈米電動機械裝置的理想材料。T. W. Tombler[101]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[102]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。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。該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。

(4) 氣體感測器

CNTs具有一定吸附能，由於吸附的氣體分子與CNTs發生作用，近而改變Fermi level而引起電阻改變以檢測氣體成份，因此SWCNTs被拿來作氣體分子感測器。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為P型半導體，置於NH₃氣體中，可使價電帶遠離Fermi level而導致電導變大。若是NO₂氣體，則valence band接近Fermi level，使得電洞減少而conductance變小，這種半導體性SWCNTs sensor比一般sensor具有更高的靈敏度。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。

2.3 奈米碳管紙

2.3.1 奈米碳管紙簡介

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猶如雨後春筍般增加，時至今日已累積了相當可觀量。但奈米碳管本身為微尺度材料，即使有著許多優異的物理特性，但要使其運用在巨觀的日常生活中卻是個大問題。為了有效利用奈米碳管優異的特性在巨觀的尺度下，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膜材料，即稱為奈米碳管紙(Buckypaper BP)。

自從1998年奈米碳管紙的出現後，研究的方向也逐漸轉往具有巨觀性質材料的奈米碳管紙來做研究。由於奈米碳管紙到目前為止的研究在全世界的時間不過短短十年，所獲得的相關學術研究仍在啟蒙階段，但這幾年相關的成果也指出了奈米碳管紙對於一些外界的物理量刺激是有相當的反應。奈米碳管紙是由糾結團聚在一起的CNTs ropes所組成[104]，不論是單壁奈米碳管或多壁奈米碳管都可以構成奈米碳管紙。

因為CNTs擁有極佳的電、熱、力、波吸收[105]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。

2.3.2 奈米碳管紙的製備

Smalley與其研究團隊初期研發出奈米碳管紙後，佛羅里達州立大學先進複合材料技術中心，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，而界面活性劑會將奈米碳管包覆住，並利用超音波破碎把存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[106]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 [107]使用統計法將不同的界面活性劑(Triton X-100、NaDDBS、SDS)進行CNTs溶液分散，研究指出Triton X-100對CNTs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 [108]，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[109]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)的兩種奈米碳管紙情形。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奈米碳管紙。根據文獻[110]的研究指出，首先利用磁場強度來製作排列有序的奈米碳管紙為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奈米碳管紙情形，經

過磁場強度25T左右的單壁奈米碳管奈米碳管紙如圖2-46。另外在美國弗羅里達州立大學，由Kadambla Ravishankar等學者[111-112]相繼利用National Magnetic Field Laboratory (NHMFL)這種高強度的磁場來製備Alignment之奈米碳管紙，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，其所產出的奈米碳管紙如圖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。另外2010年Syu提出利用渦旋動力之效果製備具Alignment之奈米碳管紙[113]，從外觀即可明顯看出其渦旋所產生之效應，在SEM下亦可觀察到其Alignment之明顯特性如圖2-49所示。

2.3.3 奈米碳管紙的性質特性

奈米碳管紙在近年來已被各界相繼開發，亦有相關的文獻指出有關奈米碳管紙的電、磁、光、熱等基本物理性質。而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首要目標，故奈米碳管紙的各種物理特性研究分外重要。最早量測出B.P基本物性是佛羅里達州大學先進複合材料技術中心[7、106]，使用四點探針量測量測出單壁奈米碳管所組成之奈米碳管紙特性，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。

此外使用DMA來量測儲存模數，大約在18-45 GPa。奈米碳管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。故奈米碳管紙的製備上其電阻率的分析有著許多影響的因子，對於奈米碳管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[105、108]所製作的同軸B.P亦具有多孔隙結構，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 $642 \text{ m}^2/\text{g}$ 相去不遠。並且也利用熱重分析(TGA)比較其差異，SWCNTs組成之B.P在 200°C 產生損失情況；同軸組成於 400°C 才開始損失之如 **圖2-50**所示。

2005年Weglikowska **[114]**等人，也以四點探針量測出不同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 11 MPa 。後提出加入 SOCl_2 可有效增加導電性與機械性質，再以(Local Density Approximation LDA)計算 SOCl_2 和SO分子交互作用的影響因素。

同年Whitten **[115]**等人指出，B.P的破壞應力應在 11.2 MPa 左右，並計算出彈性係數在 2 GPa 上下。2006年Maeda **[116]**等人，提出以四氫呋喃(Octylamine in Tetrahydrofuran THF)來懸浮CNTs，並用離心法達到良好懸浮效果，其製成之CNTs薄紙以四點探針量測電阻率約在 $2.45 \sim 13.9 \Omega \cdot \text{cm}$ 。2007年Xue **[117]**以各式碳材(SWCNTs、MWCNTs、Carbon Nanofiber)進行電阻率量測，以CNTs為基底的電阻率範圍在 $1.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{Cm}$ 為最佳。2008年Wang **[118]**用滾筒法製法製備出的B.P，使用二點式量測其Random之電阻率平均在 $6.67 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ；Alignemnt平均約 $5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ，並測試出該紙的熱傳導係數平均約 321 W /mk 。

奈米碳管在成長時因催化劑的關係，其管身皆會有微量的催化劑殘留，如鐵、鈷、鎳等。2007年Wenxiang Wang等學者**[119]**利用熱裂解等方法將奈米碳管填入鐵原子，如**圖2-51**。**圖2-52** TGA的分析可看到溫度在 480°C 時重量百分比約 95% ，散失的成份為水分； 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 CO_2 等氧化物；而剩下的重量百分比根據文獻指出為鐵氧化物。

2009年Ruitao Lv等學者[120]利用填充鐵原子之奈米碳管來作磁滯曲線的分析，並對磁場與奈米碳管紙之間方向關係做一個探討。如圖2-53(a)所示，當磁場強度垂直於奈米碳管時，在2K度時其磁滯曲線呈硬磁性，也就是其 H_c 大於50000 A/m (2500Oe)；圖2-53(b)當溫度升高至室溫(300K)時，其磁滯曲線呈現軟磁性。當磁場平行於奈米碳管時，在2K時其磁滯曲線亦呈硬磁性；且升高至室溫時，其磁滯曲線也會呈現軟磁性，但相較磁場強度垂直之下，其呈現步階之情形。

上述的研究中點出B.P的基本物理性質，隨著製程不同所生長的奈米碳管，其製備出的B.P在物性上都有著很大的差異。故本實驗製備之B.P皆為製式化過程，目的即是為了確保每次的實驗皆有極高的重現性。

2.3.4 奈米碳管紙的應用

B.P是一新興材料，各界均對此提出廣泛可應用之範圍，現階段奈米碳管紙的應用上，2004年Vohrer [121] 等人，將B.P應用在人造肌肉研發，Vohrer提出一種方法分析B.P之電機械性質並作出驅動裝置量測其驅動力及驅動位移，所量測之驅動位移約小於 $1\mu\text{m}$ ，2005年Tsal [122]對B.P驅動裝置作一系列分析，文中提出電壓、表面積與電解液的選用是影響變形量最大因素。

相關的文獻上，所提出奈米碳管紙的應用大致分類如下：

- (1) 場致發射 [123-124]
- (2) 燃料電池 [125-127]
- (3) 氣體過濾元件 [128]
- (4) 微型天線系統 [129-130]
- (5) 有機二極體電極 [131]

2.4 介電常數

2.4.1 材料的電磁特性

物質皆由帶正、負電荷的粒子所組成的，若將物質置於電、磁場中，其帶電粒子會因電、磁場的作用力而改變其分佈狀態。此改變從效應上來說，為表現物質對電磁場的極化、磁化和傳導效應，分別由介電常數 ϵ 、磁導率 μ 和電導率 σ 來描述，而各別表現其效應的物質稱為電介質、磁介質、導體[132]。

2.4.2 電極化

電介質大致分為兩類，一種是分子內所有正、負電荷的作用中心重合，物質呈現電中性，該類物質稱為無極性分子電介質；另一種是分子內所有正、負電荷的作用中心不重合，形成電偶極矩，這種物質稱為極性分子電介質。由於不規則的熱運動，極性分子電介質內部的電偶極的取向是雜亂無章的，合成偶極矩為零，因此不顯電性。若將電介質置於外加電場中，正、負電荷就會在電場作用之下發生位移，無極性分子電介質的正、負電荷的作用中心不再重合，形成電偶極。這時偶極矩不為零，電介質對外顯電性，此為極化的概念。無論是何種電介質，極化的本質都是外加電場使介質內部的束縛電荷發生位移而形成電偶極矩，因此極化電介質的電性可歸結為這些電偶極矩在真空中呈現的極化電場效應。極化電場與外加電場相疊加，便形成有電介質的合成電場。

2.4.3 介電常數的物理意義

介質材料的最基本常數為相對介電係數(介電常數)，視外加電場加於介電質所產生的極化程度而定。如圖 2-54(a)所示，施加一外加

電壓 V 於兩板間為真空或空氣的平行金屬板電容器時，電容量 C (capacitance) 正比於每板所能儲存的電荷量 Q ，計算如下式(2-3):

$$C = Q/V = \epsilon_0 A/d \quad (2-3)$$

A 為板面積， d 為兩板間距， ϵ_0 稱為真空介電係數(permittivity of vacuum)，值約為 $8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ 。若一介電材料插入兩板間區域，如圖 2-54(b)所示，則電容量 C 變為式(2-4):

$$C = \epsilon A/d = \epsilon_0 \epsilon_r A/d \quad (2-4)$$

其中 ϵ 為介電質的介電係數， ϵ_r 稱為相對介電係數(relative permittivity)或介電常數(dielectric constant)，純數字之比值:

$$\epsilon_r = \epsilon / \epsilon_0 \quad (2-5)$$

該值大於 1，代表板間插入的介電質所造成的電荷儲存量增加倍率。介電常數是材料用於電容器設計主要考慮的性質，高介電係數材料可應用於電容器。

2.4.4 極化機制

在外家電場作用時，材料的介電常數是總和以下四種物理量所得，由於這些極化機制皆會受到頻率影響，故介電常數為一頻率函數。常見的四種極化機制如下:

(1) 電子位移極化(electronic polarization)

電場作用時，電子與原子核發生相對位移進而產生極化。

(2) 離子位移極化(ionic polarization)

或稱原子極化，外加電場時，分子中的正負離子發生相對之位移所產生。

(3) 偶極矩極化(dipolar polarization)

含電偶極矩之分子，在無電場時期電偶極子為雜亂無章的存在，總偶極矩為 0。在外加電場後，電偶極矩排列趨向一致而產生

極化強度。

(4)空間電荷極化(space charge polarization)

上述三種極化皆為束縛電荷所產生，此外材料中也常有自由電荷，當這些電荷被束縛在材料的缺陷或晶界時，會累積局部的空間電荷，此效應稱為空間電荷極化。

2.5 電容器

2.5.1 電容元件簡介

電容器(Capacitor)之構成是由兩片相對之電極版間加入介電質(dielectric)以貯能的裝置，其介電質大多採用極性化合物，因其極化性較強，在同樣電場中能產生較多極化電荷而能貯存較多電荷。

電容器一般在電路中做為一短暫貯能或濾波之功用，其應用性皆源自其充放電過程。由圖2-55可知，當電容器充電時，電子流自下極板經電路中之電池再通過電流計後到達上極板。過程中電流會使的迴路上之電流計偏轉，此為充電電流(Charging current)，而放電也是依照同樣過程進行，只是行進之方向相反，此外若電容中的介電質不是理想絕緣體，則會有漏電流產生(Leakage current)產生。

電容器為電子產品之基礎元件之一，被廣泛的應用在資訊、通訊及各種消費性電子產品之中，其大致可歸類成幾項應用，包含旁路、耦合、交連、震盪電路、微分積分電路、迴授及濾波等等用途。

2.5.2 電化學電容

電化學電容器(Electrochemical capacitor)一般稱之為超級電容器(Supercapacitor)，有別於傳統電容器及二次電池元件；一般來說其電容量高於傳統電容器10到100倍，而相較二次電池而言，超級電容器擁有更高的功率、更常保存時間、循環壽命較長、充放電時間短及較

高的充電效率(discharge efficiency)等優點。二次電池一般認為其具有高能量密度(energy density)，而傳統電容器則視為擁有高功率密度(power density)，而超級電容器剛好介於此兩者之間，其三者關係如圖2-56[133]所示。

然而超級電容器並非主要使用來取代二次電池，目前主要與二次電池相輔相成，以手機為例，一般由電池供電，需要撥打及接聽等瞬間高功率時，則可藉由超級電容器瞬間輸出，一來可以縮小電路之供電模組，二來漸少瞬間高率輸出或充電時之突波藉以延長電池之壽命，如此可使電池受到更有效的利用。

2.5.2.1 電雙層電容器

電雙層電容器(Electrical Double-Layer Capacitors, EDLCs)是藉由庫倫靜電力造成電解液之電荷分離出正負離子，再產生規則排列於電及材料和溶液介面之間，進而達到儲存電荷之目的[134-136]。圖2-57為典型EDLCs之結構及電位變化示意圖[137]。在兩電極施加電壓時，電解液中之正負離子會呈現相對排列並吸附於正負電及表面而形成電雙層現象，此時為充電狀態，當外加電場去除時，其累積之電荷便會往溶液移動形成電荷中和，因電位有所改變而放出能量，此時為放電狀態。由於電極材料僅作為電荷吸附之用，並無發生化學反應，故其損壞程度及小且循環特性優異，且可以大電流進行高速充放電。電極之表面積為影響電容性能的因素之一，日前常見使用各種高比表面積或高孔隙度之活性碳及奈米碳管等作為電極材料。文獻中指出活性碳之比表面積可達 $2000\text{m}^2/\text{g}$ [138]，而奈米碳管則約有 $800\text{m}^2/\text{g}$ ；而孔隙度的分佈亦是一個重要的因素，過大的孔隙會降低比表面積，但若孔隙太小則會妨礙電解液滲入及離子之移動，導致電極表面積無法均勻且有效發揮其特性，目前EDLCs最高之比電容值約為 $200\sim 280\text{F}/\text{g}$ 。

2.5.2.2 擬電容器

擬電容(Pseudocapacitance)為一利用電極活性物於電解液中行氧化還原(oxidation-reduction)電化學反應以儲存能量，由於應用到活性物質之法拉第電荷轉移，故單位電極面積之比電容值較電雙層電容高，但由於其主要以活性物之氧化還原反應來累積能量，活性物再氧化還原過程中漸漸會消耗殆盡，故其壽命則較EDLCs略短。

一般而言電雙層與擬電容兩種不同機制皆會共存於超級電容器中，當某機制主導時則另一個就相對微小[139]。

2.5.3 電解液之種類及影響

在超級電容器中，電解液扮演著一個重要的角色，在選擇電解液需考慮其溶質濃度，且須具有高導電性，另外電解液不可與電極和元件封裝材料發生化學反應[140]。電解液大致可分為兩大類：

(1)水溶液型：如 H_2SO_4 、KCL、KOH水溶液等，因其具有較高之導電性，且內阻較低可提升放電功率；水溶液電解質成本低且製作過程較為簡易，但其受到溶液崩解電壓之限制，工作範圍約為正負1V，以致儲電量降低。

(2)有機溶劑型：相對水溶液型電解質而言其具有較高之工作電壓(2~3V)，儲存能量也高，然而其缺點為導電性差，進而影響其放電功率，且製作中需經過淨化乾燥等步驟，無形中成本提高。

表 1 碳原子的物理、化學之特性 [17]

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

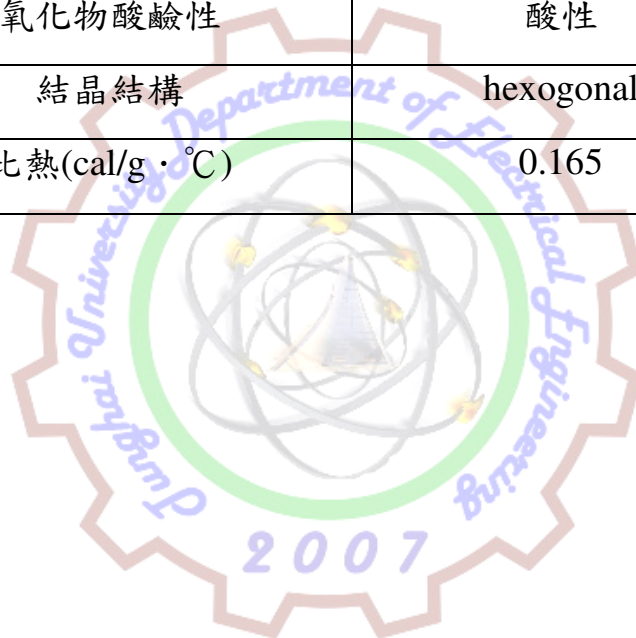


表 2-2 描述奈米碳管的參數及互相之間的參數 [17]

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 [106]

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			

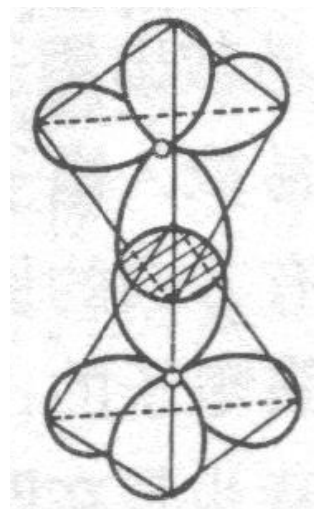
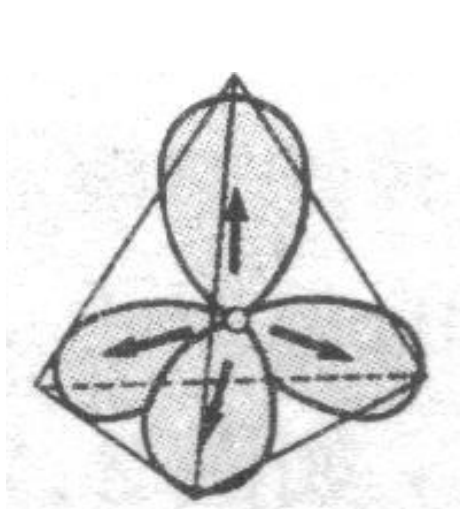


圖 2-1 (a) sp^3 混成軌域電子雲

(b) 形成 σ 結合

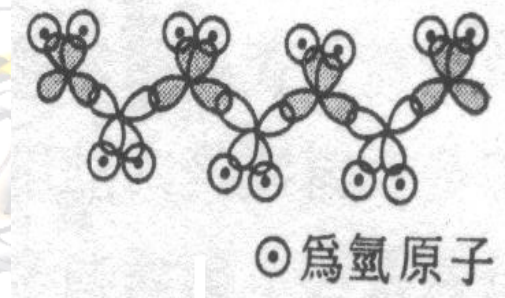
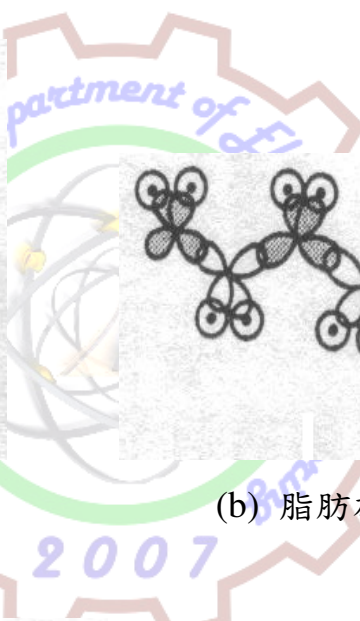
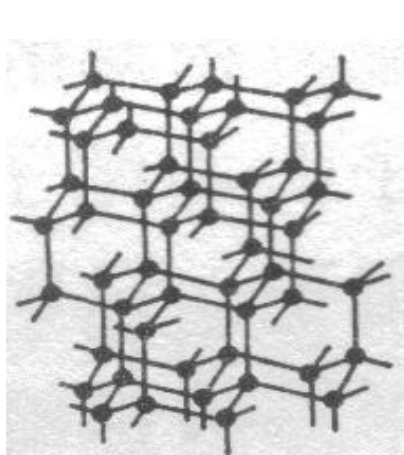


圖 2-2 (a) 鑽石構造

(b) 脂肪族化合物

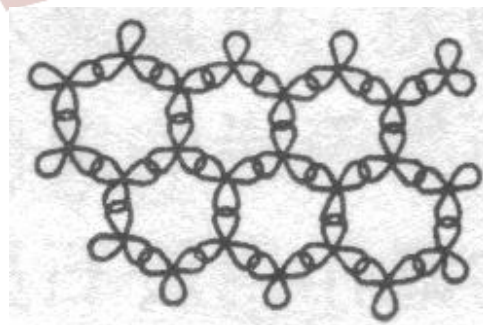
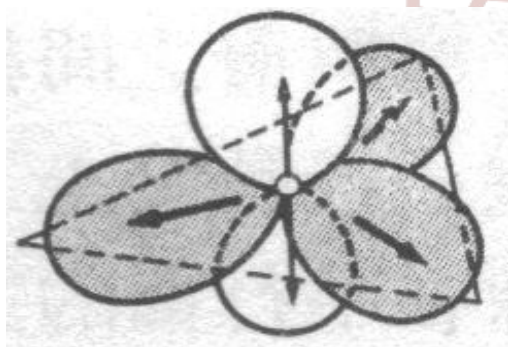


圖 2-3 (a) sp^2 混成軌域電子雲

(b) sp^2 混成的碳排列與擴展

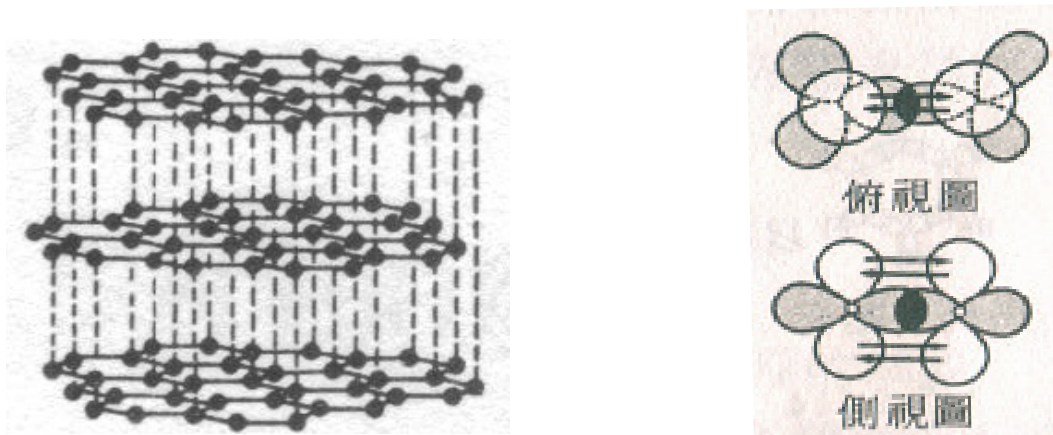


圖 2-4 (a) 規則重合成層狀:石墨 (b) 黑為 σ 鍵，箭頭為 π 結合

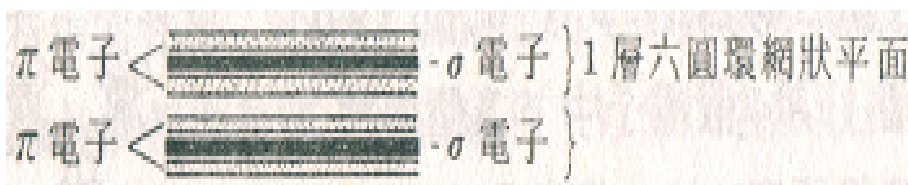


圖 2-5 石墨電子狀態

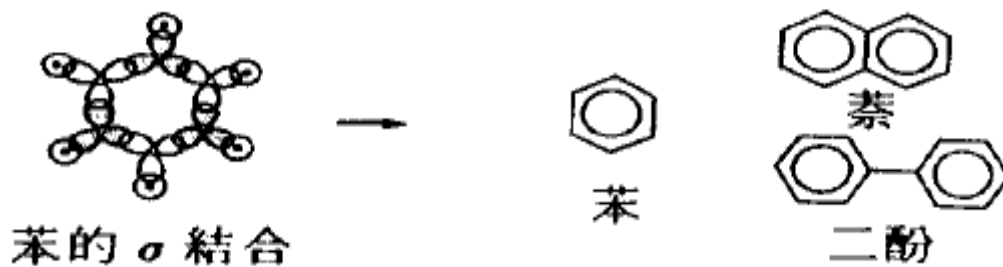


圖 2-6 簡單的芳香族化合物

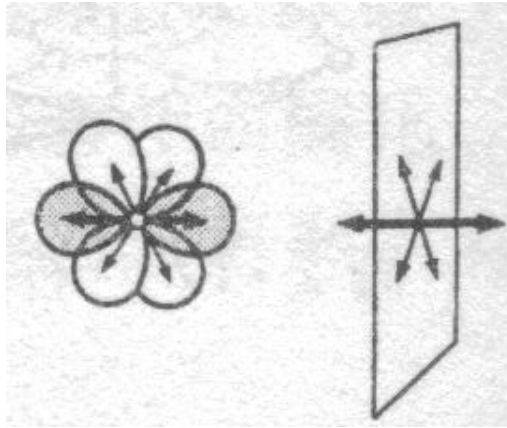


圖 2-7 sp 混成軌域電子雲，白色 π 電子，黑色為 σ 電子

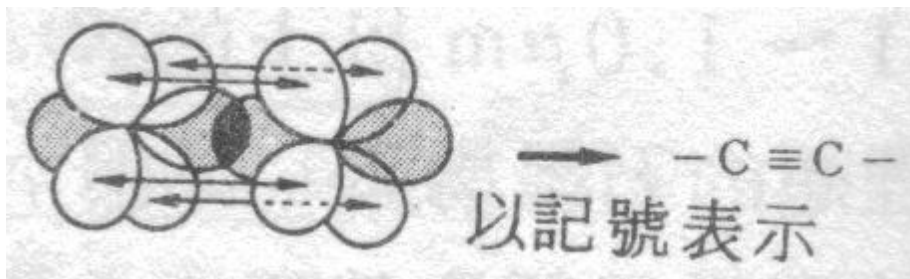


圖 2-8 成直線配列的三重結合

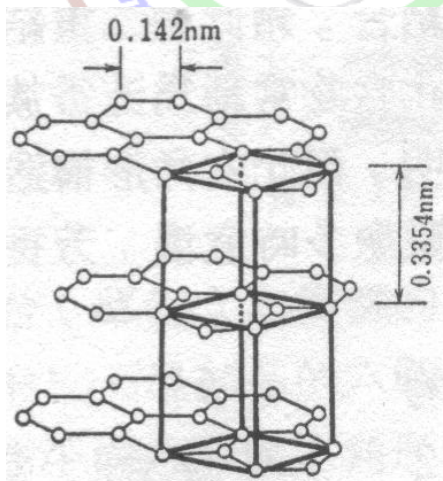


圖 2-9 (a) 石墨結晶結構

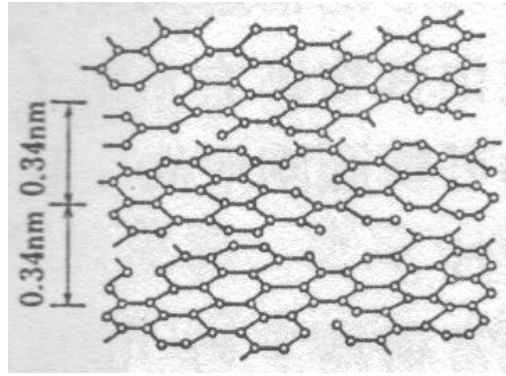


圖 2-9 (b) 亂層構造模型



圖 2-10 碳黑之規則(上)與不規則(下)模式

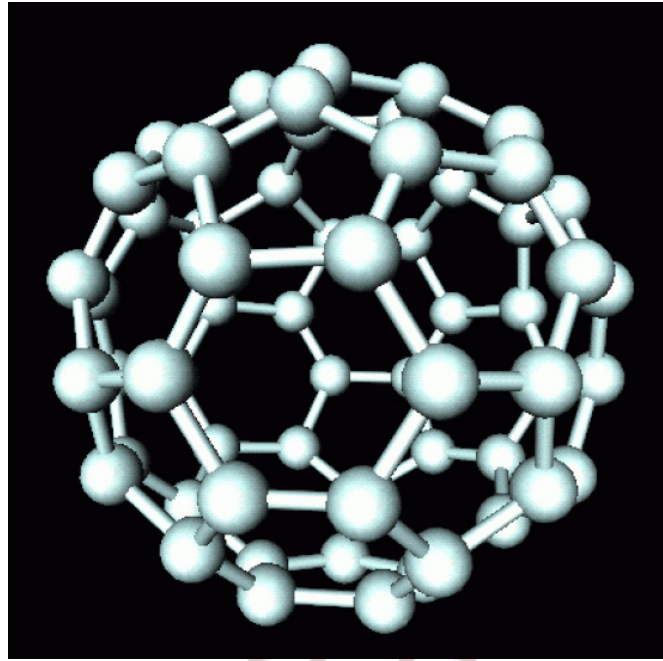


圖 2-11 碳六十結構

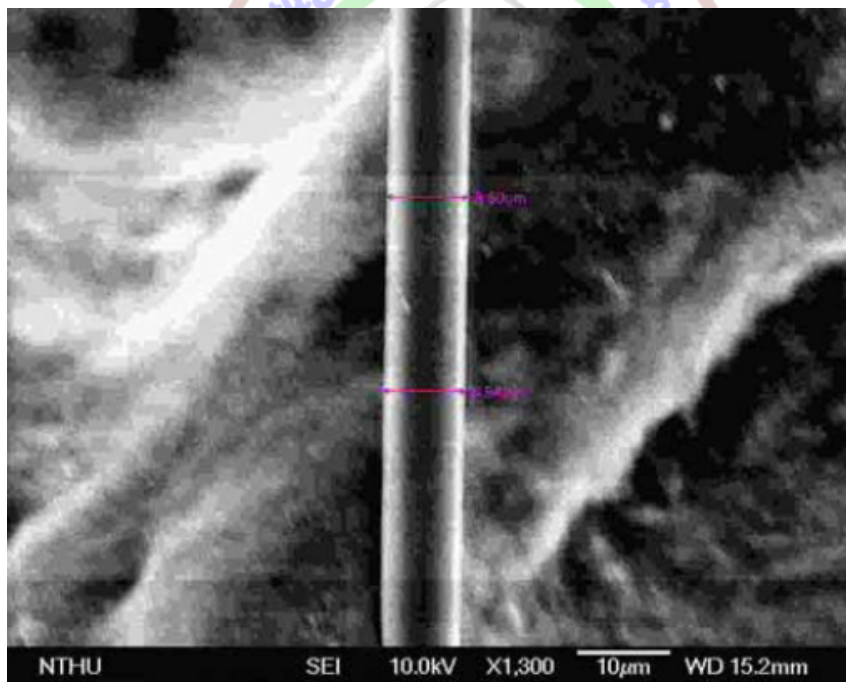


圖 2-12 碳纖維之外貌

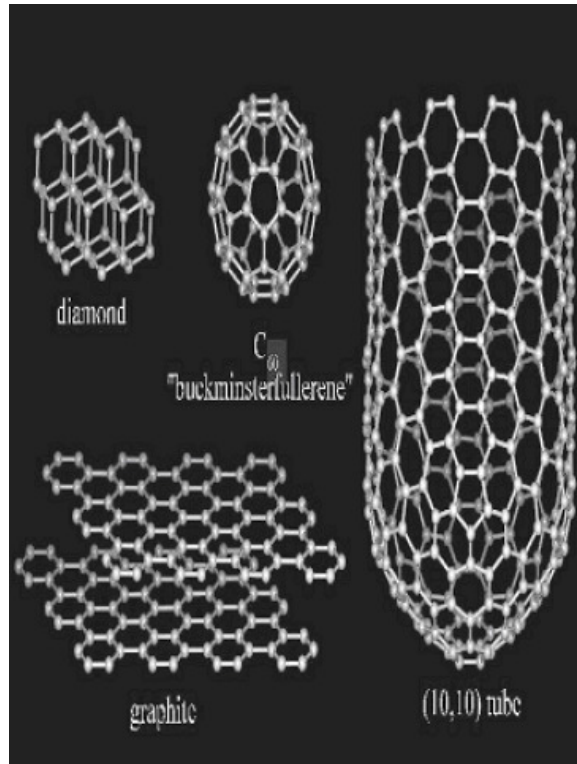


圖 2-13 碳素家族成員

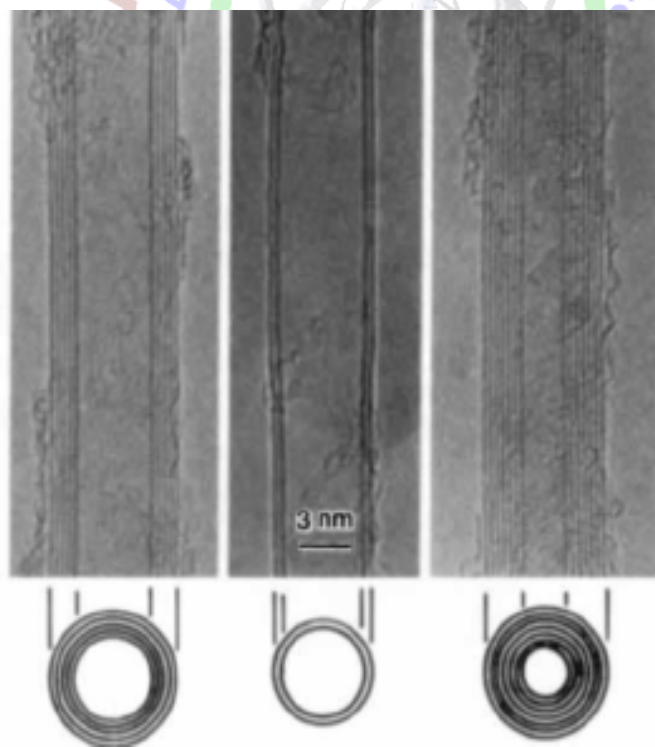


圖 2-14 MWCNTs [2]

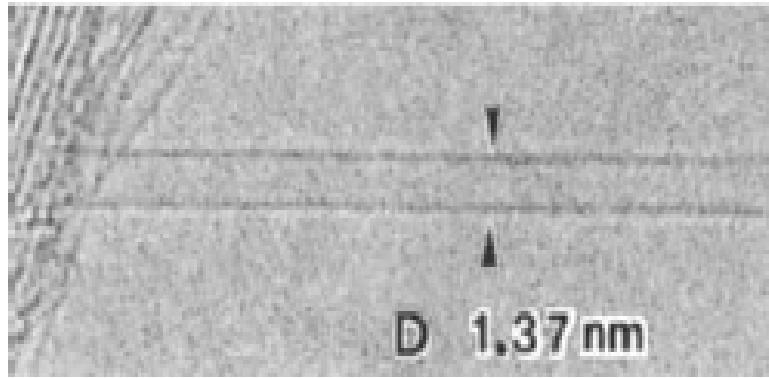


圖 2-15 SWCNTs [3、21]

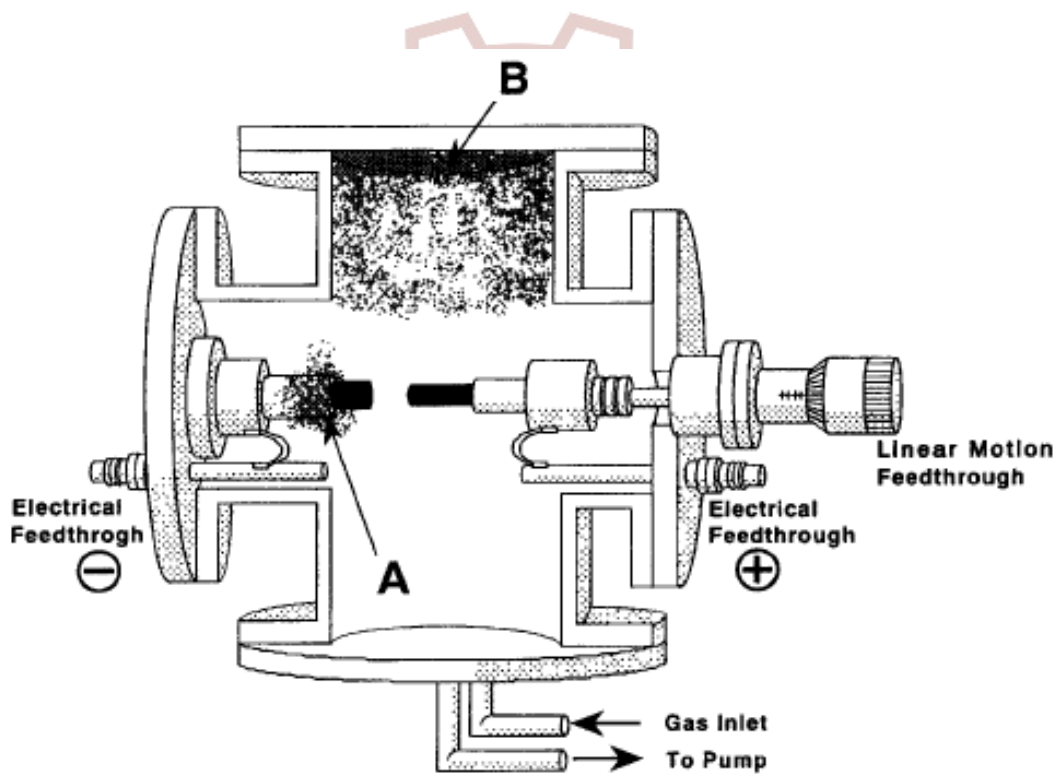


圖 2-16 電弧放電法設備示意圖[32]；圖中(A)與(B)處的沉積物皆為殘餘碳原子蒸氣所累積的煤灰(soot)，稱為(A)cathode soot(B)chamber soot，奈米碳管在這兩處收集。

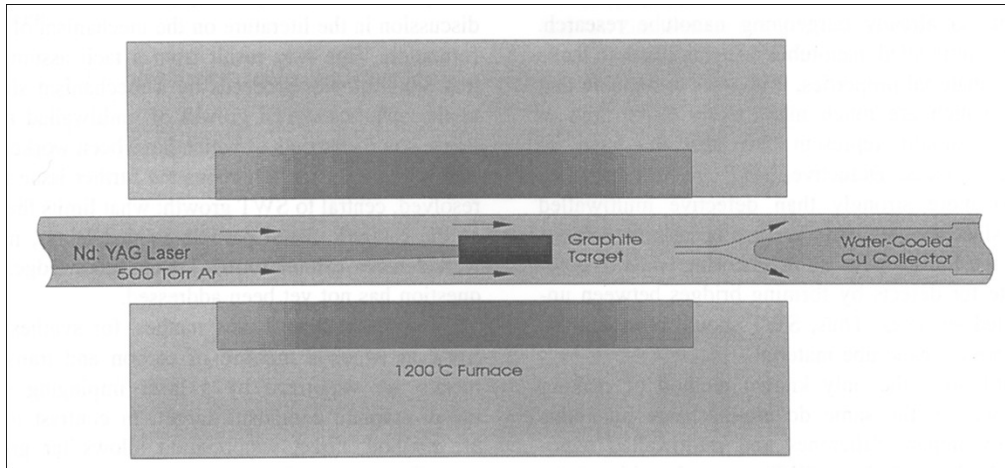


圖 2-17 雷射蒸發法設備示意圖 [22]

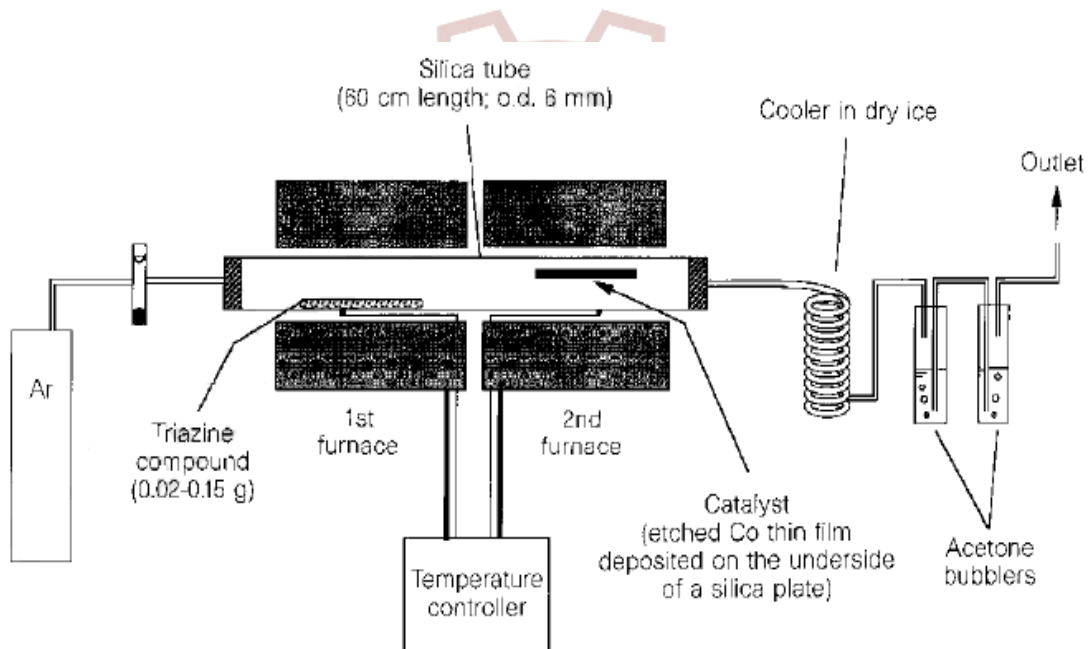


圖 2-18 化學氣相沉積法設備示意圖 [37]

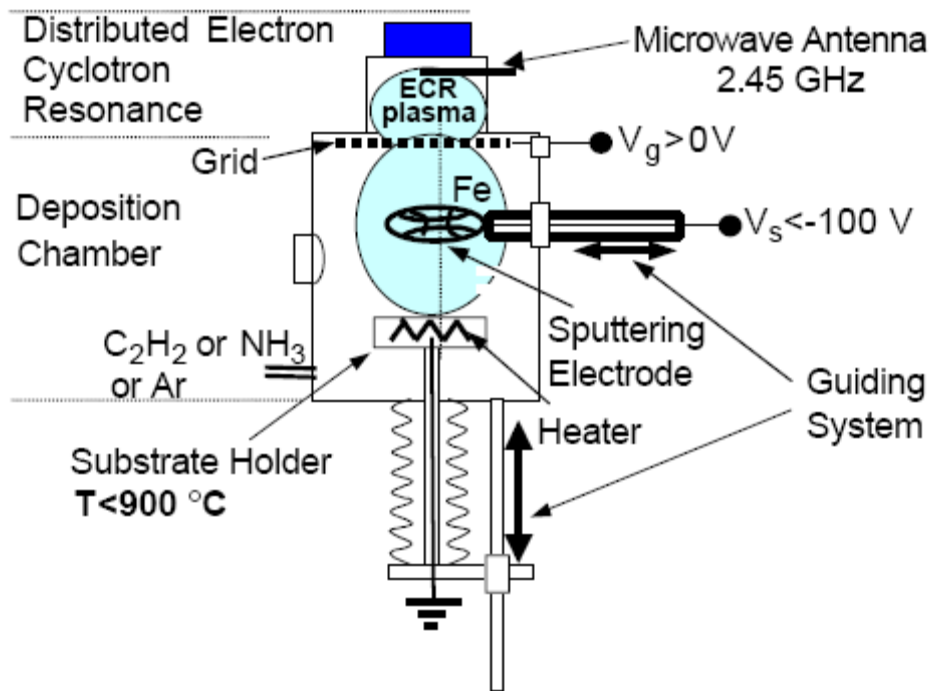


圖 2-19 PECVD 的設備示意圖 [38]

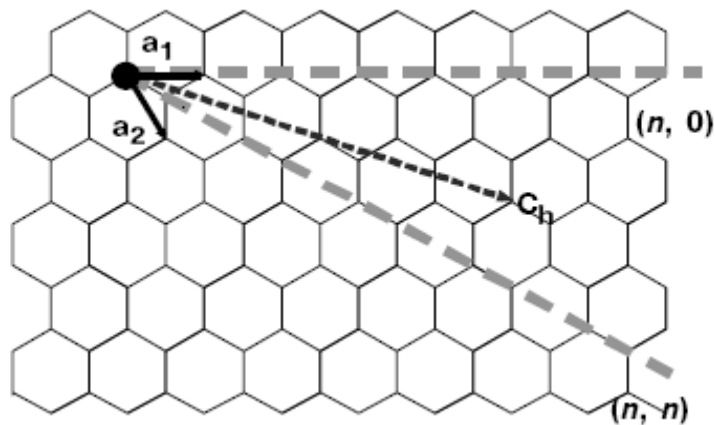


圖 2-20 單壁奈米碳管石墨片狀的晶格方向 [39]

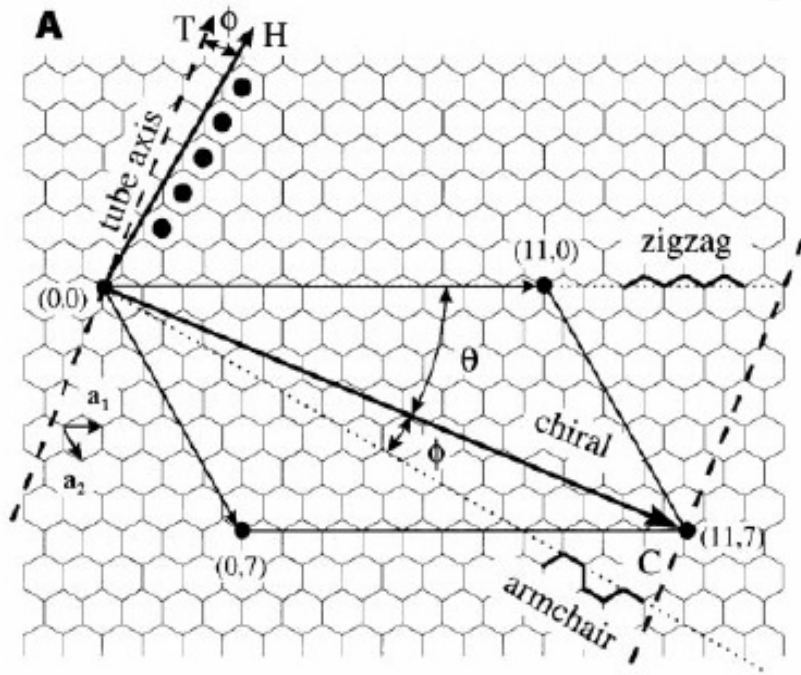
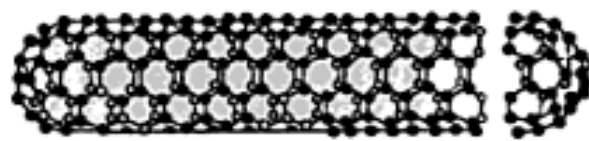
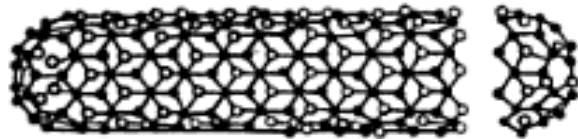


圖 2-21 奈米碳管捲曲角度不同分類 [42]



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 [43]

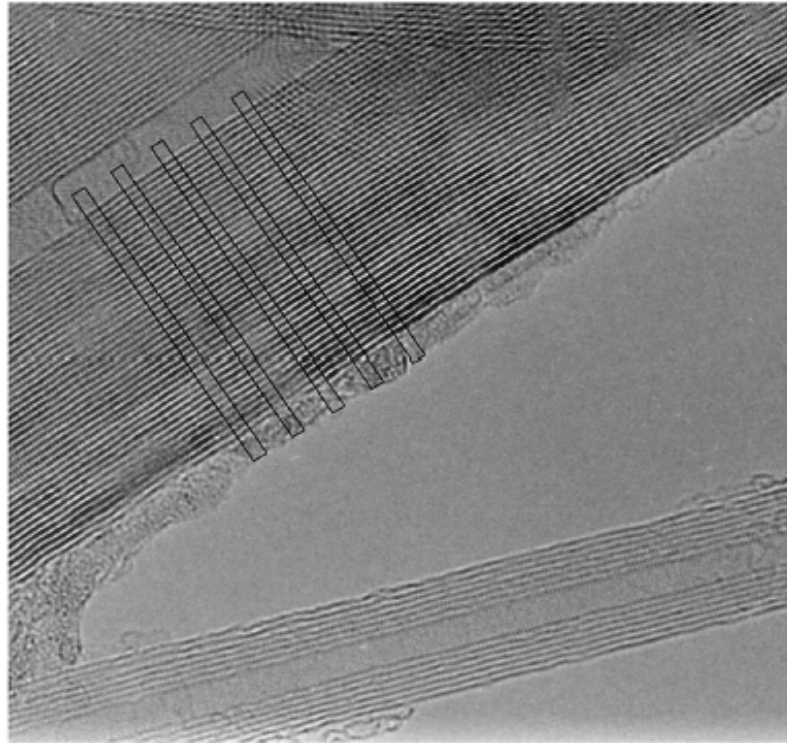


圖 2-23 HRTEM 觀察下的 MWCNTs 圖 [44]

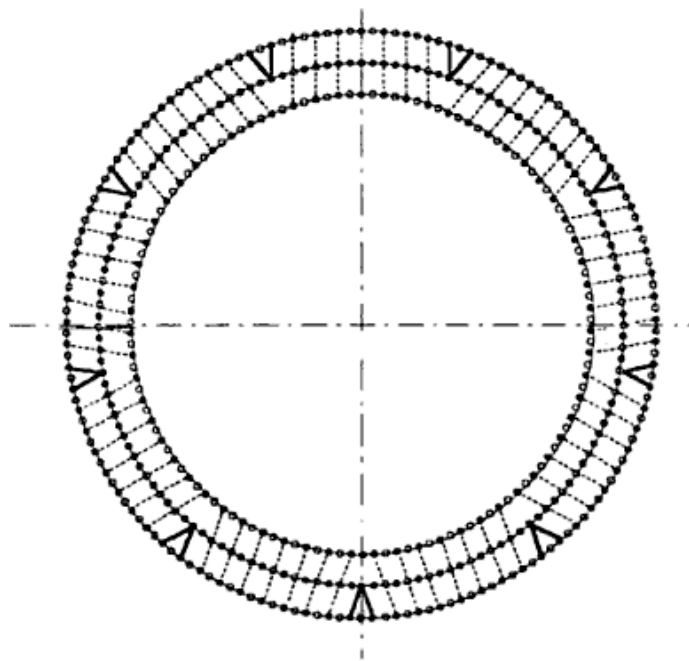
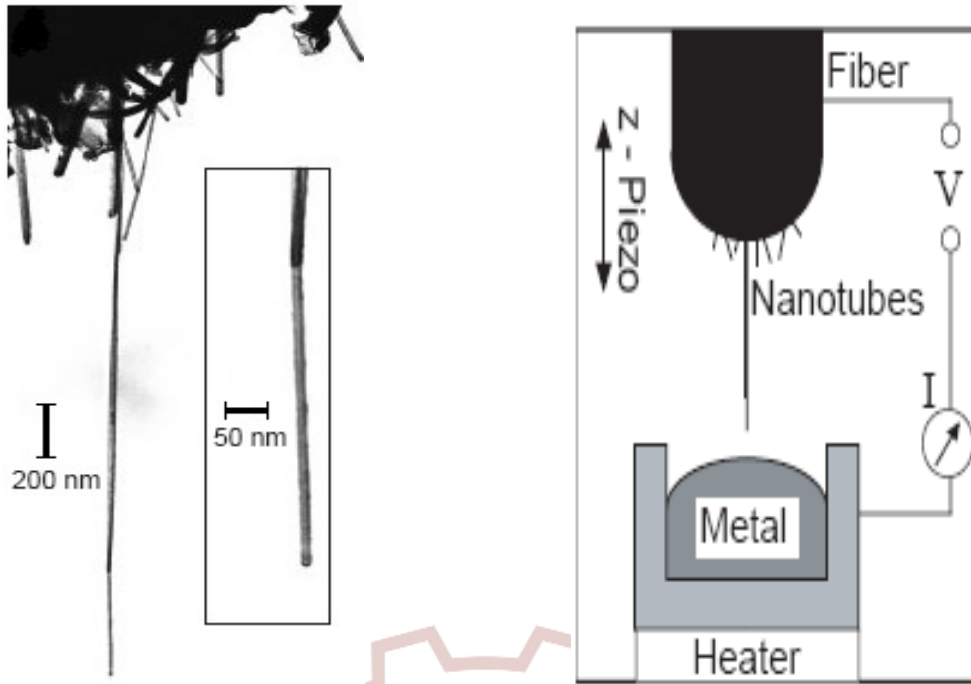
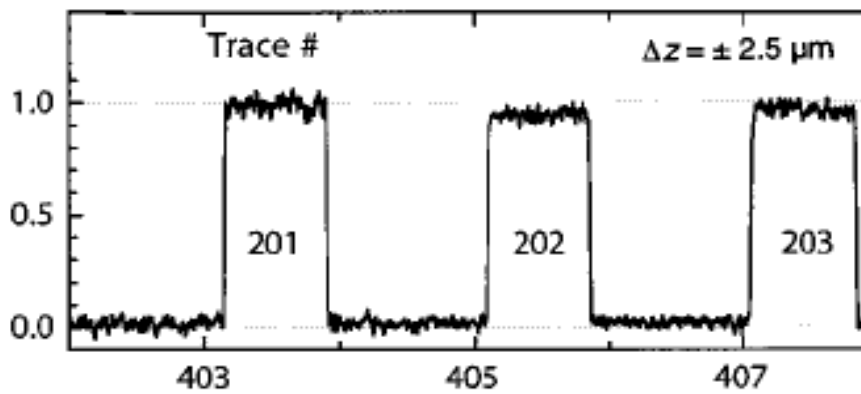


圖 2-24 三層鋸齒型 MWCNTs 的結構示意圖 [45]



(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 [47]

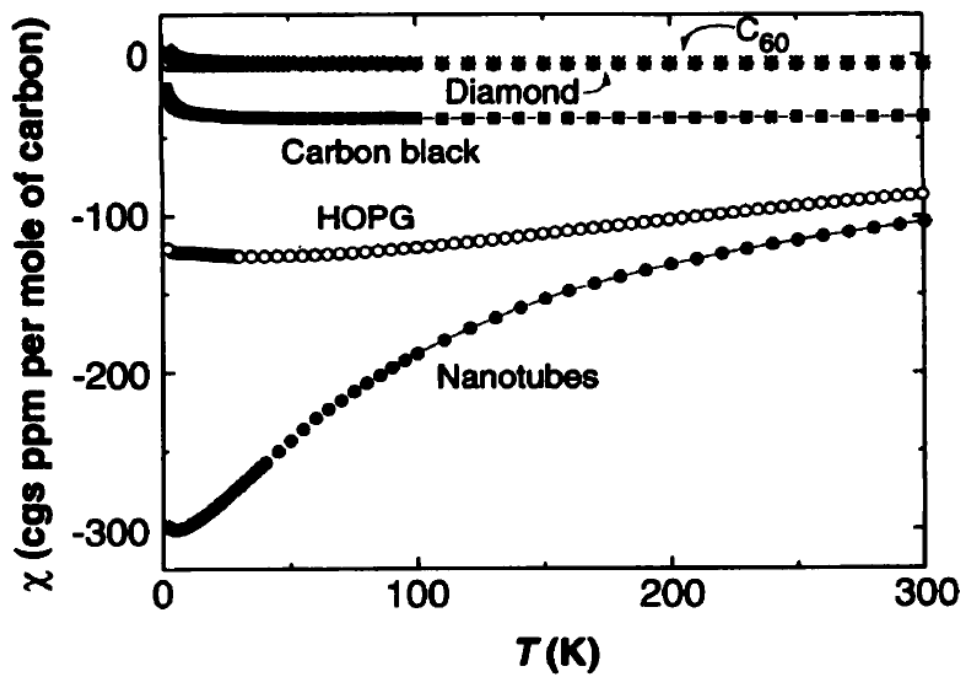


圖 2-26 C_{60} 、鑽石、碳黑、高定向石墨與奈米碳管磁化係數 [52]

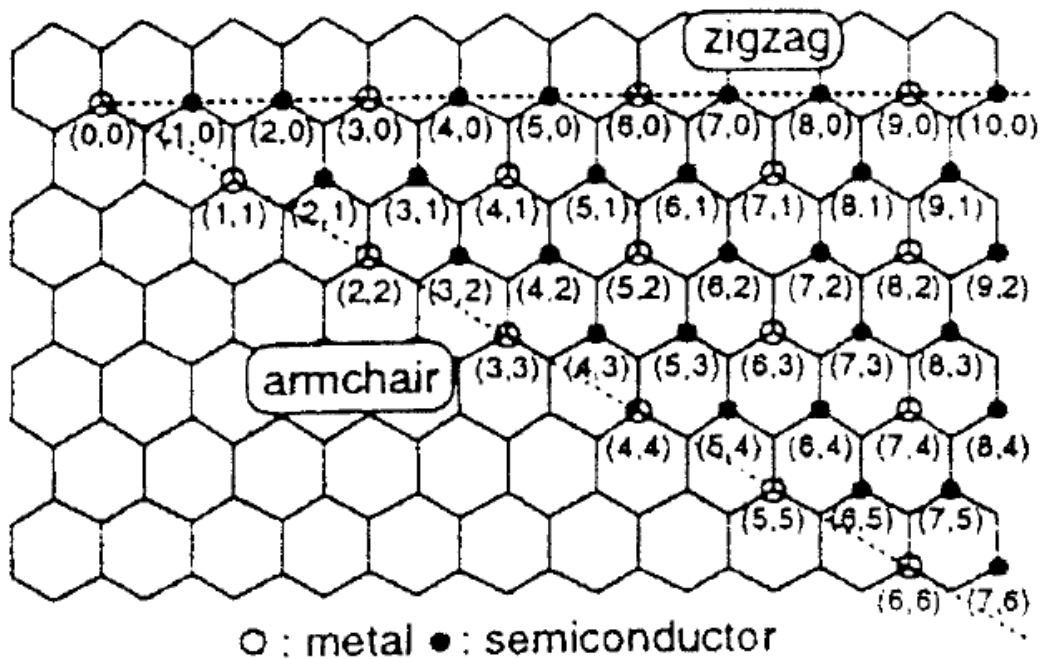


圖 2-27 單層奈米碳管(n,m)電性示意圖 [67]

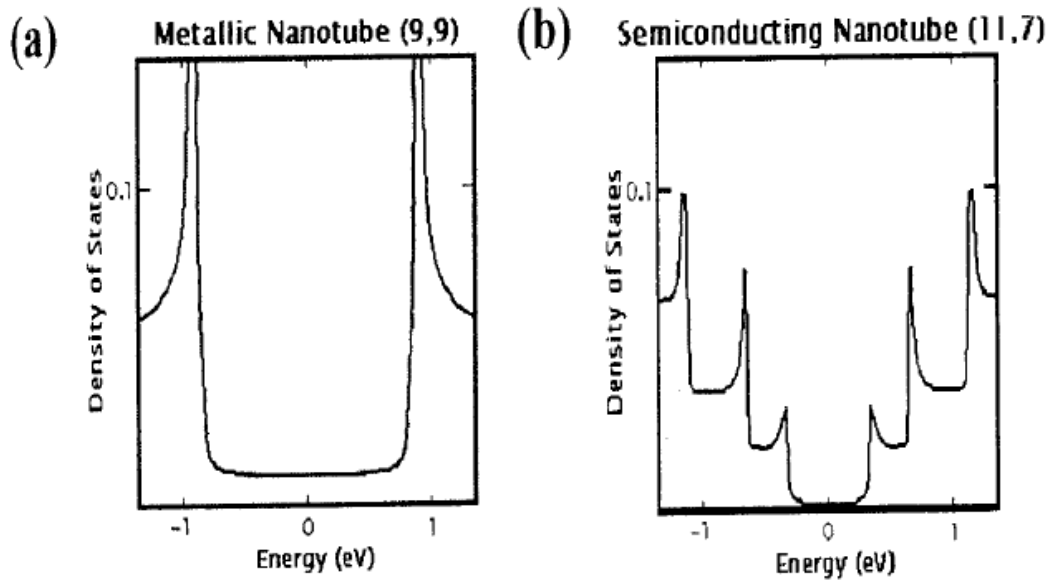


圖 2-28 (a)金屬性單層奈米碳管(9,9)及(b)半導體性單層奈米(11,7)的狀態密度(density of state)與能量示意圖 [68]

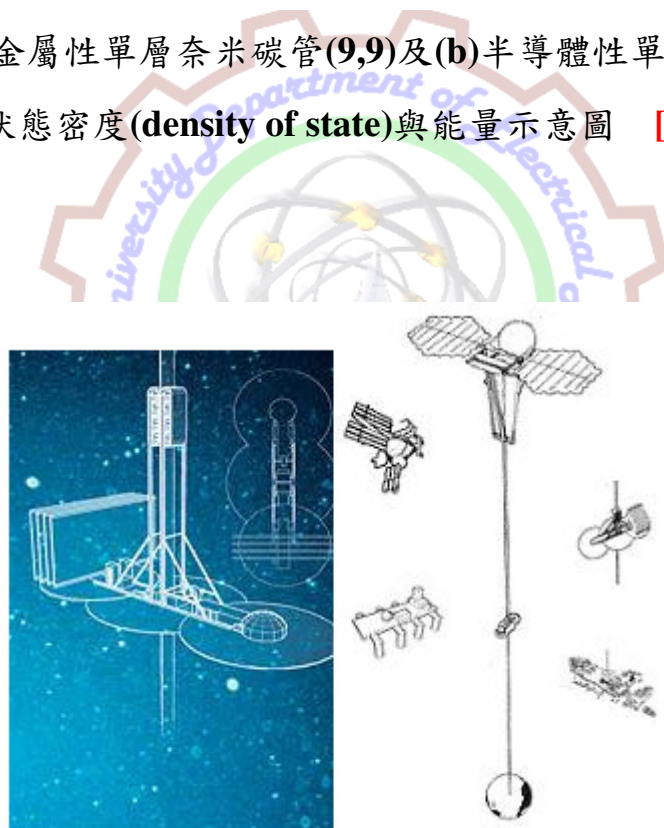


圖 2-29 利用奈米碳管製造地球連接外太空的升降梯 [71]

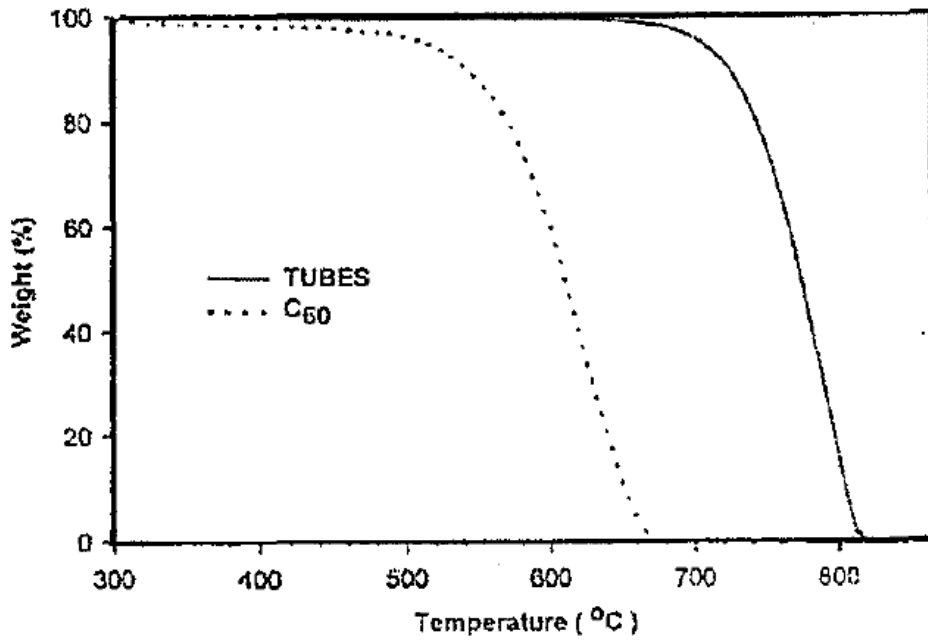


圖 2-30 奈米碳管與 C₆₀ 之熱重分析 [77]

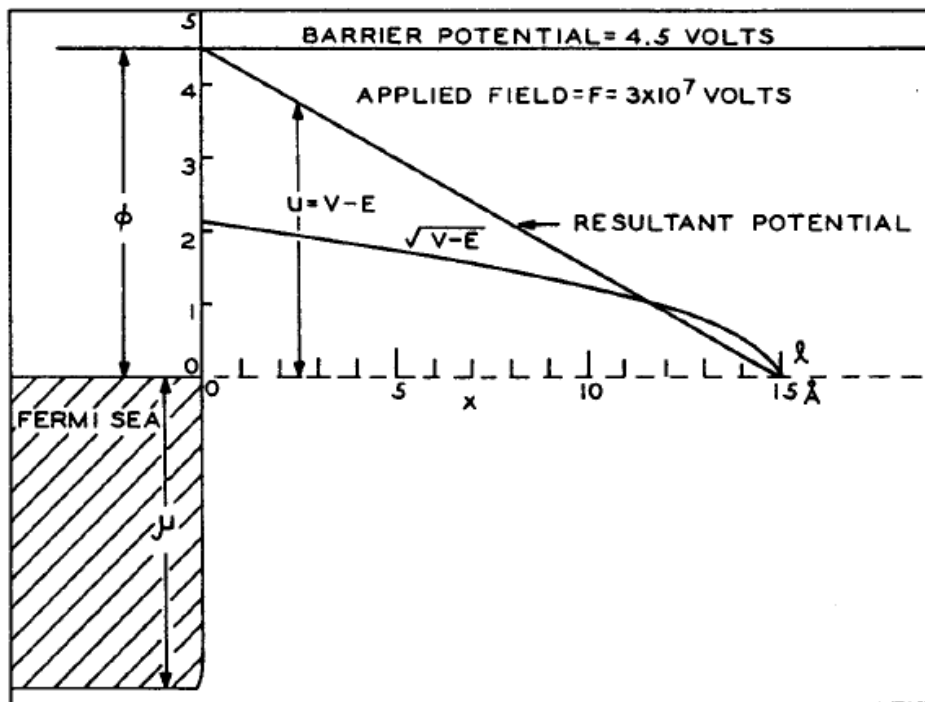


圖 2-31 (a) 在外加電場下金屬表面電子之能勢圖，不具 image potential 。 [80-81]

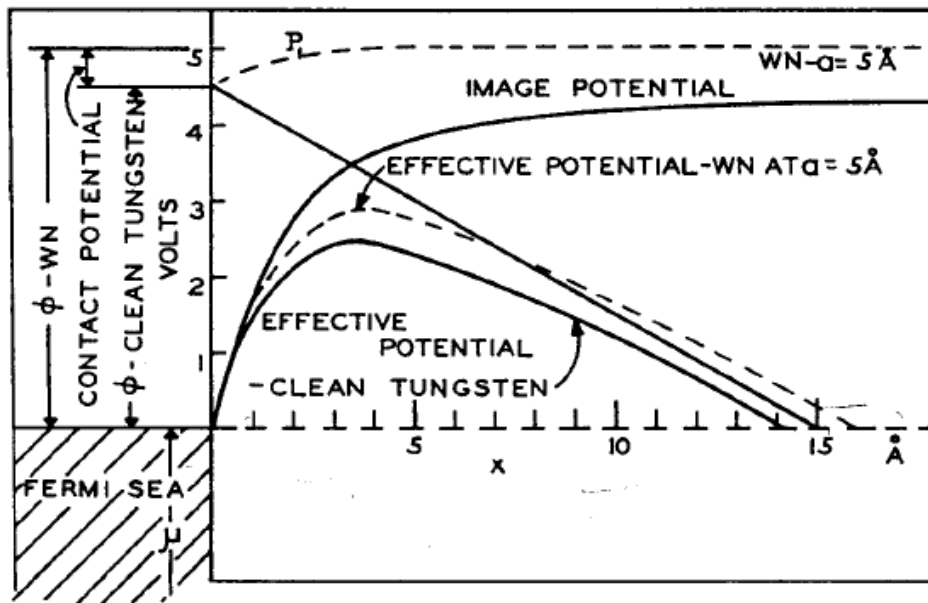
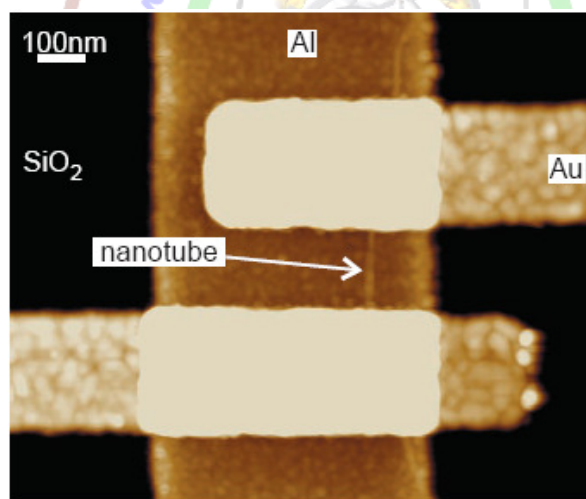
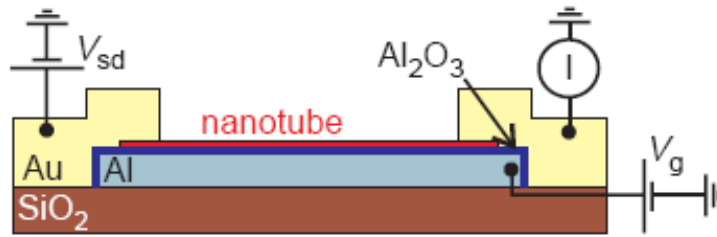


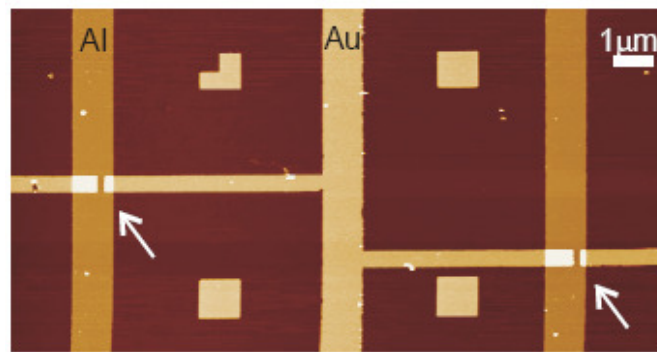
圖 2-31 (b) 在外加電場下金屬表面電子之能勢圖，具 image potential；(a)、(b)的虛線是因吸收氮原子後所形成之附加能曲線 [80-81]



(a) 單個由 SWCNTs 組成 FET

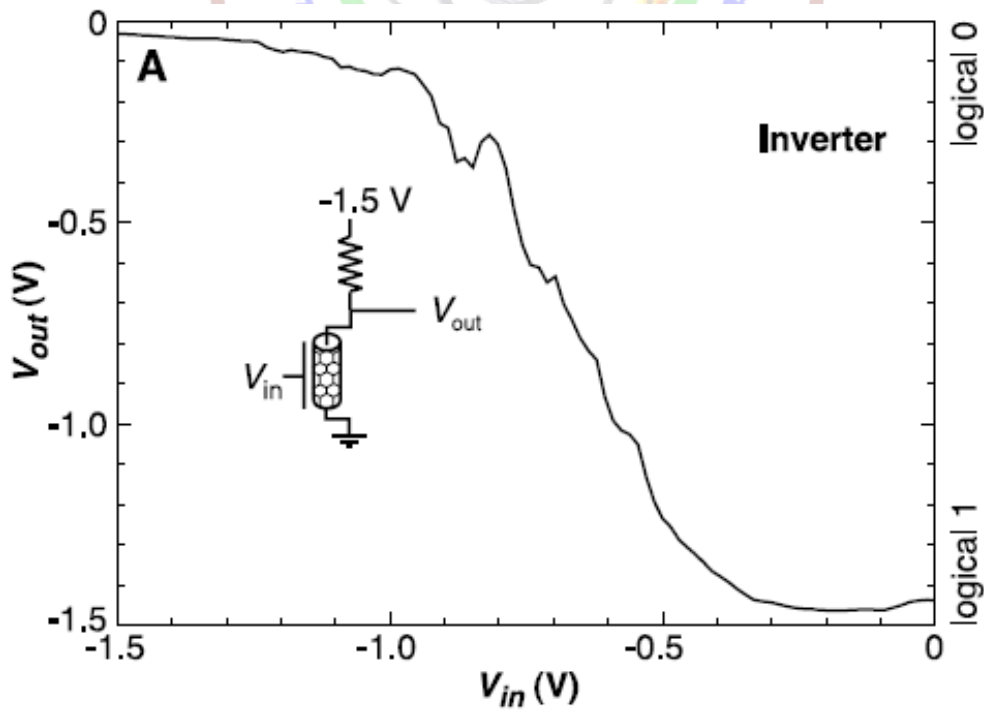


(b) FET 結構示意圖

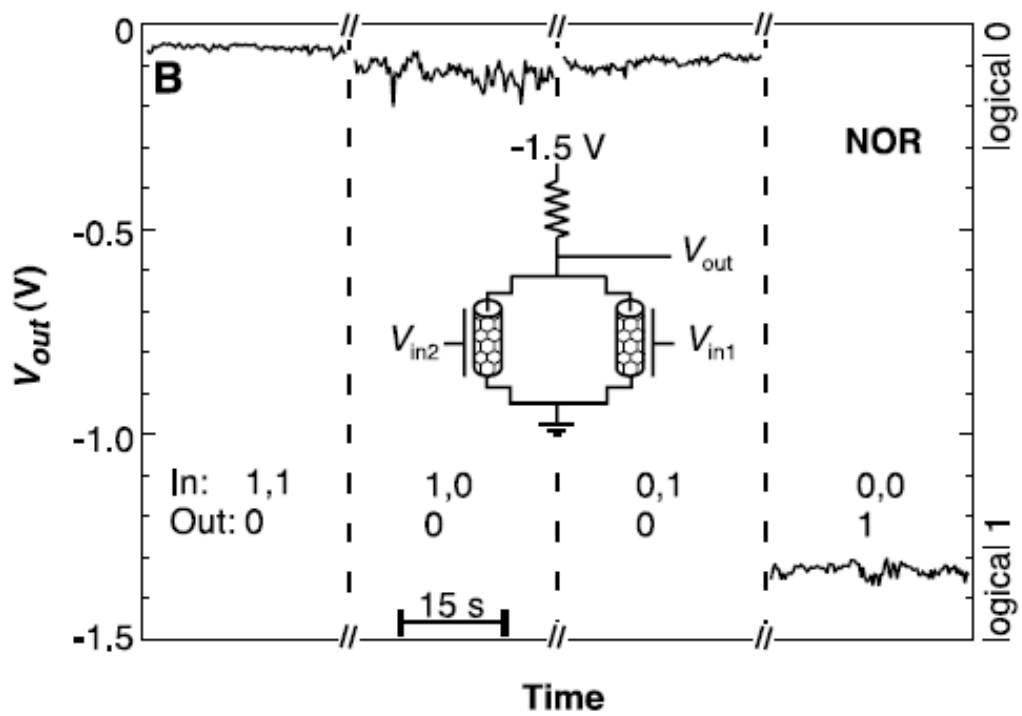


(c) 2 個 SWCNTs FET 構成 logic circuit

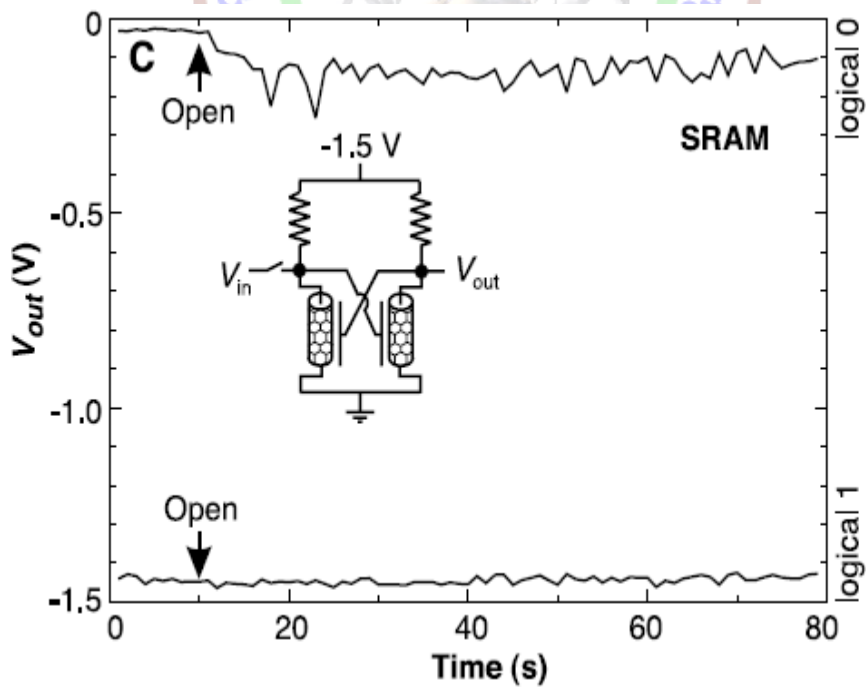
圖 2-32 由 SWCNTs 組成的 logic circuit [91]



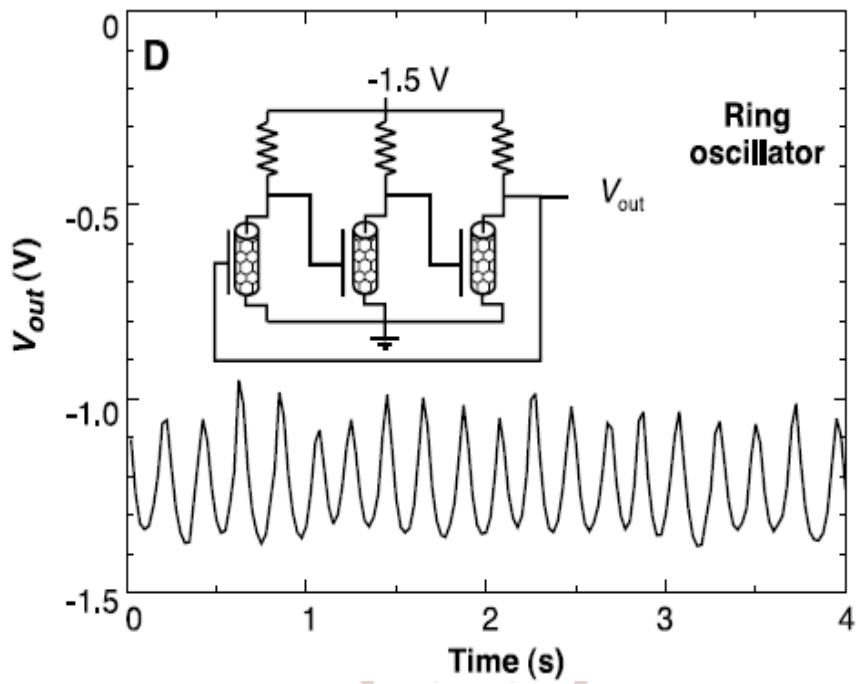
(a) 由 SWCNTs 組成的 inverter 電路與操作結果



(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 [91]

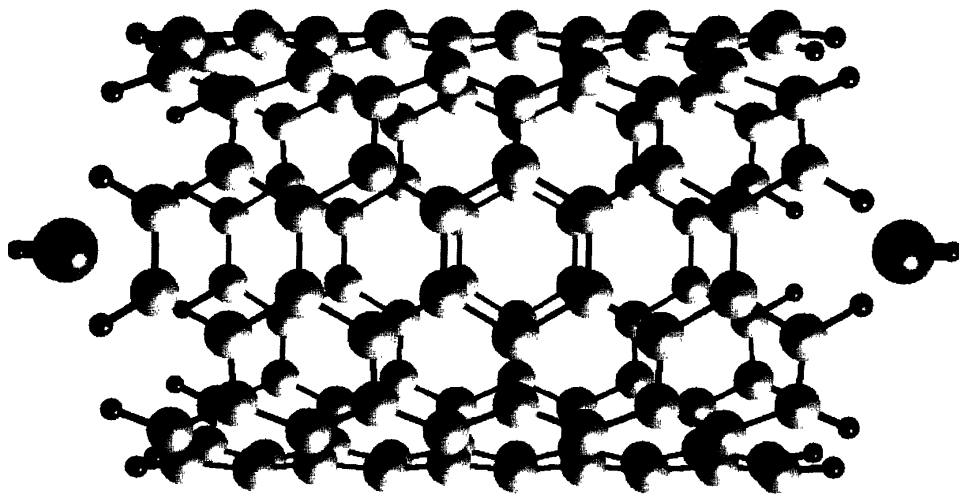


圖 2-34 由 120 碳及 24 個氫原子所組成的奈米碳管，氫氟酸分子會沿管內壁移動。[92]

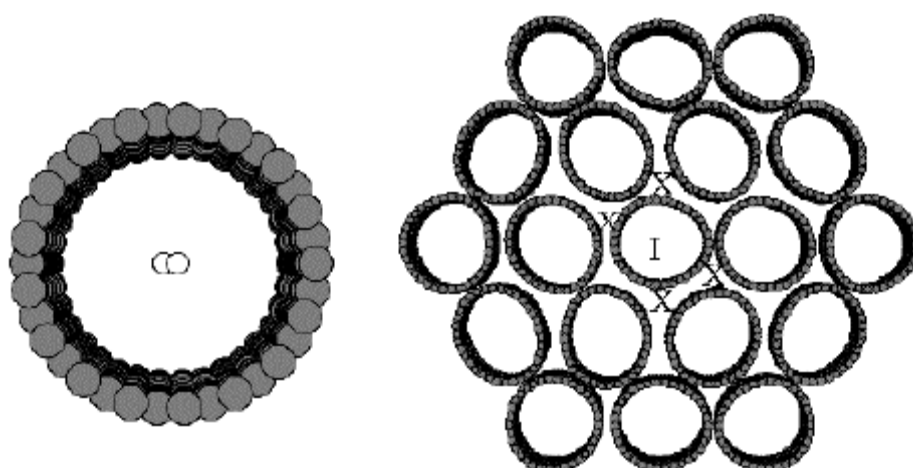


圖 2-35 左邊為單根奈米碳管形貌，右邊為群聚奈米碳管束，X 為氫分子進入。 [93]

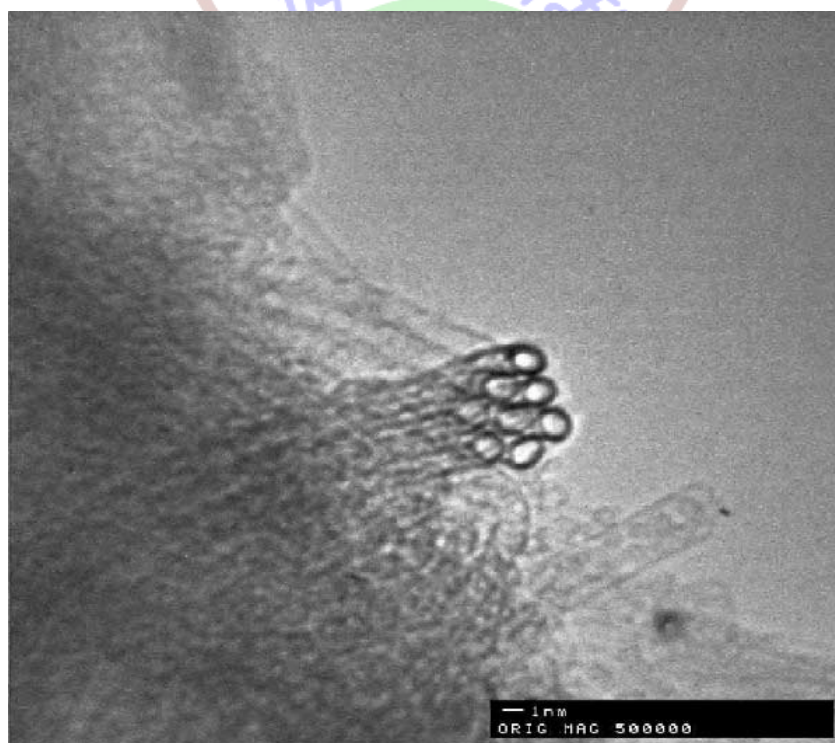


圖 2-36 TEM 底下單壁奈米碳管受凡得瓦力形成束狀排列形貌 [94]

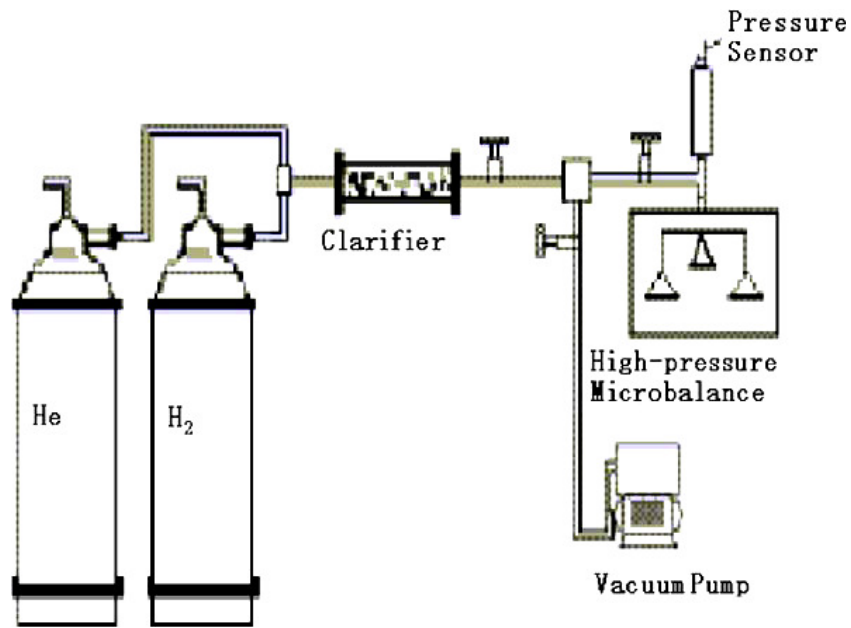


圖 2-37 高壓熱重分析儀結構圖 [99]

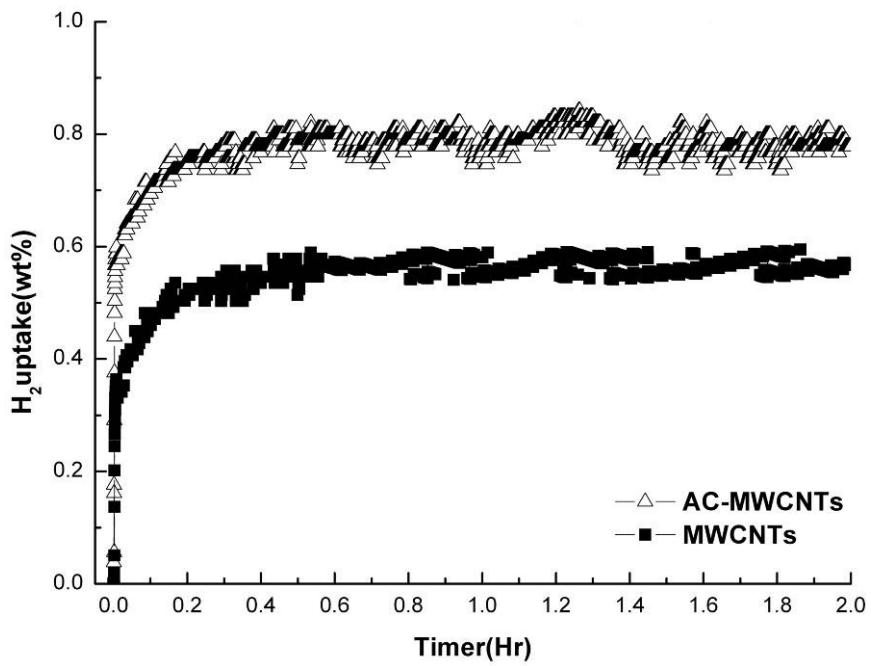
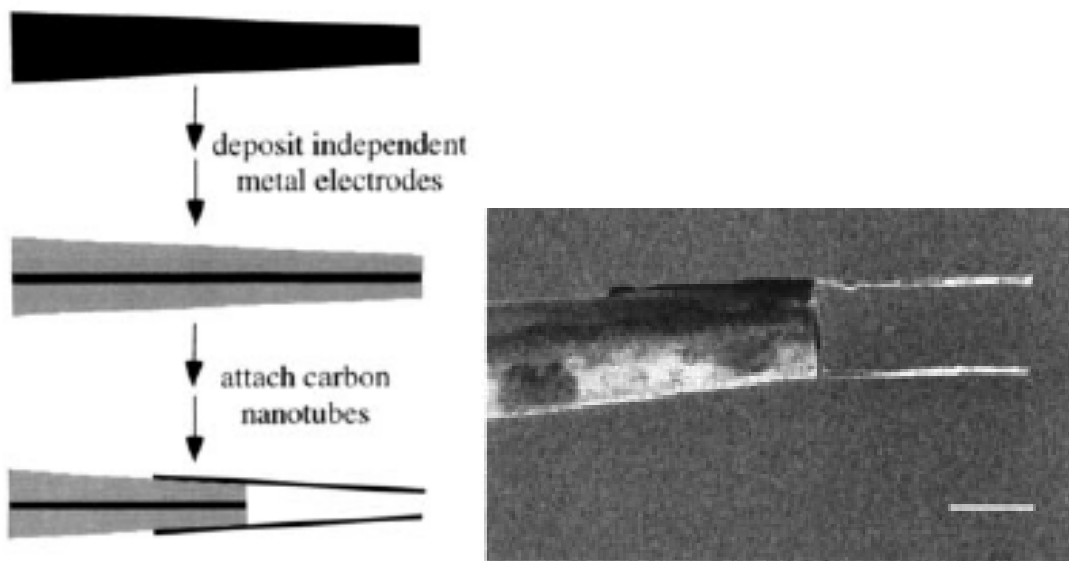


圖 2-38 純化後之奈米碳管與經物理活化後之動力曲線圖 [100]



(a) 製作過程 (b) nanotweezers SEM 圖

圖 2-39 nanotweezers 圖，圖中比例尺長度為 $2\ \mu\text{m}$ ，此 CNTs 長 $4\ \mu\text{m}$ ，直徑約為 $50\ \text{nm}$ 。[102]

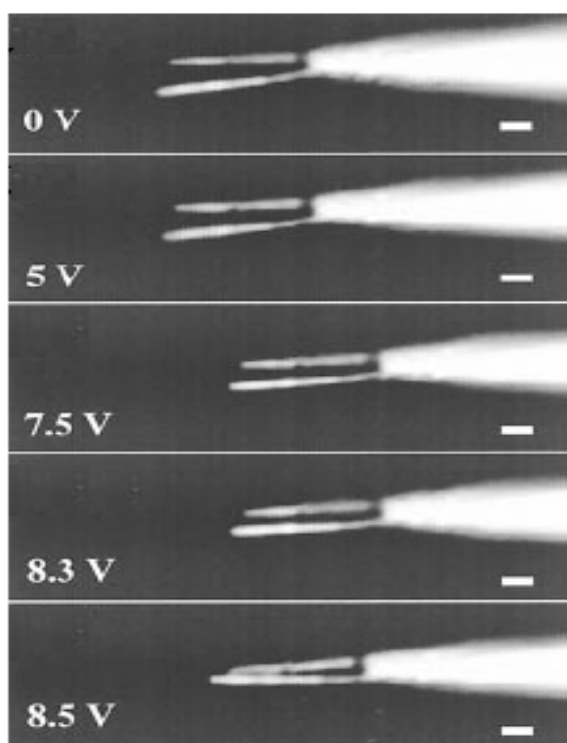
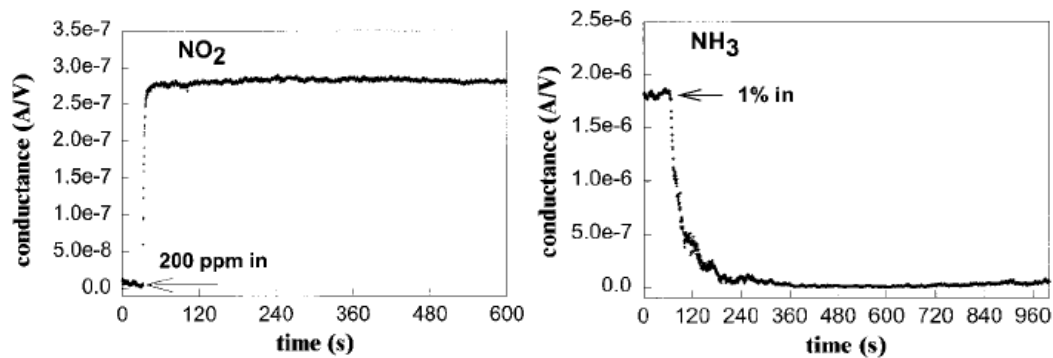


圖 2-40 對 nanotweezers 施加不同電壓與開合的關係 [102]



(a) conductance 增加

(b) conductance 減少

圖 2-41 通入不同氣體與其電導的變化 [103]

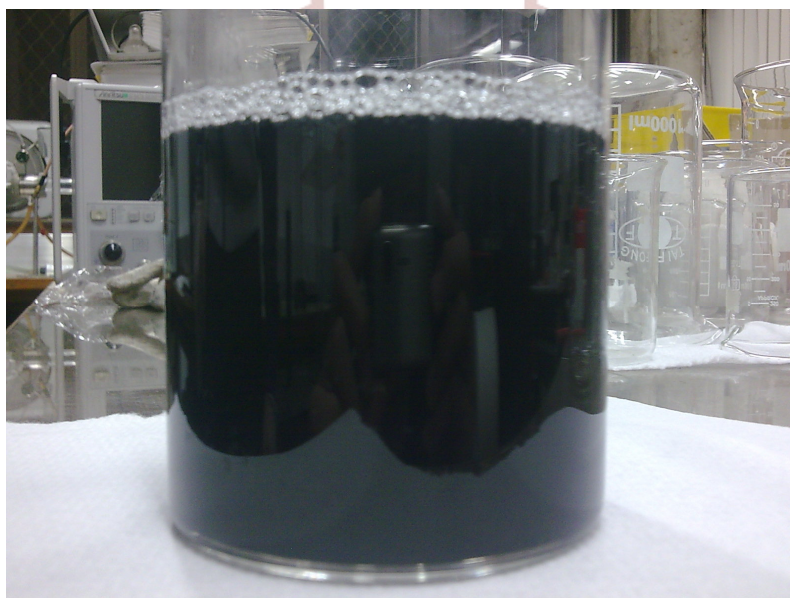


圖 2-42 懸浮系統的 MWCNTs 水溶液

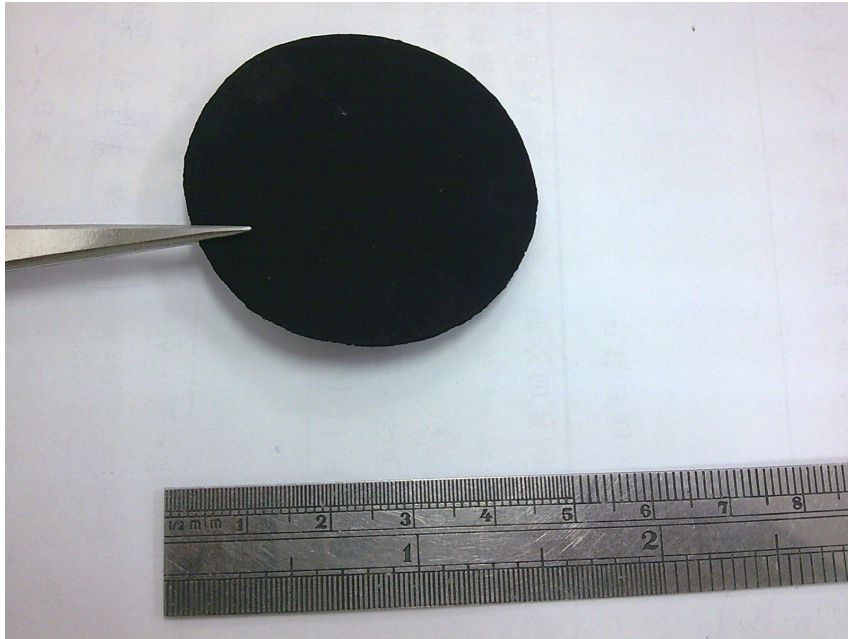


圖 2-43 隨機無序(Random)的 Buckypaper

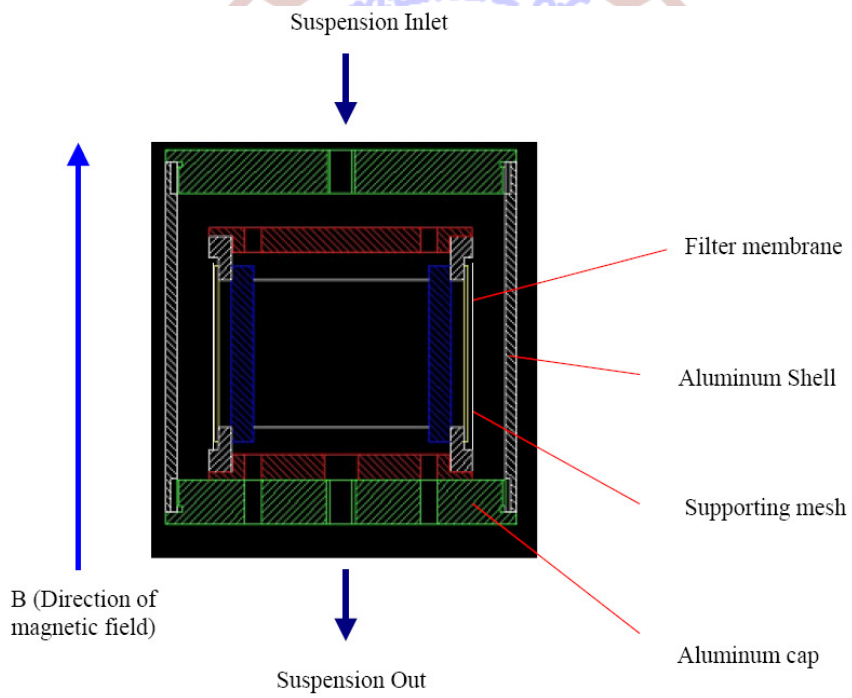


圖 2-44 過濾裝置設計圖 [106]

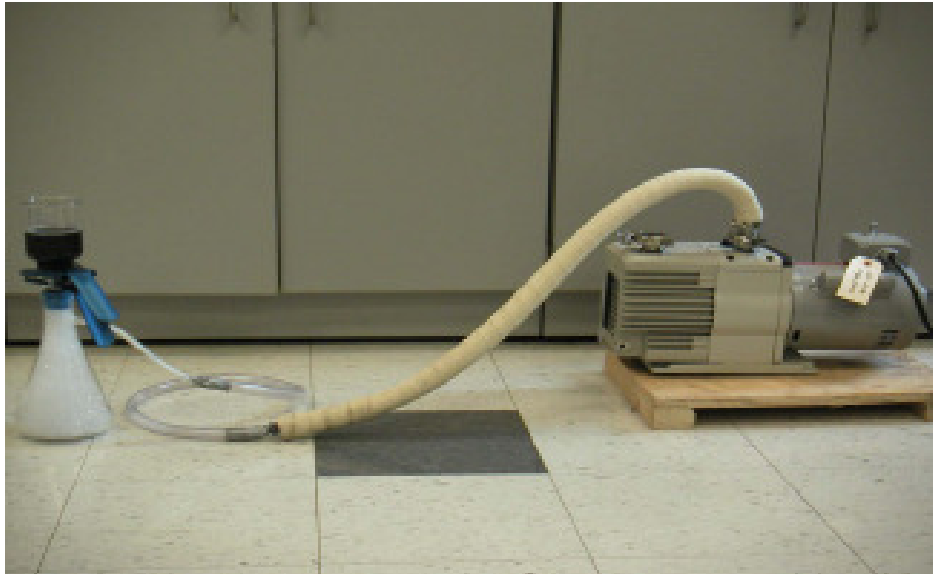


圖 2-45 機械 PUMP 過濾裝置 [109]

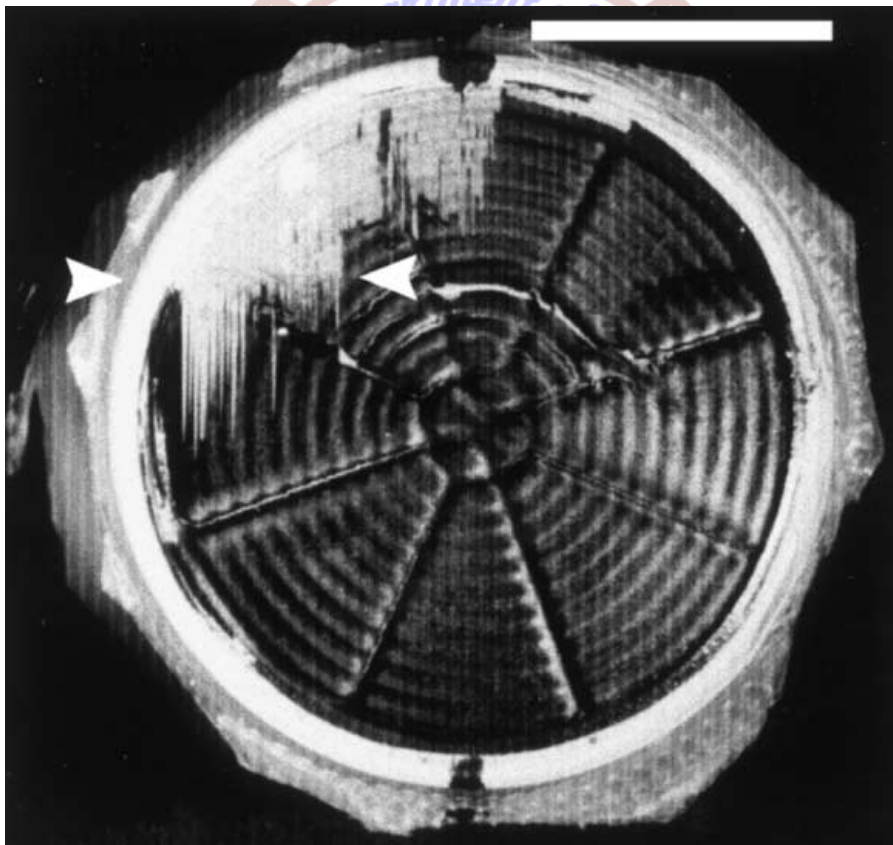
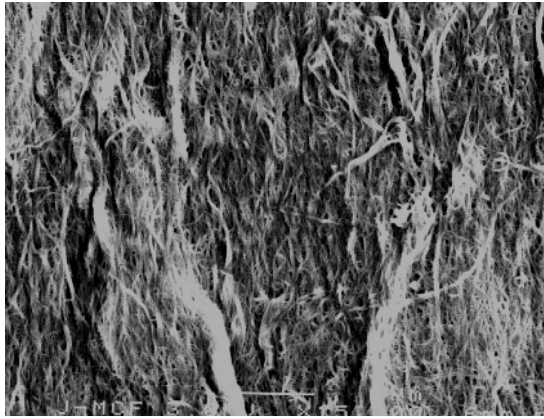
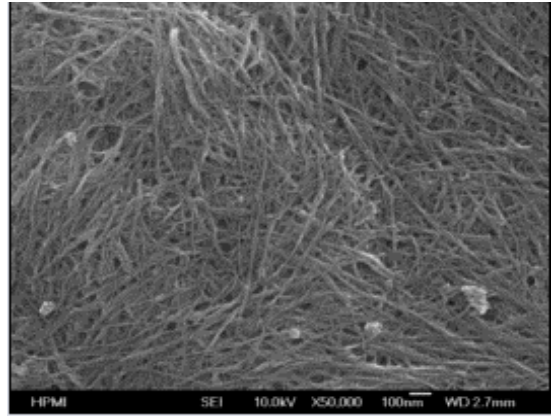


圖 2-46 25T 下由單壁奈米碳管所構成的奈米碳管紙 [110]



(a) Alignment Buckypaper



(b) Random Buckypaper

圖 2-47 0-25T 下奈米碳管紙的 SEM [111]

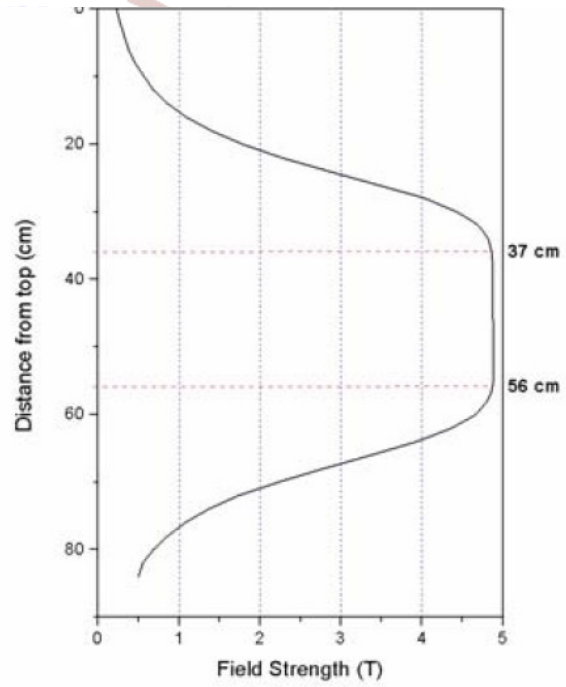


圖 2-48 磁場強度設備示意圖 [112]

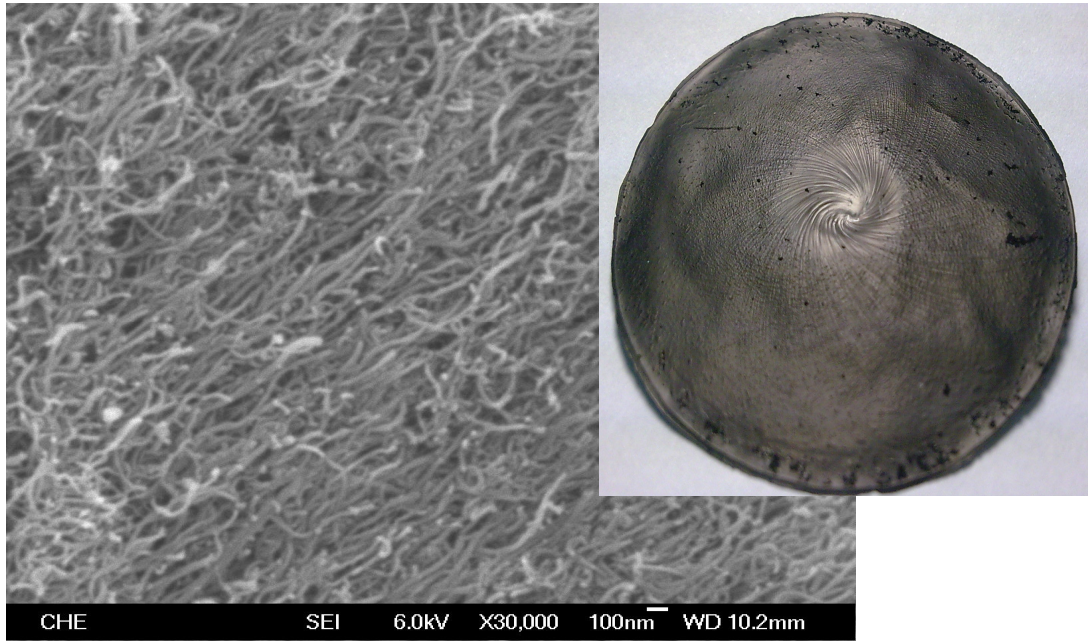


圖 2-49 利用渦旋動力之效果製備具 Alignment 之奈米碳管紙 [113]

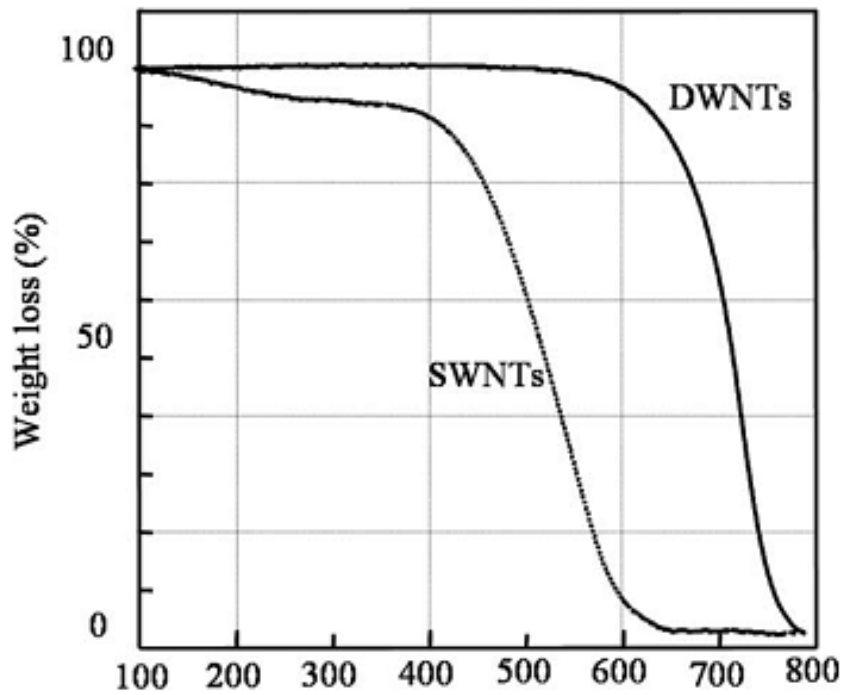


圖 2-50 單壁 B.P 與同軸 B.P 之熱重分析 [112]

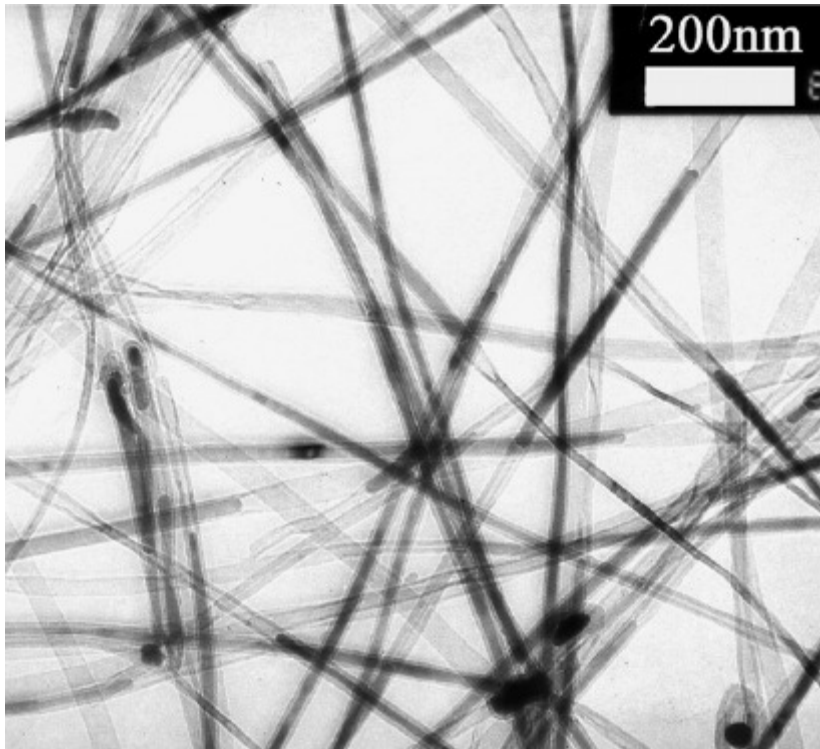


圖 2-51 SEM 下的奈米碳管填充鐵原子 [119]

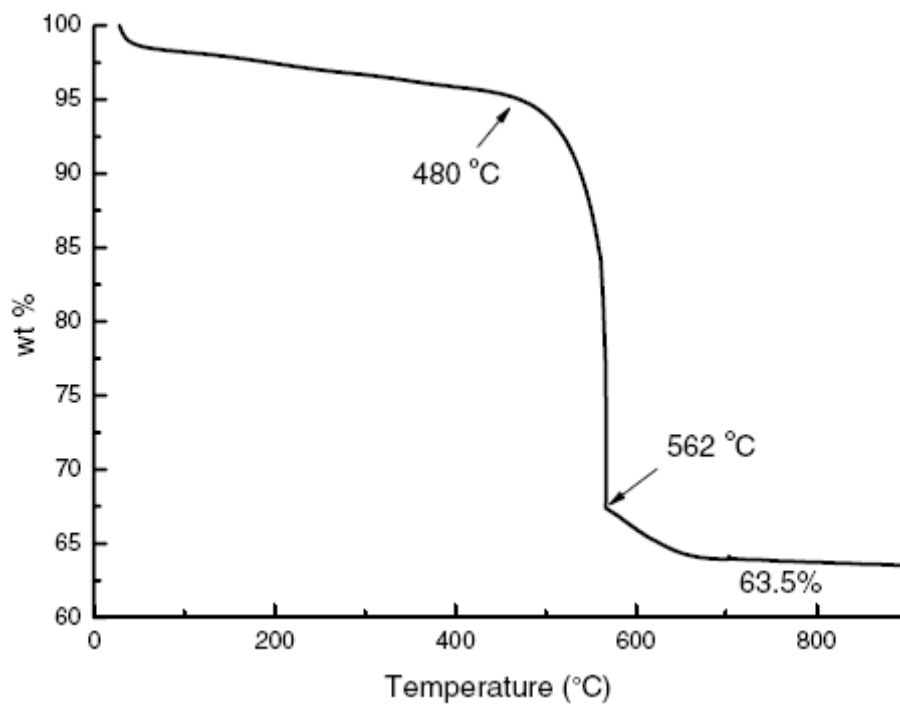


圖 2-52 奈米碳管紙在 TGA 的分析結果 [119]

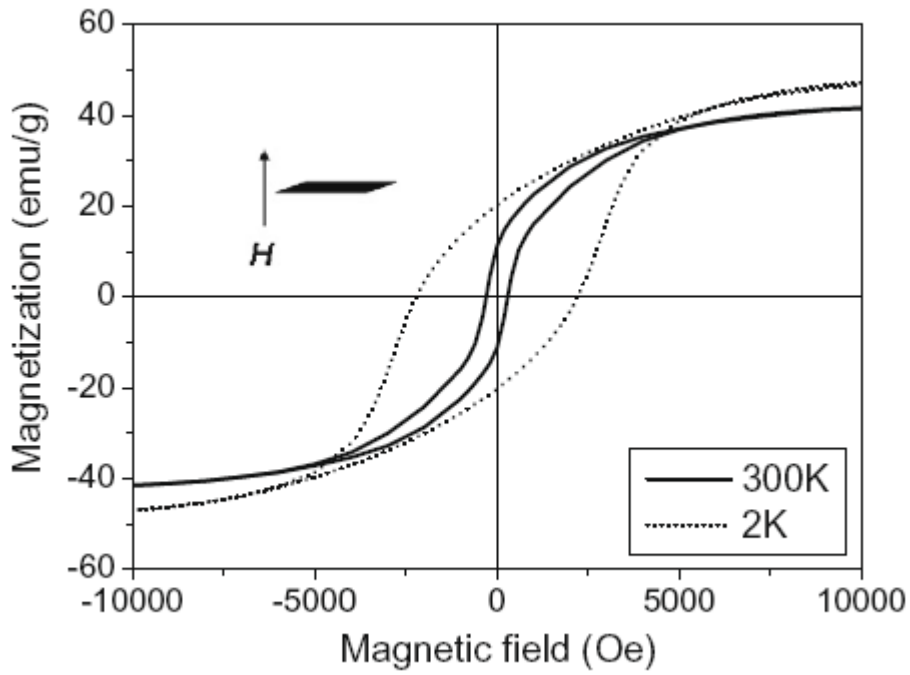


圖 2-53 (a) 磁場強度垂直奈米碳管紙的磁滯曲線 [120]

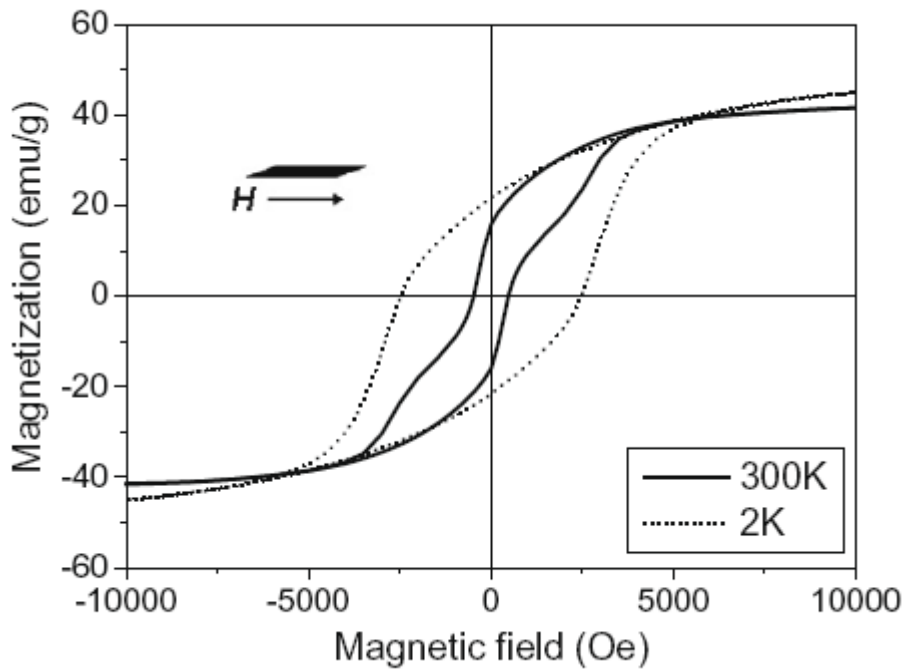


圖 2-53 (b) 磁場強度平行奈米碳管紙的磁滯曲線 [120]

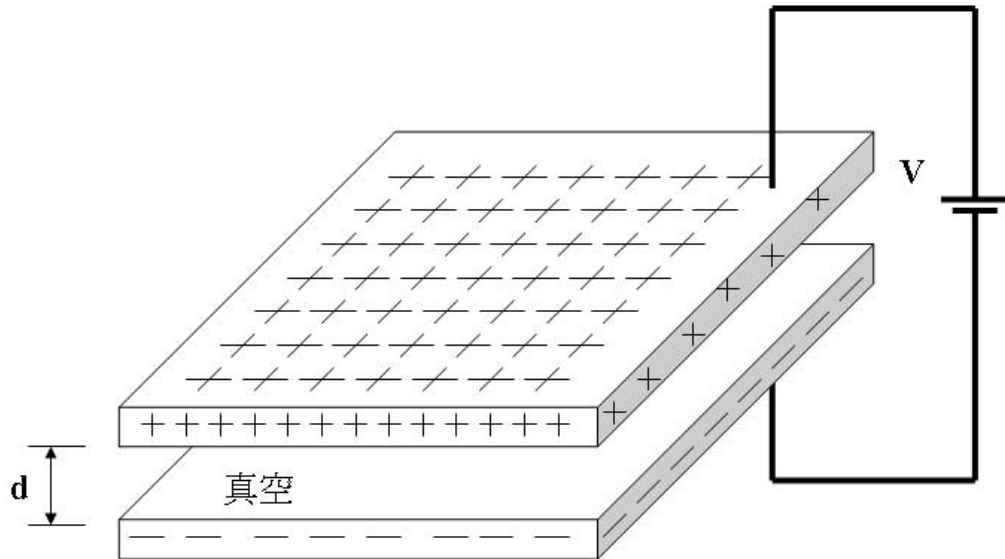


圖 2-54 (a) 真空狀態下之平行板電容

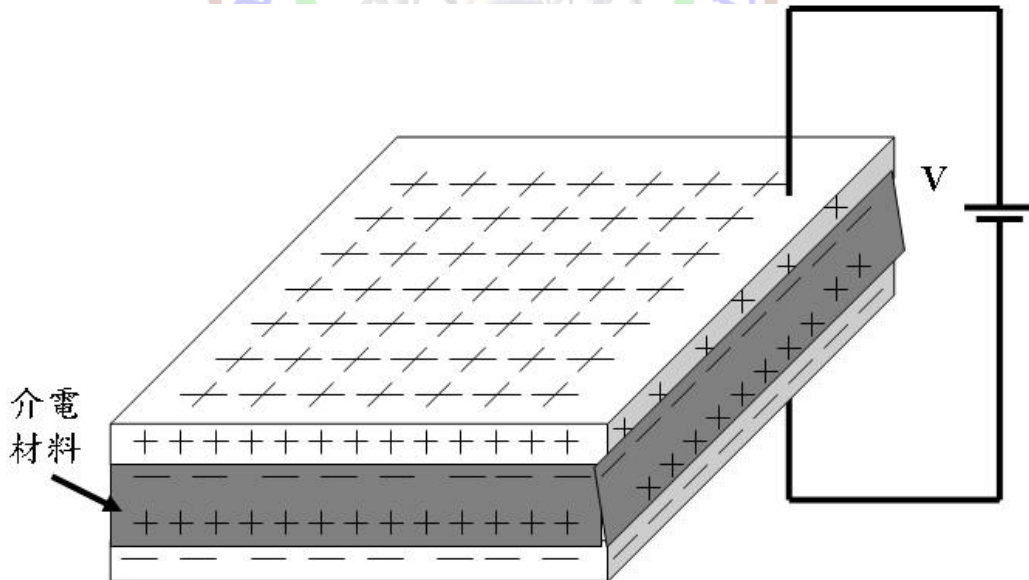


圖 2-54 (b) 兩平行板間有介電質

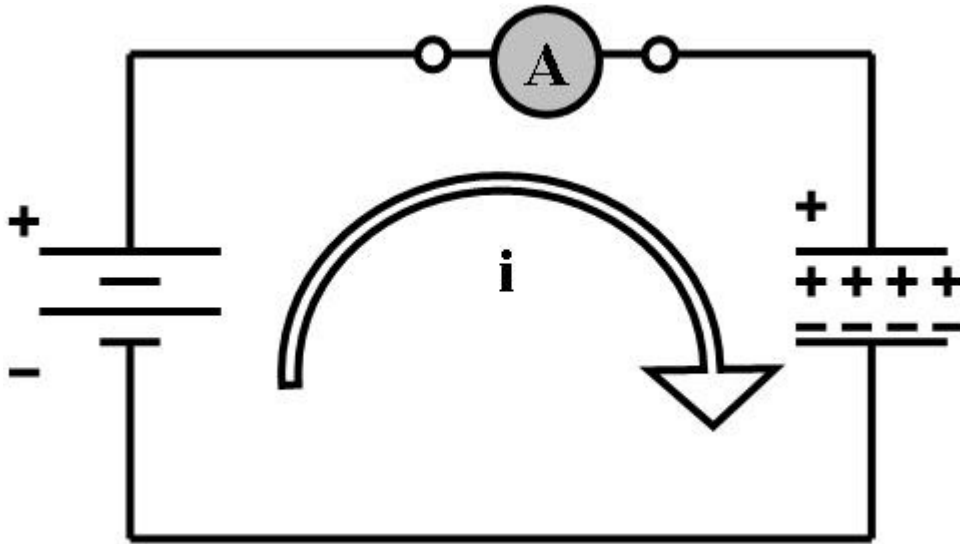
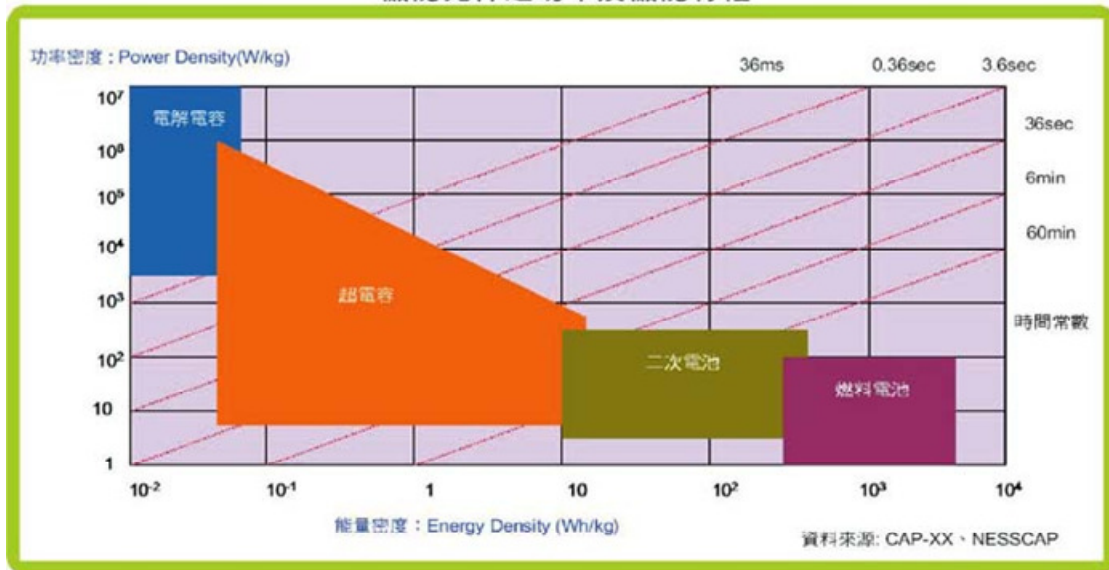


圖 2-55 電容器在電路中作用示意圖

儲能元件之功率及儲能特性



資料來源: 台灣工業銀行, 製圖: 王志方, 2007/12

圖 2-56 傳統電容器、二次電池及超級電容器之比較[133]

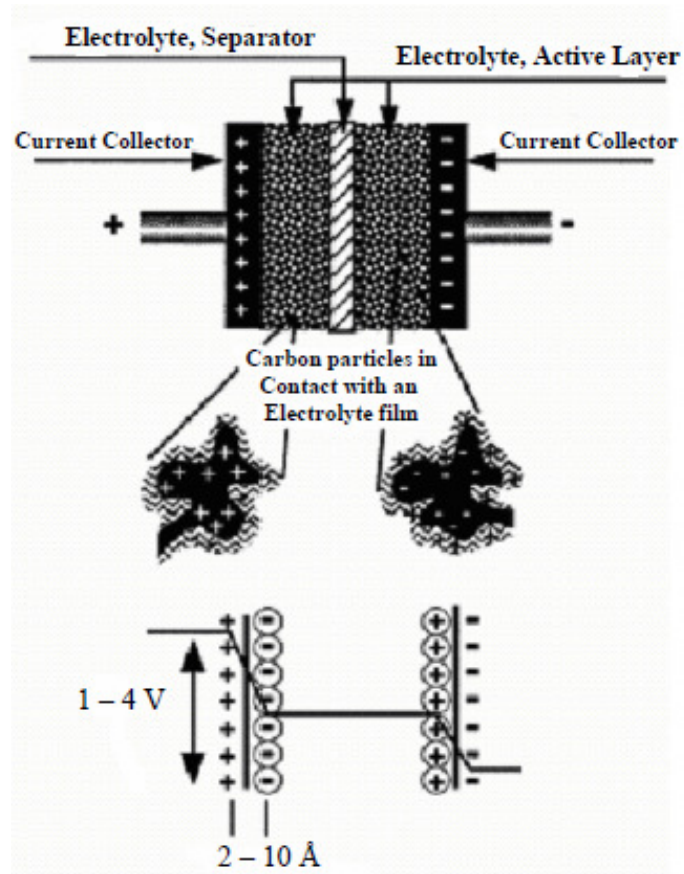


圖 2-57 EDLCs 結構及其電位之變化情形[137]

