

# 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.....	4
2.1 碳元素特性及相關應用.....	5
2.1.1 碳簡介.....	5
2.1.2 碳原子混成軌域.....	6
2.1.3 碳材料構造.....	9
2.1.4 碳質材料應用.....	11
2.2 奈米碳管.....	14

2.2.1 奈米碳管簡介 .....	14
2.2.2 奈米碳管的製備 .....	16
2.2.3 奈米碳管的結構 .....	20
2.2.4 奈米碳管的各種特性 .....	21
2.2.4.1 奈米碳管的電學性質 .....	22
2.2.4.2 奈米碳管的磁學性質 .....	25
2.2.4.3 奈米碳管的光學性質 .....	25
2.2.4.4 奈米碳管的機械力學性質 .....	26
2.2.4.5 奈米碳管的熱學性質 .....	27
2.2.4.6 奈米碳管的場發射性質 .....	28
2.2.5 奈米碳管的應用 .....	30
2.3 奈米碳管紙 .....	33
2.3.1 奈米碳管紙簡介 .....	33
2.3.2 奈米碳管紙的製備 .....	33
2.3.3 奈米碳管紙的性質特性 .....	35
2.3.4 奈米碳管紙的應用 .....	37
2.4 介電常數 .....	38
2.4.1 材料的電磁特性 .....	38

2.4.2 電極化 .....	38
2.4.3 介電常數的物理意義 .....	38
2.4.4 極化機制 .....	39
2.5 電容器 .....	40
2.5.1 電容元件簡介 .....	40
2.5.2 電化學電容 .....	40
2.5.2.1 電雙層電容器 .....	41
2.5.2.2 擬電容器 .....	42
2.5.3 電解液之種類及影響 .....	42
第三章 實驗架構與儀器分析 .....	78
3.1 樣品製備 .....	78
3.2 實驗方法及流程 .....	79
3.3 實驗步驟 .....	80
3.4 實驗步驟 .....	84
3.4.1 混合定律 .....	84
3.4.1 電化學理論 .....	84
3.4.1.1 循環伏安法 .....	86
3.5 實驗設備 .....	87

3.5.1 LCR Meter.....	87
3.5.2 電化學工作站.....	87
3.6 儀器分析.....	88
3.6.1 FE-SEM.....	88
3.6.2 EDS.....	88
3.6.3 Hall Effect.....	89
3.6.4 BET.....	91
第四章 結果與討論.....	100
4.1 SEM 表面分析.....	100
4.2 EDS 成份分析.....	102
4.3 Hall Effect 電性分析.....	102
4.3.1 載子濃度分析.....	103
4.3.2 電阻率分析.....	103
4.4 BET 比表面積分析.....	104
4.5 低頻介電量測及混合定律計算.....	105
4.5.1 低頻介電量測系統驗證.....	106
4.5.2 混合定律檢測驗證.....	106
4.6 奈米碳管紙改質前後之介電量測計算.....	108

4.6.1 奈米碳管紙之介電值量測.....	108
4.6.2 沉積金屬氧化物對介電值之影響.....	108
4.6.2.1 沉積金屬濃度 0.01M.....	108
4.6.2.2 沉積金屬濃度 0.1M.....	109
4.7 奈米碳管紙改質前後之 CV 測試.....	110
4.7.1 不同速率下奈米碳管紙之 CV 測試.....	110
4.7.2 沉積金屬氧化物對電化學特性之影響.....	111
4.7.2.1 BP 沉積錳氧化物前後之影響.....	111
4.7.2.2 BP 沉積鈷氧化物前後之影響.....	111
4.8 組裝電容模型量測.....	112
第五章 總結與未來展望.....	130
5.1 結論.....	130
5.2 未來工作與展望.....	132
參考文獻.....	133

## 表 目 錄

表 2-1 碳原子的物理、化學之特性.....	43
表 2-2 描述奈米碳管的參數及互相之間的參數.....	44
表 2-3 CNTs 平行排列與垂直排列的平均電阻率.....	45
表 3-1 APS-9301 頻率對應電流關係表.....	92
表 3-2 形狀因子修正係數.....	92
表 4-1 CNTs 粉末成份重量與原子百分比.....	113
表 4-2 BP 成份重量與原子百分比.....	92
表 4-3 各種常見材料之電阻率.....	92
表 4-4 比表面積與孔洞體積.....	92



## 圖 目 錄

圖 2-1(a) $sp^3$ 混成軌域電子雲 .....	46
圖 2-1(b) 形成 $\sigma$ 結合 .....	46
圖 2-2(a) 鑽石構造 .....	46
圖 2-2(b) 脂肪族化合物 .....	46
圖 2-3(a) $sp^2$ 混成軌域電子雲 .....	46
圖 2-3(b) $sp^2$ 混成的碳排列與擴展 .....	46
圖 2-4(a) 規則重合成層狀:石墨 .....	47
圖 2-4(b) 黑為 $\sigma$ 鍵，箭頭為 $\pi$ 結合 .....	47
圖 2-5 石墨電子狀態 .....	47
圖 2-6 簡單的芳香族化合物 .....	47
圖 2-7 $sp$ 混成軌域電子雲，白色 $\pi$ 電子，黑色為 $\sigma$ 電子 .....	48
圖 2-8 成直線配列的三重結合 .....	48
圖 2-9(a) 石墨結晶結構 .....	48
圖 2-9(b) 亂層構造模型 .....	49
圖 2-10 碳黑之規則(上)與不規則(下)模式 .....	49
圖 2-11 碳六十結構 .....	50

圖 2-12 碳纖維之外貌.....	50
圖 2-13 碳素家族成員.....	51
圖 2-14 MWCNTs.....	51
圖 2-15 SWCNTs.....	52
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.....	52
圖 2-17 雷射蒸發法設備示意圖.....	53
圖 2-18 化學氣相沉積法設備示意圖.....	53
圖 2-19 PECVD 的設備示意圖.....	54
圖 2-20 單壁奈米碳管石墨片狀的晶格方向.....	54
圖 2-21 奈米碳管捲曲角度不同分類.....	55
圖 2-22 單壁奈米碳管的螺旋結構圖.....	55
圖 2-23 HRTEM 觀察下的 MWCNT 圖.....	56
圖 2-24 三層鋸齒型 MWCNTs 的結構示意圖.....	56
圖 2-25(a) 將 MWCNTs 固定在金線上.....	57
圖 2-25(b) 量測電導過程示意圖.....	57
圖 2-25(c) 為 MWCNTs 電導量測過程.....	57



圖 2-26 C <sub>60</sub> 、鑽石、碳黑、高定向石墨與奈米碳管磁化係數.....	58
圖 2-27 單層奈米碳管(n,m)電性示意圖.....	58
圖 2-28(a) 金屬性單層奈米碳管(9,9).....	59
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.....	59
圖 2-29 利用奈米碳管製造地球連接外太空的升降梯.....	59
圖 2-30 奈米碳管與 C <sub>60</sub> 之熱重分析.....	60
圖 2-31(a) 外加電場下金屬表面電子之能勢圖，具 image potential.....	60
圖 2-31(b) 外加電場下金屬表面電子之能勢圖，具 image potential.....	61
圖 2-32(a) 單個由 SWCNTs 組成 FET.....	61
圖 2-32(b) FET 結構示意圖.....	62
圖 2-32(c) 由 SWCNTs 組成的 logic circuit.....	62
圖 2-33(a) 由 SWCNTs 組成的 inverter 電路與操作結果.....	62
圖 2-33(b) 由 SWCNTs 組成的 NOR gate 與操作結果.....	63
圖 2-33(c) 由 SWCNTs 組成的 SRAM 電路與操作結果.....	63
圖 2-33(d) 由 SWCNTS 組成的 ring oscillator 電路與操作結.....	64
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.....	64

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.....	65
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 .....	65
圖 2-37 高壓熱重分析儀結構圖 .....	66
圖 2-38 純化後之奈米碳管與經物理活化後之動力曲線圖 .....	66
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 nm .....	67
圖 2-40 對 nanotweezers 施加不同電壓與開合的關係 .....	67
圖 2-41(a) 通入不同氣體與其電導的變化，conductance 增加 .....	68
圖 2-41(b) 通入不同氣體與其電導的變化，conductance 減少 .....	68
圖 2-42 懸浮系統的 MWCNTs 水溶液 .....	68
圖 2-43 隨機無序(Random)的 Buckypaper .....	69
圖 2-44 過濾裝置設計圖 .....	69
圖 2-45 機械 PUMP 過濾裝置 .....	70
圖 2-46 25T 下由單壁奈米碳管所構成的巴克紙 .....	70
圖 2-47(a) 0-25T 下巴克紙的 SEM，Random Buckypaper .....	71
圖 2-47(b) 0-25T 下巴克紙的 SEM，Alignment Buckypaper.....	71
圖 2-48 磁場強度設備示意圖 .....	71

圖 2-49 圖 2-49 利用渦旋動力之效果製備具 Alignment 之奈米碳管紙.....	72
圖 2-50 單壁 BP 與同軸 BP 之熱重分析.....	72
圖 2-51 SEM 下的奈米碳管填充鐵原子.....	73
圖 2-52 奈米碳管紙在 TGA 的分析結果.....	73
圖 2-53 (a) 磁場強度垂直奈米碳管紙的磁滯曲線.....	74
圖 2-53 (b) 磁場強度平行奈米碳管紙的磁滯曲線.....	74
圖 2-54 (a) 真空狀態下之平行板電容.....	75
圖 2-54 (b) 兩平行板間有介電質.....	75
圖 2-55 電容器在電路中作用示意圖.....	76
圖 2-56 傳統電容器、二次電池及超級電容器之比較.....	76
圖 2-57 EDLCs 結構及其電位之變化情形.....	77
圖 3-1 實驗架構與儀器分析流程圖.....	94
圖 3-2 Random 形態的奈米碳管紙表面.....	94
圖 3-3 低頻介電量測系統.....	95
圖 3-4 電容組裝完成實體模型.....	95
圖 3-5 電極-電解液間的電子躍遷圖(a)還原(b)氧化.....	96
圖 3-6 從一循環線性電壓掃描，電流(i)對時間(t)和電流(i)對電壓(V) 作圖.....	97

圖 3-7 常見循環伏安曲線圖 .....	98
圖 3-8 四點量測法示意圖 .....	98
圖 3-9 利用四點探針量測電阻率之修正係數 CF .....	99
圖 3-10 利用霍爾效應測量載子濃度示意圖 .....	99
圖 4-1 (a) CNTs 粉末於 10000 倍下之 SEM 圖 .....	115
圖 4-1 (b) BP 於 10000 倍下之 SEM 圖 .....	115
圖 4-2 (a) CNTs 粉末於 30000 倍下之 SEM 圖 .....	116
圖 4-2 (b) BP 於 30000 倍下之 SEM 圖 .....	116
圖 4-3 (a) CNTs 粉末於 50000 倍下之 SEM 圖 .....	117
圖 4-3 (b) BP 於 50000 倍下之 SEM 圖 .....	117
圖 4-4 粉末 CNTs 之 EDS 分析圖 .....	118
圖 4-5 BP 之 EDS 分析圖 .....	119
圖 4-6 各種元素導電性質與載子濃度關係 .....	120
圖 4-7 四點探針量測示意圖 .....	120
圖 4-8 Square 形狀之 BP .....	121
圖 4-9 BP 之孔隙分佈圖 .....	121
圖 4-10 單根 CNT 密度圖 .....	122
圖 4-11 Teflon 薄膜之介電常數 .....	123

圖 4-12 FR4 板之介電常數 .....	123
圖 4-13 乾燥紙之介電常數 .....	124
圖 4-14 四種混合定律計算 Teflon 薄膜之介電常數 .....	124
圖 4-15 利用隨機分佈型計算 FR4 板之介電常數 .....	125
圖 4-16 利用隨機分佈型計算 BP 之介電常數 .....	125
圖 4-17 低濃度的六種金屬氧化物改質的 BP 之介電常數變化 .....	126
圖 4-18 較高濃度的六種金屬氧化物改質的 BP 之介電常數變化 .....	126
圖 4-19 (a) 100mV/s 掃描 BP 200 個循環 .....	127
圖 4-19 (b) 150mV/s 掃描 BP 200 個循環 .....	127
圖 4-19(c) 250mV/s 掃描 BP 200 個循環 .....	128
圖 4-20(a) 100mV/s 掃描 BP 首循環及末循環比較圖 .....	128
圖 4-20(b) 150mV/s 掃描 BP 首循環及末循環比較圖 .....	129
圖 4-20(c) 250mV/s 掃描 BP 首循環及末循環比較圖 .....	129