

第三章 實驗架構與儀器分析

前言

本章節將列出奈米碳管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，並針對奈米碳管紙介電特性及電化學特性的量測方法與架構作個詳盡地的介紹。實驗流程大致可以分為兩個階段：第一階段為測量低頻時奈米碳管紙在大氣中的介電性質及改質後之影響，第二階段為測量奈米碳管紙在電化學的氧化還原反應中之比電容值及改質後對其比電容值之變化，最後再將應用在電極及介電的材料組合成一電容模型。本研究的實驗架構與儀器分析完整流程圖如圖 3-1 所示。

3.1 樣品製備

研究中所使用之樣品皆為本實驗室自行製備，如前面 2.3.2 章節中所提出之奈米碳管紙的製備方式。本實驗室製備奈米碳管紙之系統包含了懸浮及過濾兩大部分。懸浮製成利用超音波細胞破碎機及介面活性劑的配合來將 MWCNTs 充分分散成懸浮液。過濾製成採用真空

過濾法，利用抽真空之原理將奈米碳管均勻的過濾在濾紙後撕下，可得到外觀平整之奈米碳管紙如圖 3-2。製備完成之奈米碳管紙為一 Random 型態，稱(Random Buckypaper, RBP)，直徑約 45mm 之圓形片狀材料，平均重量約為 0.075g，厚度約為 0.1mm，後續研究再依不同的量測需求來裁剪其所需樣品大小。

3.2 實驗方法及流程

本研究主要欲得知 RBP 在介電及電化學兩方面各別之特性，所以分別對樣品進行低頻下不同頻率變動量測其介電值以及電化學之循環伏安法量測其比電容值。實驗方法主要分成兩大部分：

第一部分

此部分實驗為低頻下的介電量測，藉以得知在低頻時 RBP 之介電值及其隨頻率之變化，此實驗可以分成三個步驟。

為了準確量測薄膜狀 RBP 的介電值，首先我們利用平行板電容的觀念架設一低頻介電量測系統如圖 3-3，並利用乾燥的紙、Teflon 薄膜及 FR4 分別進行驗證此系統。由於 BP 含有金屬性，無法直接使用銅電極夾上量測，故我們須先知道使用乾造紙中間夾不同材料所量測出之值，可否藉由混合定律來計算出受夾物之介電值，故藉由上述三種材料分別以紙夾 Teflon 及紙夾 FR4 來驗證混合定律，驗證後藉

由紙夾 RBP 量測出之值計算出 RBP 正確的介電值。最後再利用電泳法摻雜低濃度(0.01M)及高濃度(0.1M)的錳、鉻、鈷、鎳、鋁、鐵等六種不同金屬氧化物合計 12 種試片進行量測其介電值。

第二部分

此部分實驗針對 RBP 的電化學方面作探討，主要以循環伏安法來測定其比電容值，藉由得知其比電容值來了解其運用為電極材料之優劣。此研究首先分別以三種掃描速率 100mV/s、150mV/s 及 250mV/s 來對 RBP 做循環伏安量測，藉以了解 RBP 在不同掃描速率下的反應情況及其比電容值。接下來我們分別利用電泳法摻雜高低濃度之錳、鈷及鐵的氧化物合計 6 片試片在 250mV/s 之掃描速率下做循環伏安量測，藉此了解摻雜金屬氧化物後對其比電容值及循環壽命有何種影響。

3.3 實驗步驟

本研究總共分為兩大部分實驗：第一部分為低頻下 BP 介電量測及改質後之影響，第二部分為電化學量測，以循環伏安法量測出其在電極版應用上之優劣，並量測改質後之影響，最後再將兩種不同應用之材料組合成一電容並量測其電容值。詳細的實驗步驟如下：

第一部分：

Part I：低頻介電量測系統驗證

Step1：首先將紙裁切成所需大小，置入烘箱中以 120°C 持溫 30min

以去除水分，另將 Teflon 薄膜及 FR4 板一併裁切後以酒精清洗並風乾，再以酒精擦拭兩電極板。

Step2：LCR Meter 開機暖機及校正。

Step3：將乾燥的紙、Teflon 薄膜及 FR4 板分別置入兩電極中做量測，分別記錄其 1KHz、1MHz、1.5MHz、2MHz、2.5MHz、3MHz、3.5MHz 及 4MHz 下之介電變化，比較其量測值與文獻之常見值做比較。

Step4：分別量測兩張紙中夾 Teflon 薄膜及兩張紙中間夾 FR4 板之介電值，再透過混合定律計算分離出個別 Teflon 薄膜及 FR4 板之介電值看是否與原始量測值相符合。

Part II：低頻下 RBP 介電值量測

Step 1：首先將 RBP 及紙分別裁切成所需大小，置入烘箱中以 120°C 持溫 30min 以去除水分，再以酒精擦拭兩電極板。

Step 2：LCR Meter 開機暖機及校正。

Step 3：利用兩張乾燥的紙夾住 RBP 後置入兩電極中做量測，分別記

錄其 1KHz、1MHz、1.5MHz、2MHz、2.5MHz、3MHz、3.5MHz
及 4MHz 下之變化。

Step 4：透過混合定律計算分離出 RBP 之介電值。

Part III：改質後對 RBP 介電值影響之量測

Step 1：首先分別調配 0.01M 及 0.1M 兩種不同濃度的錳、鉻、鈷、
鎳、鋁、鐵等 6 種硝酸金屬水溶液合計 12 杯。

Step 2：裁切 12 個 RBP 之樣品，利用 Keithley 2410 以電泳沉積法分
別將 12 種硝酸金屬沉積到 12 個樣品上。

Step 3：先去除樣品表面水分後，以玻璃板夾起置入烘箱中，以 120°C
不絕氣持溫 1hr 去除多餘水分及對金屬進行氧化。

Step 4：利用兩張乾燥的紙夾住改質之 RBP 後置入兩電極中做量
測，分別記錄其 1KHz、1MHz、1.5MHz、2MHz、2.5MHz、
3MHz、3.5MHz 及 4MHz 下之介電變化，再透過混合定律
計算分離出改質後 RBP 之介電值。

第二部分：

Part I：不同掃描速率下 RBP 之循環伏安量測

Step1：首先分別調配 0.01M 及 0.1M 兩種不同濃度的錳、鈷、鐵等 3 種硝酸金屬水溶液合計 6 杯，並將 RBP 裁切成所需大小，封裝成如上實驗之樣品型式。

Step2：調配出 0.1M H_2SO_4 當電解液使用，將相對電極(石墨)、參考電極(Ag/AgCl)及工作電極(上述樣品)置入電解液中。

Step3：分別以 100mV/s、150mV/s 及 250mV/s 三種不同速率對三個樣品進行循環伏安測試並記錄其數值。

Step4：將紀錄之數值繪製成圖形並計算其比電容值。

Part II：改質後 RBP 之循環伏安量測

Step 1：首先將 RBP 裁切成所需大小，封裝在載玻片上並拉出導線。

Step 2：調配出 0.1M H_2SO_4 當電解液使用，將相對電極(石墨)、參考電極(Ag/AgCl)及工作電極(上述樣品)置入電解液中。

Step 3：分別以 100mV/s、150mV/s 及 250mV/s 三種不同速率對三個樣品進行循環伏安測試並記錄其數值。

Step 4：將紀錄之數值繪製成圖形並計算其比電容值。

合成電容模型

Step 1：取兩片清洗後之載玻片，在其上以碳膠帶黏上銀絲線後再

貼上電泳沉積錳氧化物的 BP 作為電極。

Step 2：將兩張 A4 指夾住電泳沉積鉻氧化物的 BP 作為介電材料

Step 3：將 Step2 之介電材料放置入 Step1 中並夾起來完成電容模

型如圖 3-4 所示。

Step 4：將組合好之電容器以 LCR Meter 量測其低頻下之電容值。

3.4 實驗步驟

3.4.1 混合定律

由於在介電量測部分將使用兩種不同材料相疊量測，故我們將兩種材料視為一複合材料，使用混合定律(Mixture Law)來分離並計算出其中一種材料之介電值。著名的數種模擬複合材料介電值的方程式 [141-142]如下：

1. 並聯模式
$$(\epsilon_{\text{mix}}) = V_a(\epsilon_a) + V_b(\epsilon_b) \quad (3-1)$$

2. 串聯模式
$$(\epsilon_{\text{mix}})^{-1} = V_a(\epsilon_a)^{-1} + V_b(\epsilon_b)^{-1} \quad (3-2)$$

3. 隨機分佈模式
$$(\epsilon_{\text{mix}})^{(1/3)} = V_a(\epsilon_a)^{(1/3)} + V_b(\epsilon_b)^{(1/3)} \quad (3-3)$$

4. 對數分布模式
$$\log(\epsilon_{\text{mix}}) = V_a \log(\epsilon_a) + V_b \log(\epsilon_b) \quad (3-4)$$

其中 ϵ_{mix} 為複合材料的介電值， ϵ_a 和 ϵ_b 為兩種材料之介電值， V_a 及 V_b 分別為 a、b 兩材料個別佔總體積之百分比。

3.4.1 電化學理論

電化學反應(electrochemical reaction)是利用電位調整電極表面電子能量，使得電活性物質與電極發生電子轉移的反應，主要用來探討與電有關之化學現象，討論化學反應與電荷間的關聯，在進行電化學系統研究中，最常量測的值有三種，即電位、電量與電流，而控制電化學反應槽中的主要變數，如電解質種類、溫度、溶液濃度、磁場等可研究對其它數值之變化[143-144]。

常見的電化學反應為一於電解槽(electrolytic cell)中進行的化學反應，利用電位高低來控制電極上的能量，迫使電荷轉移現象的發生，此行為如圖3-5所示。當電極之電位由較高的電位往較低的方向移動時，電極上的能量將隨之提高，當電子的能量高於反應物中分子軌域的最小佔有軌域時，電極上的電子將具有足夠能量跨越電極與電解質的界面，使反應物獲得電子，此現象為還原反應，其中發生還原反應的電極稱之為陰極。故電極電位逐漸由負往正方向移動時，電極上的電子能量將隨之降低，當電子的能量小於反應物分子軌域的最高佔有軌域時，反應物上的電子將有足夠能量跨越界面進入電極中，此現象稱氧化反應，而發生氧化反應的電極稱之為陽極[145]。

常見的電化學反應系統主要包含外環電路、陰極、陽極與電解質溶液系統所組成，其中能量消耗決定於反應速率(電流)及驅動力(電位)大小。由於電化學反應主要是利用電位來驅動反應，非一般化學之驅

動力所能及。而電子交換反應可非為兩種，一是電解時外加能量，另一則是自發性地發生。

三極電解槽一般包含工作電極、相對電極和參考電極，而二極電解槽則只影工作電極和相對電極，兩種裝置的差異僅在參考電極的有無。一般而言，為了避免在兩極式電容器中其相對電極在測試電壓範圍內會有反應的發生，干擾到參考電位的準確性，三極式的參考電極使用便是一種使電化學實驗電位較準確的方法。常用的參考電極有甘汞電極(SCE)或銀/氯化銀(Ag/AgCl)電極等[146-147]。

3.4.1.1 循環伏安法

循環伏安法 (Cyclic Voltammetry) 具有實驗簡易、且獲得資訊多且可以進行理論方面的研討等特點，它是電化學量測中經常使用的重要方法。

常見三極式電解槽的量測系統，測試方法是將工作電極的電位從最初的 E_i 以固定的速度 v (V/sec) 增加至 E_λ 後，再將電壓從 E_λ 以固定的速率 $-v$ 減少至 E_i ，如此不斷的循環量測，可得到循環伏安的掃描圖形。將 E 及 i 對 t 作圖可得到一個三角形波型如圖3-6(a) 和圖3-6(b) ，而電流 I 對電位 E 作圖則可得到俗稱的CV圖，如圖3-6(c) [148-149]。

圖3-7為一常見之CV圖，由循環伏安曲線計算比電容的公式為：

$$C(\text{F/g}) = \frac{1}{2\Delta V m v} \int_{V_1}^{V_2} |i| dV \quad (3-5)$$

其中 m 為工作電極的質量 (g) ; v 為掃描速率 (V/s) ; V_1 為起始電位 (V) ; V_2 為終止電位 (V) ; ΔV 為起始電位和終止電位之間的差值 , i 為某一電位下的瞬時電流 (A) [150] 。

3.5 實驗設備

3.5.1 LCR Meter

本實驗我們選用 HIOKI 的 3532-50 LCR HiTESTER , 它可再 42Hz - 5MHz 間自由調整量測我們所需之值 , 且提供頻率掃描之功能 , 我們利用此 LCR Meter 在介電部分實驗中搭配我們所架設之置具來量測低頻薄膜之介電值。

3.5.2 電化學工作站

本實驗我們選用 VersaSTAT 3 電化學工作站作為我們電化學分析部分使用之儀器 , 其具有下列優點[151] :

- 1、 $\pm 650\text{mA}/\pm 10\text{V}$ 的極化範圍 , 支持多數電化學應用、腐蝕、傳感器、生物電化學。
- 2、 2A 電流輸出可選 , 最大到 20A , 支持化學電源、燃料電池、電鍍等等。
- 3、 良好的電流測試精度 , 用於腐蝕、塗層評價以及微電極分析。

3.6 儀器分析

3.6.1 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奈米碳管紙，愈瞭解其表面形態，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。

FE-SEM 係利用電子槍在高電壓(0.5 ~ 30kv)之驅動發射出高能量之電子束(electron beam)，透過電磁透鏡所組成的光學系統，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，入射電子束與樣本表面之原子產生彈性碰撞與非彈性碰撞。

最後經二次電子偵測器與背向散射電子偵測器接收散射之訊號後再經放大處理，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銀幕上出現之每一亮點相對應，且隨著對應偵測器接收之訊號強弱而有不同之亮度。

3.6.2 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後，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分布圖，即可知該樣品元素的組成，在後面結果與討論章節中將會利用 EDS 來測定奈米碳管紙之元

素重量百分比。

3.6.3 Hall Effect

電性量測上以 Hall Effect 為主，利用 Hall Effect 的原理與基礎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)

通常在量測半導體的電阻率時，最常見的方法即為四點探針量測，其量測示意法如圖 3-8 所示。圖中可知通常四根探針位於同一線上，電流由外側兩接觸點流入樣品中，由四點內側的兩點測其電壓，其電阻率為：

$$\rho = \frac{2\pi \times A}{\left[\frac{1}{S_1} + \frac{1}{S_3} - \frac{1}{(S_1 + S_2)} - \frac{1}{(S_2 + S_3)} \right] \times L} \times \frac{V}{I} \quad (3-6)$$

其中 S_1 、 S_2 、 S_3 為探針間的距離，當 $S=S_1=S_2=S_3$ 時，此距離皆為 1.5mm。已知物體的電阻，可由電阻率，長度及截面積來加以計算，可以表示成：

$$R = \rho(L/A) \quad (3-7)$$

當導線為一長方形之導線，寬度為 W ，厚度為 t ，長度為 L ，則電阻

可寫成 $R = (\rho L)/(Wt)$ ，根據四點探針間的距離(s)與受測物寬度(d)來找出其形狀修正因子 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 CF 修正因子修正後之值)，如下式：

$$\rho = V/I \times CF \times t \quad \Omega \cdot \text{cm} \quad (\text{Square}) \quad (3-8)$$

CF 為形狀修正因數，如 **表 3-1** 所列。(3-8) 式中的 $V/I \times CF$ 即片電阻值 (Sheet resistance, R_s)。當所量測之樣本為正方形之薄片時，對照 **圖 3-9** 與 **表 3-2** 即可得知樣本形狀修正係數 CF，並可利用內插法於表 3-1 求得更精確之 CF。

(b) 電性分析 [153]

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 3-10** 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：

$$E = R_H \cdot B \times J \quad (3-9)$$

式 3-9 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 BET[113]

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，原理是利用吸附單分子層吸附量作為計算，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：

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_M K} + \frac{K-1}{V_M K} \frac{P}{P_0} \quad (3-10)$$

3-10 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。

表 3-1 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 3-2 形狀因子修正係數 [152]

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

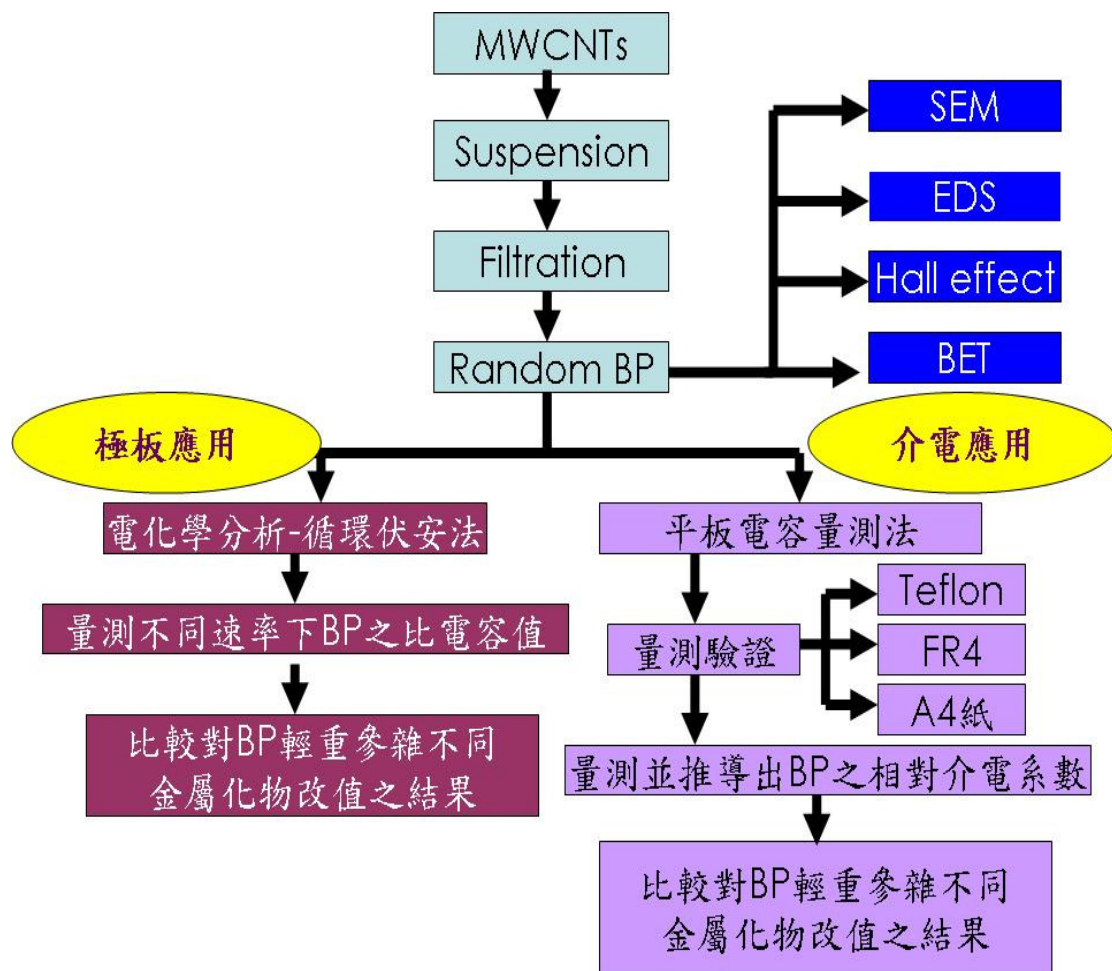


圖 3-1 實驗架構與儀器分析流程圖



圖 3-2 Random 形態的奈米碳管紙表面



圖 3-3 低頻介電量測系統



圖 3-4 電容組裝完成實體模型

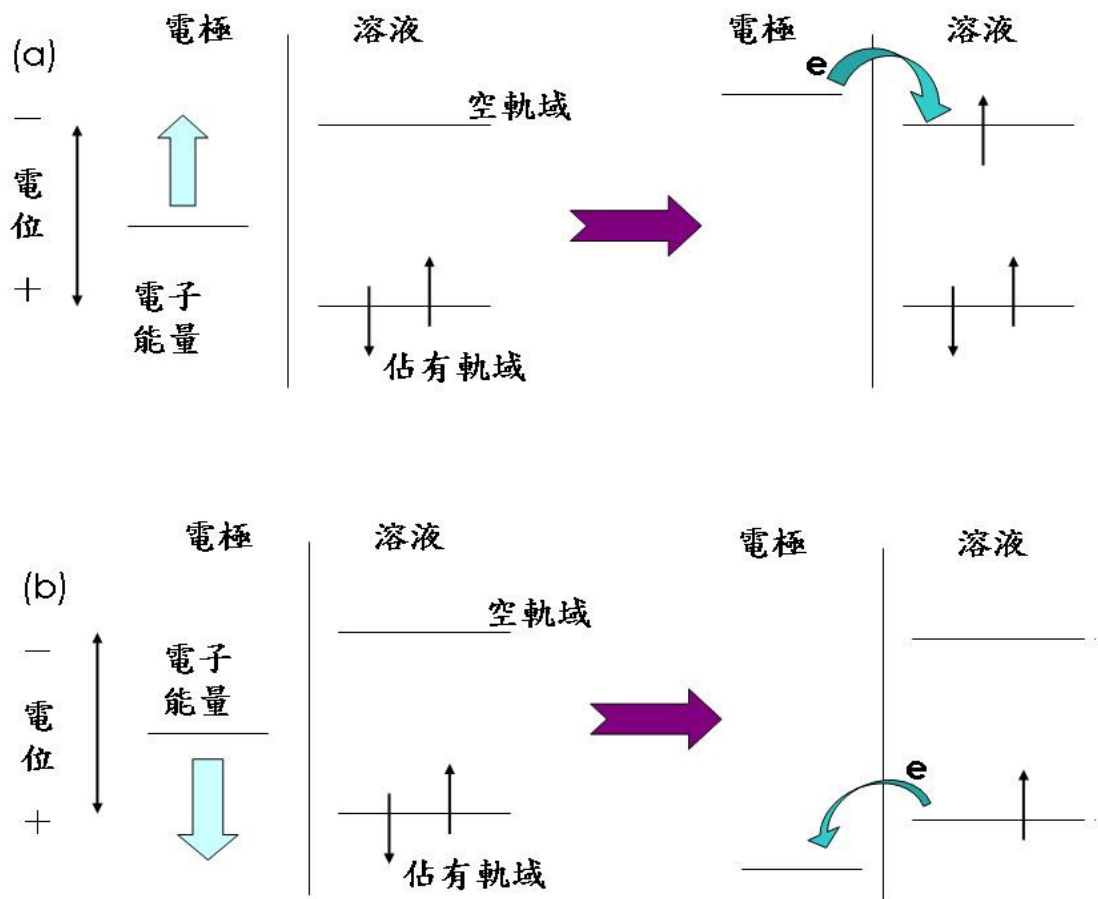


圖 3-5 電極-電解液間的電子躍遷圖(a)還原(b)氧化



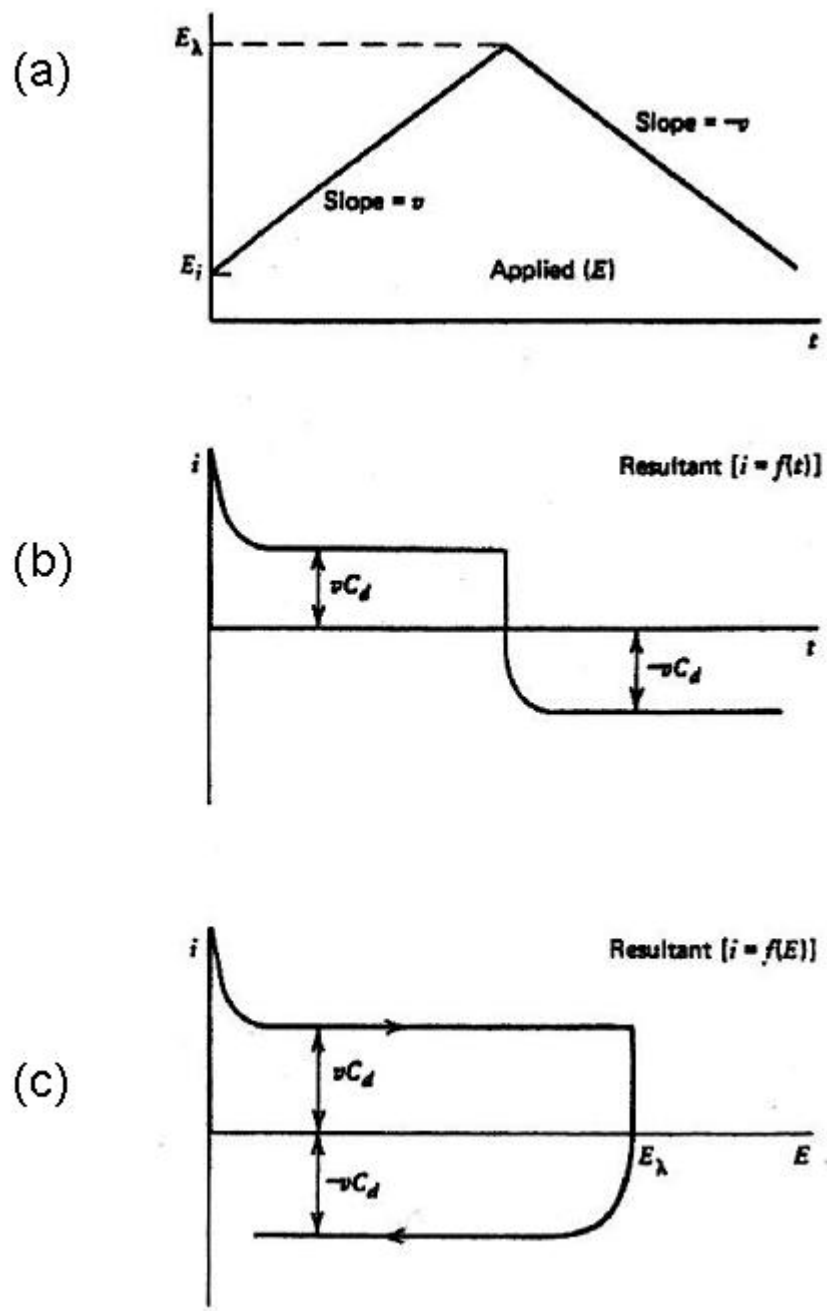


圖3-6 從一循環線性電壓掃瞄，電流(i)對時間(t)和電流(i)對電壓(V)

作圖

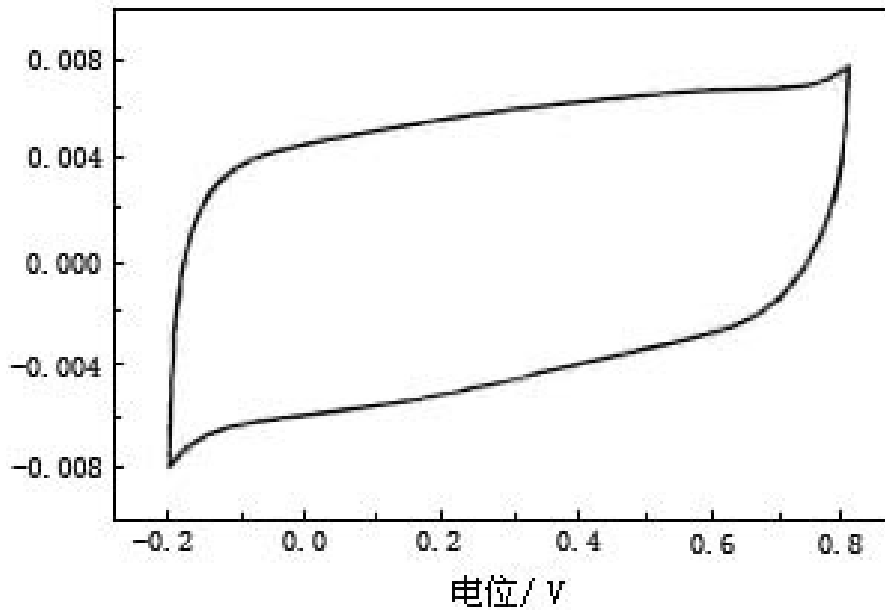


圖3-7 常見循環伏安曲線圖[150]

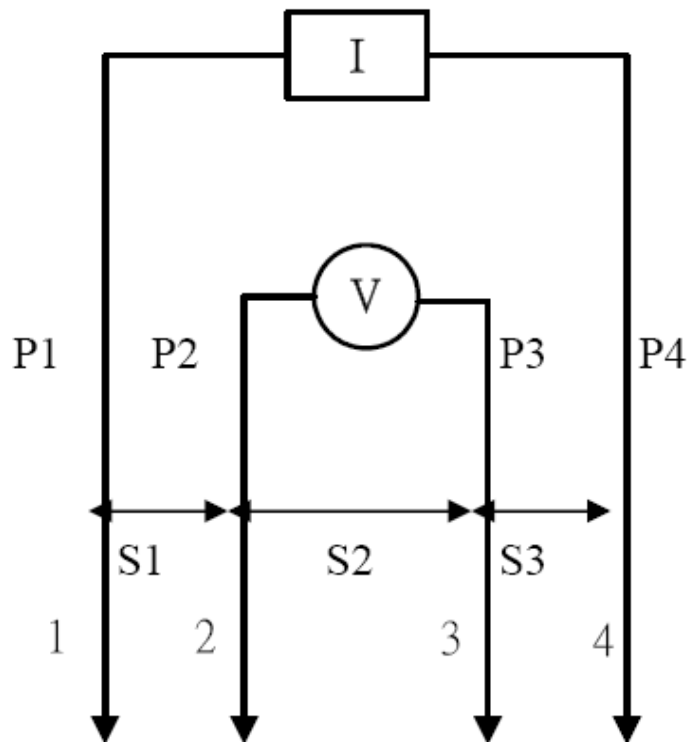


圖 3-8 四點量測法示意圖

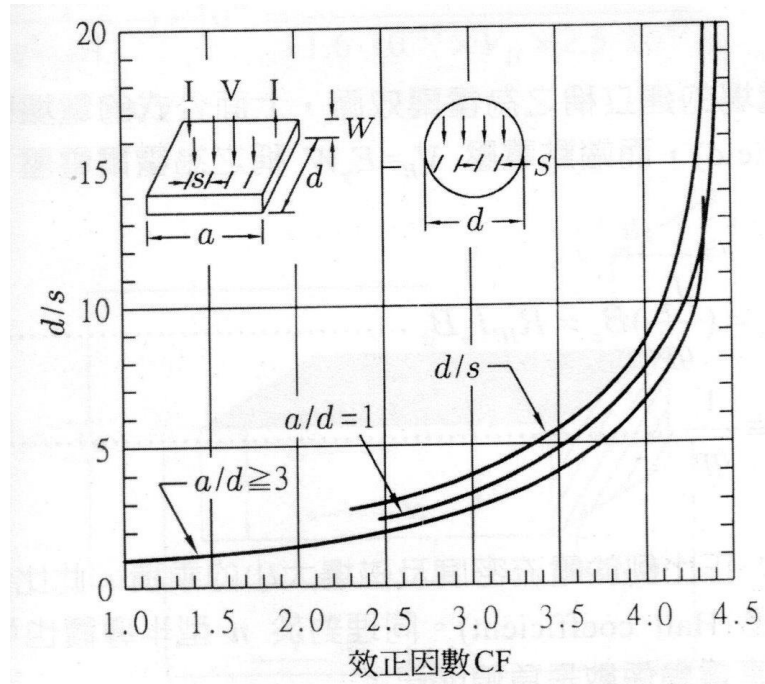


圖3-9 利用四點探針量測電阻率之修正係數CF[153]

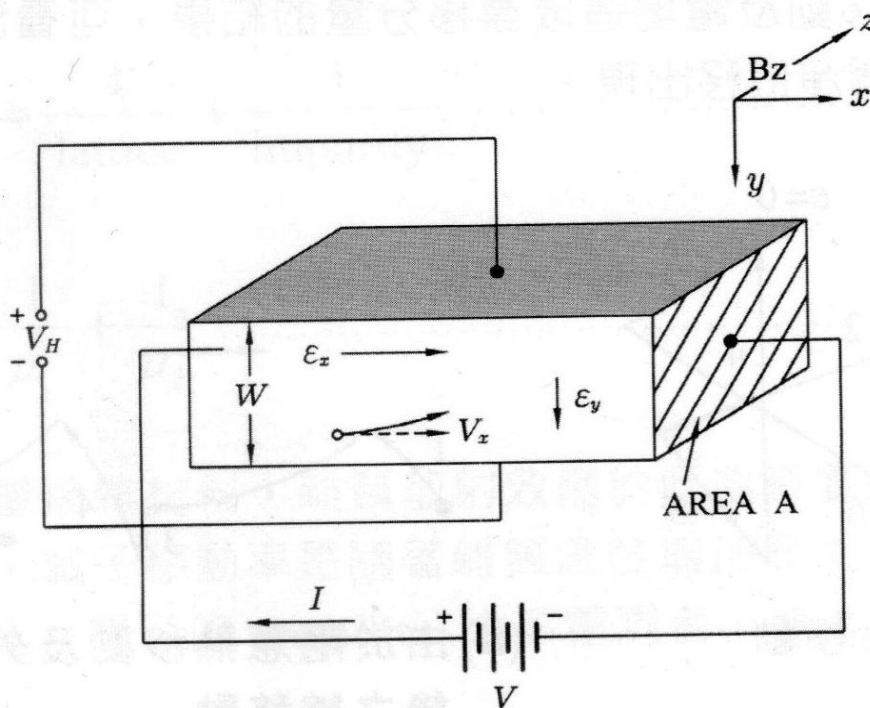


圖3-10 利用霍爾效應測量載子濃度示意圖[153]