

改質奈米塗料油漆對電磁波屏蔽之研究

內政部建築研究所協同研究報告 97年



改質奈米塗料油漆  
對電磁波屏蔽之研究



內政部建築研究所協同研究報告

中華民國 97 年 12 月

改質奈米塗料油漆  
對電磁波屏蔽之研究

研究主持人：王榮進

協同主持人：高 騏

研究人員：郭正鏞

研究助理：陳建誠

黃律維

內政部建築研究所協同研究報告

中華民國 97 年 12 月

## 目錄

表次.....	3
圖次.....	4
摘要.....	7
第一章 緒論.....	
1-1 前言.....	8
1-2 研究動機.....	8
第二章 文獻回顧.....	
2-1 現今電磁波簡介.....	10
2-2 奈米複合材料特性.....	11
2-3 奈米碳管分散的方法.....	13
2-4 奈米碳管複合材料結構對電磁波的影響.....	14
2-5 電磁波屏蔽效應原理說明.....	15
2-6 測量儀器說明.....	17
2-7 電磁波對於奈米複合材料(CNT+epoxy)之文獻探討.....	19
第三章 實驗內容及討論.....	
3-1 奈米碳管和油漆材料混合之實驗設備.....	29
3-2 預計實行的機械式混合法.....	30
3-3 塗佈方法分類.....	31

3-4 量測試片外觀.....	32
3-5 油漆和碳管混合之實驗結果與步驟.....	33
3-6 電磁波及其導點性的量測.....	39
3-7 介面活性劑(SDS)對於 CNT 於溶劑中的分散.....	40
3-8 有無液態球磨的電磁波屏蔽效應比較.....	42
3-9 加入鐵碳包球的電磁波屏蔽效應比較.....	47
3-10 加入 SDS 的電磁波屏蔽效應比較.....	49
3-11 其他實驗數據與圖像比較.....	54
第四章 結論之未來工作.....	61

## 表次

表 2.1 電磁波干擾圖.....	10
表 2.2 碳元素的物理與化學性質.....	12



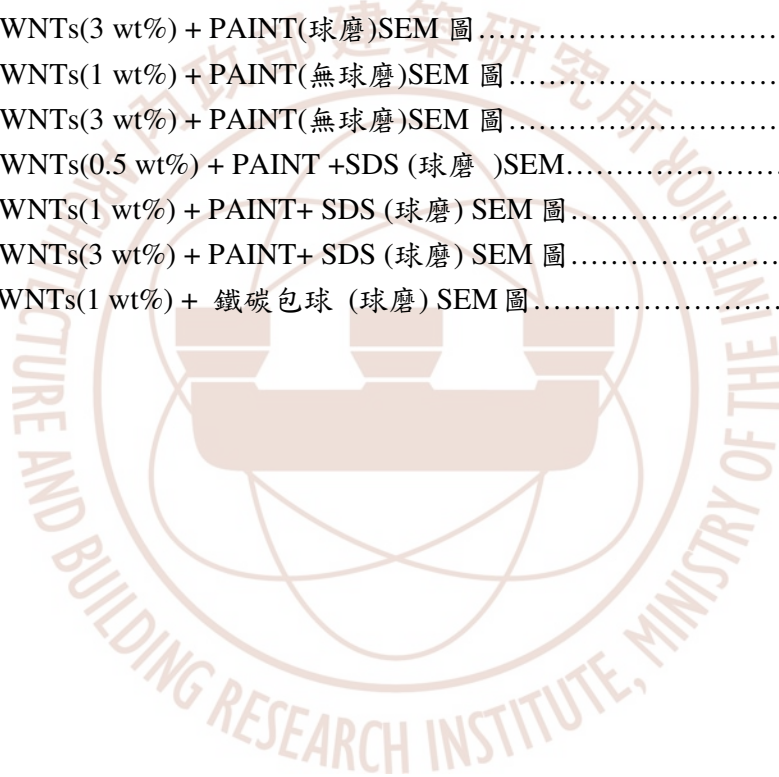
## 圖次

圖 2.1 電磁波的應用分布圖.....	10
圖 2.2 奈米碳管受酸洗破壞之 TEM 圖.....	14
圖 2.3 單層碳管分成三大種類.....	15
圖 2.4 電磁波屏蔽效應原理.....	16
圖 2.5 電磁屏蔽效率量測架構.....	17
圖 2.6 量測載具(Flanged)之示意圖.....	18
圖 2.7 實驗步驟示意圖.....	19
圖 2.8 電磁波屏蔽效益圖 (a) 不同比例奈米碳管對複合材料電磁量測 (b)奈米碳管不同的深寬比及經溫度處理後對電磁波屏蔽效益圖.....	20
圖 2.9 複合材料的橫斷面 SEM 圖.....	21
圖 2.10 各種複合材料的導電度與電磁波屏蔽效應比較圖.....	22
圖 2.11 在 12.4–18 GHz 的範圍下量測不同的複合材料對電磁波屏蔽的效應圖.(厚度:1mm).....	22
圖 2.12 利用 UV-ozon 曝照奈米碳管分散實驗流程圖.....	23
圖 2.13 利用酸洗曝照奈米碳管分散實驗流程圖.....	24
圖 2.14 SEM 圖(a) raw, UVO treated for (b) 60 min and (c) 180 min, and (d) acid treated MWNTs.....	24
圖 2.15 Solubility in DMF as a function of UVO.....	25
圖 2.16 Sheet resistivity measurement of PMMA-UVO treated CNTs and PMMA-acid.....	25
圖 2.17 5.0 wt%的奈米碳管與 SMP 的複合材料 SEM 圖 Shape memory polymer (SMP).....	26
圖 2.18 各種不同重量百分比 CNT 與 SMP 的複合材料的片電阻值.....	27
圖 2.19 測量 CNT/SMP 的複合材料在 18 GHz~26 GHz 不同厚度的電磁波屏蔽效應: (a) 3 mm 與 (b) 0.5 mm.....	28
圖 2.20 測量 CNT/SMP 的複合材料在 33 GHz~49GHz 不同厚度的電磁波屏蔽效應: (a) 3 mm 與(b) 0.5 mm.....	28
圖 2.21 測量 CNT/SMP 的複合材料在 50 GHz~75GHz 不同厚度的電磁波屏蔽效應: (a) 3 mm 與(b) 0.5 mm.....	28
圖 2.22 不同重量百分比的 CNT 與 SMP 所形成的複合材料在不同溫度下的偏電阻值. 20GHz~70GHz.....	28
圖 3.1 機械式分散方法.....	30
圖 3.2 各種塗佈方式表示圖.....	31
圖 3.3 電磁波量測試片的外觀.....	32
圖 3.4 實驗(一).....	33
圖 3.5 實驗(一).....	33

圖 3.6 實驗(三)	34
圖 3.7 將不同奈米碳管濃度之油漆 Spin Coater 塗佈在壓克力板	35
圖 3.8 CNTs 與碳管同時超音波震盪實驗步驟之其 OM 圖	35
圖 3.9 CNTs+water 與碳管分別超音波震盪實驗步驟之其 OM 圖	36
圖 3.10 加熱(40 度)磁性轉子攪拌實驗步驟之其 OM 圖	36
圖 3.11 加熱(40 度)磁性轉子攪拌後超音波震盪實驗步驟之其 OM 圖	36
圖 3.12 球磨珠液態球磨實驗步驟之其 OM 圖	37
圖 3.13 球磨珠液態球磨後在超音波震盪實驗步驟之其 OM 圖	37
圖 3.14 Sonication	38
圖 3.15 Calendering	38
圖 3.16 (a)sonication of MWCNT/epoxy (b) sonication of DWCNT/epoxy	38
圖 3.17 (a) calendering of MWCNT/epoxy (b) calendering of DWCNT/epoxy	38
圖 3.18 未經混合球磨之 CNT/油漆試片	39
圖 3.19 經由混合球磨之 CNT/油漆試片	39
圖 3.20 不同奈米碳管/油漆比例電磁遮蔽效應量測圖	40
圖 3.21 CNT 和 SDS-CNT 於水溶劑中的比較	41
圖 3.22 兩種粉末之吸收圖譜(UV-Vis)	41
圖 3.23 兩種粉末之 SEM 圖 (a)(b) 純 CNT 50K 倍、5K 倍；(c)(d) SDS-CNT 50K 倍、5K 倍	41
圖 3.24 不同奈米碳管的電磁波屏蔽效應	42
圖 3.25 四點探針量測圖	43
圖 3.26 無液態球磨的電磁波屏蔽屏障效應	43
圖 3.27 有液態球磨的電磁波屏蔽屏障效應	44
圖 3.28 0.5%電磁波屏障效應比較圖	44
圖 3.29 0.75%電磁波屏障效應比較圖	45
圖 3.30 1%電磁波屏障效應比較圖	45
圖 3.31 2%電磁波屏障效應比較圖	46
圖 3.32 3%電磁波屏障效應比較圖	46
圖 3.33 鐵碳包球+油漆的混合實驗流程	47
圖 3.34 四點探針量測圖	47
圖 3.35 無液態球磨的電磁波屏障效應	48
圖 3.36 添加 SDS 與未添加 SDS 奈米碳管的比較	49
圖 3.37 . SDS 表面包覆奈米碳管之 SEM & TEM	49
圖 3.38 . 活化劑 SDS 於奈米碳管分散實驗流程圖	50
圖 3.39 . 活化劑 SDS 於奈米碳管分散實驗流程圖	50
圖 3.40 . SDS 於奈米碳管分散後再球磨	50
圖 3.41 SDS 過後的奈米碳管+油漆的混合實驗流程	51
圖 3.41 SDS 過後的奈米碳管+油漆的混合實驗流程	51



圖 3.42 加入 SDS 後的電磁波屏障效應圖.....	51
圖 3.43 0.5%電磁波屏障效應比較圖.....	52
圖 3.44 0.75%電磁波屏障效應比較圖.....	52
圖 3.45 1%電磁波屏障效應比較圖.....	53
圖 3.46 2%電磁波屏障效應比較圖.....	53
圖 3.47 3%電磁波屏障效應比較圖.....	54
圖 3.48 3 種不同方式的四點探針比較圖.....	54
圖 3.49 3 種不同方式的四點探針比較圖(放大版).....	55
圖 3.50 SDS + MWNTs + PAINT Raman 圖.....	55
圖 3.51 MWNTs(0.5 wt%) + PAINT(液態球磨)SEM 圖.....	56
圖 3.52 MWNTs(1 wt%) + PAINT(球磨)SEM 圖.....	56
圖 3.53 MWNTs(3 wt%) + PAINT(球磨)SEM 圖.....	57
圖 3.54 MWNTs(1 wt%) + PAINT(無球磨)SEM 圖.....	57
圖 3.55 MWNTs(3 wt%) + PAINT(無球磨)SEM 圖.....	58
圖 3.56 MWNTs(0.5 wt%) + PAINT + SDS (球磨 )SEM.....	58
圖 3.57 MWNTs(1 wt%) + PAINT+ SDS (球磨) SEM 圖.....	59
圖 3.58 MWNTs(3 wt%) + PAINT+ SDS (球磨) SEM 圖.....	59
圖 3.59 MWNTs(1 wt%) + 鐵碳包球 (球磨) SEM 圖.....	60



## 摘要

隨著科技的進步與手機普遍化，2G、3G、4G 到 WiMax，基地台涵蓋距離的延伸造成電磁波充斥整個生活環境中，所以抗電磁波成為現代人居住生活的新課題，本計畫希望把導電度佳，結構性及強韌性佳的奈米碳管(CNT)加入建築材料中的油漆，藉以達到生活中即可減少電磁波的影響。

電磁波的強度使得所有的居民都難逃其全面覆蓋與影響；過量電磁波除導致失眠等徵兆外，長期亦會危害中樞神經、免疫、心血管、血液與視覺等系統以及可能引發致癌的危機。而在軍事上除了可以讓船艦、戰機免除被雷達偵測外，也可用航空飛機的零件對電磁波的影響而對飛航安全照成重大的意外。

由此可知電磁波對於高精密度之檢測儀器精確度以及漸縮小線寬的半導體產業所造成之良率影響亦不容小覷。因此電磁波的屏蔽將是一項重要課題。

而在相當多文獻中記載，雖然有著許多添加奈米碳管入複合材料的優點，但是奈米碳管極大的深寬比(長度 $\gg$ 直徑)條件是造成其團聚的主因，所以在本計畫中希望能將分散性佳的碳管添加入油漆裡，量測其相關的材料和抗電磁波特性。

在油漆中參雜加入活化劑(SDS)，藉由活性劑的功能，使奈米碳管能在油漆中能夠更均勻的分散，可以經由網路分析的測量得知，加入 SDS 的部分對電磁波屏蔽而已，有明顯的屏蔽效果。當奈米碳管參雜的比例越高時，屏蔽效果的差異性就越大，故 SDS 對於奈米碳管與油漆的混合塗料可以增強其電磁波的屏蔽效應。

# 第一章 緒論

## 1-1 前言

1895 年馬可尼(Guglielmo Marconi)發現電磁波至今,一百多年來電磁波的發展可以說是突飛猛進。以頻率來分,發電廠送出的電源頻率是 60 Hz。此電力推動了工商業的高速發展,也使得我們日常更加的便利。

在低頻有調幅、短波、調頻等通訊頻帶;從數個 MHz 到幾個 GHz,有線電視頻道及大哥大的無線通訊等;隨著微波管工業的發達,2.45 GHz 普遍應用在物質的加熱,最常見的是家用微波爐,它造福了千千萬萬的家庭;更高的微波頻帶例如 35 GHz 與 94 GHz 由於技術難度較高,目前是軍事應用領導工業發展方向。

但隨著科技的進步,高頻率的電磁波的應用範圍越來越廣,但伴隨著的疾病與干擾越來越多了,本實驗的宗旨是利用複合材的電磁波屏蔽效應來阻擋低頻與高頻的電磁波來達到免除身體傷害與高科技受電磁波的干擾。

## 1-2 研究動機

近年來,由於通訊系統操作頻率越來越高,系統中電子元件的電磁波輻射問題日益嚴重。電路設計不良或電訊號轉換時造成的電磁輻射,會嚴重影響系統模組本身以及周邊電子產品的通信品質。今日高科技的生活中,到處都是光電、電子等產品,電磁波輻射問題不僅影響產品的正常功能,更可能危害人體健康。如何預防電磁波干擾,已成為今日熱門的研究課題。

電磁波對人體的影響目前並沒有確切的醫學報導認定其對人體百分百的有害,但是長時間講手機造成人的頭痛、暈眩或者是更嚴重的問題卻時有所聞;而住宅社區的大型變電箱的存在,住戶對其的恐怖或是抗議也是雷同,由此可以得知,現代人對於電磁波可說是避之惟恐不及。所以如何解決電磁波的問題,是本計畫的重點。

簡單來說抗電磁波材料分為兩種(a) **屏蔽材料**; (b) **吸波材料**

使用屏蔽材料是目前有效的阻隔或衰減電磁波的方法,可以避免電磁干擾問題。而吸波材料則用於降低金屬體之電磁波反射,常用於隱形飛機、電波暗室的設計中。吸波材料之吸波特性與材料的組成架構、各層材質與厚度有關;而電磁屏蔽特性與材料本身之電性、材料組成架構、以及電磁輻射源之型式有關。

本研究架構主要是以奈米碳管(CNT)為電磁屏蔽複合材料的基材，因為奈米碳管具有僅次於金屬的導電率，對電磁波的遮蔽具有一定效果，而在許多研究顯示，奈米碳管除了具有電學性質外。奈米碳管本身結構的機械系質也有亮眼的表現，因奈米碳管側面的基本構成是由六邊形碳環所組成，在管頂端或彎曲部分則有一些五邊形或七邊形的碳環結構，而構成這些不同碳環結構的碳-碳共價鍵是自然界中最穩定的化學鍵，故奈米碳管有十分良好的力學性質，其強度接近碳-碳鍵的強度，單層碳管的楊氏模數約在 1-1.2 TPa，約為鋼的一百倍，其抗拉強度可達數百 GPa，而其密度卻只有鋼的六分之一，具有優秀的比強度(抗拉強度/密度)；另外，奈米碳管應變率可達約百分之三十。不僅如此，奈米碳管尚具有良好的可彎曲性，它可彎曲成很小的角度，並在應力釋放後，回到原來的狀態。根據這些優秀的機械性質，不難看出在未來工業界將得到廣泛的應用，其中之一就是作為複合材料的補強材。憑藉著奈米碳管本身的高韌性與介於導體與半導體的特殊性質，與其他材料合成可望發展出強度與物理性質更好的複合材料。

在強度與電磁波的吸收上，可望利用奈米碳管的特性可望發展出更好的複合材料，來創造科技與人文雙贏的局面。



## 第二章 文獻回顧

### 2-1 現今電磁波簡介

電磁波現今與人們息息相關，以下是電磁波頻率對人體傷害的程度介紹與電磁波方面的應用：

當高頻電磁波低於  $5 \text{ uW/ m}^2$ ，低頻電場低於  $5 \text{ V/m}$ ，低頻磁場低於  $1 \text{ mG}$  時，屬於輕微干擾，絕大部分的人不大會受到影響。

當高頻電磁波高於  $5 \text{ uW/ m}^2$ ，低頻電場高於  $5 \text{ V/m}$ ，低頻磁場高於  $1 \text{ mG}$  時，屬強烈干擾，電磁波開始會影響人體及睡眠。

高頻電磁波高於  $100 \text{ uW/ m}^2$ ，低頻電場高於  $50 \text{ V/m}$ ，低頻磁場高於  $5 \text{ mG}$  時，屬於極強干擾，除失眠等徵兆外，長期還會危害中樞神經系統，免疫系統，心血管系統，血液系統，視覺系統以及可能的致癌作用，電磁波不可不防。

表 2.1 電磁波干擾圖

頻率 \ 干擾強度	No anomaly (無干擾)	Weak anomaly (輕微干擾)	Strong anomaly (強烈干擾)	Extreme anomaly (極強干擾)
1. 高頻電磁波(RF)	$< 0.1 \text{ uW/ m}^2$	$0.1\sim 5 \text{ uW/ m}^2$	$5\sim 100 \text{ uW/ m}^2$	$> 100 \text{ uW/ m}^2$
2. 低頻電場	$< 1 \text{ V/m}$	$1\sim 5 \text{ V/m}$	$5\sim 50 \text{ V/m}$	$> 50 \text{ V/m}$
3. 低頻磁場	$< 0.2 \text{ mG}$	$0.2\sim 1 \text{ mG}$	$1\sim 5 \text{ mG}$	$> 5 \text{ mG}$

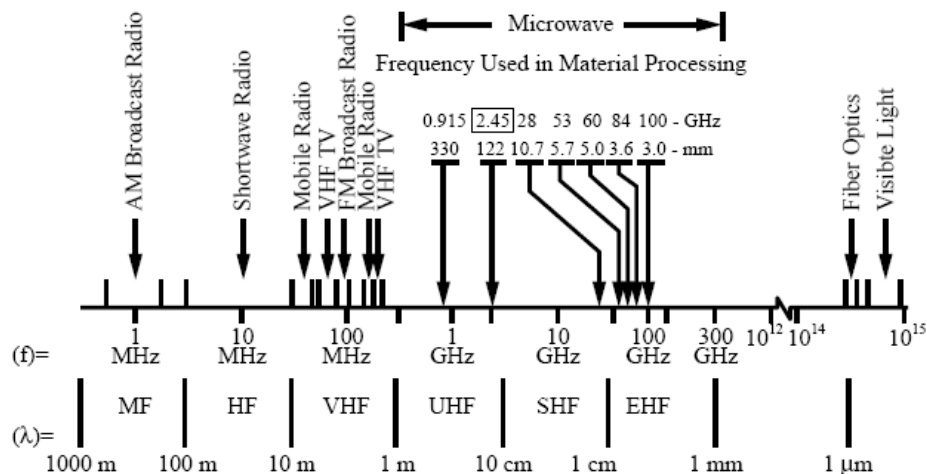


圖 2.1 電磁波的應用分布圖

## 2-2 奈米複合材料特性

早在 1985 年 Kroto 等人即意外發現  $C_{60}$  的存在而提出了足球模型[2]，此發現對碳化合物的研究有著重大突破，但當時對於  $C_{60}$  的特性及其應用發展並不清楚。直到 1991 年 Iijima[3]提出奈米碳管的概念後，才開始蓬勃發展。

而碳是週期表第五族中最輕的元素，由表 2.2 列出碳元素的物理與化學性質，其電子基本組態為  $1S^22S^22P^2$ ，最外層軌域有 4 個價電子，容易與自己或其他原子結合成鏈狀、環狀及各種複雜的結構。當外層價電子與其他原子發生鍵結行為時，S 層價電子會變為激態電子組態  $1S^22S^12P^3$ ，P 層軌域的半填滿狀態，如  $CH_4$  的鍵結是由  $SP^3$  混成軌域的波函數所描述，具有四分之一 S 的特性及四分之三 P 的特性。不同的組合而產生不同的鍵結形式。

所以奈米碳管不論在物性、化性或材料特性上均有著顯著非凡的表現，例如：在電性上，不同管徑及形態的奈米碳管可具有金屬導體或半導體的高導電特性，且奈米碳管具有極佳的機械性質與良好的氣體儲存特性。由於奈米碳管具有多重的特殊性質因此成為 21 世紀的關鍵材料之一。奈米碳管的許多新性質，如質量輕、高強度、高韌性、可撓曲性、高表面積、高熱傳導性、導電度特異等，衍生了許多新的應用，如應用於電視、個人電腦顯示器等。此外，奈米碳管也可作為飛機、太空梭的新複合材料，拿來製造氫汽車燃料電池等，可說是種蘊藏無限可能的材料。繼矽取代鐵之後，奈米碳管有可能取代矽，成為尖端產業的骨幹材料。運用於一般日常生活用品，例如作手機、筆記型電腦、PDA 的材料，可以防電磁干擾。

碳元素對複合材料的合成可以分成：一、填充奈米粒子的材料，由連續基質相和不連續填充物相所組成。二、填充奈米纖維的複合材料。使用奈米複合材料而不使用簡單的聚合體有許多原因，其中理由如：

1. 質輕，在製作零組件的重量上原比其他金屬材料來的輕
2. 在高溫環境下，對材料特性影響不大
3. 高強度，成為結構材料時，有較大的機械抗壓及支撐力
4. 重量輕，只有鋁金屬的一半
5. 硬度高，為鋼材的 5 倍
6. 扭力強，是鈦合金的 5 倍
7. 高阻尼係數，是傳統金屬的 10 倍以上
8. 改善電性。
9. 降低成本。

元素符號	C
元素中文名稱	碳
元素英文名稱	Carbon
原子序	6
原子量	12.01115
電子組態	1S <sup>2</sup> 2S <sup>2</sup> 2P <sup>2</sup>
原子密度(g/ml)	2.26
沸點(°C)	4830
熔點(°C)	3727
氧化數	+4,-4,+2
汽化熱(kcal/g-atom)	171.7
陰電性(pouling)	2.5
電導度(microhms) <sup>-1</sup>	0.0007
熱導度(cal/cm <sup>2</sup> /cm/°Csec)	0.057
比熱(cal/g°C)	0.165
共價半徑(Å)	0.77
原子半徑(Å)	0.914
離子半徑(Å)	2.60(-4),0.15(+4)
原子容(W/D)	5.3
第一游離能(kcal/g-mole)	260
結晶結構	hexogonal
氧化物酸鹼性	酸性

表 2.2-碳元素的物理與化學性質

### 2-3 奈米碳管分散的方法

製備含奈米碳管的複合材料時，在混合材料階段，常會發現碳管有糾纏在一起而導致無法分散完全的現象，除了凡得瓦力造成團聚情況的影響外，其碳管長度造成糾結也是一項重要的因素，如果能解決糾結的問題，其電性將會有更優異的表現。

目前文獻中有效之奈米碳管改質技術大致分為四種分別是

- (1) 陷位置官能基化( Defect-Group Functionalization ) [4]、
- (2) 管壁共價鍵官能基化(Covalent Sidewall Functionalization) [5]、
- (3) 界面活性劑分散(Noncovalent Exohedral Functionalization with Surfactant) [6]、
- (4) 高分子包覆表面改質(Noncovalent Exohedral Functionalization with Polymers) [7] 等四種。

其中第一種，是由於奈米碳管在化學氣相層積法或其他方法成長過程中，會因為碳源供給不足或觸媒形狀改變之外界變因下，造成碳管表面不再以碳六圓環彼此相接，而以一結構應力較大之五圓環和七圓環相鄰存在，成為碳管構型中第一種缺陷類別。再者，因碳管成長過程中抓取氫原子於碳管表面，進而使碳管表面形成  $-CH$  或  $-CH_2$  的官能基生成，成為碳管表面的第二種缺陷類別。由文獻中得知將強氧化劑導入表面帶有缺陷之奈米碳管中，藉由強氧化劑的影響下，會因此攻擊碳管表面較脆弱之缺陷部位，使其氧化生成醇類或羧酸之反應官能基。使碳管表面進一步與其他高分子鍵結。

在 1994 年，Tsang 等人發現利用酸洗的過程 [8]，可以將奈米碳管切斷並得到開口，一般製程所長成的奈米碳管，其長度在在數  $\mu m$  到數百  $\mu m$ ，使其容易糾結在一起，在做複合材料時，對碳管分散情況的影響甚大，藉由酸洗的過程，將使碳管兩端呈開口如圖 2.2，並且使碳管的長度減至 100~300nm，將會大大降低了碳管糾結在一起而不易分散的行為。

爾後在 1998 年，Chen [9] 等人利用亞硫酰氯 ( $SOCl_2$ ) 將碳管酰化，使碳管表面具有酰基，此官能基能夠與末端帶有羧基與氨基的高分子化合物進行改質程序；而在 1999 年 Mickelson 將單壁奈米碳管氟化後，碳管便可均勻分散於醇類(如 Alcohol) 溶劑中；另外 Georgakilas [10] 將多壁與單壁奈米碳管用 1,3-dipolar cycloaddition 作改質，經改質過後的碳管可以溶解在  $CHCl_3$ 、 $CH_2Cl_2$ 、Acetone、Methanol、Ethanol 等溶液。而在界面活性劑的分散中，在文獻 [11] 提到添加 sodium dodecyl sulfate (SDS) 可以幫助碳管的分散達到穩定齊性的效果。



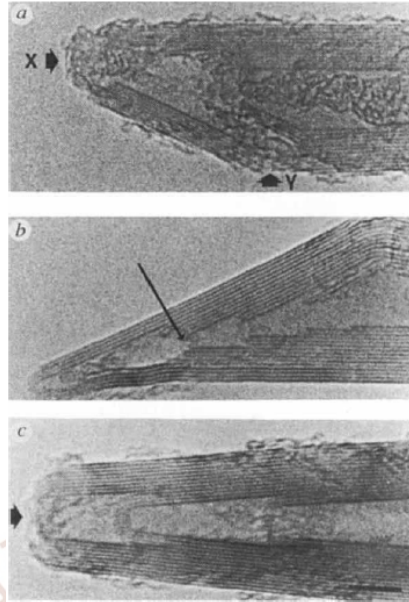


圖 2.2 奈米碳管受酸洗破壞之 TEM 圖[8]

#### 2-4 奈米碳管結構對導電性與電磁波的影響

奈米碳管被發現後，經由物理學家的理論計算，發現奈米碳管的導電特性隨管徑與捲曲石墨螺旋角度的不同，有導體與半導體的特性，當管徑越大時，導電性質越佳。根據奈米碳管捲曲角度的不同，可將單層碳管分成三大種類：1. 彎折型(zigzag)，2. 座椅型(armchair)，3. 旋度型(chiral)。如圖 2.3 所示[12]。

能帶緊束法為理論基礎，計算單層奈米碳管的導帶 (Conductive Band)、價帶 (Valued Band) 及能隙 (Energy Gap) 的關係，經公式即可判定為導體或半導體特性：

$n - m = 3q$  : 導體特性

$n - m \neq 3q$  : 半導體特性  $q$  : 整數

除此之外，在碳管前後端的半圓形結構，因為彎曲關係，造成幾何形狀上必須出現五角形環結構，這樣的排列方式，使碳管呈現半導體特性。因為半導體材料在電子工業產品上應用廣泛。

奈米碳管的高長寬比及導體性質，對於電磁屏蔽複合材料的導電特性有很大的幫助。因為尺度為奈米等級，碳碳間原子的排列可視為完美的  $SP^2$  鍵結，為一很強的共價鍵。由於鍵結結構的完整性，奈米碳管具有理想的機械性質，例如在碳管的縱向具有很好的彈性，即使彎曲 90 度 也不會折斷。楊氏係數為鋼的 5 倍左右。以奈米碳管為複合材料之填充材，勢必能對電子資訊產品提供一優越的機械及防範電磁波干擾之構裝外殼。

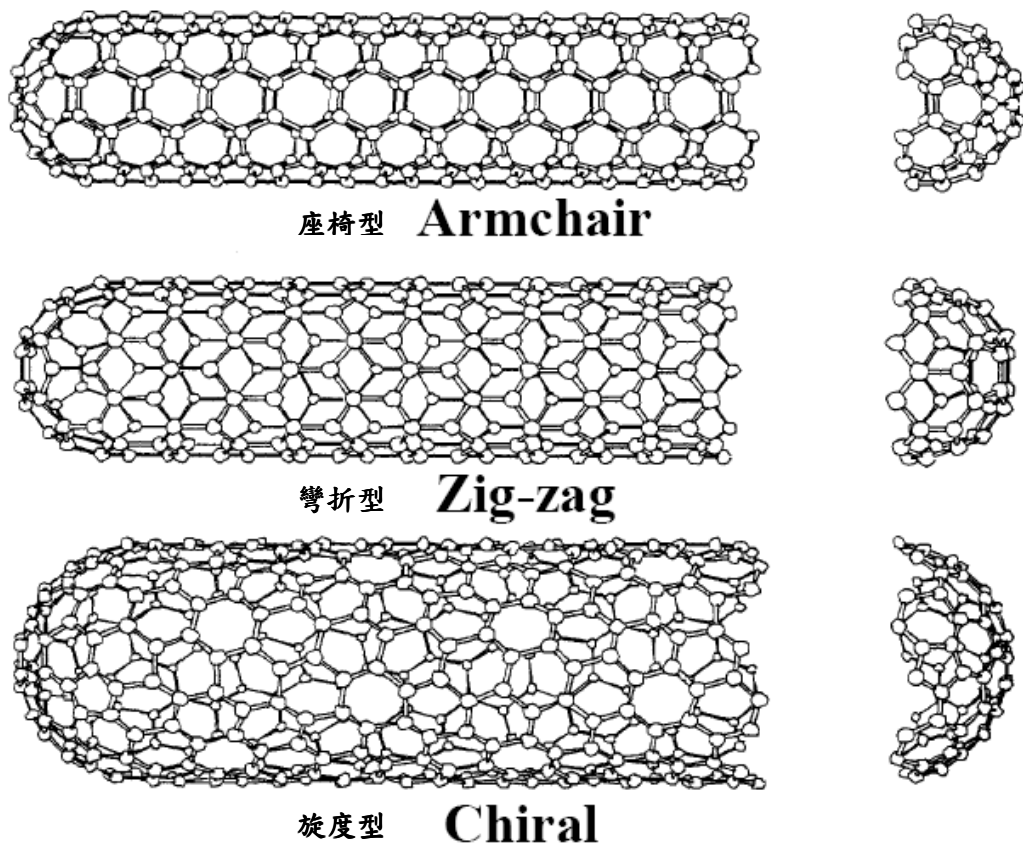


圖 2.3-單層碳管分成三大種類[12]

## 2-5 電磁波屏蔽效應原理說明

根據 Schelkunoff 理論，材料對電磁波的屏蔽行為可分為三部分如圖 2.4 所示：反射損失（Reflection Loss）、吸收損失（Absorption Loss）與多重反射損失（Multi-reflection Loss）。

反射損失發生在自由傳播空間與屏蔽材料的交界面上，主要原因為電磁波在真空中感受的阻抗值與在材料中的感受阻抗值不一樣，造成阻抗不匹配的情形，為第一階段的材料屏蔽效應。

第二階段的電磁屏蔽效應發生在電磁波進入材料後，為吸收損失與多重反射損失。伴隨電磁波進入材料的電場與磁場與材料組成粒子產生交互作用，電場產生電壓，將能量傳遞給離子，對負離子而言，電磁波能量使電子在材料中自由運動，此種情況即為能量轉移或損失的證據。而電子在材料中運動時，與正離子或雜質碰撞產生的散射，能量也會轉換成熱能，損耗於材料之中。另一種電場能量的損耗是正離子在平衡位置的震盪運動造成。以上兩種情形皆可解釋材料對電磁波能量的吸收損失。

根據 Schelkunoff 的理論，金屬材料對電磁波屏蔽效率如下列方程式所示：

$$\begin{aligned} & \text{SE reflection loss} + \text{multi reflection loss} + \text{absorption loss:} \\ & = R + M + A \end{aligned}$$

R：反射損失 (dB)，發生在金屬表面與空氣間

M：多重反射損失 (dB)，金屬兩面反覆反射造成的損失

A：吸收損失 (dB)，於金屬內傳播時造成的衰減

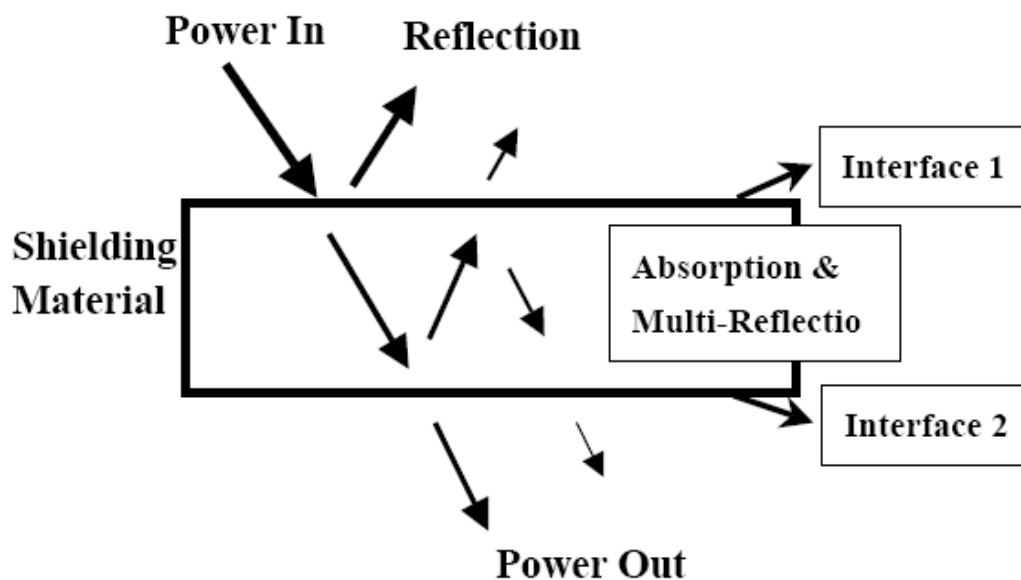


圖 2.4 電磁波遮蔽效應原理

當材料屏蔽的輻射源為遠場平面電磁波時，電場與磁場在空間中的分佈比值一定，故依照電場或磁場量測的屏蔽效果相同。本研究是以材料對電場強度的屏蔽效率，來表示電磁屏蔽效率 (SE)。

假如以功率定義屏蔽效率：

$$SE = 10 \log \left( \frac{P_0}{P_t} \right) \quad (\text{單位：dB})$$

$P_0$ : 入射電磁波功率強度 (Watt / m<sup>2</sup>)

$P_t$ : 穿透電磁波功率強度 (Watt / m<sup>2</sup>)

## 2-6 儀器說明量測系統與方法

### 2-6-1 量測設備

1. 網路分析儀：HP 8714
2. 50 歐姆阻抗匹配電纜線兩條
3. 夾具一組

如圖 2.5 所示如下：

### 2-6-2 量測架構

由 ASTM D4935-89 的量測規範得知，量測儀器架構是根據同軸傳輸線的理論設計，模擬遠場平面電磁波在夾具中傳播情形。中空的部分可以想像為一波導結構，當交流電流在夾具的內、外導體傳遞時，自然吸引電場在內、外導體間分佈，電場也因交流訊號的關係，形成內外震盪的分佈情形。

由網路分析儀提供一隨時間變化的訊號源，經傅利葉轉換，螢幕上顯現訊號對頻率的變化，即為頻譜。輸出訊號由 50 Ohms 阻抗匹配的電纜線傳輸，連接夾具端（夾具的設計已考慮 50 Ohms 的阻抗匹配，作用在於模擬遠場平面電磁波以及限制量測試片的幾何規格），再由下夾具傳輸經負載試片至上夾具，最後由電纜線回到網路分析儀接收端。而圖 2.7 為量測載具的示意圖

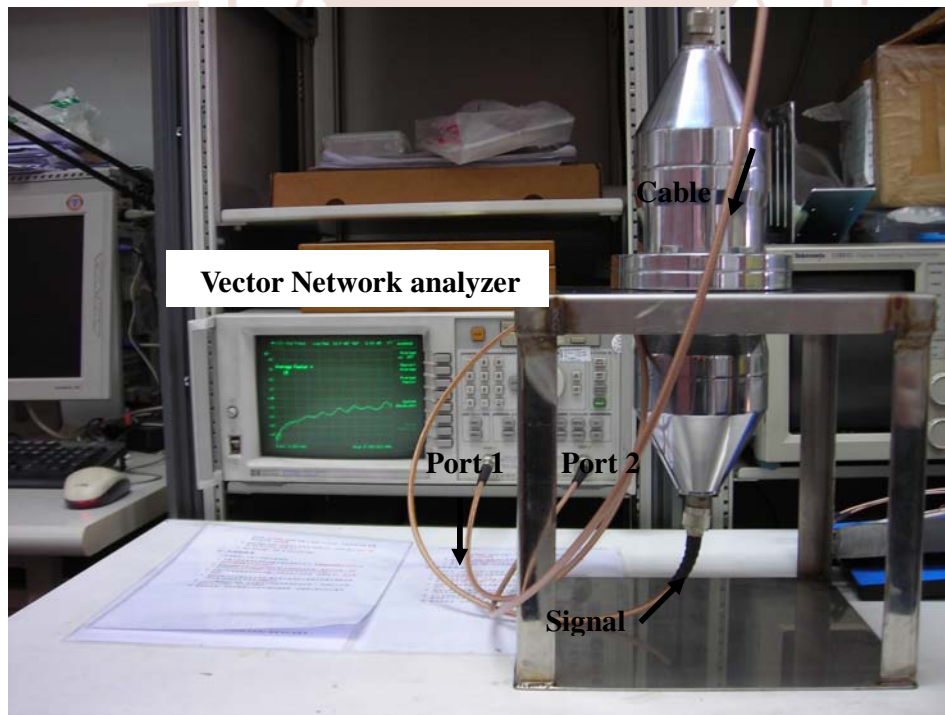


圖 2.5 電磁屏蔽效率量測架構

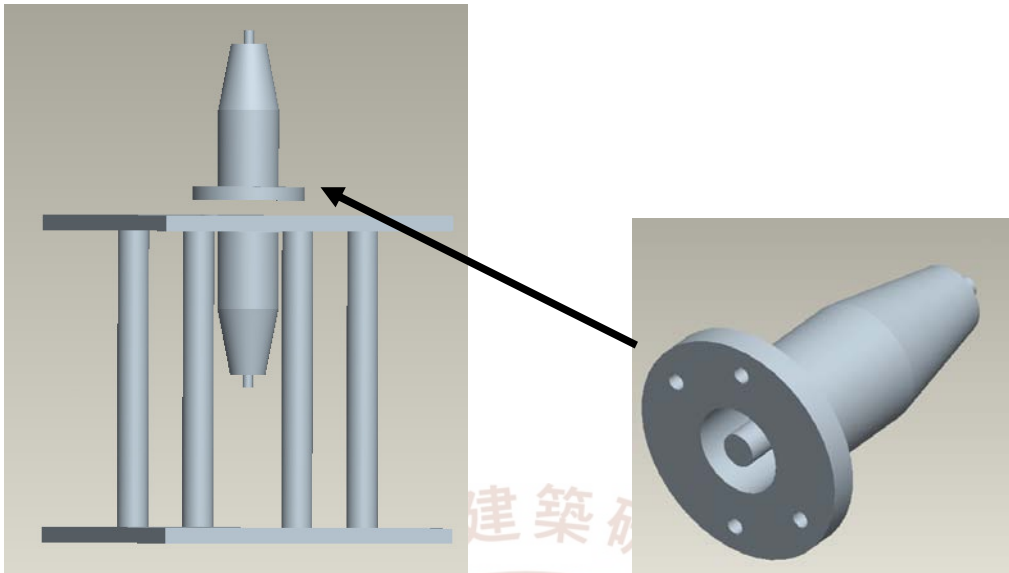


圖 2.6 量測載具之示意圖



## 2-7 電磁波對於奈米複合材料(CNT+epoxy)之文獻探討

### 2-7-1 步驟示意圖

在文獻[13]中混合 epoxy 與 CNTs 成複合材料，再量測其 EMI。因此文獻與本實驗相近，故取其長處當作借鏡。圖 2.7 為其混合兩種材料之示意圖。

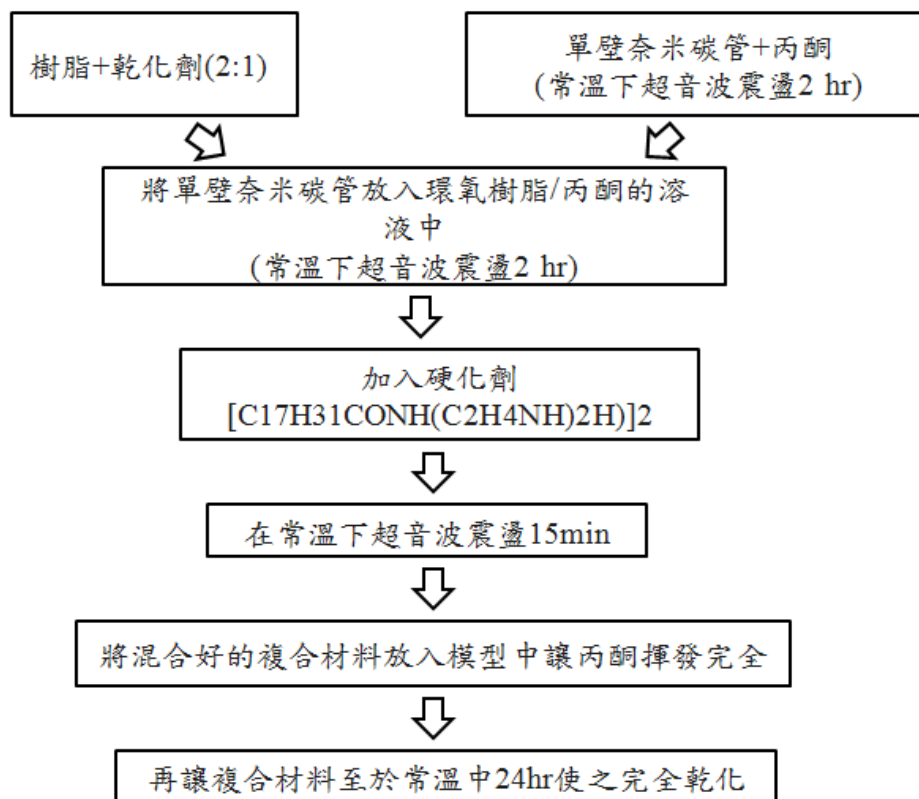
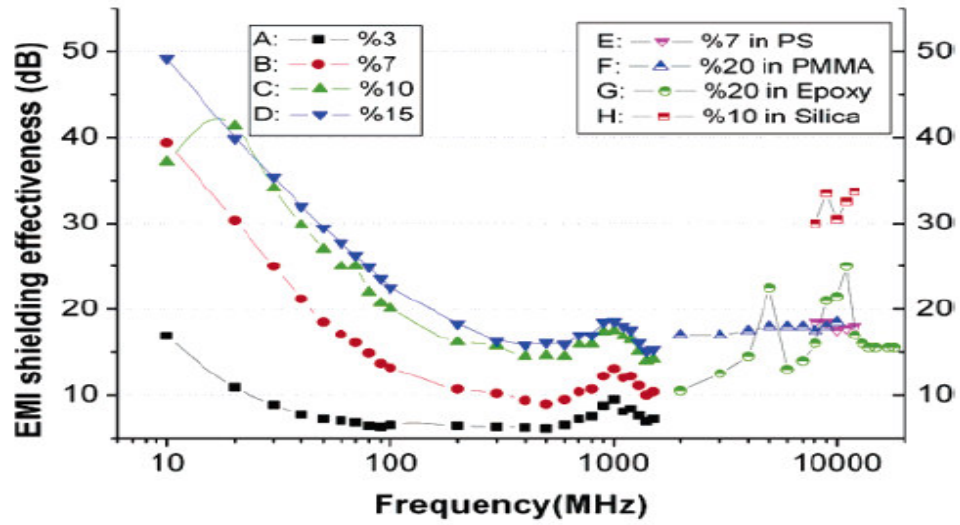


圖 2.7 實驗步驟示意圖.

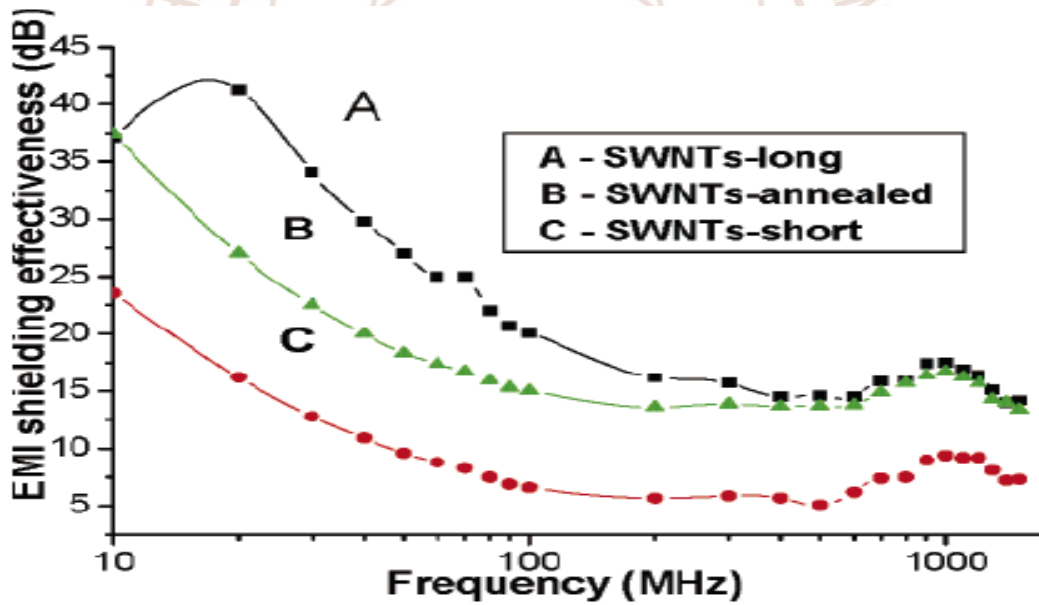
### 2-7-2 電磁波數值量測:

在圖 2.8(a)中為本實驗複合材料對電磁波屏蔽的效益圖，圖 2.8(b)為奈米碳管不同的深寬比對電磁波屏蔽的影響:

由圖中(a)可以得中碳管在複合塗料的濃度比例上越高，其屏蔽效果就越好，推斷其原因不外乎是導電度的提升，可以反射回去電磁波；而由圖(b)可以發現，碳管的外型、長度也是對於遮蔽效應有關。當長度較長的奈米碳管與長度較短的奈米碳管相比較時，可以發現長度較長的奈米碳管電磁波的屏蔽效果較佳。



(a)

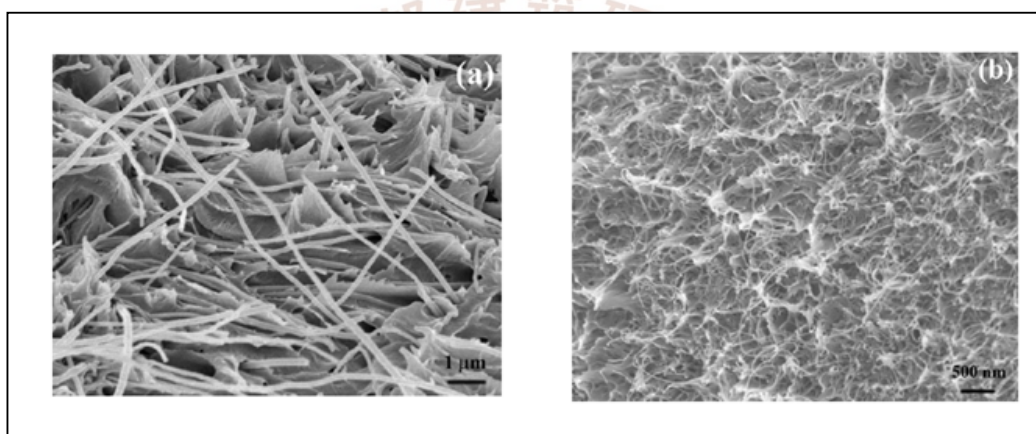


(b)

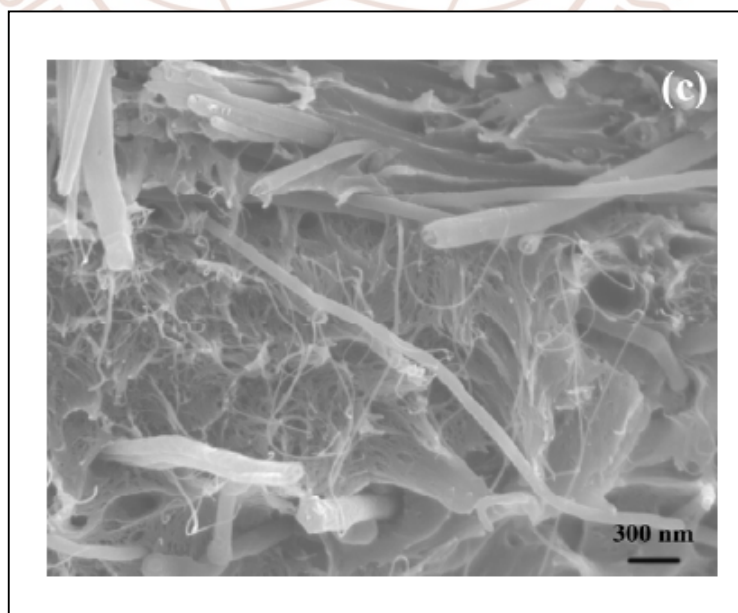
圖 2.8 電磁波吸收效益圖 (a) 不同比例奈米碳管對複合材料電磁量測 (b) 奈米碳管不同的深寬比及經溫度處理後對電磁波吸收效益圖 [13]

在圖 2.9(a)、2.9(b)、2.9(c)中為本實驗複合材料切面的 SEM 圖，圖 2.10、2.11 為各種不同奈米碳管與奈米碳纖維的重力百分比與 PS 混合成的混合材料對電磁波屏蔽的影響：

在文獻[14]中混合 PS 與 carbon nanofiber 或 carbon nanotube 成複合材料，再量測其 EMI，可以由 EMI 量測的數值可以得知奈米碳管與奈米碳纖維與 PS 三樣材料的混合與單純只用奈米碳管+PS 或奈米碳纖維+PS 都可以有效對 EMI SE 疊加，達到更好的遮蔽效應。



(a) 5 wt% carbon nanofiber-PS composite. (b) 5 wt% carbon nanotube-PS composite.



(c) 5 wt% carbon nanofiber combined with 1 wt% nanotube-PS composite



圖 2.9 複合材料的橫斷面 SEM 圖。

Composites	Electrical conductivity (S m <sup>-1</sup> )	EMI shielding effectiveness (dB)
5 wt% carbon nanofiber-PS	$1.67 \times 10^{-3}$	7.2
10 wt% carbon nanofiber-PS	0.101	12.9
1 wt% carbon nanotube-PS	$2.32 \times 10^{-4}$	7.9
(5 wt% CNF + 1 wt% CNT)-PS	$3.25 \times 10^{-2}$	14.4
(10 wt% CNF + 1 wt% CNT)-PS	0.156	20.3
(10 wt% CNF + 3 wt% CNT)-PS	0.215	21.9

圖 2.10 各種複合材料的導電度與電磁波吸收效應比較圖。

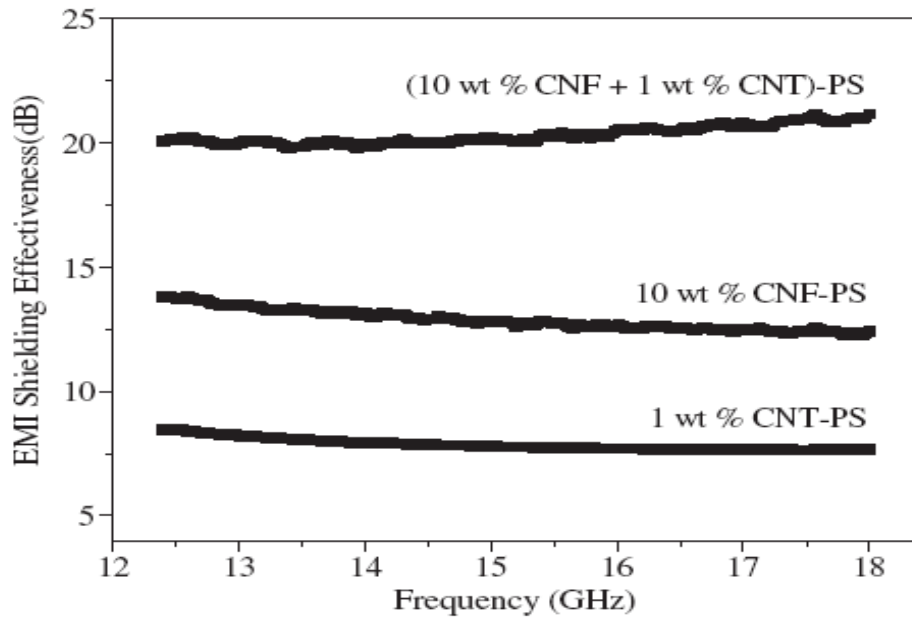


圖 2.11 在 12.4–18 GHz 的範圍下量測不同的複合材料對電磁波吸收的效應圖。(厚度:1mm)

在文獻[15]中 UV-ozone 說明了在圖 2.12、2.13 為兩種不同對奈米碳管分散方法的實驗步驟,2.12 的方法是利用 UV-ozone 曝照的方法來分散奈米碳管,2.13 是利用酸洗的方法來分散奈米碳管,而在本實驗的最後結果

在圖 2.14 可以從 SEM 圖看出用 UV-ozone 曝照時間的長短對奈米碳管分散的影響,可以從圖 2.14 中可以知道曝照時間越長對於奈米碳管的分散越好和在奈米碳管酸洗過後的 SEM 圖比較。

在奈米碳管經過 UV-ozone 分散後再放入 DMF 中,測試奈米碳管經過 UV-ozone 分散後,能夠在 DMF 液體分散的程度。由圖 2.15 可以知道奈米碳管經由 UV-ozone 曝照的時間越久,其奈米碳管在 DMF 中分散就越好。

最後再由曝照過後的奈米碳管與酸洗過後的奈米碳管分別加入 PMMA 中,形成兩種不同的複合材料,再比較兩者複合材料的電阻值,可以由圖 2.16 發現經由 UV-ozone 曝照過後的奈米碳管與 PMMA 成形的複合材料,會比經由酸洗過後的奈米碳管與 PMMA 形成的複合材料的電阻值低,故由此可以知道經由 UV-ozone 曝照過後的奈米碳管的分散程度會比酸洗的好。


- 
- 1.將多壁奈米碳管放置氮氣的環境下加熱至 600 度持續 120 分鐘,利用此種方式來移除在多壁奈米碳管中的有機不純物。
  - 2. 將 100g 的已加熱過後的奈米碳管,放置周遭有 UV-ozone 的環境下,其曝照的時間各為 30、60、120、180 分鐘。UV 光曝照的距離為 6mm,其曝照強度為  $28000\mu\text{W}/\text{cm}^2$  波長為 254nm。
  - 3. 氧原子被分離通常在波長為 184.9nm 的情況下而 ozone 通常是在波長 253.7nm 的照射下被分離。用利用 UV-ozone 曝照多壁奈米碳管時,每隔 10min 必須用小湯匙翻動,才可以使多壁奈米碳管曝照均勻。

圖 2.12 利用 UV-ozon 曝照奈米碳管分散實驗流程圖

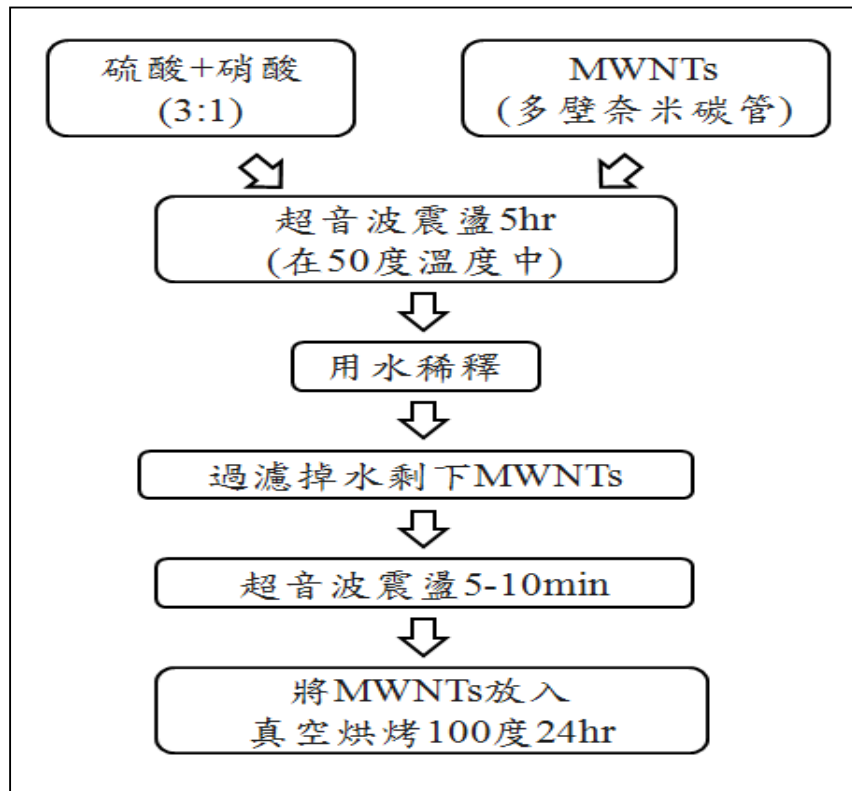


圖 2.13 利用酸洗曝照奈米碳管分散實驗流程圖

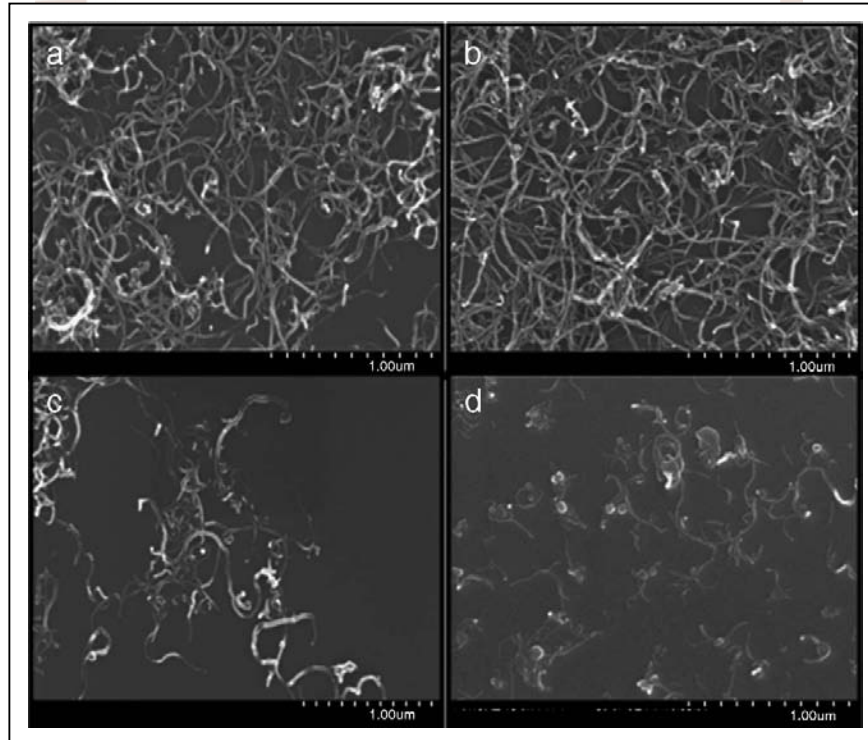


圖 2.14 SEM 圖(a) raw, UVO treated for (b) 60 min and (c) 180 min, and (d) acid treated MWNTs

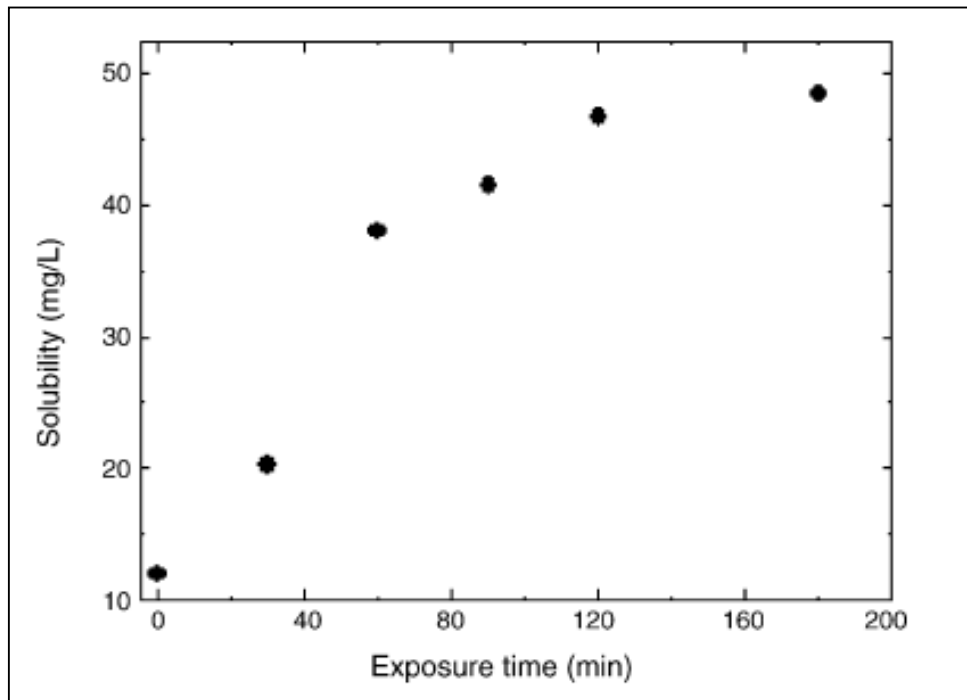


圖 2.15 Solubility in DMF as a function of UVO

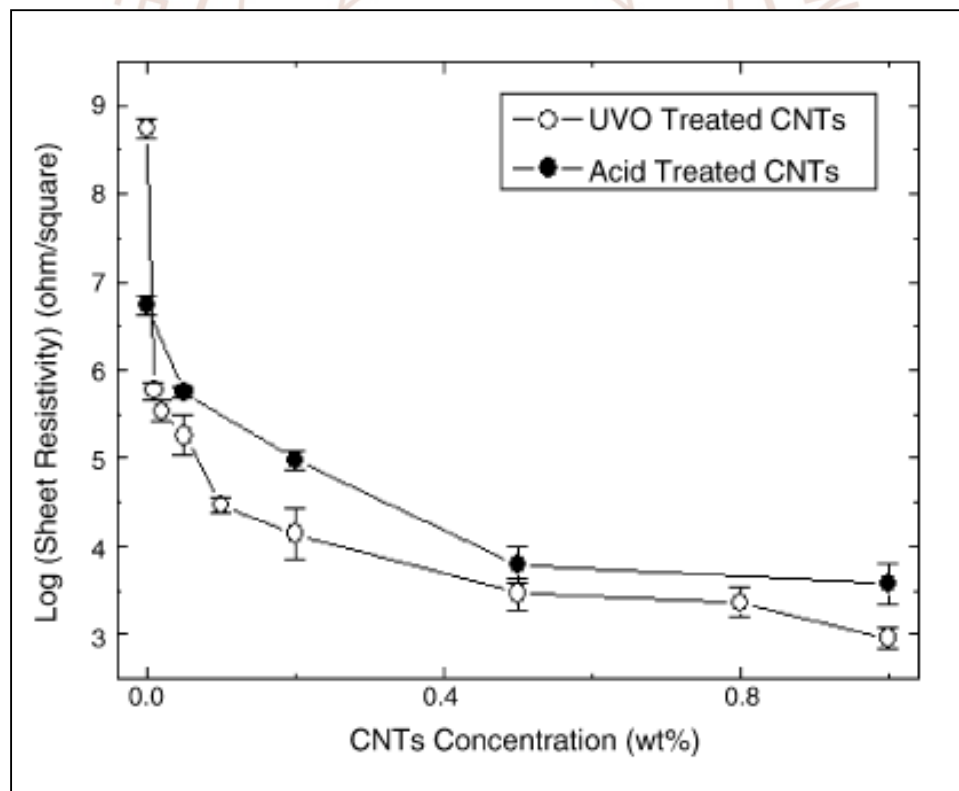


圖 2.16 Sheet resistivity measurement of PMMA-UVO treated CNTs and PMMA-acid.

在文獻[16]中說明了奈米碳管與 SMP 的複合材料的片電阻值與不同厚度的電磁波屏蔽效應。在圖 2.17 為 5.0 wt% 的奈米碳管與 SMP 複合材料的橫斷面 SEM 圖，其後再測量各種不同重量百分比 CNT 與 SMP 的複合材料的片電阻值，從圖 2.18 可以得知當奈米碳管的重量百分比越高時，其導電度越小，電阻值越小。

而在圖 2.19、圖 2.20、圖 2.21 為測量 CNT/SMP 的複合材料在 18 GHz~26 GHz、33 GHz~49GHz、50 GHz~75GHz 三種不同的頻率領域中，測量不同厚度 3 mm 與 0.5 mm 的電磁波屏蔽效應。可以從實驗的結果可以得知厚度越厚、頻率領域越高時，所得到的電磁波屏蔽效應就越好。

在圖 2.22 不同重量百分比的 CNT 與 SMP 所形成的複合材料，在 20 GHz~70GHz 的頻率領域中，測量在不同溫度的電磁波屏蔽效應。由實驗結果可以得知當所在量測環境溫度越高時，所得到的電磁波屏蔽效應就越好。

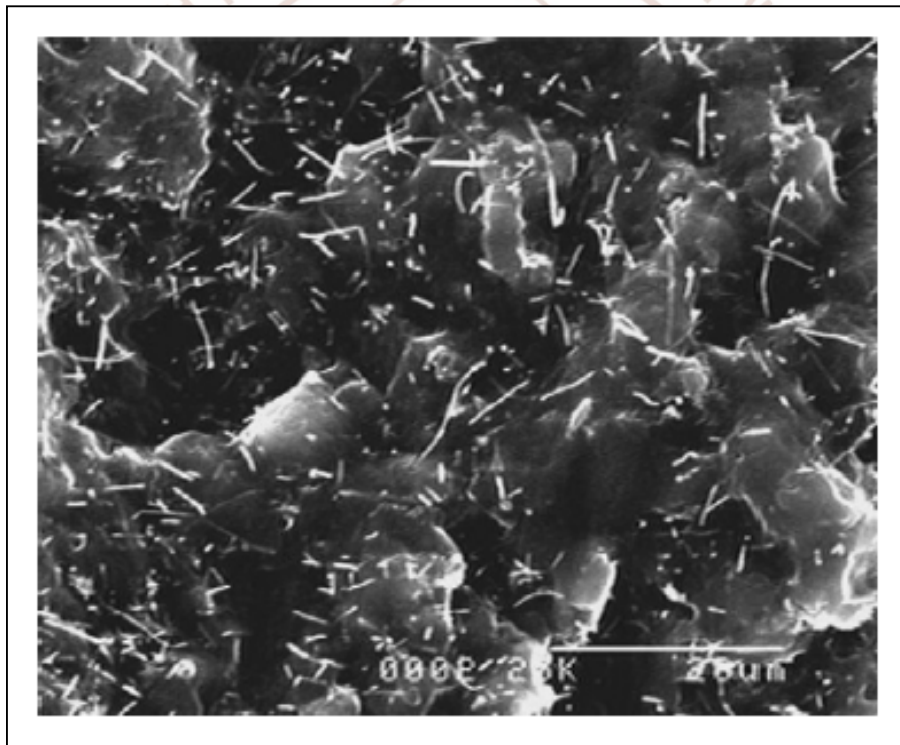


圖 2.17 5.0 wt% 的奈米碳管與 SMP 的複合材料 SEM 圖  
Shape memory polymer (SMP).

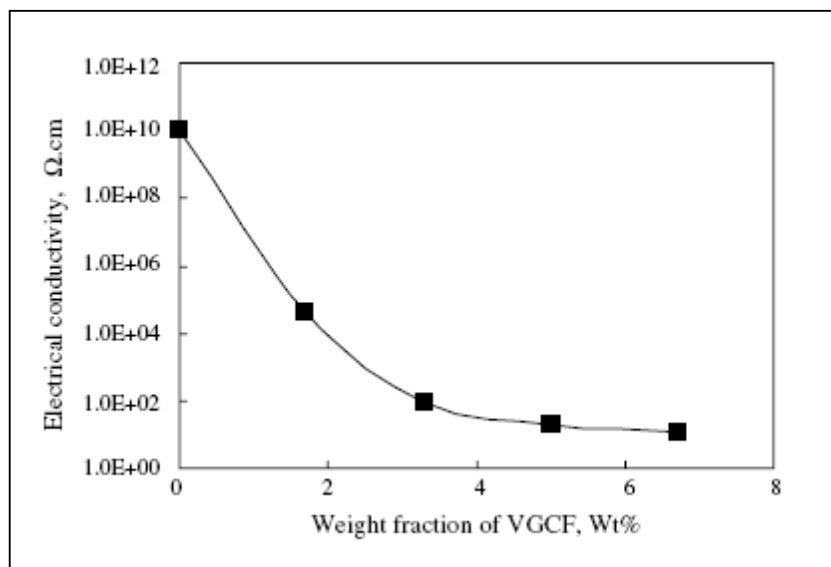


圖 2.18 各種不同重量百分比 CNT 與 SMP 的複合材料的片電阻值。



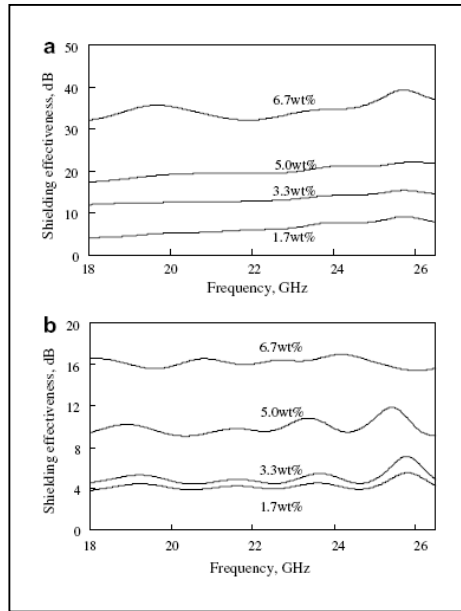


圖 2.19 測量 CNT/SMP 的複合材料在 18 GHz~26 GHz 不同厚度的電磁波吸收效應: (a) 3 mm 與 (b) 0.5 mm.

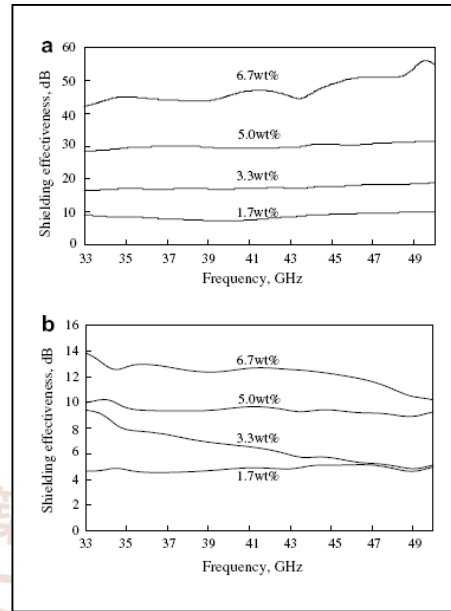


圖 2.20 測量 CNT/SMP 的複合材料在 33 GHz~49GHz 不同厚度的電磁波吸收效應: (a) 3 mm 與(b) 0.5 mm.

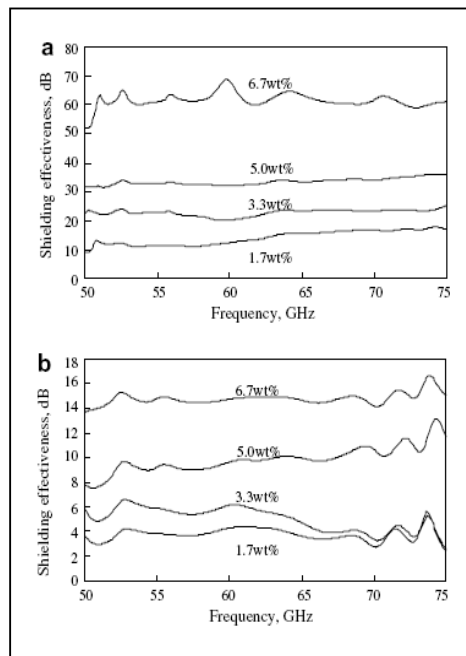


圖 2.21 測量 CNT/SMP 的複合材料在 50 GHz~75GHz 不同厚度的電磁波吸收效應: (a) 3 mm 與(b) 0.5 mm.

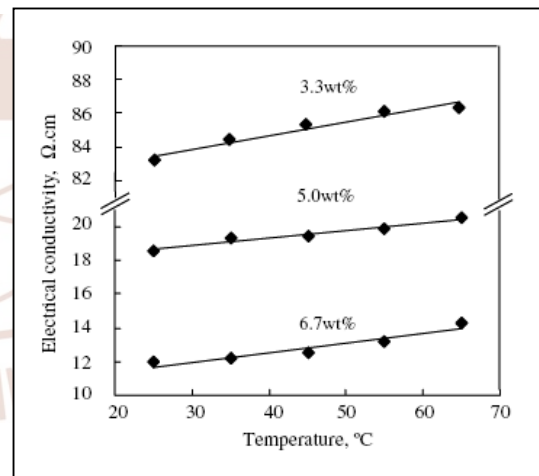


圖 2.22 不同重量百分比的 CNT 與 SMP 所形成的複合材料在不同溫度下的偏電阻值。20GHz~70GHz

### 第三章 實驗內容及討論

#### 3-1 奈米碳管和油漆材料混合之實驗設備

(a) 超音波振盪:振散糾結的奈米碳管:

碳管可分散於酒精(alcohol)、丙酮(acetone)等有機溶劑中，故常用的溶劑為甲醇與丙酮。油漆也可藉由超音波震盪器而分散，振盪時間從 30 分鐘到數 10 小時不等。

(b) 轉子攪拌:使碳管與基材充分混合

使用磁石攪拌機，攪拌時間也約 30 分鐘到數 10 小時不等。

(c) 風乾容器:

使複合材料可以在容器中自然風乾。

(d)行星式球磨機:

可以利用機臺設備的公、自轉條件，把球磨珠(氧化鋁球或瑪瑙球)混合奈米碳管和油漆材料達到液態球磨的效果。

(e)高速離心機:

分離碳管和液體溶劑(如界面活性劑)

(F)水性水泥漆:

因為水性水泥漆具有快乾、較無臭味、安全性較高、通風後可將臭味去除等優點，故採用水性水泥漆來做此實驗。

(G)MWNT:

此實驗的奈米碳管，是採用日本空運來台的多壁奈米碳管。其管徑徑: 40-90 nm，長度: 10-15  $\mu\text{m}$ 。



### 3-2 預計實行的機械式混合法

在本計畫初期先嘗試利用機械分散的方式來達到碳管和油漆混合的效果，在文獻中提到酸性碳管可以提高碳管在溶劑中的分散性，然後利用酸性的溶劑來酸洗碳管，會降低奈米碳管的深寬比，故先優先以機械式的方法，使奈米碳管能在油漆中充分的混合，達成分散的效果，也不會降低奈米碳管的深寬比，對環境的影響也可以降到最低。下列為本實驗初步的機械分散規畫：

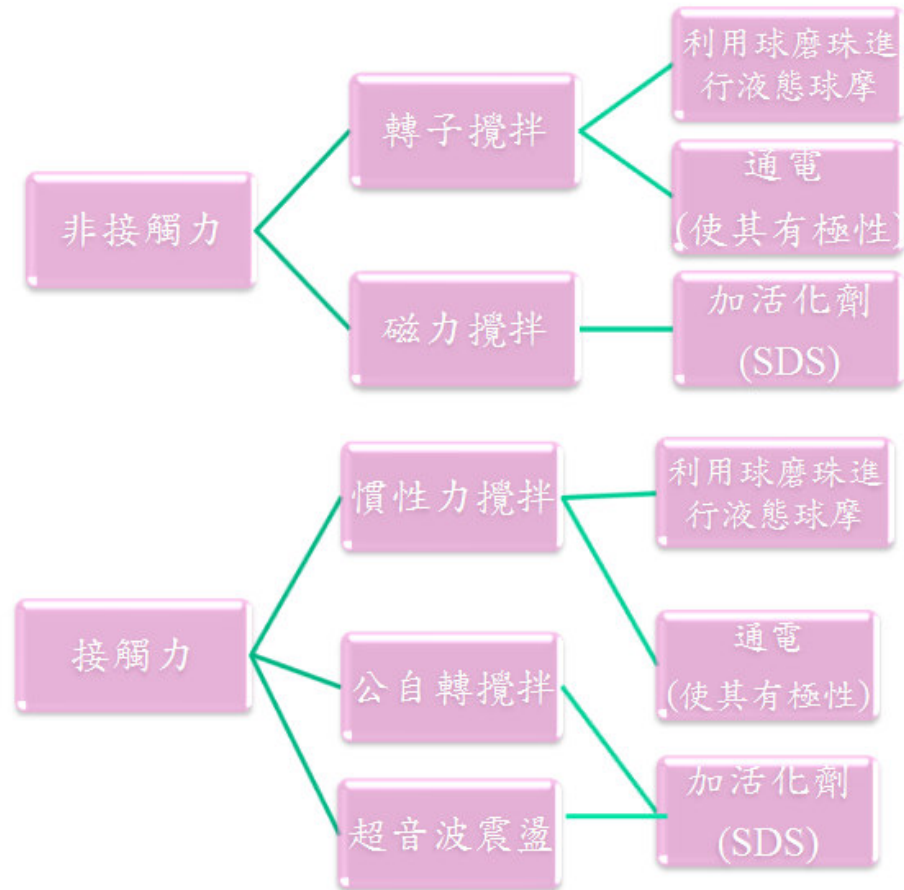


圖 3.1 機械式分散方法

### 3-3 塗佈方法分類

利用各種不同的塗佈分法來決定 Paint(油漆)/CNTs(碳管)的厚度，而其厚度會影響之後所量測的 EMI 值，所以在厚度的決定上佔有一定的重要性，故利用其各種不同的方法來測試塗佈的厚度是否均勻，是否在厚度的尺寸上能夠準確的拿捏，這次必須所探討的。故以下舉例不同的塗佈方式來測試：

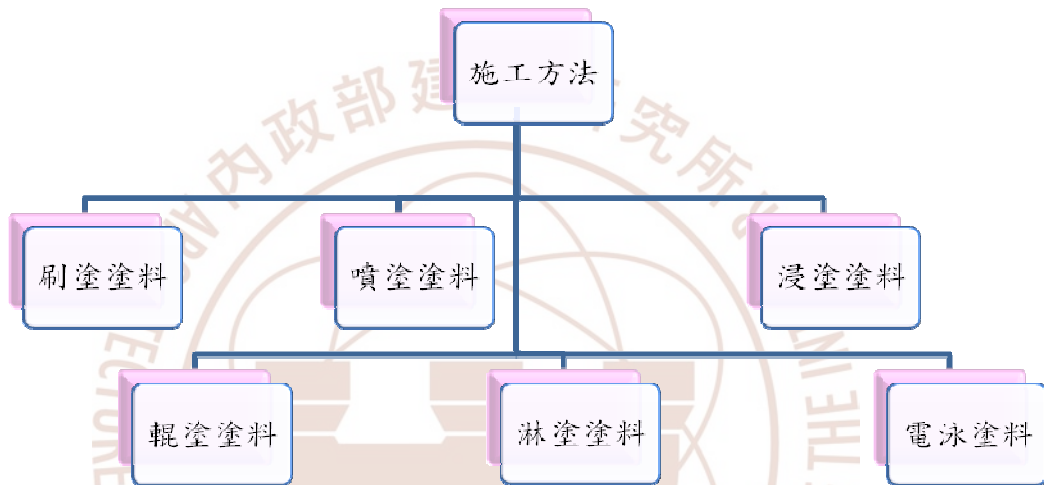


圖 3.2 各種塗佈方式表示圖

### 3-4 量測試片外觀

將奈米碳管與油漆的複合奈米塗料，均勻的塗佈於透明的 PET 基材上，如下圖 3.3 所示

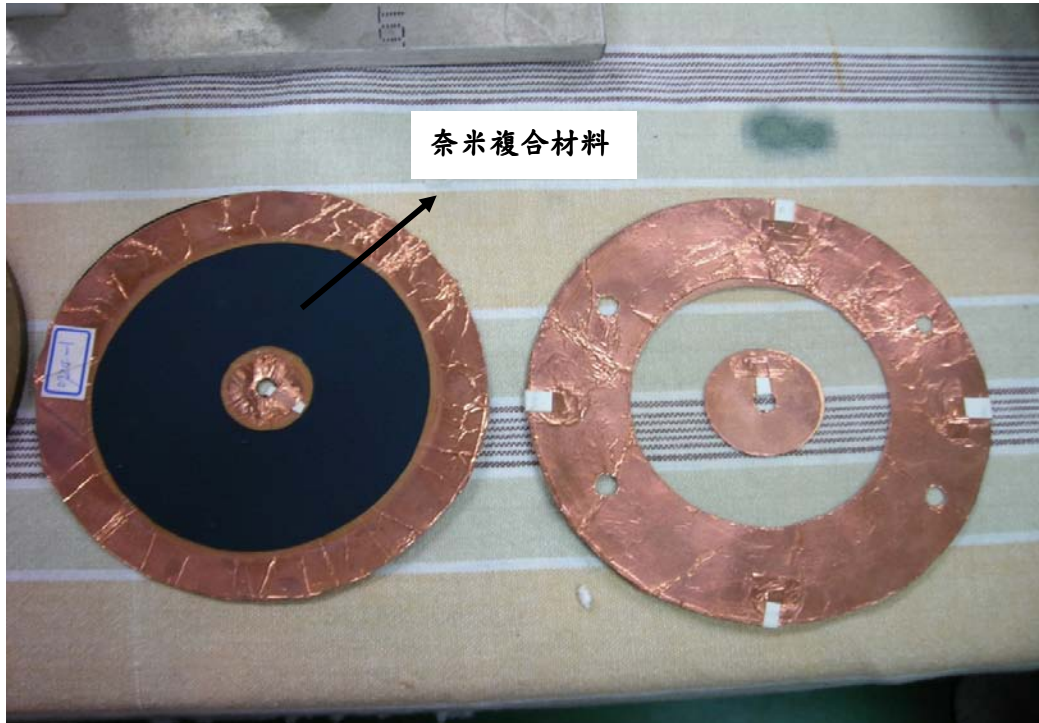


圖 3.3 電磁波量測試片的外觀



### 3-5 油漆和碳管混合之實驗結果與步驟

本實驗步驟的目的是希望找出[油漆原料]、[水]和[碳管]添加順序對於其分散性的最佳化

#### 3-5-1

- 測試在油漆中加入水當介面劑是否有利於奈米碳管在油漆中的分散，比對圖 3.4 與圖 3.5 後發現水會使奈米碳管漂浮於水面，對於奈米碳管分散於油漆中的幫助不大。
- 測試油漆與水+奈米碳管兩種分開超音波震盪後，再混合是否有利於奈米碳管在油漆中的分散，比對圖 3.5 與圖 3.6 後發現，奈米碳管與油漆分別用超音波震盪後，對於奈米碳管在油漆中的分散有明顯的改善。

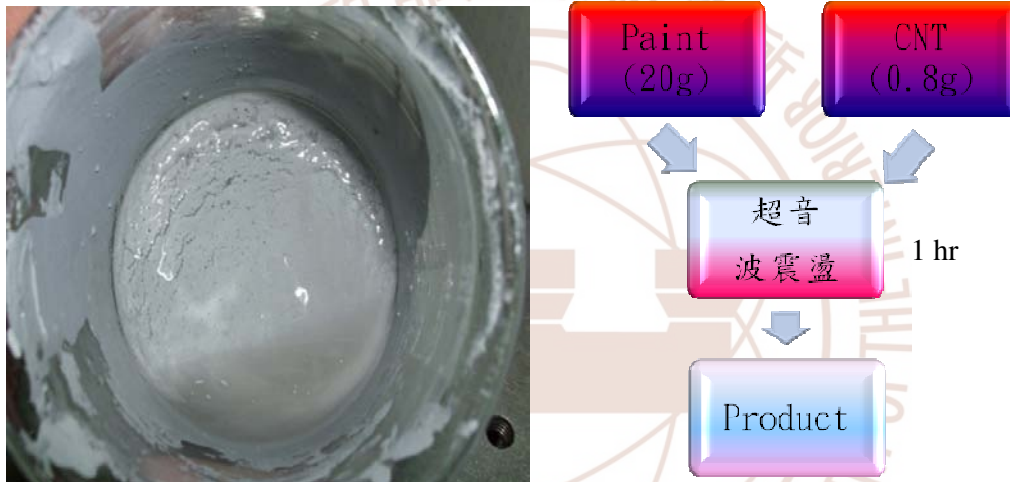


圖 3.4 實驗(一)



圖 3.5 實驗(二)



圖 3.6 實驗(三)

### 3-5-2

本實驗的步驟是希望能夠找出最佳的物理化分散，列舉以下幾種方式來實驗其分散的條件(溫度加熱、超音波震盪、轉子攪拌、球磨珠液態研磨混合等等)

- 1.CNTs 與碳管同時超音波震盪。
- 2.CNTs+water 與碳管分別超音波震盪。
- 3.加熱到 40 度後利用轉子攪拌。
- 4.利用轉子帶動球磨珠進行液態球磨。
- 5.加熱與球磨過後再進行超音波震盪。

利用以上五種機械式的方法使奈米碳管在油漆中改善其分散，再利用 Spin Coater 塗佈 CNT/油漆在壓克力板上，如圖 3.7 所示，初期並利用 OM 拍其圖像，如圖 3.8-3.13 所示。



圖 3.7 將不同奈米碳管濃度之油漆 Spin Coater 塗佈在壓克力板

利用各種機械式的方法圖 3.8~圖 3.13 來改質奈米碳管在油漆中的分散。

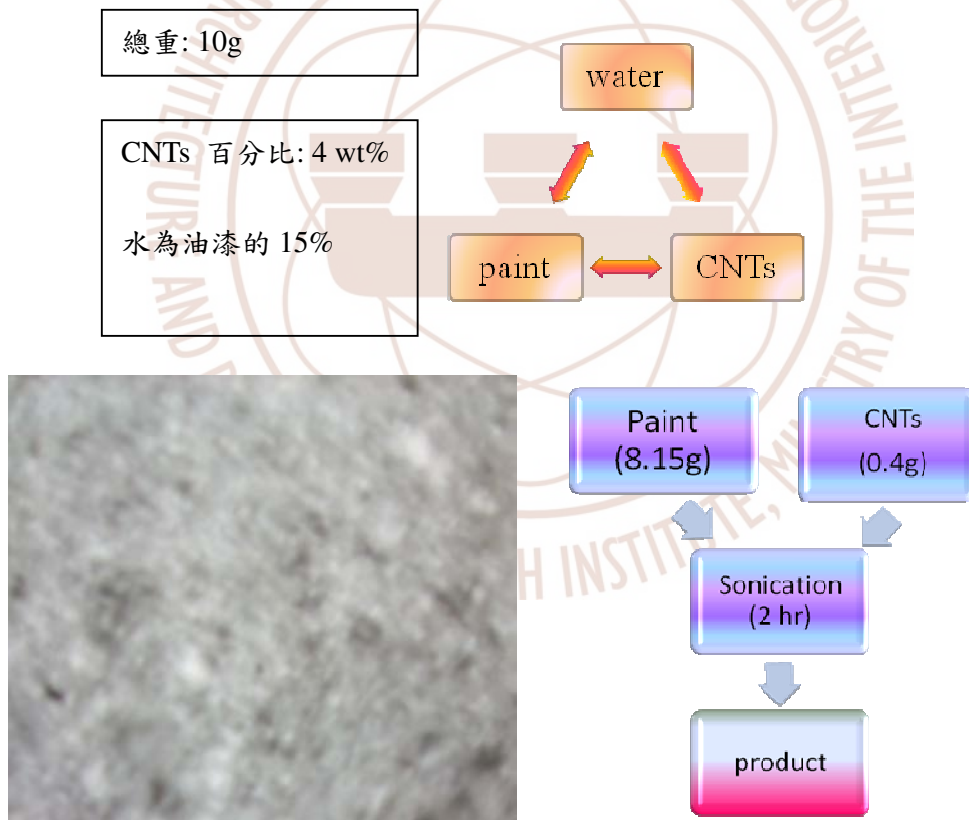


圖 3.8 CNTs 與碳管同時超音波震盪實驗步驟之其 OM 圖

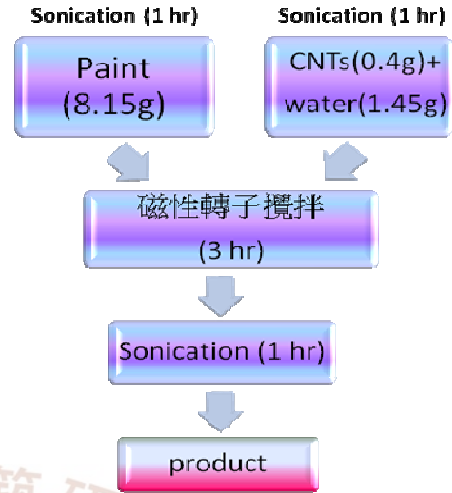


圖 3.9 CNTs+water 與碳管分別超音波震盪實驗步驟之其 OM 圖

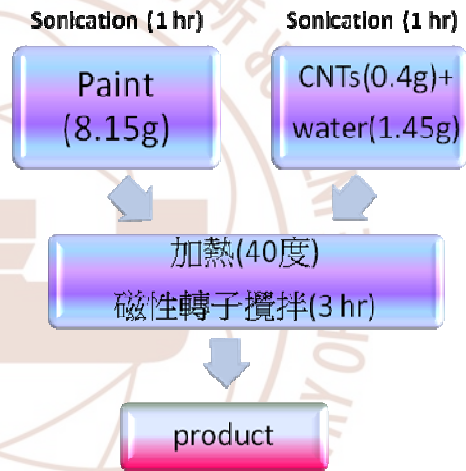


圖 3.10 加熱(40 度)磁性轉子攪拌實驗步驟之其 OM 圖

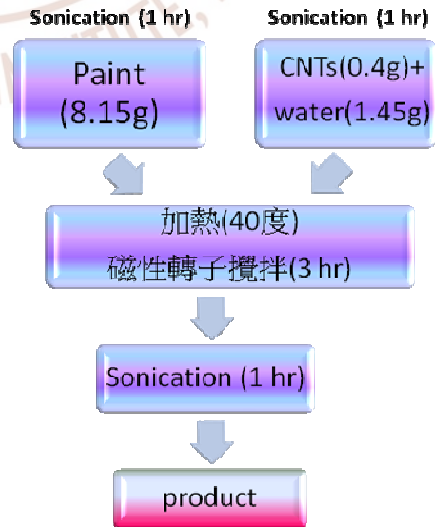


圖 3.11 加熱(40 度)磁性轉子攪拌後超音波震盪實驗步驟之其 OM 圖



圖 3.12 球磨珠液態球磨實驗步驟之其 OM 圖

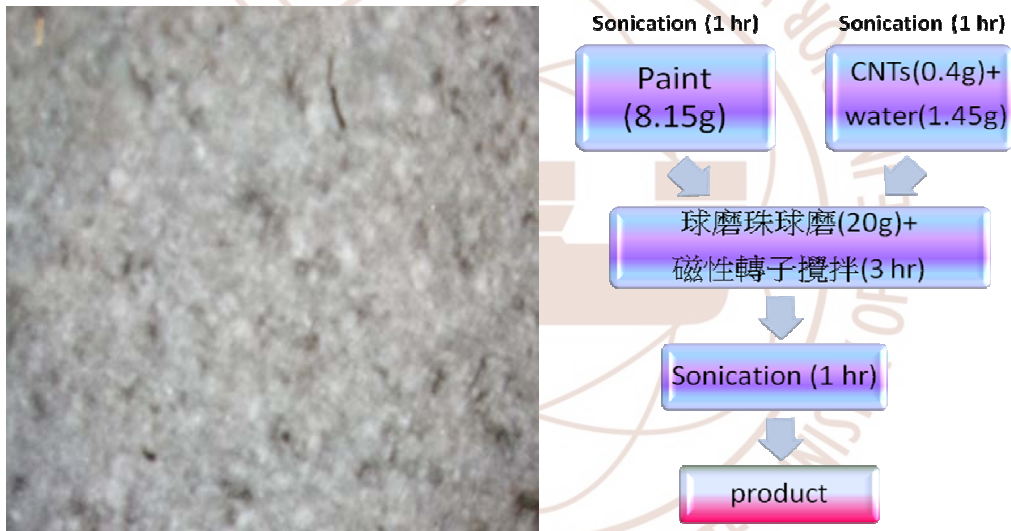


圖 3.13 球磨珠液態球磨後在超音波震盪實驗步驟之其 OM 圖

由漆料塗佈在壓克力板上,利用其顏色、粗糙度及所拍到 OM 之結果,最後可以發現利用轉子帶動球磨珠進行液態研磨再進行超音波震盪的分散效果最好。

而在文獻[17]中也說明了機械式的分散有大致分為三類: Sonication(超音波)圖 3.14、Stirring(轉子旋轉)、Calendering(球磨)圖 3.15,可以從 TEM 中看出 Calendering 的方法對奈米碳管有較好的分散性如圖所示圖 3.16、圖 3.17,其中 MWNT 為多壁奈米碳管, DWNT 為雙壁奈米碳管。所以利用 Calendering 的原理混合奈米碳管與油漆的複合材料塗佈在 PET 上,並比較其粗糙度及碳管分散於油漆之均勻度如圖 3.18 和圖 3.19 所示;很明顯的可以看見兩片試片上有明顯的顆粒差異,故顯示 Calendering 為可以改進奈米碳管與油漆間的分散。





圖 3.14 超音波震盪器

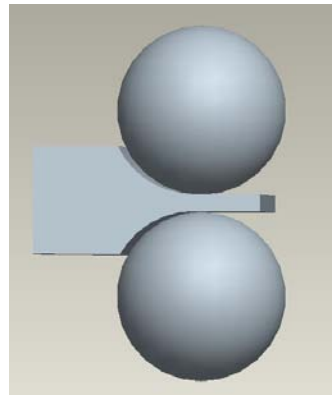


圖 3.15 球磨

本部建築研

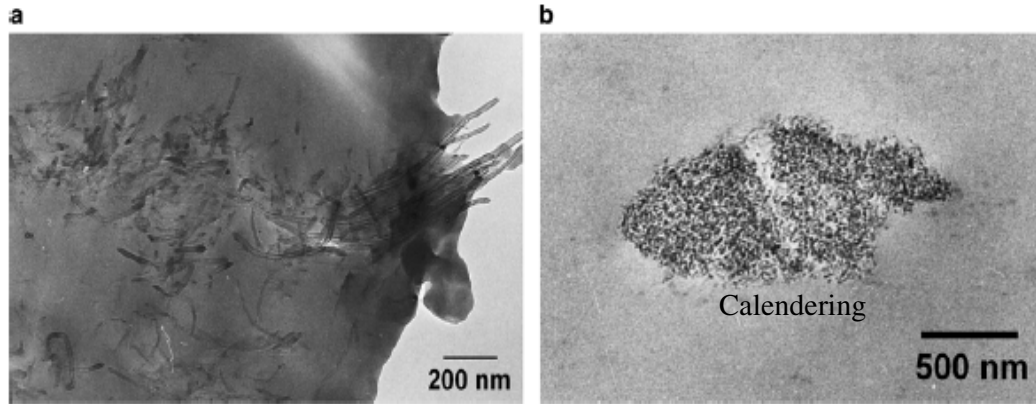


圖 3.16 (a)sonication of MWNT/epoxy (b) sonication of DWNT/epoxy.[13]

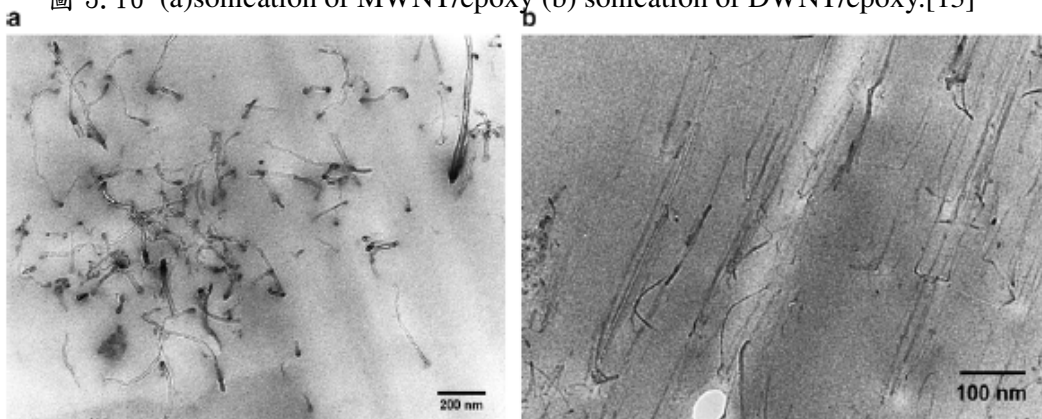


圖 3.17 (a) calendering of MWNT/epoxy (b) calendering of DWNT/epoxy[13]

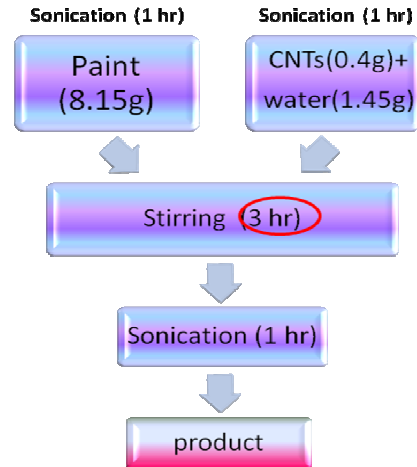


圖 3.18 未經液態球磨之 CNT/油漆試片

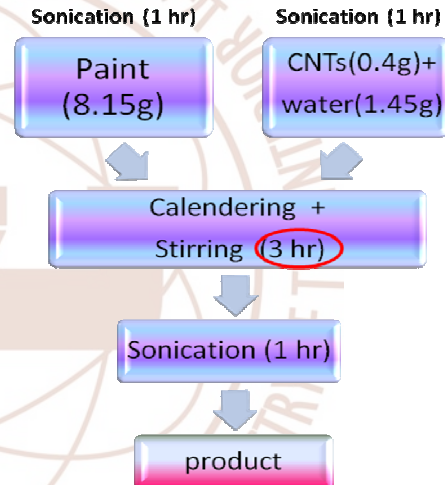


圖 3.19 經由液態球磨之 CNT/油漆試片

### 3-6 電磁波及其導點性的量測

混合不同比例的 CNT 於油漆中,利用四點探針量測其電性,可以發現電阻值會隨著 CNT 比例的增加而降低,因為隨著碳管的增加於油漆中,長鏈狀的結構會形成一內部的網絡(Network),形成電子傳輸的通道,能夠提高材料的導電度,降低其電阻值。

在圖 3.20 中,分別有三種不同的試片,分別是純油漆、1%CNT/油漆、4%CNT/油漆。由圖中可以看出增加碳管在油漆中的比重可以增加電磁遮蔽效應,由其在較低頻的量測範圍,更是明顯,其量測結果跟四點探針導電度的結果相呼應,是故在油漆添加奈米碳管的研究中發現,增加導電性其電磁遮蔽效應就會跟著提升。

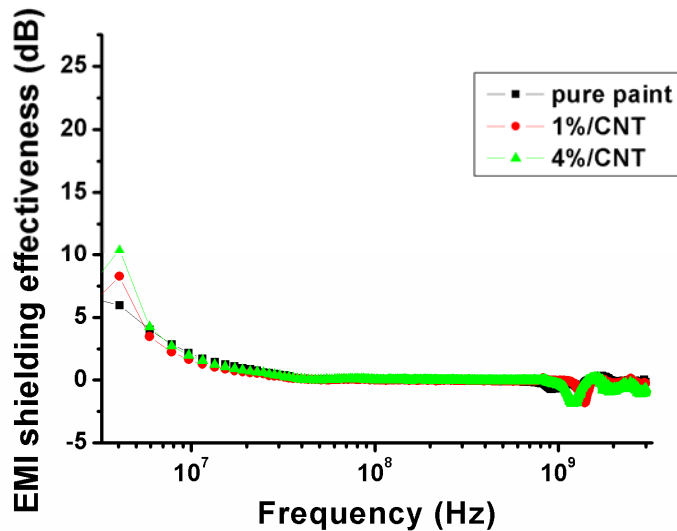


圖 3.20 不同奈米碳管/油漆比例電磁遮蔽效應量測圖

### 3.7 介面活性劑(SDS)對於 CNT 於溶劑中的分散

細小到奈米等級的 CNT 很容易因為凡得瓦耳力的影響而團簇在一起，而分散 CNT 於溶劑或高分子材料中，另外一種常見的方式就是添加介面活性劑，而 SDS 是一種常見於分散 CNT 的材料，藉由 SDS 形成 CNT 的外緣之間帶有負電荷可以很容易的分散 CNT 於溶劑中。

在本計畫中試著添加 1%SDS 於奈米碳管的介面，最後並利用離心機把 SDS 從 CNT 上給清洗帶走，使其 CNT 介面互相之間帶有負點荷可以互相排斥而得到分散的效果，圖 3.21 為改質過 SDS 之 CNT 跟未經過處理 CNT 之比較，由圖中可以發現，改質過的 SDS 有較好的分散特性，可以很容易的分散於水溶劑中。

利用 UV-Vis 分光儀可以發現，在等重的條件下，經過 SDS 改質過後的 CNT 可以分散在水溶劑中，而得到較強的吸收特性，如圖 3.22 所示，所以預期將改質過後的 SDS-CNT 加入油漆中，能提升其分散特性。

圖 3.23 為兩種粉末(CNT, SDS-CNT)之 SEM 圖，由圖中可以發現為經處理的 CNT 較有蓬鬆的感覺，那是因為在 SDS 介面活性劑的處理過程中會有反覆清洗跟乾燥的過程，其結果並不會影響粉末在溶劑中的分散特性。

介面活化劑有許多種，但目前有在使用於奈米碳管分散的部分只有 SDS，因為 SDS 對於奈米碳管的分散效果較其他的種類的活性劑佳，所以目前只有使用 SDS 來對奈米碳管在油漆中的分散。而因為 SDS 主旨是增加奈米碳管在油漆中分散的性質，塗佈於牆壁表面時，並不會時間過久使 SDS 的功效失去。



圖 3.21 CNT 和 SDS-CNT 於水溶劑中的比較

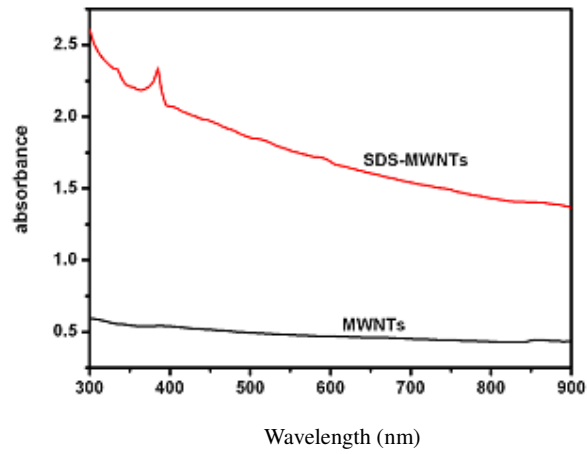


圖 3.22 兩種粉末之吸收圖譜(UV-Vis)

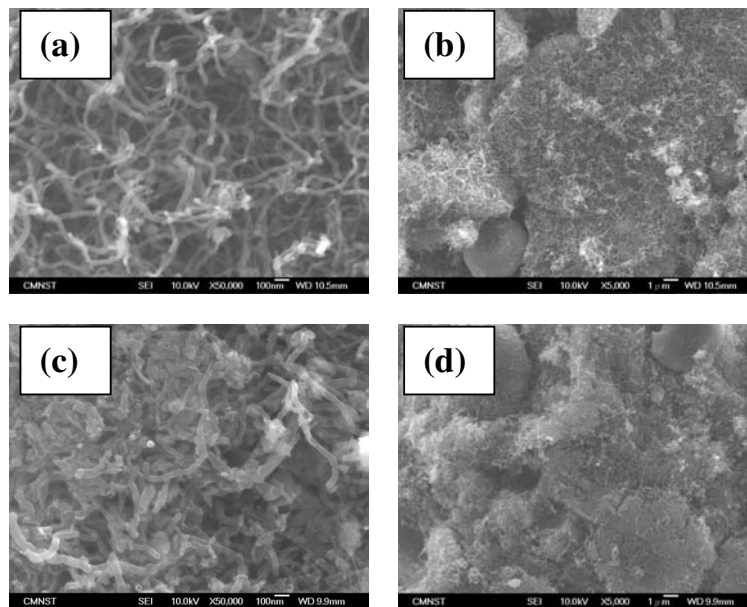


圖 3.23 兩種粉末之 SEM 圖 (a)(b) 純 CNT 50K 倍、5K 倍；(c)(d) SDS-CNT 50K 倍、5K 倍

### 3.8 有無液態球磨的電磁波屏蔽效應比較

在這次的實驗中取用日本的奈米碳管與台灣的奈米碳管做比較，來比較兩這之間的電導度與電磁波屏蔽效應，就取重量百分比 1% 的奈米碳管與油漆混合，再利用網路分析儀量測兩種不同奈米碳管的電磁波屏蔽效應，由 3.24 發現日本的奈米碳管在這方較站優勢。

四點探針量測為量測材料偏電阻值，圖 3.25 圖為經液態球磨後的複合材料由四點探針量測其偏電阻值的結果。在無液態球磨與有液態球磨的電磁波屏蔽效應比較下，由圖 3.26、圖 3.27 可以得知，經由液態球磨的研磨下，其電磁波的吸收效應有些微的提升，故此機械式的混合方法之下，可以看出液態球磨的機械式混合的方法，對電導度、EMI SE，都有些微的提升。

故此在此將個別不同重量百分比的奈米碳管與油漆所形成的混合物進行個別的電磁波屏蔽效應的比較，由圖 3.28~圖 3.32 可以看出液態球磨對電磁波屏蔽效應這部分有些微的提升。

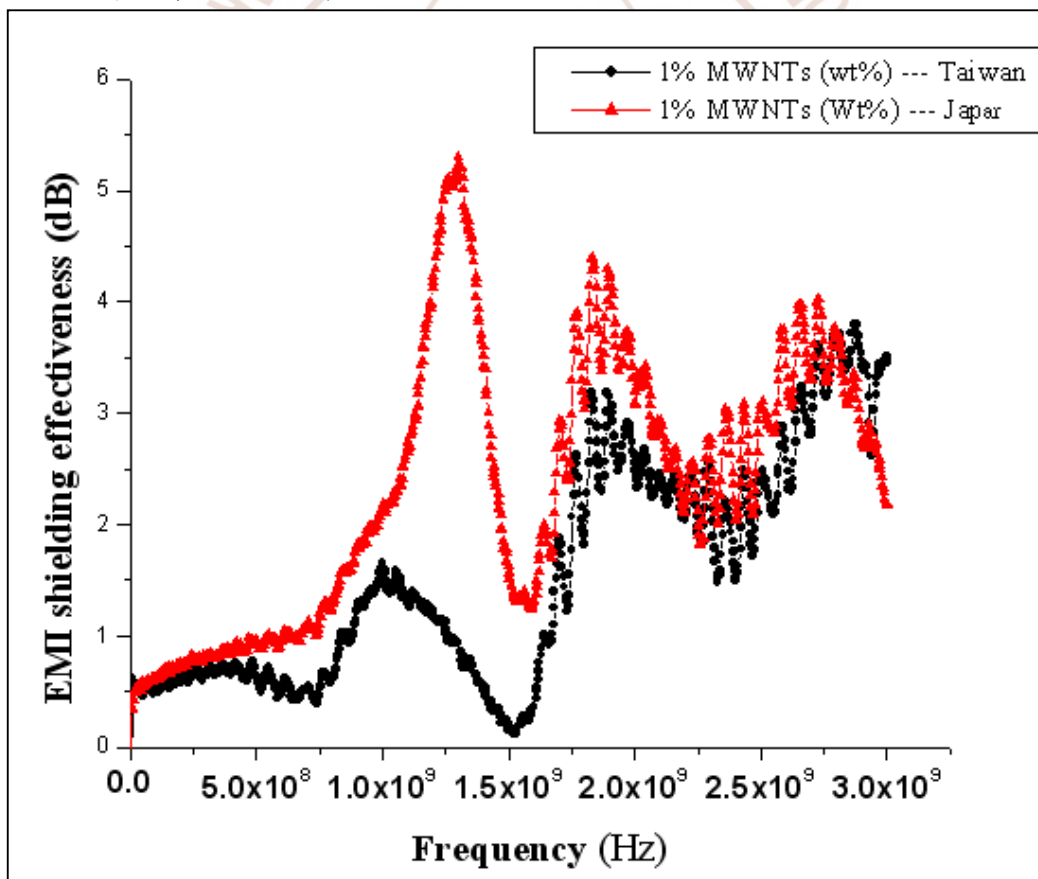


圖 3.24 不同奈米碳管的電磁波屏蔽效應

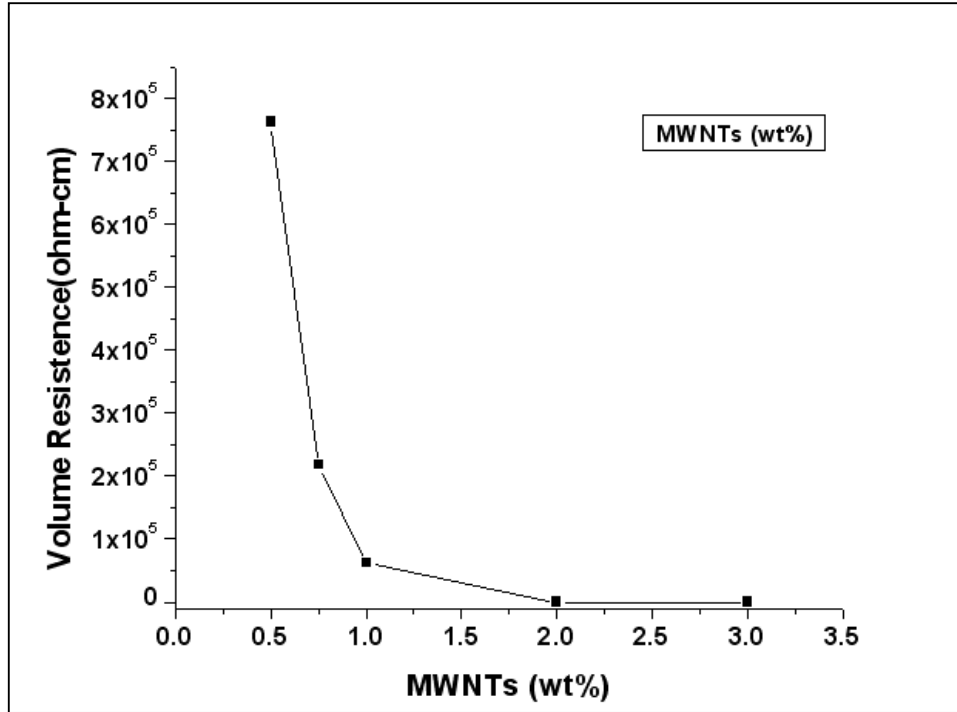


圖 3.25 四點探針量測圖

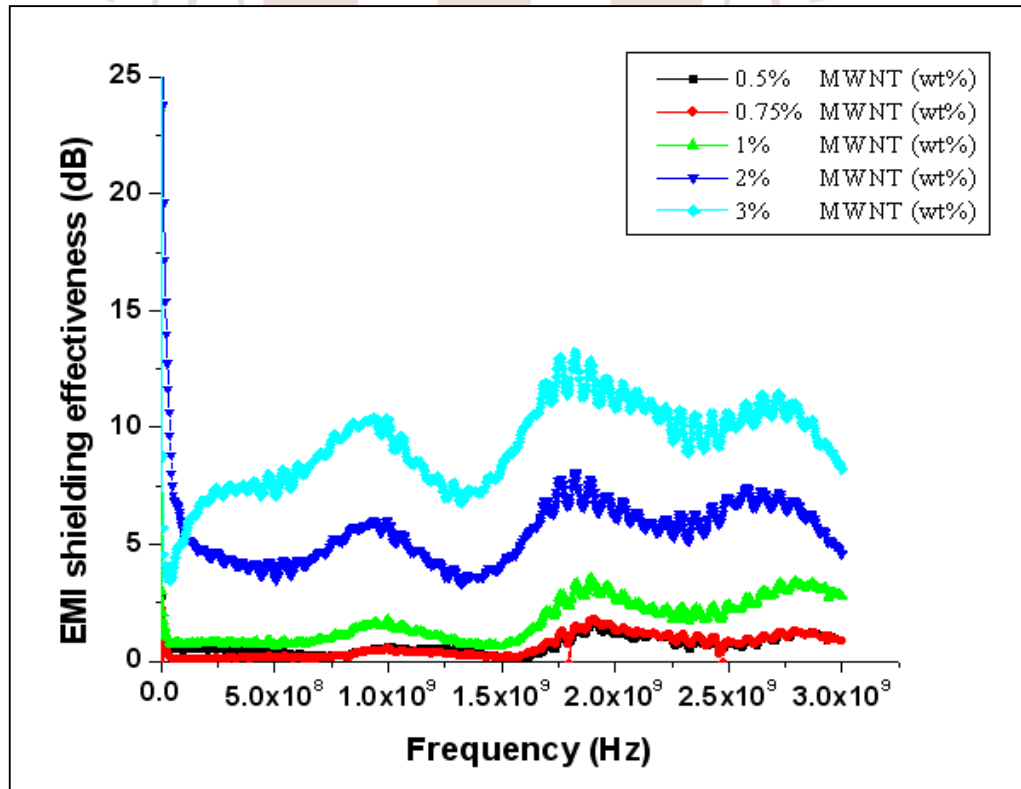


圖 3.26 無液態球磨的電磁波屏蔽效應。

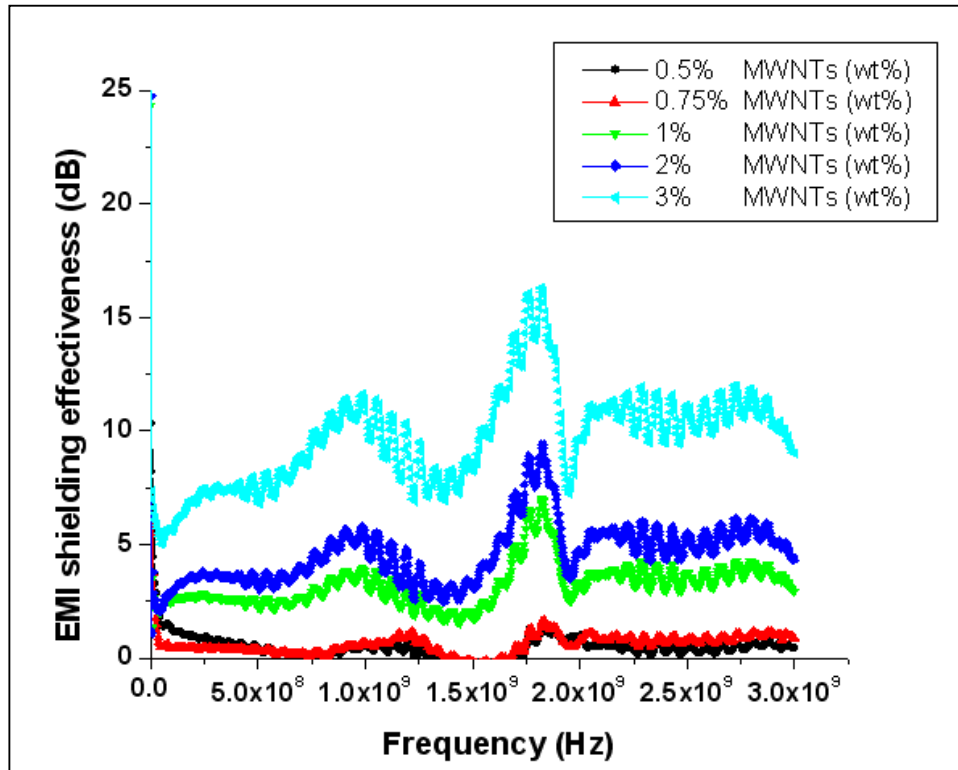


圖 3.27 有液態球磨的電磁波屏蔽效應.

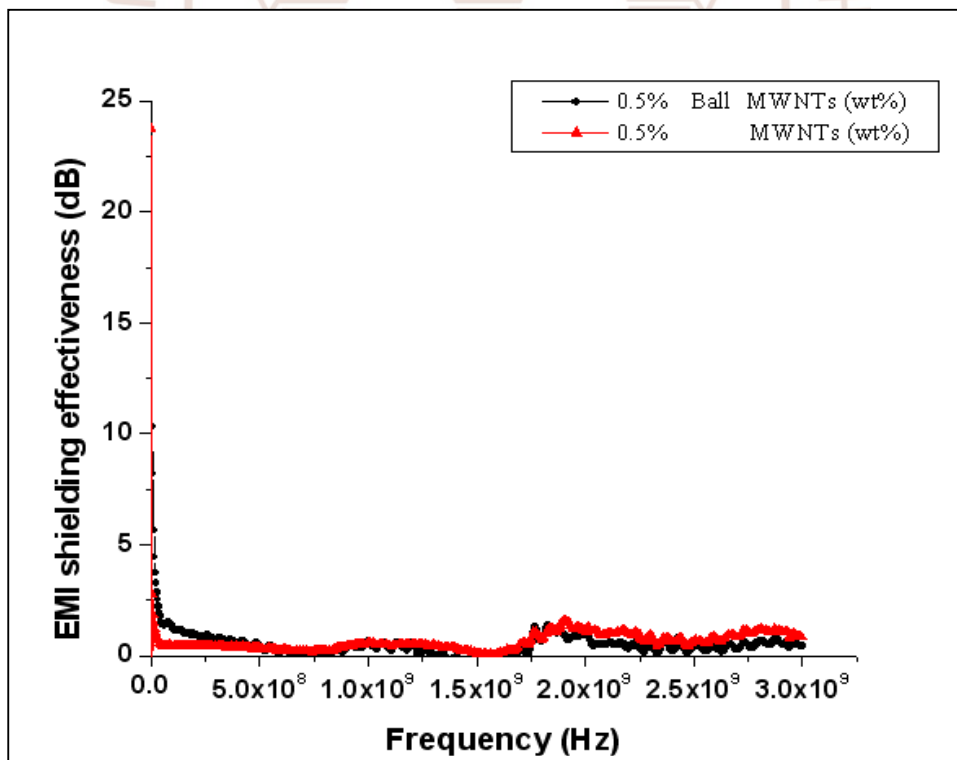


圖 3.28 0.5%電磁波屏蔽效應比較圖

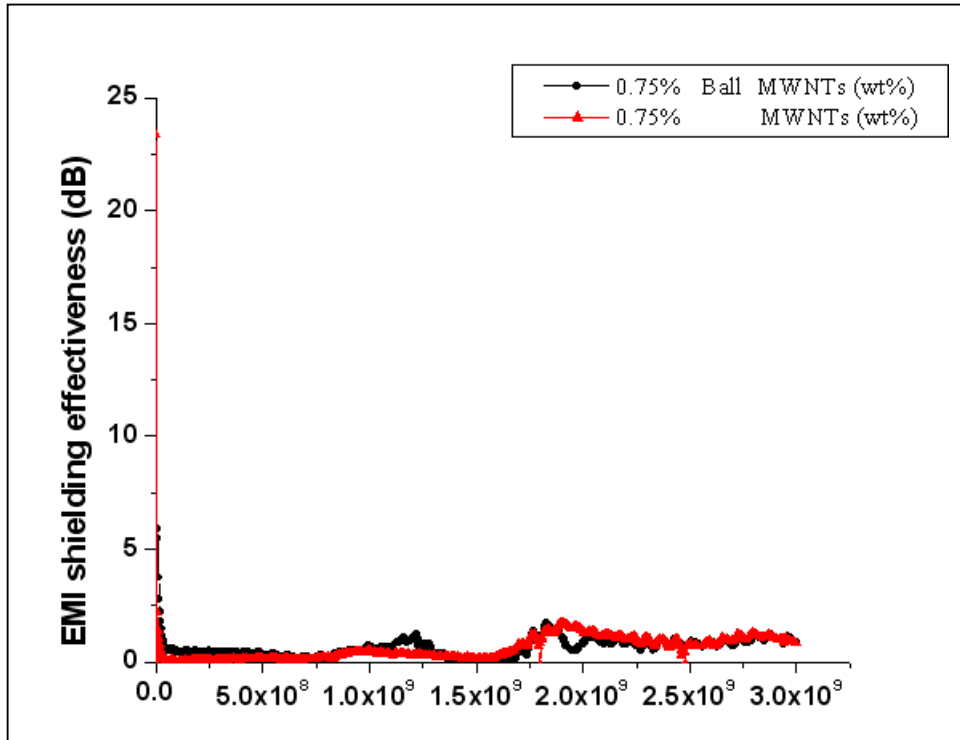


圖 3.29 0.75%電磁波屏蔽效應比較圖

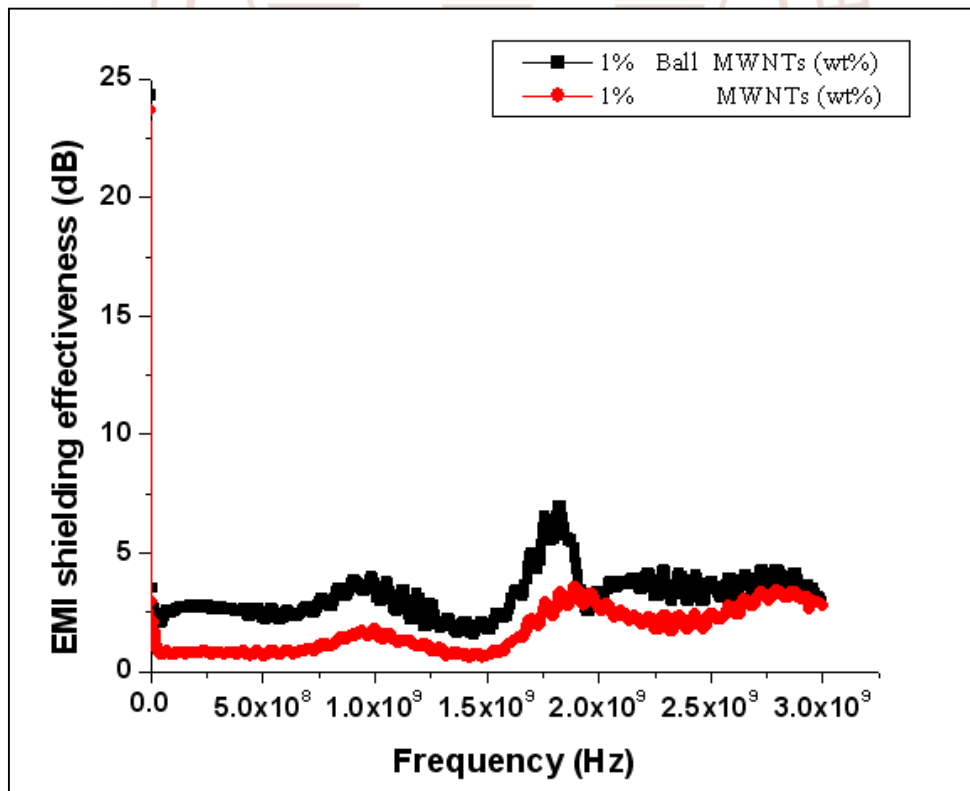


圖 3.30 1%電磁波屏蔽效應比較圖



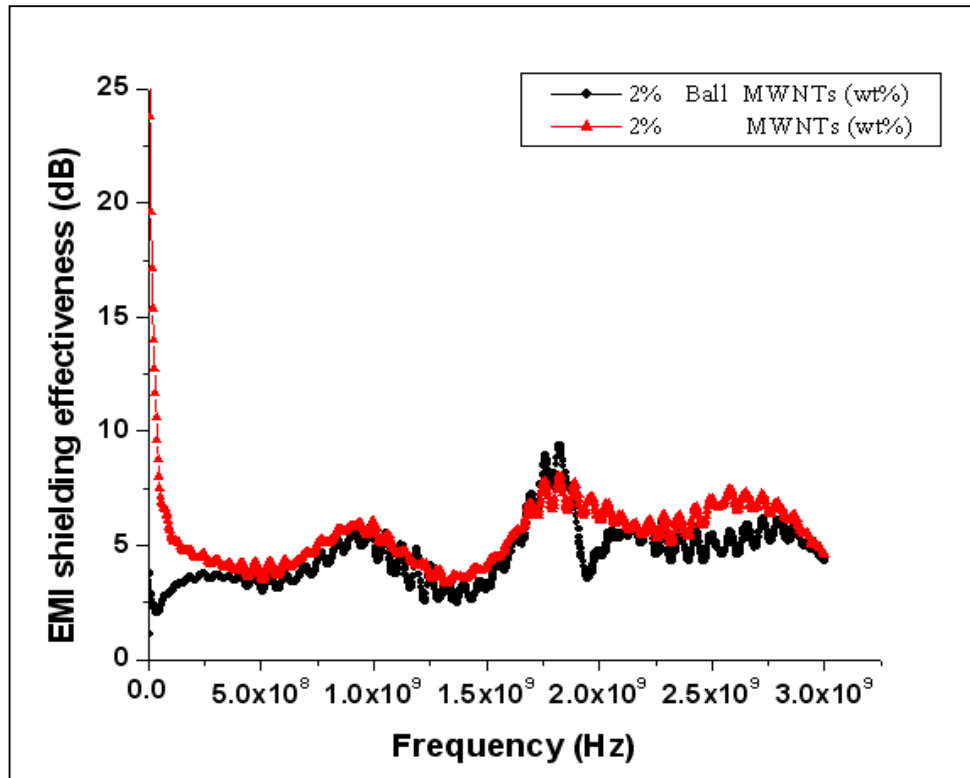


圖 3.31 2%電磁波屏蔽效應比較圖

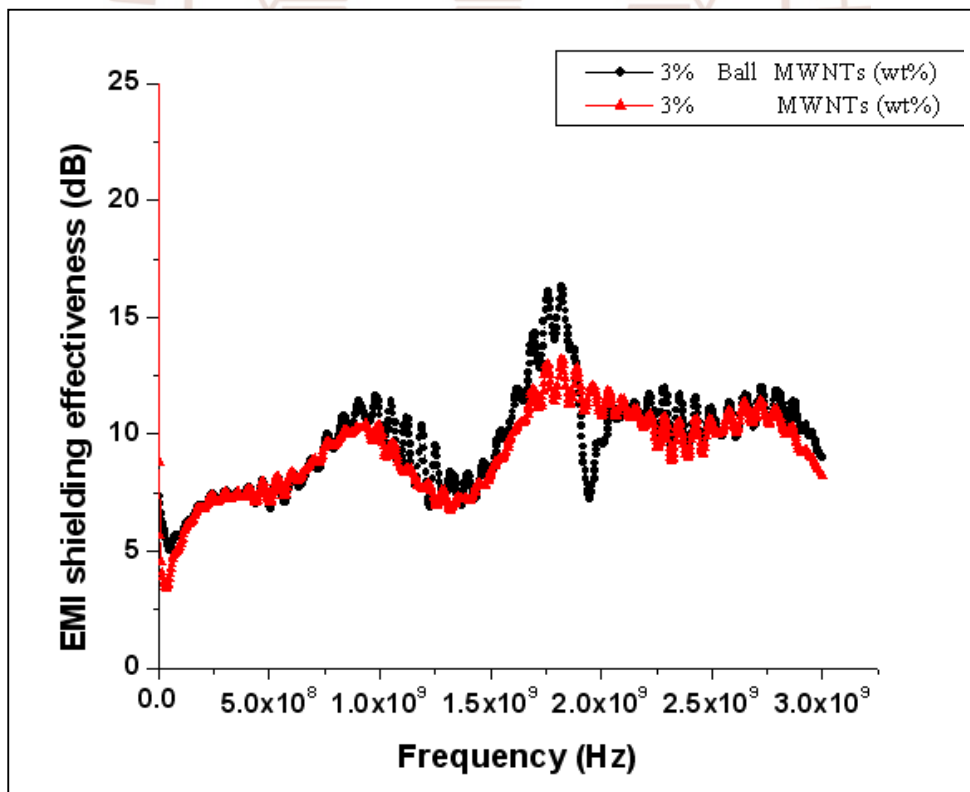


圖 3.32 3%電磁波屏蔽效應比較圖

### 3.9 加入鐵碳包球的電磁波屏蔽效應比較

此次的實驗為油漆與鐵碳包球的混合物對電磁波屏蔽效應的影響：

圖 3.33 鐵碳包球+油漆的混合實驗流程與混合物的成品照片，其後再去測量四點探針，由圖 3.34 可得知其偏電阻值有不錯的成效。其後在測量其電磁波屏蔽效應，由圖 3.35 可以知道電磁波屏蔽效應並不理想，關於這方面有更大的進步空間。

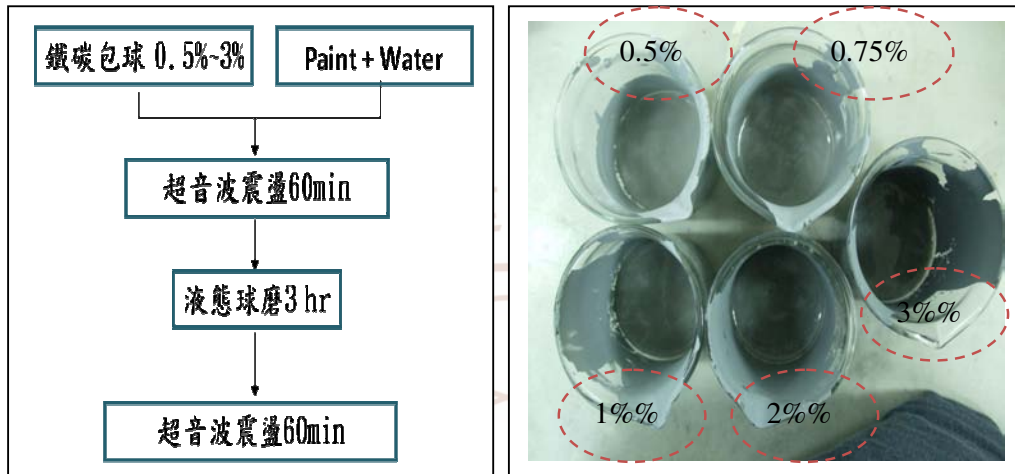


圖 3.33 鐵碳包球+油漆的混合實驗流程

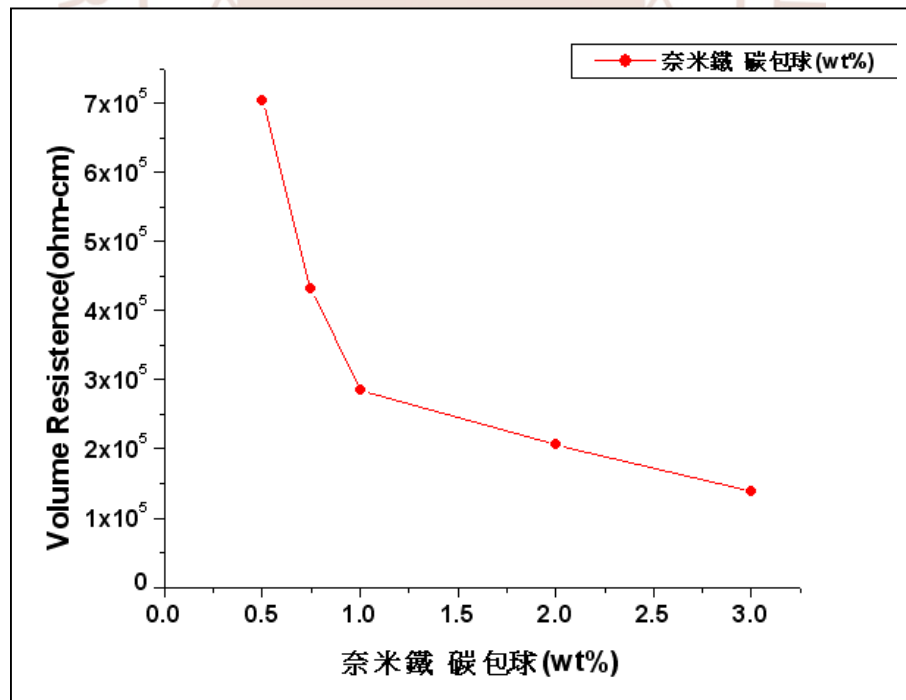


圖 3.34 四點探針量測圖

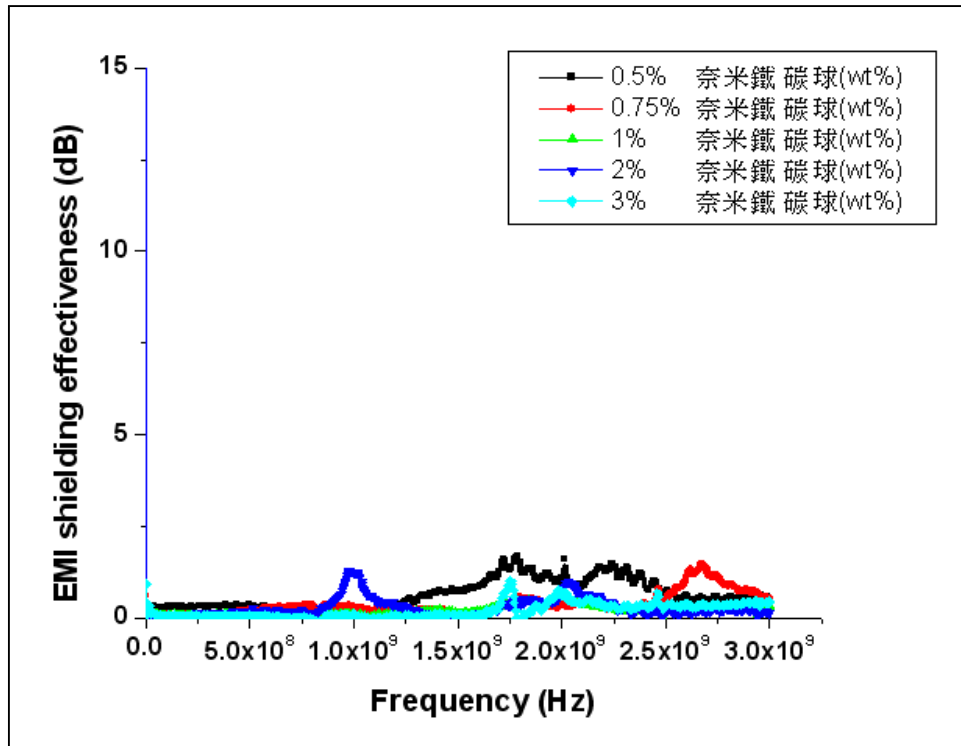


圖 3.35 無液態球磨的電磁屏蔽效應。



### 3.10 加入 SDS 的電磁波屏蔽效應比較

本實驗是先將奈米碳管加入活化劑 SDS 有助於奈米碳管的分散，以便使電磁波屏蔽效應的提升。圖 3.36 為添加 SDS 與未添加 SDS 奈米碳管的比較，再依圖 3.37 實驗流程圖加入活化劑 SDS 有助奈米碳管分散的改善，但烘乾過後會使奈米碳管像圖 3.38 右圖變成塊狀結構，初步的判斷結果可能是因為 SDS 的殘留而使奈米碳管在烘乾後有結塊的現象。圖 3.37 為 SDS 表面包覆奈米碳管之 SEM 與 TEM 圖。

其後嘗試再將 SDS 分散過後奈米碳管在加入甲醇在進行超音破震盪，再進行烘乾，可以發現如圖 3.39 塊狀結構有變小的跡象，但塊狀結構還是過大。圖 3.40 . SDS 於奈米碳管分散後再球磨，發現已經會成粉狀，但兩者還是因為不適合放入油漆中。所以改變其實驗方法與步驟，來避免塊狀結構的產生。



圖 3.36 添加 SDS 與未添加 SDS 奈米碳管的比較

(a) SDS 水溶液 (b) SDS/M-WNT 水溶液 (c) MWNT 水溶液

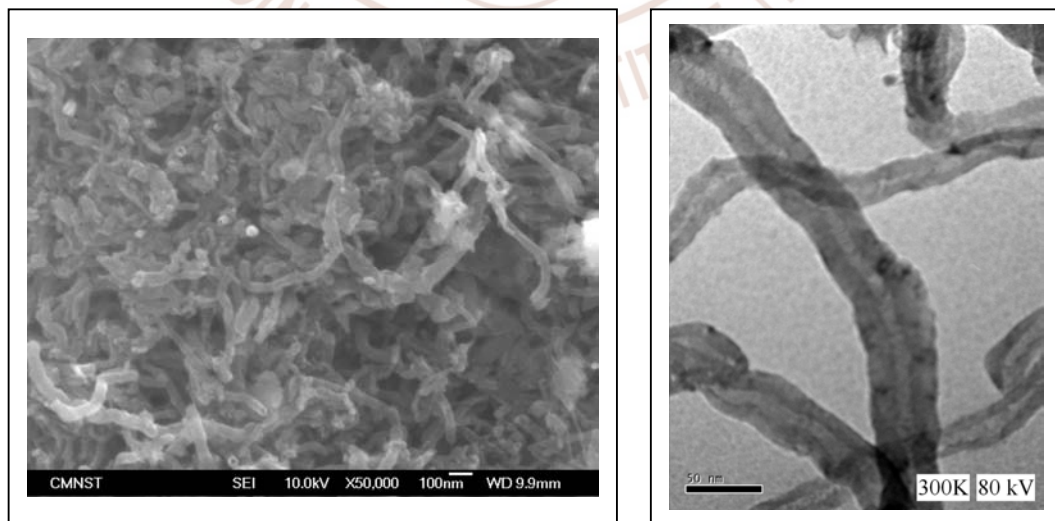


圖 3.37 . SDS 表面包覆奈米碳管之 SEM & TEM

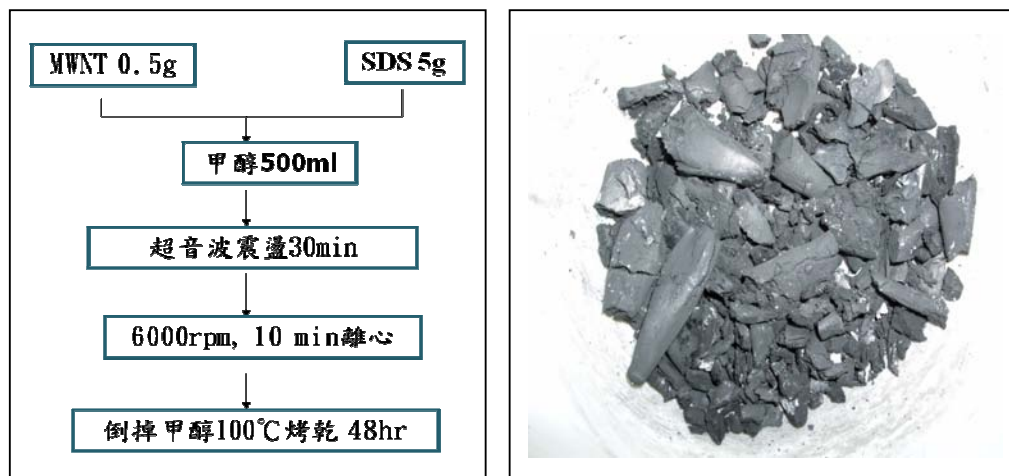


圖 3.38. 活化劑 SDS 於奈米碳管分散實驗流程圖

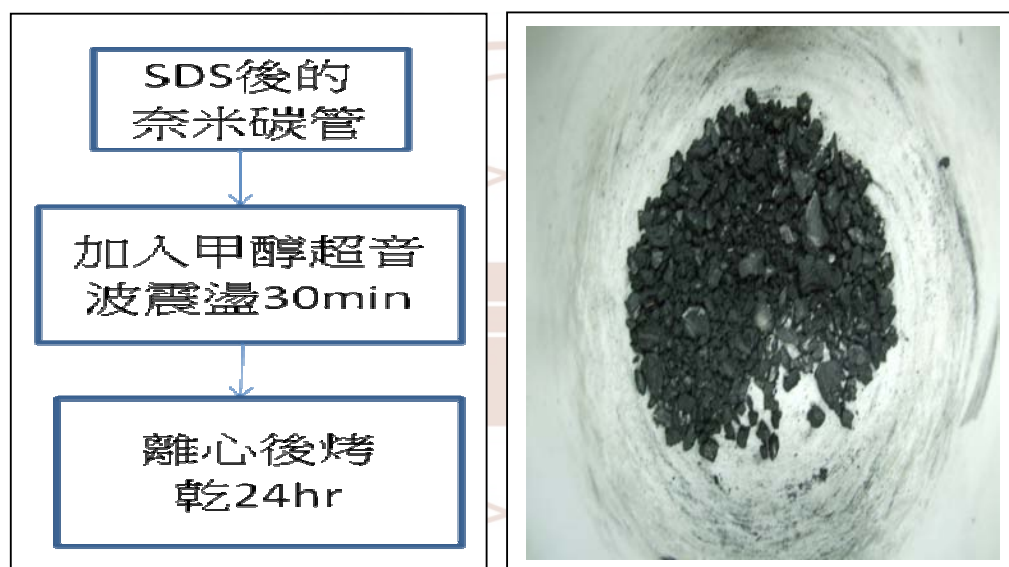


圖 3.39. 活化劑 SDS 於奈米碳管分散實驗流程圖



圖 3.40. SDS 於奈米碳管分散後再球磨

之後改變實驗方法與步驟，直接將 SDS 加入混合物中直接進行超音波震盪如圖 3.41 所示。在再加入 SDS 並進行液態球磨的電磁波屏蔽效應比較下，由圖 3.42 可以得知，經由加入 SDS 後，其電磁波的屏蔽效應有明顯的提升，尤其在奈米碳管所佔的重量百分比越高時，電磁波屏蔽效應的相差越大，可以看出加入 SDS 的方法，對電磁波屏蔽效應有明顯的提升。

故此在此將個別不同重量百分比的奈米碳管、SDS 與油漆所形成的混合物進行個別的電磁波屏蔽效應的比較，由圖 3.29~圖 3.32 可以看出液態球磨對電磁波屏蔽效應這部分有些微的提升。

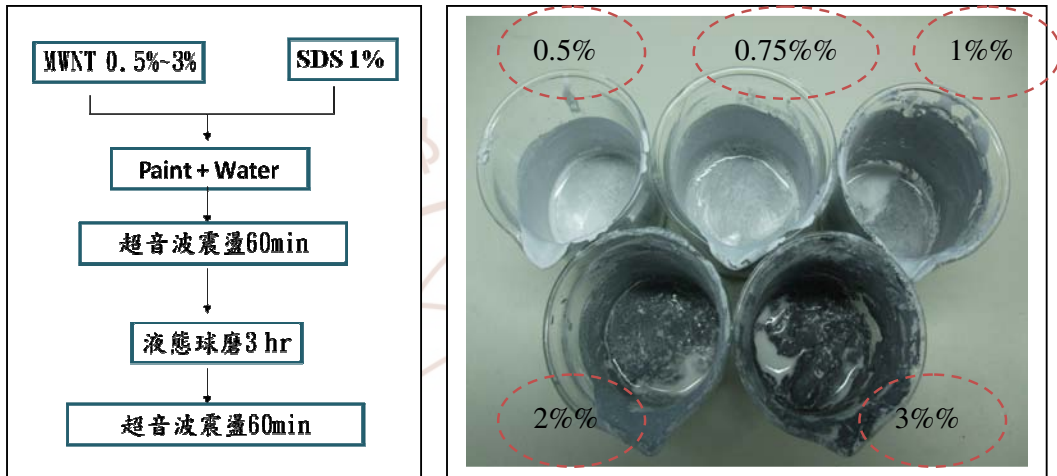


圖 3.41 SDS 過後的奈米碳管+油漆的混合實驗流程

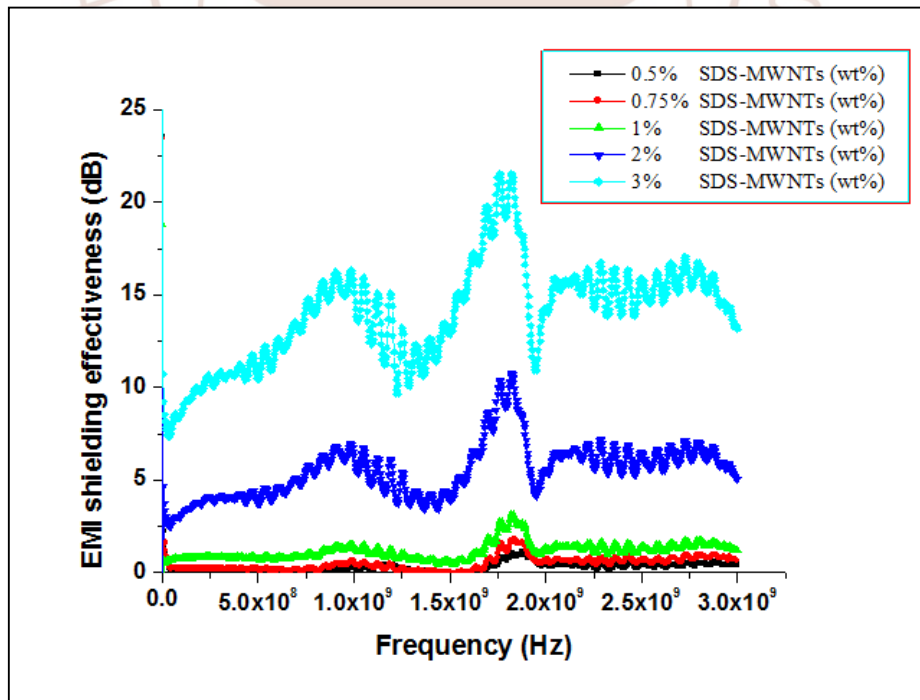


圖 3.42 加入 SDS 後的電磁波屏蔽效應圖。

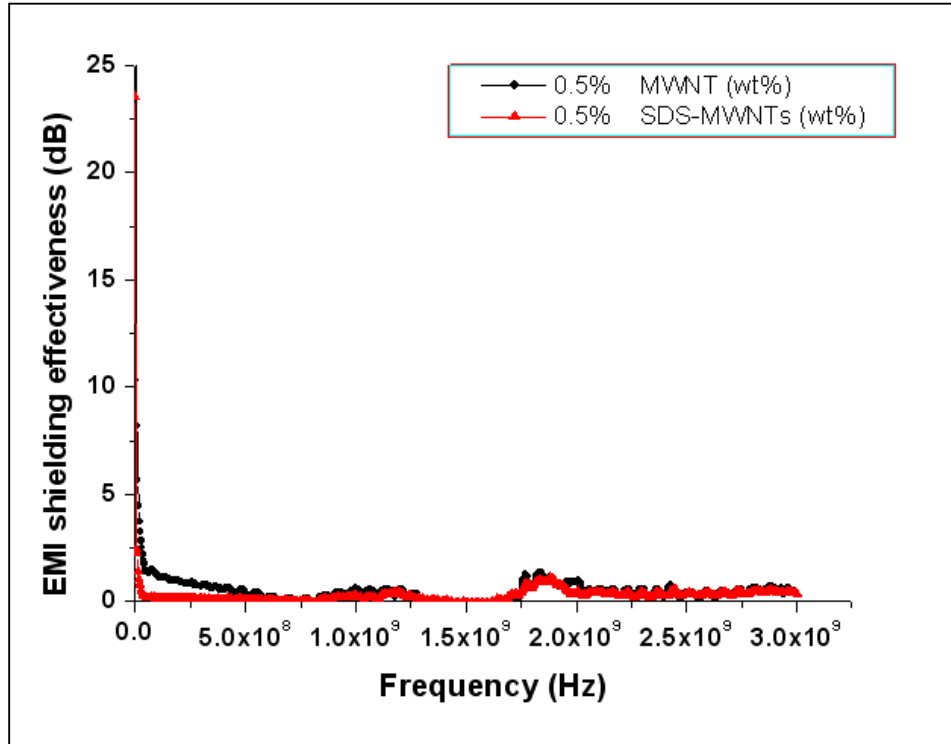


圖 3.43 0.5% 電磁波屏蔽效應比較圖

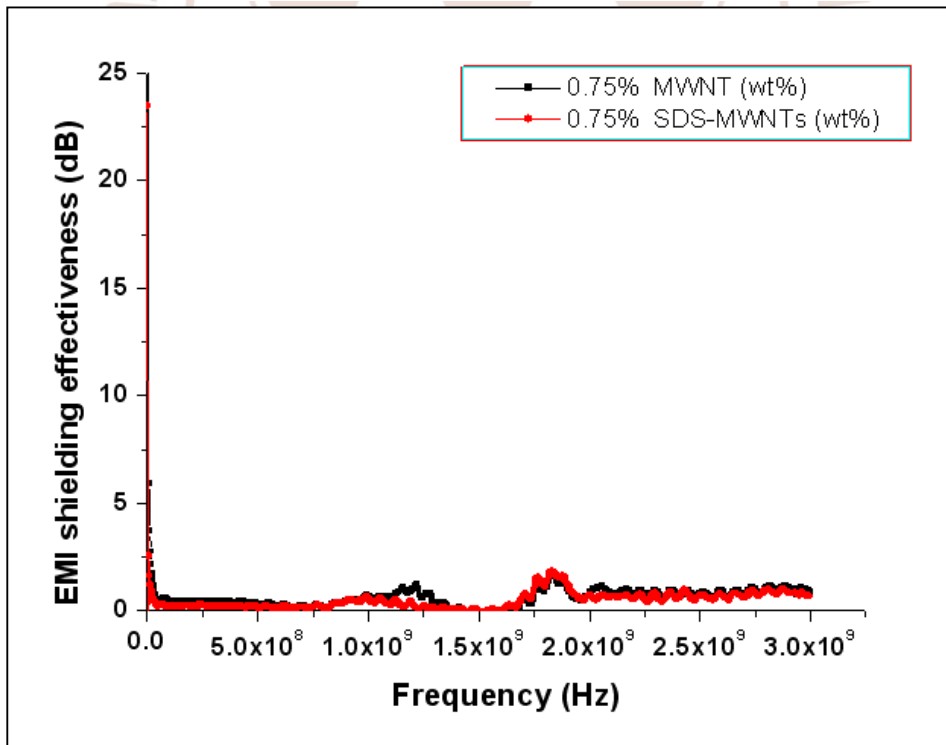


圖 3.44 0.75% 電磁波屏蔽效應比較圖

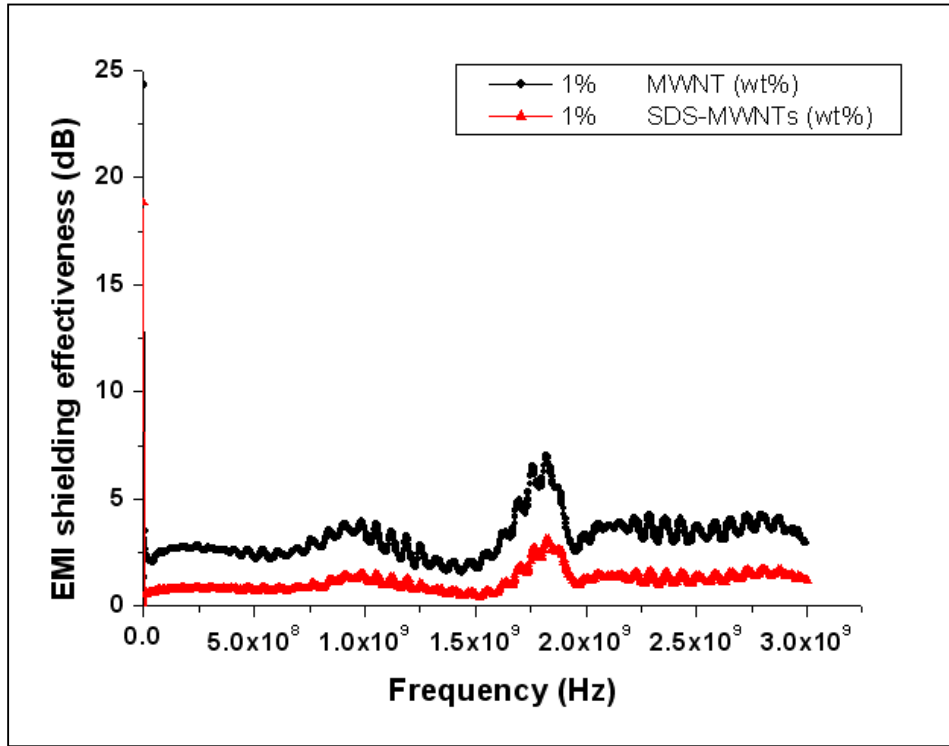


圖 3.45 1%電磁波屏蔽效應比較圖

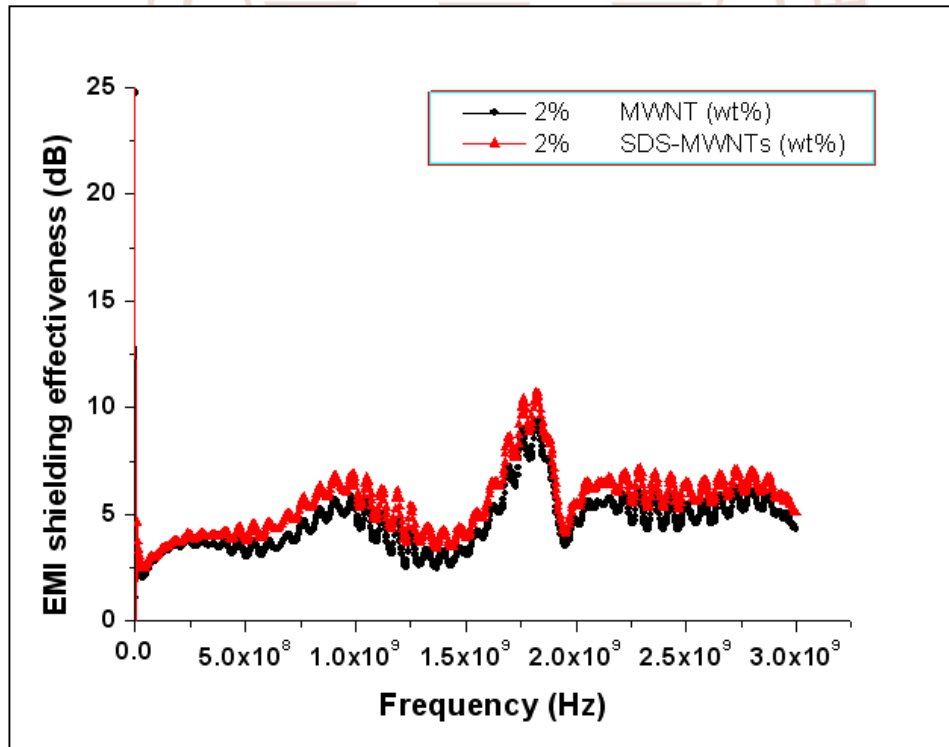


圖 3.46 2%電磁波屏蔽效應比較圖



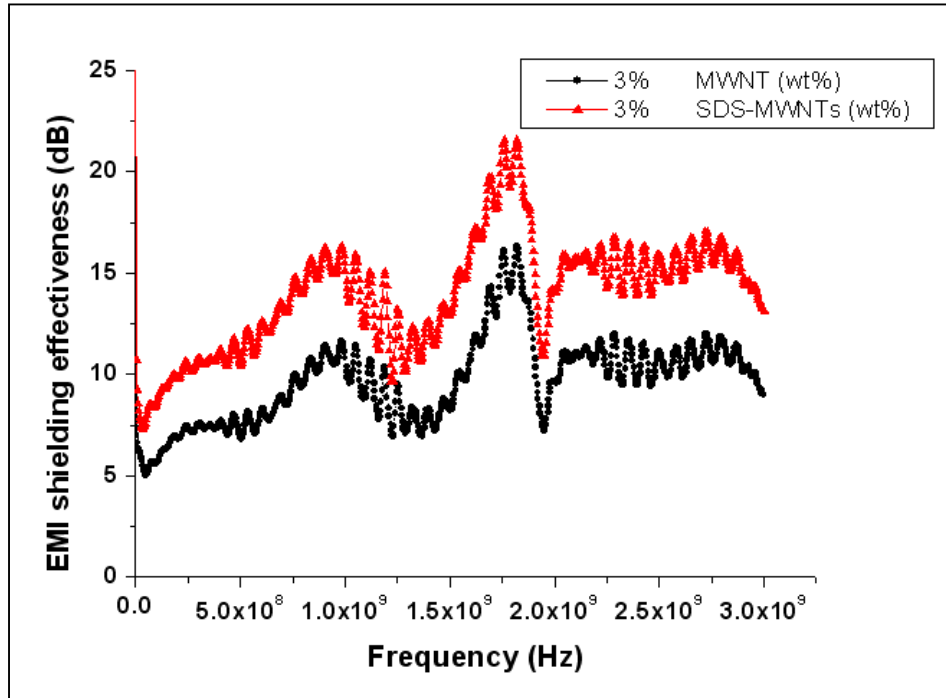


圖 3.47 3%電磁波屏蔽效應比較圖

### 3.11 其他實驗數據與圖像比較

圖 3.48、3.49 為以上三種不同複合材料的四點探針量測偏電阻值得比較圖，可以看出有加入 SDS 部分的偏電阻值會比沒加入 SDS 的部分低。而液態球磨的偏電阻值會比無液態球磨的偏電阻值高。而在 Raman 部分取有加 SDS 部分，可以從圖 3.50 的 1400-1800 的區域可以看到多壁奈米碳管的 pick。

圖 3.51 - 3.59 為 SEM 橫斷面圖，由此可以看出各種不同參數複合材料的油漆與奈米碳管的分布圖。

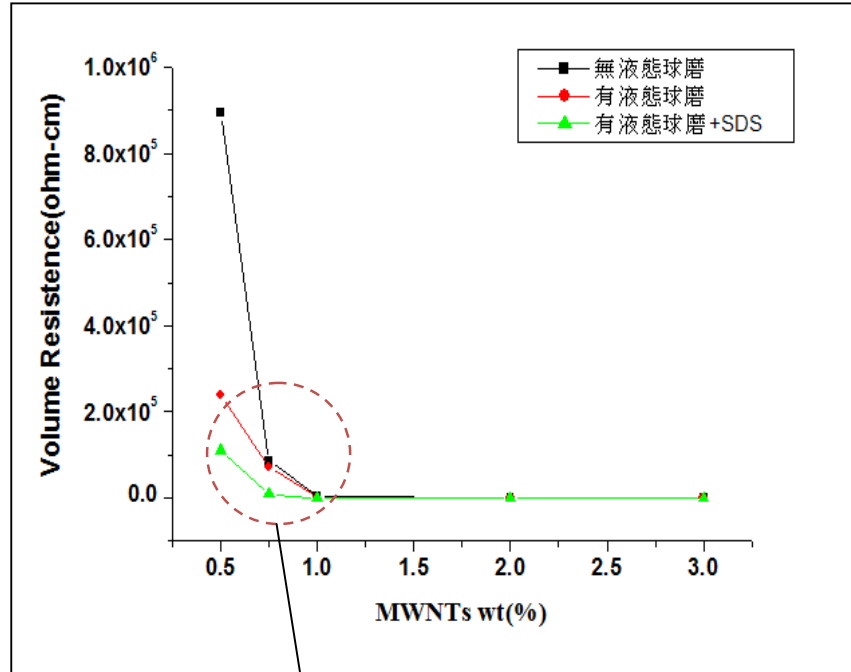


圖 3.48 3 種不同方式的四點探針比較圖

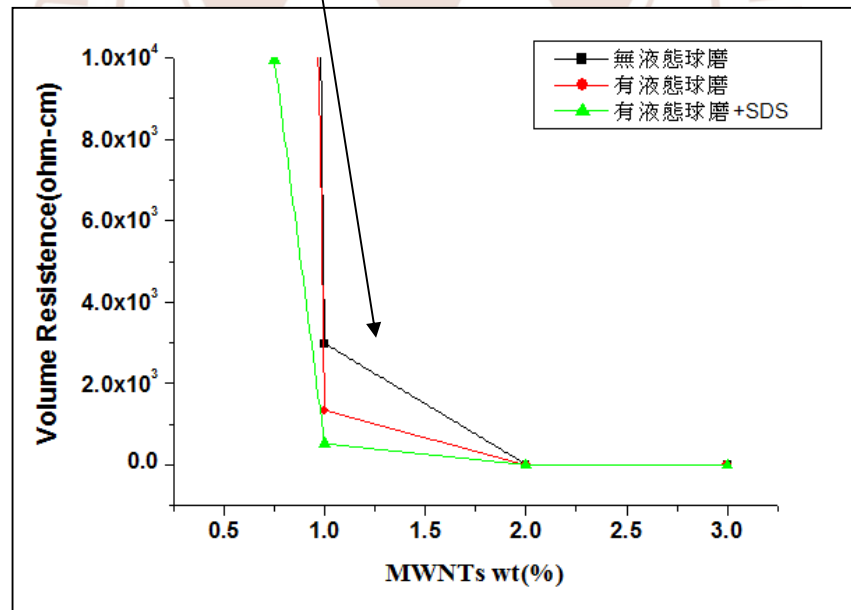


圖 3.49 3 種不同方式的四點探針比較圖(放大版)

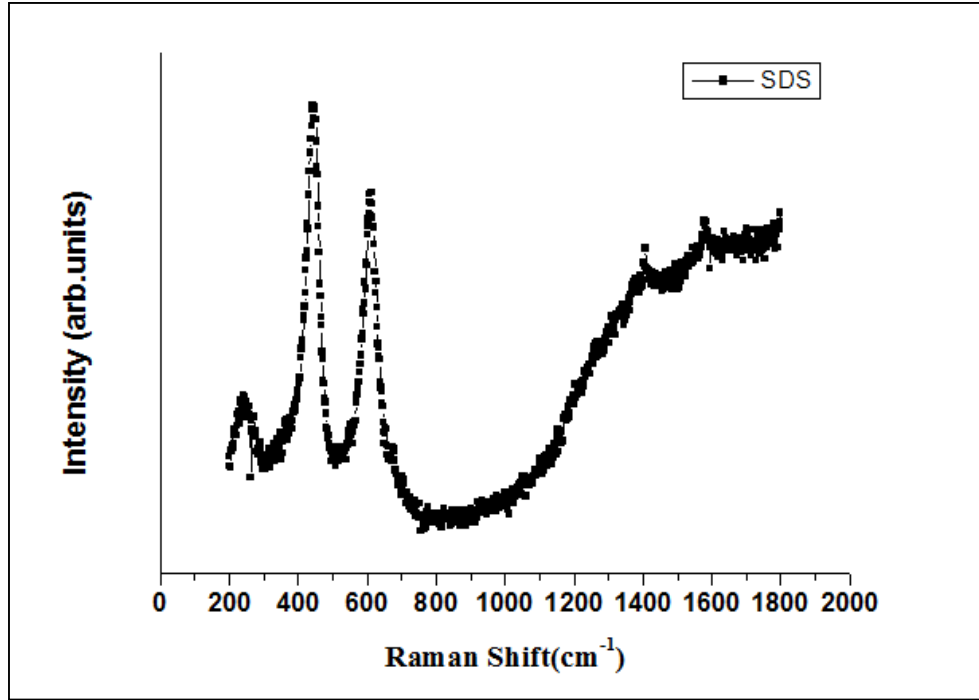


圖 3.50 SDS + MWNTs + PAINT Raman 圖

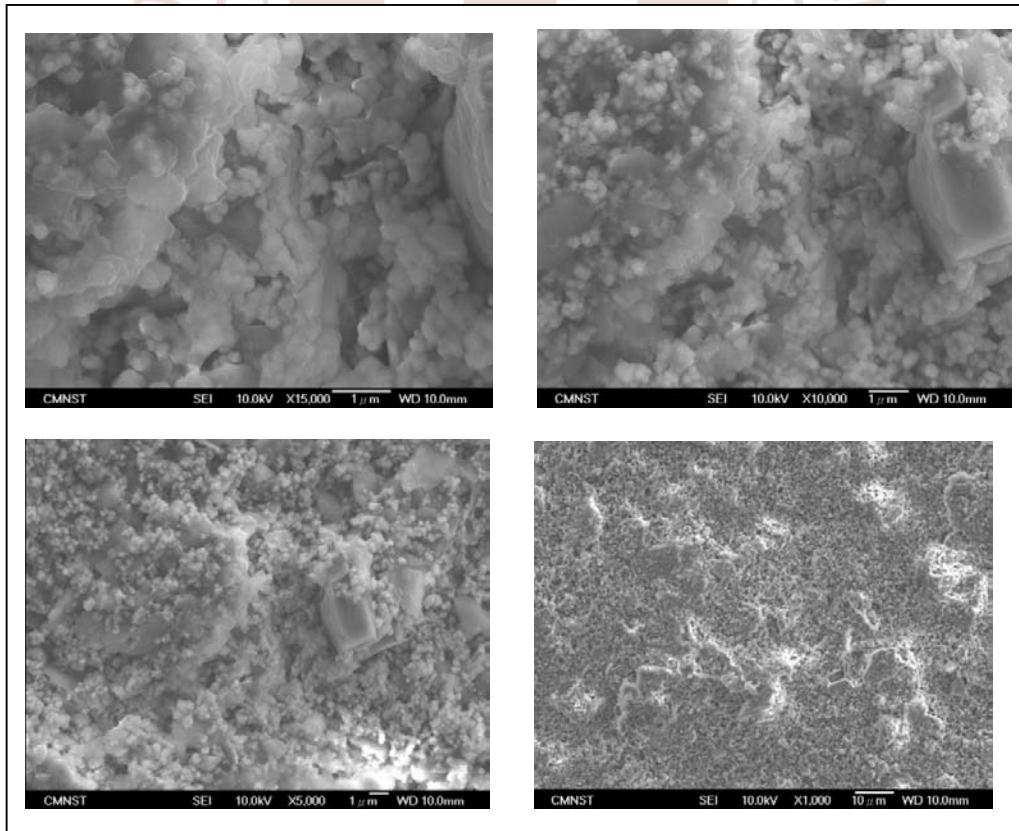


圖 3.51 MWNTs(0.5 wt%) + PAINT(液態球磨)SEM 圖

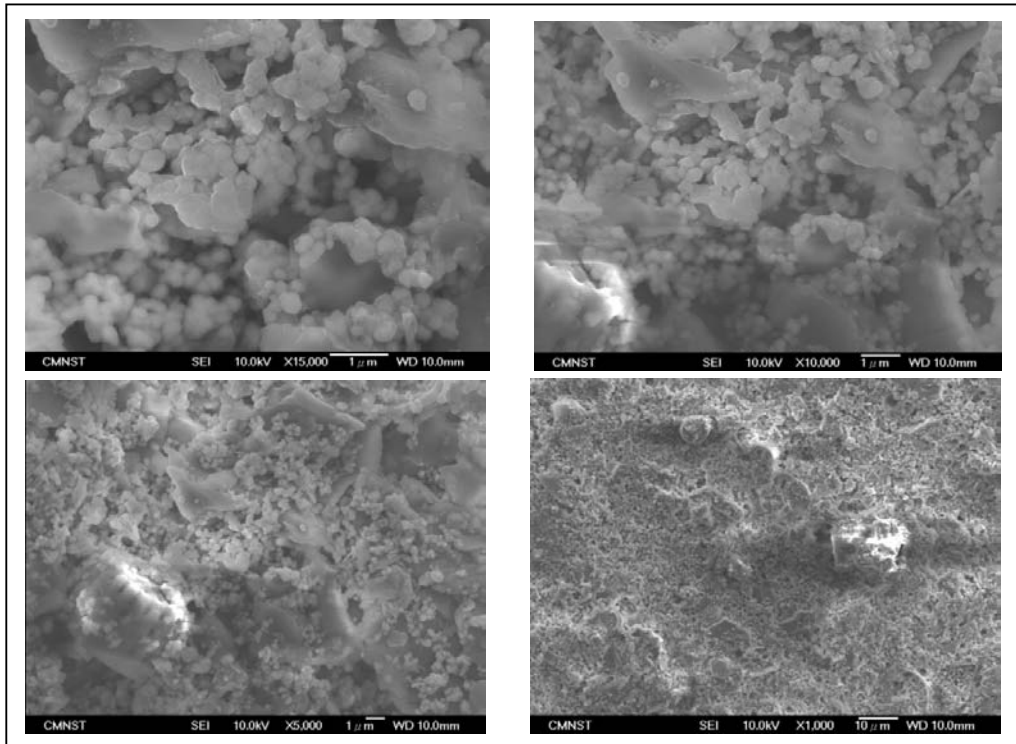


圖 3.52 MWNTs(1 wt%) + PAINT(球磨)SEM 圖

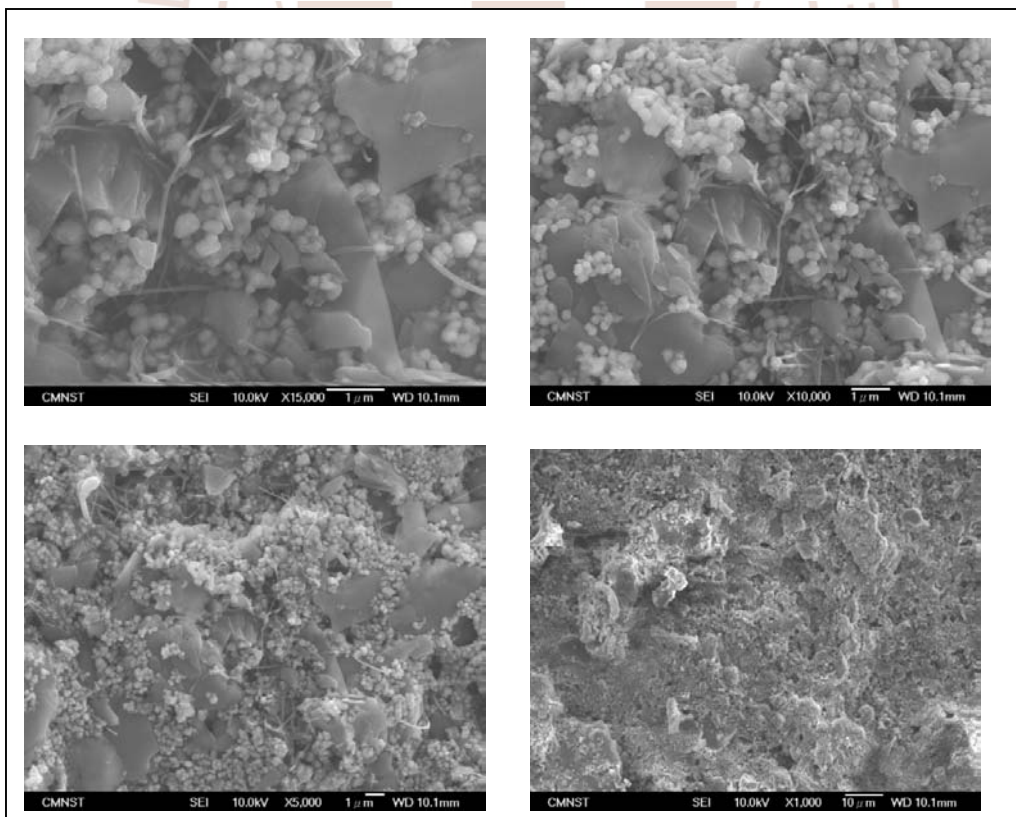


圖 3.53 MWNTs(3 wt%) + PAINT(球磨)SEM 圖

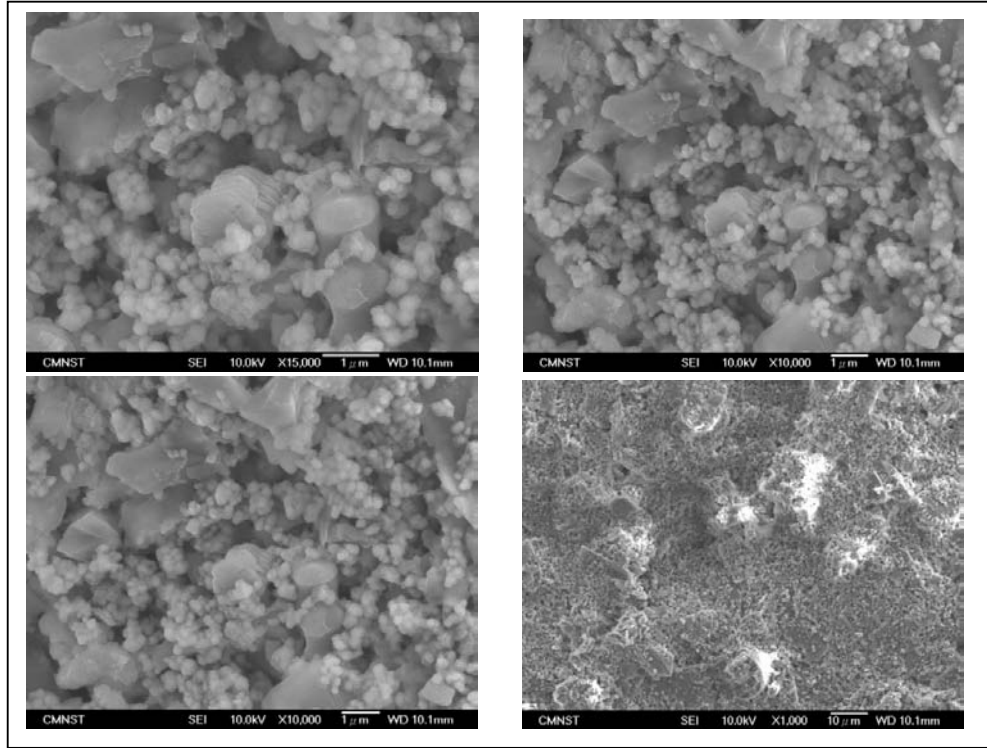


圖 3.54 MWNTs(1 wt%) + PAINT(無球磨)SEM 圖

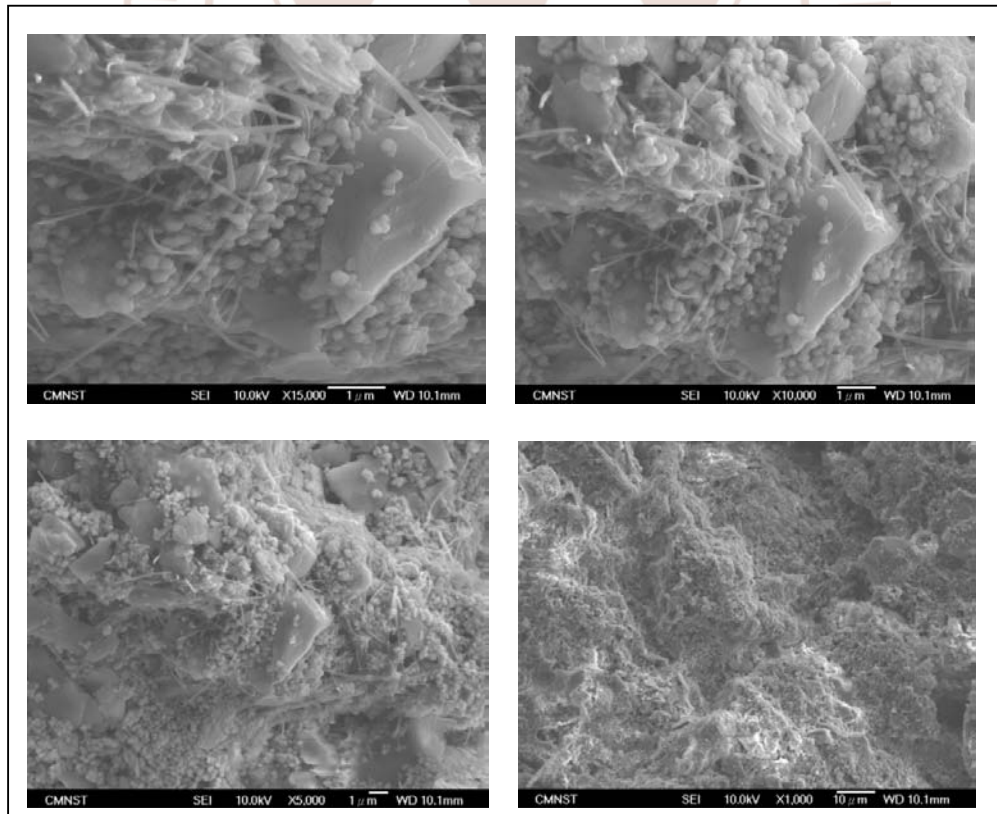


圖 3.55 MWNTs(3 wt%) + PAINT(無球磨)SEM 圖

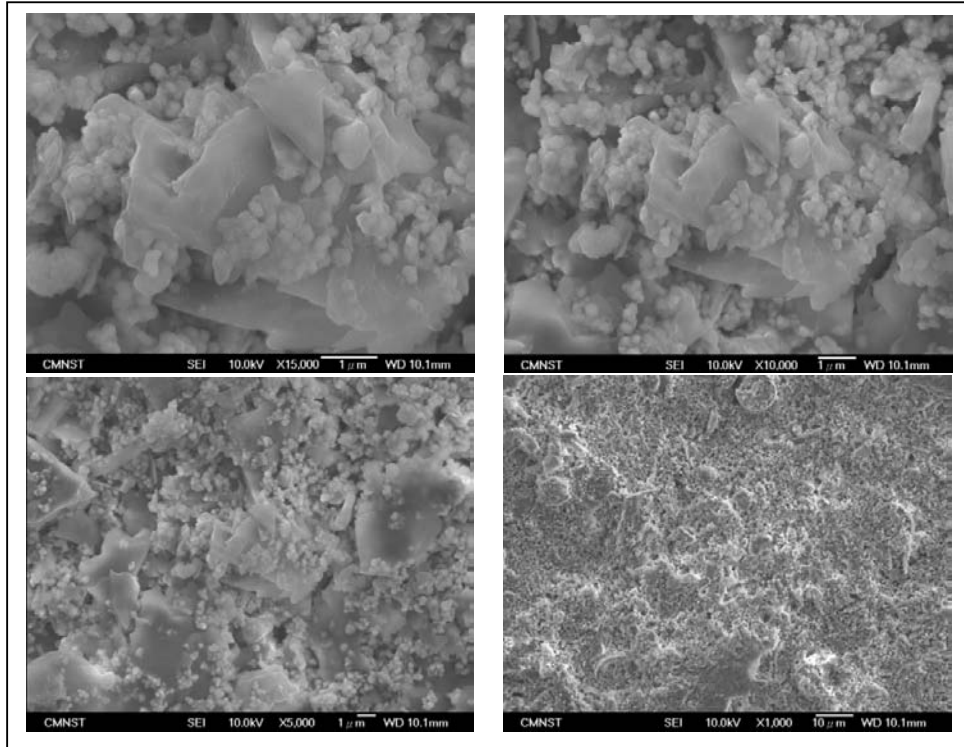


圖 3.56 MWNTs(0.5 wt%) + PAINT +SDS (球磨 )SEM

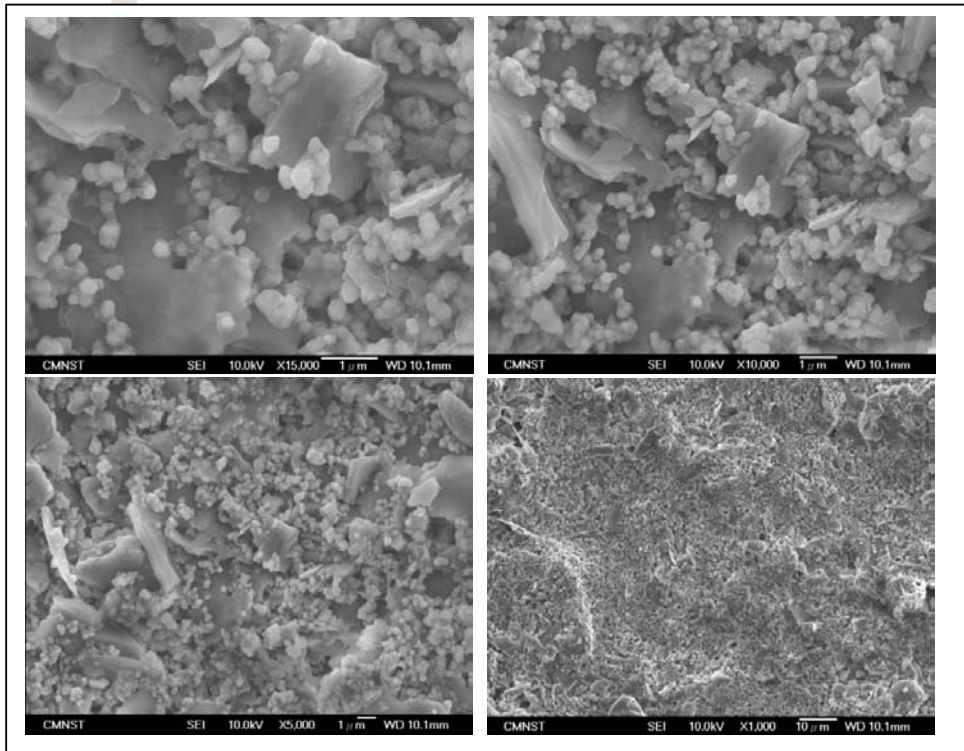


圖 3.57 MWNTs(1 wt%) + PAINT+ SDS (球磨) SEM 圖

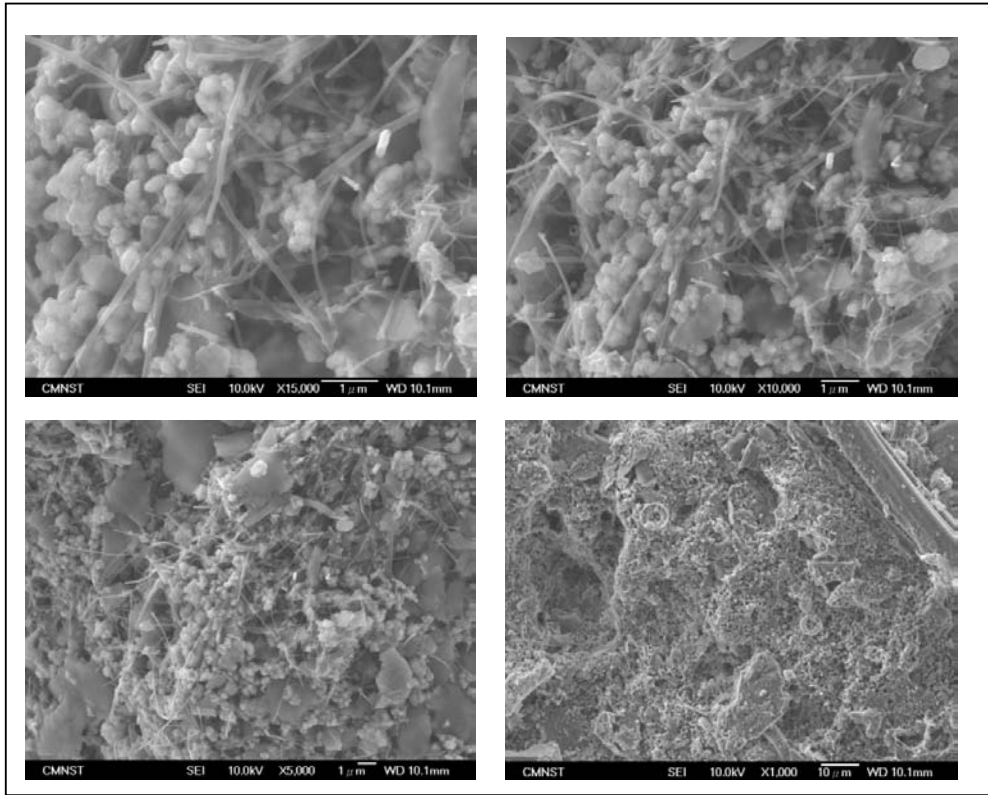


圖 3.58 MWNTs(3 wt%) + PAINT+ SDS (球磨) SEM 圖

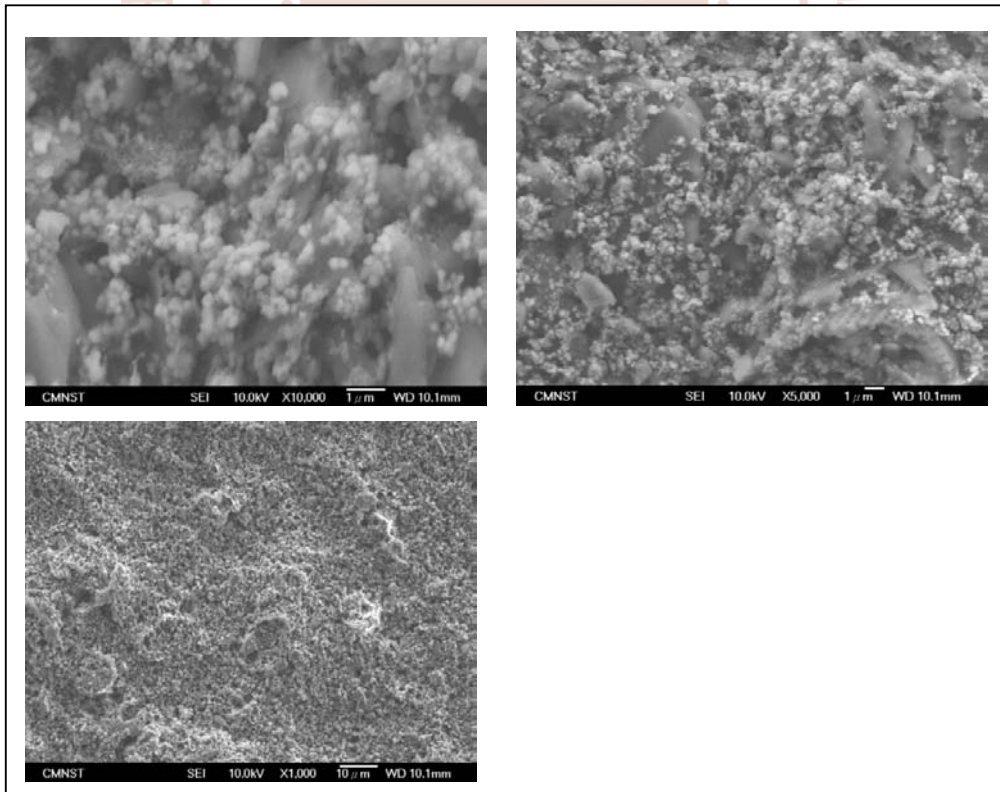


圖 3.59 MWNTs(1 wt%) + 鐵碳包球 (球磨) SEM 圖

## 第四章 結論之未來工作

奈米碳管/油漆(CNT/paint)加入 SDS 經由網路分析儀量測過後，能夠大幅的提升電磁波屏蔽效應，且經由上列實驗所得到的結果，當奈米碳管的比例越高時，所量測到的電磁波屏蔽效應就越好，不只如此連在液態球磨方面都會比無液態球磨時量測電磁波屏蔽效應時來的略高，故在這次實驗電磁波屏蔽效應中有著重大的突破。

再由圖 3.51-5.58 的 SEM 圖可以看出有液態球磨的奈米碳管分布在油漆中的分散性會比無液態球磨好很多，而且加入 SDS 後使奈米碳管帶有電性，使奈米碳管的分散又比只有液態球磨的部分分散更好，故 SDS 與液態球磨對奈米碳管在油漆中的分散由 SEM 圖可以看出來有明顯的改善。

奈米碳管/油漆(CNT/paint)複合材料的機械混合方式，考慮是否能利用高頻率的超音波震動棒來達到較佳的分散，在未來的執行計畫中希望能夠再提高其奈米碳管在油漆中的分散性，並對表面特性做一些材料分析。

塗佈的厚度和電磁遮蔽效應是成比例關係，當厚度愈高時導電度及電磁遮蔽就越好，之後會對其各種不同的環境與參數下進行不同的厚度塗佈，進而探討厚度與電磁波屏蔽效應的關係。

在後續的工作中會著重於酸洗奈米碳管來增加其分散性，例如 c-MWNT(羧化(carboxyl, -COOH)奈米碳管)、a-MWNT(醯化(acyl chloride, -COCl)奈米碳管)來提升 CNT 對油漆中的分散特性，藉以來的提升電磁波屏蔽效應。

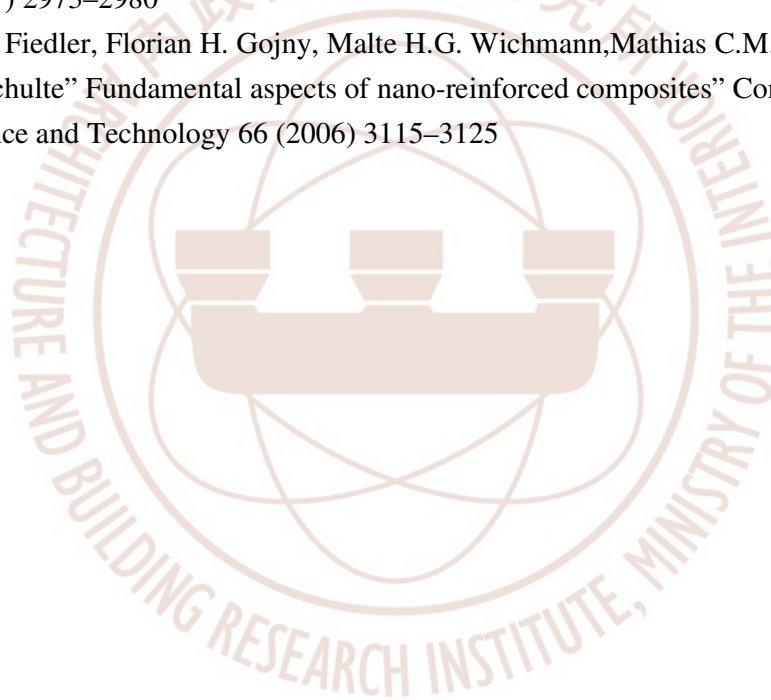
電磁波屏蔽的研究雖然減輕其輻射傷人的程度，但也遮蔽了手機的通訊效果。為了解決這個問題，必須要先知道真正危害到基地台電磁波的高頻頻率，有效的屏蔽對人體有傷害的電磁波，將其傷害降到最低，但卻又能接通手機訊號的最低通訊，這是未來所想要朝向的目標。

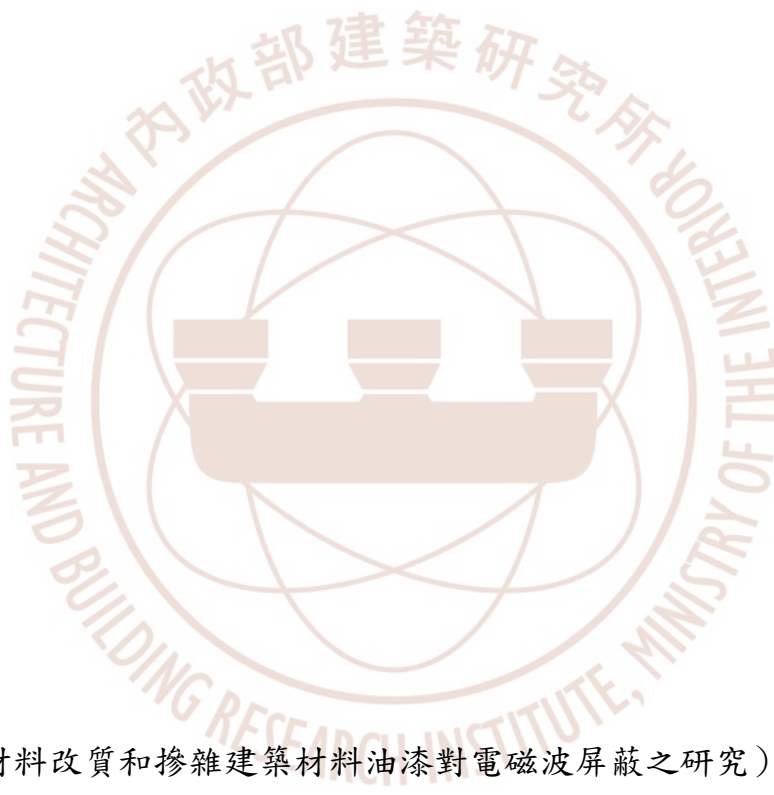


## 參考文獻

- [1] Rupesh Khare, Suryasarathi Bose“Carbon Nanotube Based Composites-A Review”Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering, Vol 4, No.1, pp31-46, 2005
- [2] H. W. Kroto, J. R Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, " Reactivity of Large Carbon Clusters: Spheroidal Carbon Shells and Their Possible Relevance to the Formation and Morphology of Soot", Nature 1985, 318, 162.
- [3] S. Iijima, " Helical microtubules of graphitic carbon ", Nature 1991, 354, 56
- [4]Chen, J.; Hamon, M.A.; Hu, H.; Chen, Y.; Rao, A.M.; Eklund, P.C.; Haddon, R.C. , "Solution Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes ", Science1998, 282, 95-98.
- [5] Peng, H.; Alemany, L.B.; Margrave, J.L.; Khabashesku, V.N.J. Am. Chem. Soc., "Sidewall Carboxylic Acid Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes", J. Am. Chem. Soc., 2003, 125, 15174-15182.
- [6] Ham, H.T.; Choi, Y.S.; Chung, I.J.J., "Singlewall carbon nanotubes covered with polystyrene nanoparticles by *in-situ* miniemulsion polymerization", J. Poly. Science .,2005, 286, 216-223.
- [7] McCarthy, B.; Coleman, J.N.; Czerw, R.; Dalton, A.B.; in het Panhuis, M.; Maiti, A.; Drury, A.; Bernier, P.; Nagy, J.B.; Lahr, B.; Byrne, H.J.; Carroll, D.L.; Blau, W.J. , "A microscopic and spectroscopic study of interactions between carbon nanotubes and a conjugated polymer" ,J. Phys Chem. B 2002, 106, 2210-2216.
- [8] Tsang, S.C.; Chen, Y.K.; Harris, P.J.F.; Green, M.L.H. , "A simple chemical method of opening and filling carbon nanotubes ", Nature, v 372, n 6502, Nov 10, 1994, p159-162.
- [9] E. T. Mickelson, I. W. Chiang, J. L. Zimmerman, P. J. Boul, J. Lozano, J. Liu, R. E. Smalley, R. H. Hauge, J. L. Margrave, " Solvation of Fluorinated Single-Wall Carbon Nanotubes in Alcohol Solvents", J. Phys. Chem. B, 103, 4318, 1999.
- [10] V. Georgakilas, K. Kordatos, M. Prato, D. M. Guldi, M. Holzinger, A. Hirsch , " Organic Functionalization of Carbon Nanotubes" , J. Am. Chem. Soc., 124 760,2002.
- [11] L. Jiang, L. Gao, and J. Sun, "Production of aqueous colloidal dispersions of carbon nanotubes", Journal of Colloid and Interface Science, 260, 89-94, 2006.
- [12] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and R. Saito, " Physics of Carbon Nanotube", Carbon, Vol. 33, No. 7, pp883-891, (1995)
- [13] Ning Li, Yi Huang, Feng Du, Xiaobo He, Xiao Lin, Hongjun Gao, Yanfeng Ma,

- Feifei Li, Yongsheng Chen,, and Peter C. Eklund, “Electromagnetic Interference (EMI) Shielding of Single-Walled Carbon Nanotube Epoxy Composites”, nano letters, April 5, 2006
- [14] Yonglai Yang, Mool C Gupta, and Kenneth L Dudley” Towards cost-efficient EMI shielding materials using carbon nanostructure-based nanocomposites”
- [15] Ebrahim Najafi , Jae-Yong Kimb, Song-Hee Hanc, Kwanwoo Shin” UV-ozone treatment of multi-walled carbon nanotubes for enhanced organic solvent dispersion” Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 284–285 (2006) 373–378
- [16] Chun-Sheng Zhang a, Qing-Qing Ni b,c, Shao-Yun Fu d, Ken Kurashiki a” Electromagnetic interference shielding effect of nanocomposites with carbon nanotube and shape memory polymer” Composites Science and Technology 67 (2007) 2973–2980
- [17] Bodo Fiedler, Florian H. Gojny, Malte H.G. Wichmann, Mathias C.M. Nolte, Karl Schulte” Fundamental aspects of nano-reinforced composites” Composites Science and Technology 66 (2006) 3115–3125





(奈米材料改質和摻雜建築材料油漆對電磁波屏蔽之研究)

出版機關：內政部建築研究所

電話：(02) 89127890

地址：台北縣新店市北新路三段 200 號 13 樓

網址：<http://www.abri.gov.tw>

編者：王榮進、高騏、郭正鏞、陳建誠

出版年月：97 年 12 月

版(刷)次：初版

ISBN：978-986-01-7065-8