

奈米材料改質並添加於建築塗料對降低電磁波影響之研究(三)

內政部建築研究所協同研究報告(98年度)

# 奈米材料改質並添加於建築塗料對 降低電磁波影響之研究(三)

內政部建築研究所協同研究報告

中華民國 99 年 12 月

(本報告內容及建議，純屬研究小組意見，不代表本機關意見)

# 奈米材料改質並添加於建築塗料對 降低電磁波影響之研究(三)

計畫主持人:李玉生

協同主持人:高 騏

研究助理:陳 翰

陳柏誠

周孟俞

內政部建築研究所協同研究報告

中華民國 99 年 12 月

(本報告內容及建議，純屬研究小組意見，不代表本機關意見)

## 目次

表次	III
圖次	V
摘要	XI
第一章 緒論	1
第一節 研究緣起與背景	1
第二章 文獻回顧	3
第一節 電磁波簡介	3
第二節 奈米材料	8
第三節 文獻探討	17
第三章 實驗內容及討論	29
第一節 設備介紹	29
第二節 十二烷基苯磺酸鈉與十二烷基硫酸鈉分散劑之比較	34
第三節 碳纖維	42
第四節 實際應用	65
第四章 結論與建議	83
第一節 結論	83
第二節 建議	84

附錄一期初甄審回覆 . . . . . 85

附錄二期中甄審回覆 . . . . . 87

附錄二期中甄審回覆 . . . . . 91

參考書目 . . . . . 95

## 表次

表 2-1	電磁波干擾	5
表 2-2	碳元素的物理與化學性質	15
表 2-3	各種複合材料的導電度與電磁波吸收效應比	19
表 2-4	導電橡膠混合形成比例	20
表 3-1	碳纖維不同尺寸與價格	47
表 3-2	塗料膜厚	69
表 3-3	電磁波量測儀器規格	70
表 3-4	無線網路放大器電磁波經油漆屏蔽測試 1	72
表 3-5	無線網路放大器電磁波經油漆屏蔽測試 2	72
表 3-6	無線網路放大器電磁波經油漆屏蔽測試 3	73
表 3-7	無線網路放大器電磁波經油漆屏蔽測試 4	73
表 3-8	無線網路放大器電磁波經油漆屏蔽測試 5	74



## 圖次

圖 2-1	電磁波的應用分布圖	6
圖 2-2	電磁波遮蔽效應原理	6
圖 2-3	電磁屏蔽效率量測架構	7
圖 2-4	量測載具之示意圖	7
圖 2-5	奈米碳管受酸洗破壞之 TEM 圖	16
圖 2-6	單層碳管分成三大種類	16
圖 2-7	實驗步驟示意圖	20
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	21
圖 2-9	複合材料的橫斷面 SEM 圖	22
圖 2-10	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)	22
圖 2-11	多壁奈米碳管溶入不同有機溶劑及三氟乙酸	22
圖 2-12	多壁奈米碳管溶入有機溶劑及三氟乙酸的 SEM 圖	23
圖 2-13	十二烷基硫酸鈉-高純度單壁奈米碳管 在 0.5 毫克/毫升, TX100-高純度單壁奈米碳管 在 0.8 毫克/毫升, 十二烷基苯磺酸鈉-高純度單壁奈米碳管 在 20 毫克/毫升	23
圖 2-14	(a)EVA 混 50%短碳纖維(b)EVA 混 10%短碳纖維(a)EVA/EPDM 50/50 混 10%短碳纖維(a)EVA/EPDM 混 40%碳黑 SEM 圖	24
圖 2-15	(a)EVA, EPDM, EVA & EPDM50/50 混 50%碳黑(b)EVA, EPDM, EVA & EPDM50/50 混 50%短碳纖維 電磁波遮蔽效應	



圖 . . . . .	25
圖 2-16 (a)環氧樹脂含 5 wt%碳黑(b)環氧樹脂含 30 wt%碳黑	
圖 . . . . .	26
圖 2-17 在室溫下環氧樹脂/碳黑的導電率與載子移動率 . . .	27
圖 3-1 微拉曼及微激發光譜儀圖 . . . . .	32
圖 3-2 高解析熱電子型場發射掃描式電子顯微 . . . . .	33
圖 3-3 添加十二烷基硫酸鈉與未添加十二烷基硫酸鈉奈米碳管的比較 (a) 十二烷基硫酸鈉水溶液 (b) 十二烷基硫酸鈉/多壁奈米碳管水溶液 (c) 多壁奈米碳管水溶液 . . . . .	35
圖 3-4 十二烷基硫酸鈉表面包覆奈米碳管之 SEM & TEM . . . . .	36
圖 3-5 左:3%, 2%, 1% 十二烷基苯磺酸鈉/奈米碳管 右: 3%, 2%, 1% 十二烷基苯磺酸鈉/奈米碳管 . . . . .	36
圖 3-6 經過 1.5 小時 左:3%, 2%, 1% 十二烷基苯磺酸鈉/奈米碳管 右:3%, 2%, 1% 十二烷基硫酸鈉/奈米碳管 . . . . .	37
圖 3-7 經過 24 小時 左:3%, 2%, 1% 十二烷基苯磺酸鈉/奈米碳管 右:3%, 2%, 1% 十二烷基硫酸鈉/奈米碳管 . . . . .	37
圖 3-8 1%, 2%, 3%十二烷基硫酸鈉+奈米碳管 Raman 圖 . . . . .	38
圖 3-9 1%, 2%, 3%十二烷基苯磺酸鈉+奈米碳管 Raman 圖 . . . . .	38
圖 3-10 1%, 2%, 3% 十二烷基苯磺酸鈉+奈米碳管與 1%, 2%, 3% 十二烷基硫酸鈉+奈米碳管實驗流程圖 . . . . .	39
圖 3-11 十二烷基苯磺酸鈉+奈米碳管 與十二烷基硫酸鈉+奈米碳管 四點探針圖 . . . . .	39
圖 3-12 十二烷基苯磺酸鈉+奈米碳管 與十二烷基硫酸鈉+奈米碳管 管電磁波屏蔽圖 . . . . .	40

圖 3-13 奈米碳管+三氟乙酸+十二烷基硫酸鈉/十二烷基苯磺酸鈉+ 油漆實驗流程圖 . . . . .	40
圖 3-14 奈米碳管+三氟乙酸+十二烷基硫酸鈉/十二烷基苯磺酸鈉+ 油漆電磁波遮蔽效應圖 . . . . .	41
圖 3-15 碳纖維+油漆 與 奈米碳管+油漆實驗流程圖 . . . . .	48
圖 3-16 碳纖維+油漆 與 奈米碳管+油漆四點探針圖 . . . . .	48
圖 3-17 碳纖維+油漆 與 奈米碳管+油漆電磁波屏蔽效應圖 . . . . .	49
圖 3-18 碳纖維 + 奈米碳管 + 油漆 實驗流程圖 . . . . .	49
圖 3-19 碳纖維 + 奈米碳管 + 油漆電磁波屏蔽圖 . . . . .	50
圖 3-20 不同尺寸碳纖維 + 油漆 電磁波屏蔽圖 . . . . .	50
圖 3-21 碳纖維 + 羰基鐵/奈米銅 + 油漆實驗流程圖 . . . . .	51
圖 3-22 碳纖維 + 羰基鐵/奈米銅 + 油漆 四點探針圖 . . . . .	51
圖 3-23 碳纖維 + 羰基鐵 + 油漆 電磁波屏蔽圖 . . . . .	52
圖 3-24 碳纖維 + 奈米銅 + 油漆 電磁波屏蔽圖 . . . . .	52
圖 3-25 碳纖維 + (新、舊)奈米銅 + 油漆圖 (a)25g 奈米銅:新 (b)15g 碳纖維 15g 奈米銅:新右、舊左(c)15g 碳纖維 25g 奈米銅:新右、舊左 . . . . .	53
圖 3-26 碳纖維 + (新、舊)奈米銅 + 油漆 電磁波屏蔽圖 . . . . .	53
圖 3-27 碳纖維 + 碳黑 + 油漆實驗流程圖 . . . . .	54
圖 3-28 碳纖維 + 碳黑+ 油漆 電磁波屏蔽效應圖 . . . . .	54
圖 3-29 碳黑/碳纖維 Raman 圖(a)碳黑直徑:50nm:新(b)碳黑直徑: 50nm:舊(c)碳黑直徑:30nm:新(d)碳黑直徑:30nm:舊 (e)碳纖維:新(f)碳纖維:舊 . . . . .	55

圖 3-30 新/舊碳黑+碳纖維+油漆 電磁波遮蔽效應圖 . . . 56

圖 3-31 碳纖維 + 碳黑(30nm, 50nm) + 油漆實驗流程圖 . . 56

圖 3-32 碳纖維 + 030 碳黑+ 油漆 四點探針圖 . . . . . 57

圖 3-33 碳纖維 + 030 碳黑+ 油漆 電磁波屏蔽效應圖 . . . 57

圖 3-34 碳纖維 + 050 碳黑+ 油漆 四點探針圖 . . . . . 58

圖 3-35 碳纖維 + 050 碳黑+ 油漆 電磁波屏蔽效應圖 . . . 58

圖 3-36 碳纖維 + 030, 050 碳黑+ 油漆 電磁波屏蔽效應圖 . 59

圖 3-37 碳纖維+碳黑+油漆不同厚度電磁波屏蔽效應  
圖 . . . . . 59

圖 3-38 碳纖維 + 碳黑(直徑: 50nm)+ 油漆 電磁波屏蔽效應圖 . 60

圖 3-39 碳纖維 + 碳黑(直徑: 50nm)+ 油漆 四點探針圖 . . . . 60

圖 3-40 碳纖維 + 碳黑+ 油漆 摻入羧甲基纖維素流程圖 . . . . 61

圖 3-41 碳纖維 + 碳黑+ 油漆 摻入羧甲基纖維素前後比較圖 . . 61

圖 3-42 碳纖維 + 碳黑+ 油漆 摻入羧甲基纖維素前後附著性比較圖  
(左)無羧甲基纖維素(中)0.5%羧甲基纖維素(右)2%羧甲基  
纖維素 . . . . . 62

圖 3-43 碳纖維 + 碳黑+ 油漆+羧甲基纖維素 電磁波屏蔽效應  
圖 . . . . . 62

圖 3-44 碳纖維 + 碳黑+ 油漆+羧甲基纖維素 厚度: 300  $\mu\text{m}$  電磁波  
屏蔽效應圖 . . . . . 63

圖 3-45 碳纖維 + 碳黑+ 油漆+羧甲基纖維素 厚度: 600  $\mu\text{m}$  電磁波  
屏蔽效應圖 . . . . . 63

圖 3-46 碳纖維 + 碳黑+ 油漆+羧甲基纖維素 SEM 圖(a)10000 倍  
(b)5000 倍(a)1000 倍 . . . . . 64

圖 3-47 碳纖維 + 碳黑 + 油漆 + 未加羧甲基纖維素 SEM 圖(a)10000 倍(b)5000 倍(a)1000 倍 . . . . .	64
圖 3-48 碳纖維 + 碳黑 + 油漆 + 羧甲基纖維素 一底兩度圖(a)批土 (b)防電磁波油漆(c)第一次面漆(d)第二次面漆 . . . . .	75
圖 3-49 碳纖維 + 碳黑 + 油漆 + 羧甲基纖維素厚度：一底兩度 電磁 波屏蔽效應圖 . . . . .	75
圖 3-50 模型木屋(已拆卸) . . . . .	76
圖 3-51 模型小木箱 . . . . .	76
圖 3-52 模型小木箱貼上防電磁波油漆之壁紙(a)無門窗(b)有門 窗 . . . . .	77
圖 3-53 碳纖維 + 碳黑 + 油漆 + 羧甲基纖維素厚度：塗佈在壁紙 電 磁波屏蔽效應圖 . . . . .	77
圖 3-54 電磁波量測儀器(可攜式) . . . . .	78
圖 3-55 碳纖維 + 碳黑 + 油漆 大量製造 電磁波屏蔽效應圖 . .	78
圖 3-56 測量點距離無線網路放大器示意圖 1 . . . . .	79
圖 3-57 測量點距離無線網路放大器示意圖 2 . . . . .	79
圖 3-58 碳纖維 + 碳黑 + 羧甲基纖維素 + 油漆 耐久耐熱測試後 電磁 波屏蔽效應圖 . . . . .	80
圖 3-59 導割規 . . . . .	80
圖 3-60 碳纖維 + 碳黑 + 羧甲基纖維素 + 油漆 之剝離測試(a)第一 個地方切割(b)第二個地方切割(c)第三個地方切割 .	81



## 摘 要

關鍵詞：電磁波屏蔽、奈米碳管、碳纖維、碳黑

### 一、研究緣起

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填充材料，如結構性及強韌性佳的奈米碳管(CNT)經過改質處理，或碳纖維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。

### 二、研究方法與過程

而在本計畫中希望可以將高強韌、高導電性、高深寬比的奈米碳管，藉由機械攪拌、化學的包覆或酸洗及改質的方式達到均勻分散於建築油漆中，提升在住宅生活的環境中就能夠達到電磁波屏蔽的效果。為了有效的改質奈米碳管並改善其在液態油漆中的分散特性、在本計畫中提出改質、界面活性劑、改用其他材料，如碳纖維及碳黑等方法來探討其碳管在油漆中的導電性和抗電磁波效應。最後，建一模型小木箱，將製作成品塗佈在木箱上，以作為現實房屋一參考。

### 三、重要發現

在過往使用奈米碳管改質及本計劃改成碳纖維為主體後，有幾個重要發現如下：

1. 發現新的分散劑的分散作用，沒有獲得更好電磁波屏蔽效果。
2. 昂貴的奈米碳管是商業應用上最大的挑戰，所以在本計畫中將改用碳纖維作為主體，發現在大量碳纖維使用上，將有很好的電磁波屏蔽效果。
3. 摻入導電碳黑有部份電磁波屏蔽效果疊加。利用結合劑羧甲基纖維素來幫助碳黑、碳纖維及油漆有很好的結合。使電磁波遮蔽效應有好的效果，目前已達到最高 20dB，相當於遮蔽 99%的電磁波。

#### 四、主要建議事項

根據研究發現，本研究針對奈米碳管複合材料，提出下列具體建議。以下分別從立即可行的建議、及長期性建議加以列舉。

##### 立即可行建議

主辦機關：內政部建築研究所

協辦機關：各大學建築、材料相關科系及業界

在成本分析上發現碳黑站大部分之成本。可以考慮全部以碳纖維取代碳黑以大量降低成本，然因碳纖維可能因過多而產生剝落問題，可以考慮增加接合劑，但這方面仍需進一步測試。碳黑、碳纖維及油漆加入羧甲基纖維素結合劑後，有好的表現，但在結合劑的選擇上，還有其他選擇，可以降低成本並有更好的電磁波遮蔽效應的表現，這仍有待測試。

##### 中長期建議

主辦機關：內政部建築研究所

協辦機關：各大學建築、材料相關科系及業界

因防電磁波層可以做底層，故水泥漆可以用結合劑取代，以降低成本，然羧甲基纖維素的結合能力仍需進一步測試，或需使用其他種類之結合劑。將來為了與住家、公司企業的商業使用結合，需要做一系列更完整的測試，使證明碳纖維與碳黑複合材料是無害且具有抵抗不同環境的能力，以方便在不同地方使用。

## ABSTRACT

Keywords: shielding effectiveness, carbon fiber, carbon black

With advances in technology and wide spread of cell phone, 2G, 3G, 4G to WiMax, from base stations to cover an extension of the electromagnetic wave caused by flooding in the entire living environment, so the anti-electromagnetic wave become a new topic. The program hopes to use good conductive, good degree of structural and excellent strength and toughness of carbon nanotubes (CNTs) and carbon fiber in the paint. In order to reduce the impact of electromagnetic waves in our live.

In this project, we hope that by using high toughness, high conductivity and high aspect ratio carbon nanotubes, after mechanical agitation, chemical coating, or pickling, and modification to achieve evenly dispersed in the construction paint. The residential living environment can be electromagnetic wave shielded. In order to effectively improve the dispersion characteristics of carbon nanotubes in the liquid paint. In this project modification pickling, surface active agents and using the other materials ,for example ,carbon fiber ,carbon black ...etc. in the conductive paint and anti-electromagnetic effects .Finally ,we will built up a wooden model house ,and the finish paint on the wall. It can help to be a reference.

Using carbon nanotube modified in the past, and the plan changed after the carbon fiber as the main body, there are several important findings are as follows:

1.The results showed that the new role of dispersants and dispersant used in the past more, there is no better electromagnetic shielding effect.

2.The expensive commercial applications of carbon nanotubes is the greatest challenge, so in this project will use carbon fiber as the main body, found in a lot of carbon fiber use, there will be a very good electromagnetic shielding effect.

3.Incorporation of conductive carbon black are part of the electromagnetic shielding effect of superposition. Using carboxymethyl cellulose binder to help carbon black, carbon fiber and paint a very good combination. Electromagnetic shielding effect to good effect, has the highest



20dB, equivalent to 99% of the electromagnetic wave shielding.

This project comes to the immediate and long-term strategies.

For immediate strategies:

1. In the cost analysis on the cost of most of the carbon black stations. Can consider all carbon fiber in order to significantly reduce the cost of replacing carbon black, but because too much carbon fiber may be due to the peeling problem, you can consider increasing the cement, but still needed further testing.

2. Carbon black, carbon fiber, and Carboxymethyl Cellulose Sodium paint binder added, after a good performance, but in the binder of choice, there are other options to reduce costs and have a better performance of the electromagnetic wave shielding effect. It remains to be tested.

For long-term strategies:

1. For electromagnetic shielding layer can do the bottom, so the paint can bond the cement replaced, to reduce costs, then binding of Carboxymethyl Cellulose Sodium need further testing, or need to use other types of bonding agent.

2. In the future in order with the home, commercial use of combined companies, need to do a more complete test, so that proof of carbon fiber and carbon black composite material is harmless and has the ability to resist the different environments to facilitate use in different places.

## 第一章 緒 論

### 第一節 研究緣起與背景

#### 壹、研究緣起

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。

#### 貳、背景

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)<sup>1</sup>為電磁屏蔽複合材料的基材[1]，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<sup>2</sup>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。

---

<sup>1</sup> 奈米碳管(CNT):英文全名為” carbon nanotube”，實驗所用的奈米碳管為多壁奈米碳管 (MWNTs)，英文全名為” multi-walled carbon nanotubes”

<sup>2</sup> 楊氏模數(Young's modulus):材料力學中的名詞，彈性材料承受正向應力時會產生正向應變，定義為正向應力與正向應變的比值。

## 第二章 文獻回顧

### 第一節 電磁波簡介

#### 壹、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。

#### 貳、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 2-2 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(2-1)所示：

$$\begin{aligned} & \text{SE reflection loss} + \text{multi reflection loss} + \text{absorption loss:} \\ & = R + M + A \end{aligned} \quad (2-1)$$

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

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，式(2-2)：

$$SE = 10 \log \left( \frac{P_0}{P_t} \right) \quad (\text{單位：dB}) \quad (2-2)$$

$P_0$ : 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>)

## 參、儀器說明量測系統與方法

### 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 2.11 所示。

### 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。

由圖 2-3 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。圖 2-4 為量測載具的示意圖。

表 2-1 電磁波干擾

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 $\mu\text{W}/\text{m}^2$	0.1~5 $\mu\text{W}/\text{m}^2$	5~100 $\mu\text{W}/\text{m}^2$	>100 $\mu\text{W}/\text{m}^2$
2. 低頻電場	< 1 V/m	1~5 V/m	5~50 V/m	> 50 V/m
3. 低頻磁場	< 0.2 mG	0.2~1 mG	1~5 mG	> 5 mG

（資料來源：BAUBIOLOGIE MAES – Standard of Baubiologie Methods of Testing

(SBM-2003)）

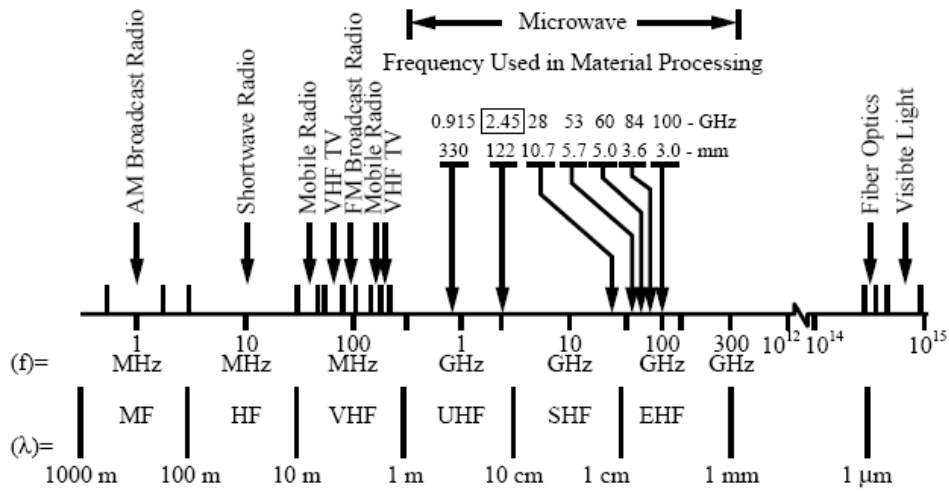


圖 2-1 電磁波的應用分布圖

(資料來源： the physics hypertextbook:Electromagnetic Spectrum)

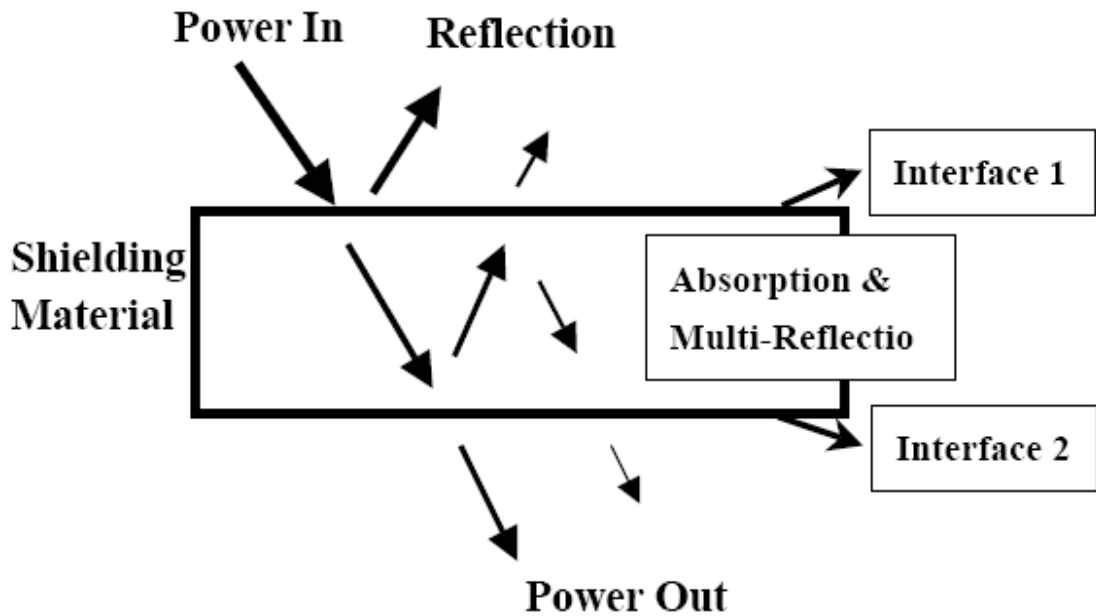


圖 2-2 電磁波遮蔽效應原理

(資料來源： Introduction to electromagnetic compatibility, New York, John Wiley&Sons CR Paul - 1992 - Inc)

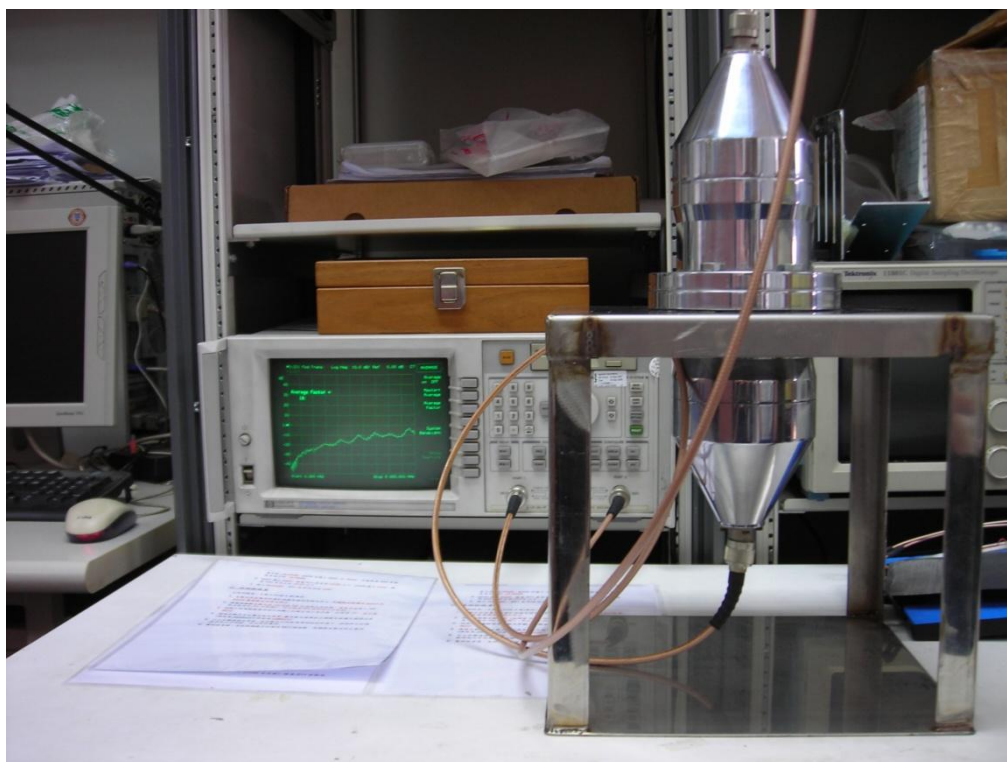


圖 2-3 電磁屏蔽效率量測架構

(資料來源：本研究團隊拍攝)

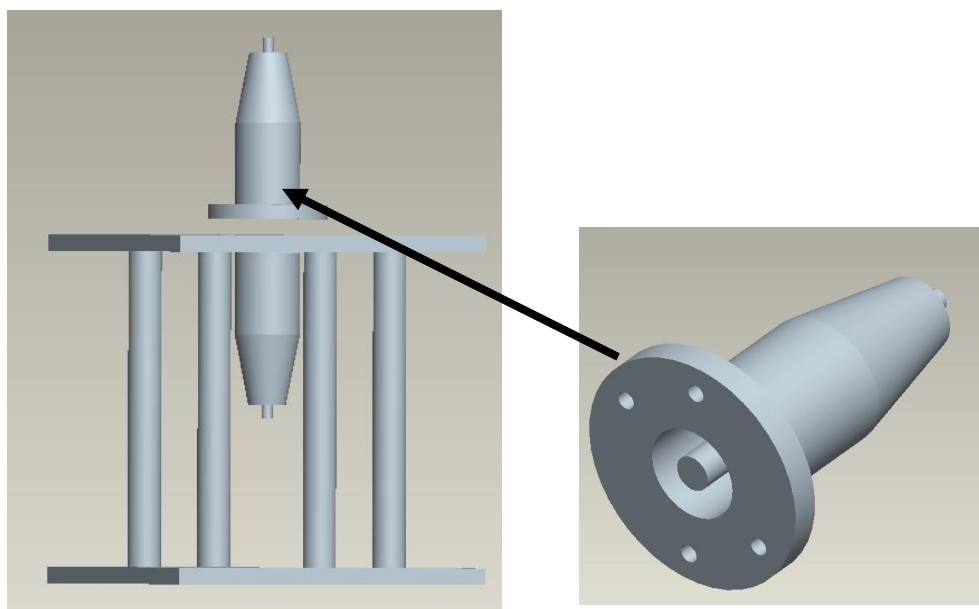


圖 2-4 量測載具之示意圖

(資料來源：本研究團隊畫製)



## 第二節 奈米材料

### 壹、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<sup>3</sup>[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  $1S^2 2S^2 2P^2$ ，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  $1S^2 2S^1 2P^3$ ，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

<sup>3</sup> [2]、[3]：為參考書目[2]、[3]，往後章節的[4]、[5]、[6]…依此類推，請見第八十七頁「參考書目」。

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。

## 貳、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。

目前參考書目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。由參考書目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  $\mu\text{m}$  到數百  $\mu\text{m}$ ，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] 等人利用亞硫醯氯 ( $\text{SOCl}_2$ ) 將碳管醯化，使碳管表面具有醯基，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  $\text{CHCl}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 、Acetone、Methanol、Ethanol 等溶液。而在介面活性劑的分散中，在參考書目[11]提到添加 sodium dodecyl sulfate（十二烷基硫酸鈉）可以幫助碳管分散達到穩定性的效果。

### 參、純化奈米碳管

不同的製備方法會造成碳管特性的不同。但不論以何種製備程序所製備出的碳管，若未經純化，碳管表面會含有許多奈米金屬顆粒及碳之不定形物[12]，藉由酸洗或特定狀態下加熱碳管，不僅能去除雜質，更能改變碳管之表面性質及孔徑分佈。除了化學氧化法之外，熱氧化、超音波輔助過濾法、層析法與微波加熱法亦是用來純化碳管的方法。在各方法中所設定的溫度、時間與化學氧化試劑直接影響到碳管不純物與金屬顆粒的去除，亦可能會破壞碳管本身的結構。

#### 氧化法

主要是利用奈米碳管與不純物之抗氧化力不同的原理，以氧化劑將不純物除去，但

奈米碳管的結構也會改變，因受氧化而產生 hydroxyl、carbonyl 及 carboxylic 等官能基而有破損。氧化法的方式可分氣相與液相兩種：

### 氣相

將碳管置於空氣或純氧環境下高溫加熱，可去除探的不純物，但無法移除金屬顆粒，只適用於金屬含量低之碳管。由於反應條件太過激烈，會損耗大部分碳管，且殘存的碳管的閉端會被嚴重損害[13,14]。

### 液相

利用強氧化劑純化碳管之方法；硝酸、過氧化氫溶液、鹽酸、過錳酸鉀、臭氧與過氧酸為最常用之氧化劑。研究指出，利用硝酸氧化後之奈米碳管在表面積或微孔體積之增加量之結果皆顯示出優越性，表示硝酸較其他氧化劑較能去除碳之不純物，且較能打開碳管的封閉端。雖然過錳酸鉀亦能達到良好的純化效果，但在氧化過程中會產生二氧化錳沉澱物質，此情形對於純化程序中儘量要求將不純物質轉換為可溶性或成揮發物質的原則背道而馳，可於反應進行中加入鹽酸以溶解之。另一方面，經由 Boehm's titration 可了解不同的酸氧化使得表面官能基種類含量亦不同；若以硝酸氧化者，會產生以羧基為主之官能基，亦產生內酯基、羰基與酚基等官能基，然而以過錳酸鉀氧化則會以酚基的官能基為主。並由界面電位的量測，以硝酸氧化之碳管其值最低，表示硝酸能使碳管帶來較多酸性官能基[15-19]。

硝酸氧化可說是最常用來純化奈米碳管的方法，然而硝酸氧化亦會破壞奈米碳管管壁。經由熱重分析(TGA 現發)，純化前後的碳管及碳之不純物於空氣下皆會被氧化成 CO 或 CO<sub>2</sub>，金屬觸媒轉換成金屬氧化物。經比對發現不論在何種硝酸濃度或加熱時間，金屬含量都有明顯的降低，相對的碳管純度也就提高；若再由熱差式分析(DTG)可推斷在某段溫度範圍下重量急劇損失的物質為奈米碳管或碳不定形物，並發現純化後碳物質重量損失之溫度範圍有提高的現象，是因為金屬催化劑含量的降低，而沒有可助燃的因子存在[15-19]，用不同硝酸濃度與加熱迴流時間純化奈米碳管而造成碳管之破壞做一探討，其利用 3M、7M 與 16M 之硝酸濃度分別加熱迴流 12、24、48 小時做比較，再以純化奈米碳管當一背景參考，藉由熱重分析奈米碳管所含之金屬含量，再經 vis-NIR 分析去推得純化前後碳不純物與奈米碳管所含重量百分比，並可求得所損失之奈米碳管重量

比，結果發現奈米碳管含量隨硝酸濃度與迴流時間有一反比的現象，也就是說硝酸濃度愈高、迴流時間愈長對碳管破壞的程度更加明顯，即而增加碳不定形物質的含量。然而，硝酸濃度 3M、加熱迴流時間 12 小時與硝酸濃度 7M、加熱時間 6 小時是此實驗最不會被破壞奈米碳管結構之最佳操作條件[15]。

經氧化法純化後的奈米碳管由於結構已遭部分破壞，如需得到完整結構的奈米碳管，可將純化後的奈米碳管置於高溫 3000K 的惰性環境下，使碳原子間再重新排列，除去末端及管壁上被氧化的官能基。

#### 以嵌入觸媒後進行氧化

奈米級顆粒及其他石墨類材料，具有較開放的結構，因此此具有端蓋的碳管易被異質插入，以二氯化銅及氧化鉀之混合溶液插入碳層間，在將之還原成金屬銅，以銅做為氧化觸媒，奈米級顆粒將優先被氧化。以此法純化的結果發現，陰極上的煤煙幾乎全部都是奈米碳管，但使用此法會使得部份的奈米碳管失去。實驗結果發現最終奈米碳管產物包含有殘餘的插入物。研究同時也發現，溴的插入亦可當氧化觸媒之用[20]。

#### 過濾法

利用奈米碳管與不純物間大小不同的原理將兩者分離的方式。由於兩者是因碳-碳間的凡得瓦力而相互吸附，首先使用超音波震盪及界面活性劑輔助兩者間分離奈米碳管及附著其上的不純物分散，界面活性劑長鍵分子的非極性端在兩者被音波展開後即會分別吸附在多層奈米碳管及不純物上，使其不會再因碳-碳間的凡得瓦力而聚合，而能彼此均勻分散[21]。

#### 層析法

利用超音波震盪將碳管分散於界面活性劑中，並流入層析管中，利用時間的長短可分離出不同長度的碳管。層析法中的溶液為了使碳管順利在管柱中流動，故濃度需控制非常稀薄，不僅耗時且產量稀少。此方法可得到高純度的碳管，但亦會造成碳管的破壞[22]。

#### 微波加熱法

將碳管置入裝有硝酸液之密閉容器內，置於微波爐中，以不同溫度加熱之。當溫度

慢慢增加時，可以很清楚的發現連接在碳管上之不純物漸漸被分離出並溶入硝酸中。然而，若溫度越高時，碳管之密度與直徑將隨之變小，碳管表面之結構亦會被破壞。此方法能有效的去除不純物質與金屬觸媒。另一方法為將碳管置於微波腔體內的石英管，並於溫度升高的同時通入定量之乾空氣以氧化碳不純物，之後再以酸液加熱迴流碳管以去除金屬觸媒。此方法中，微波頻率的設定將決定反應時之溫度，為一重要因子[23-24]。

### 超音波輔助法

先將碳管懸浮於甲苯溶劑中以萃取富勒烯物質，之後將甲苯與不溶物質在懸浮於甲醇溶液中。然而，碳管與甲醇溶液中將呈現不穩定狀態且會凝絮，因此在過濾的同時以超音波振盪之，使其懸浮於其中。過濾後之碳管再以酸液潤洗之以去除金屬顆粒。在此方法中，純化程度隨著製備後之奈米碳管本身純度而定，然而碳管的長度會因為超音波振盪之關係而變短且碳管的聚集作用亦會在一起而使碳管管束變厚[25]。

## 肆、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 2.9 所示[26]。

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：

$$n - m = 3q \quad : \text{導體特性}$$

$$n - m \neq 3q \quad : \text{半導體特性} \qquad q : \text{整數}$$

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。

## 伍、導電碳纖維複材料

碳纖維是在 1880 年由愛迪生研製成功的，當時用作電燈絲。直到 50 年代初，隨著工業技術的發展，需要有優良性能的結構材料，許多工業發達國家開始重視碳纖維的研究工作，到了 60 年代便開始迅速的發展。碳纖維中碳原子呈層狀結構，製造過程是從有機聚合物製成層狀結構聚合物。碳化的三個過程中，1. 以纖維素纖維為原料，隨著纖維素大分子的分解，大分子之間生成許多橋鍵，初步形成環狀結構，2. 以聚丙烯纖維為原料，大分子本身環化後，經過梯形結構，再縮合成層狀結構，3. 以瀝青為原料時，利用瀝青的多環芳香結構，先結合成高分子，再生成層狀結構聚合物。碳纖維絲束中單絲根數有 1K、3 K、6 K、10 K 和 12 K 以上等等，現正向多孔無拈絲束方向發展。碳纖維的理論強度為  $2000 \text{ kg/mm}^2$ ，目前聚丙烯基碳纖維產品已達到  $350 \text{ kg/mm}^2$ ，最高可達  $500 \text{ kg/mm}^2$ 。低性能瀝青基碳纖維已達到  $170 \text{ kg/mm}^2$ 。近年來發展了瀝青碳纖維，製造出高性能碳纖維。低性能瀝青基碳纖維可代替石棉增強水泥。

碳纖維具有元素碳的各種優良性能，如比重小、耐熱性極好、熱膨脹係數小、導熱係數大、耐腐蝕性和導電性良好等。同時又具有纖維般的柔曲性，可進行編織加工和纏繞成型，其最優良的性能是比強度和比模量超過一般的增強纖維，它和樹脂形成的複合材料的比強度和比模量比鋼和鋁合金還高 3 倍左右。碳纖維複合材料應用在航太、導彈和運動器材上，可以顯著減輕重量，提高有效載荷，改善性能，是航太工業的重要結構材料。

表 2-2 碳元素的物理與化學性質

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	hexagonal
氧化物酸鹼性	酸性

(資料來源：Marsh H. Introduction to Carbon Science. Butterworth,1989.3)



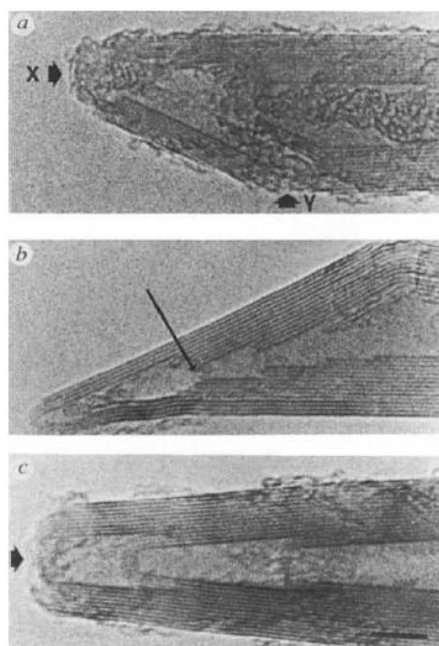


圖 2-5 奈米碳管受酸洗破壞之 TEM 圖[8]

(資料來源：參考書目[8])

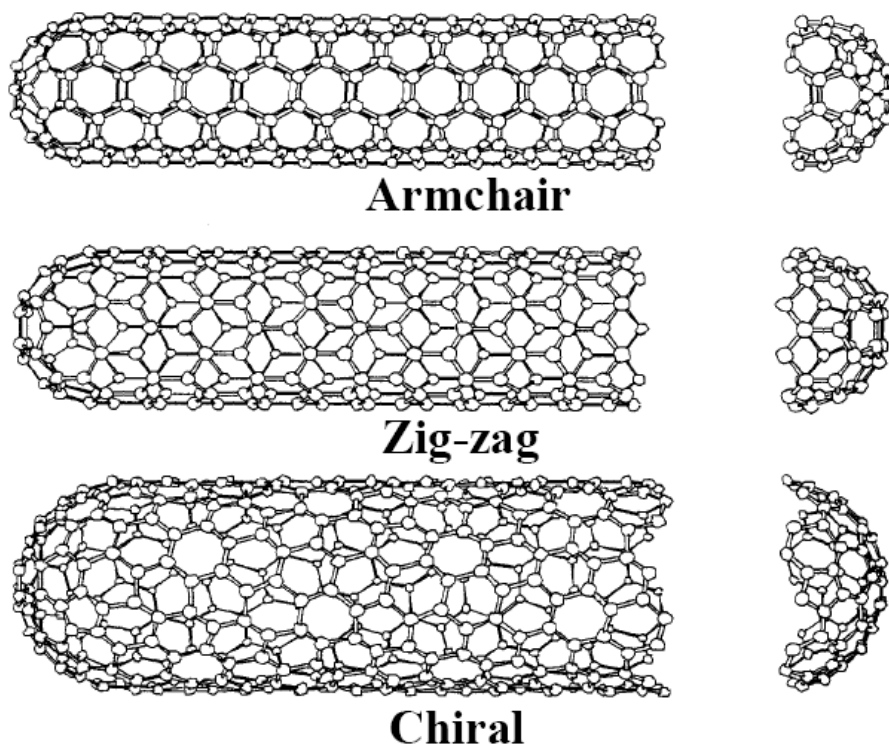


圖 2-6 單層碳管分成三大種類[26]

(資料來源：參考書目[26])

### 第三節 文獻探討

#### 壹、電磁波對於奈米複合材料(CNT+epoxy)

在參考書目[27]中混合環氧樹脂(epoxy)與奈米碳管成複合材料，再量測其EMI。因此參考書目與本實驗相近，故取其長處當作借鏡。圖2-7為其混合兩種材料之示意圖。

#### 貳、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。

在圖2-9中為此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量百分比與聚苯乙烯(PS)混合成的混合材料對電磁波屏蔽的影響：

在參考書目[28]中混合PS與碳纖維(CNF)或奈米碳管(CNT)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。

#### 參、分散奈米碳管利用三氟乙酸(trifluoroacetic acid)<sup>4</sup>

在參考書目[29]中測試了多壁奈米碳管溶入不同有機溶劑的結果，這些溶劑包含了二甲基甲醯胺、二氯甲烷、正己醇、甲苯、四氫呋喃、乙腈。這些混合後的溶液去做一個小時超音波震盪，使之碳管分散在溶液。在沉澱數分鐘後，我們可以發現除了二甲基甲醯胺及正己醇外，其他溶液的奈米碳管皆沉澱，這應該是二甲基甲醯胺及正己醇是有高黏性的溶劑。而這些同樣的溶劑放入多壁奈米碳管在放入三氟乙酸(10 vol.%)，接著

<sup>4</sup> TFA(trifluoroacetic acid): 三氟乙酸(化學式： $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ )，是乙酸的全氟衍生物，也是最簡單的全氟羧酸類化合物。

做半小時的超音波震盪，接著穩定的放著超過四十五分鐘，從圖中可以發現奈米碳管有很好的分散，尤其是三氟乙酸/四氫呋喃這一組，這也是增加這些溶劑的黏性。接著把奈米碳管拿去做 SEM 的檢驗。由圖中可以發現，大部份的多壁奈米碳管是會團聚在一起。當我把奈米碳管加入 10 vol.% 三氟乙酸/四氫呋喃溶液，會發現有很量的球狀分子，這些分子是一些不純物及金屬催化物。這些不純物可以利用 10 vol. 三氟乙酸/二甲基甲醯胺的溶液去做去除，再重覆分散在 10 vol.% 三氟乙酸/四氫呋喃<sup>5</sup>裡，可以發現碳管很明顯的降低不純物。

#### 肆、奈米碳管分散劑十二烷基苯磺酸鈉

參考書目[30]中說明了高比例的單壁奈米碳管在不同分散劑下的比較。選用了不同分散劑粉末十二烷基苯磺酸鈉 NaDBS ( $C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$ ), sodium octylbenzene sulfonate (NaOBS;  $C_8H_{17}C_6H_4SO_3Na$ ), sodium butylbenzene sulfonate (NaBBS;  $C_4H_9C_6H_4SO_3Na$ ), sodium benzoate ( $C_6H_5CO_2Na$ ), sodium dodecyl sulfate (十二烷基硫酸鈉;  $CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$ ), Triton X-100 (TX100;  $C_8H_{17}C_6H_4(OCH_2CH_2)_n OH$ ;  $n \approx 10$ ), dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB;  $CH_3(CH_2)_{11}N(CH_3)_3Br$ ), dextrin, and poly(styrene)-poly(ethylene oxide) (PS-PEO) diblock copolymer 來作比較。首先先找到適合濃度去溶解，使超音波震盪二十四小時後，不會有聚集現象，找出比例奈米碳管比表面活性劑是重量比 1:5 到 1: 10。而十二烷基苯磺酸鈉最佳比例是 1:10mg/mL。

圖 2-14 為展示了十二烷基苯磺酸鈉混入奈米碳管在 20mg/mL 在靜置兩個月之後，十二烷基硫酸鈉混入奈米碳管在 0.5mg/mL 及 TX100 混入奈米碳管 0.8mg/mL 靜置五天後。可觀察十二烷基苯磺酸鈉-奈米碳管有很好的均勻性。而十二烷基硫酸鈉-奈米碳管和 TX100-奈米碳管分散情況是有奈米碳管糾結情況在瓶子底部。

#### 伍、碳纖維與碳黑與環氧樹脂混合之電磁波遮蔽

參考書目[31]研究導電複合材料混合橡膠可由乙烯醋酸乙烯酯共聚體(EVA)、乙烯和丙烯合成的共聚物(EPDM)和 50/50 EVA/EPDM 混合碳黑和短碳纖維製作出來表 2-4。

<sup>5</sup> THF (Tetrahydrofuran) : 四氫呋喃，是一個雜環有機化合物。屬於醚類，是芳香族化合物呋喃的完全氫化產物。

進行了電磁波遮蔽效應的比較，測量範圍用 100~2,000MHz 和 8~12GHz (X-band)。圖 2-15 是 EVA 混 50%短碳纖維、EVA 混 10%短碳纖維、EVA/EPDM 50/50 混 10%短碳纖維及 EVA/EPDM 混 40%碳黑的 SEM 圖。由圖 2-16 可以觀察到電磁波屏蔽效應會隨著頻率上升而增加。把填充材料碳黑與短碳纖維的比例增加，也可以增加電磁波屏蔽效應。可以發現在 50/50EVA/EPDM 的混合系統是比 EVA 和 EPDM 短碳纖維複合材料有較效的電磁波遮蔽效應。所以，此參考書目可以發現在電磁波屏蔽效應與容積導電率可以做深入的討論。

碳黑複合材料在防電磁波的商業與軍事方面，是很常被拿來做研究。由參考書目 [32]，利用了環氧樹脂與碳黑做結合。利用 SEM 對此結構做檢測，從圖 2-17 表面型貌可以看出碳黑複合材料有更好的結合物在碳黑與環氧樹脂。環氧樹脂塑化劑含碳黑可以改進網絡結構的品質以及增加複合材料的交互聯結密度。另外還對此材料的楊氏模數、拉伸試驗、硬度做此合成物的檢驗，碳黑可以改進複合材料的機械性質，因為塑化劑提供更好的附著性在碳黑與環氧樹脂之間。圖 2-18 發現碳黑的複合材料對導電率、載子移動率、合成物的電荷數目在室溫下是有相依關係，在提高碳黑的體積百分比。碳黑與環氧樹脂之間界面的附著力增強了複合材料的極化及增加了介電常數的特性。所以在高碳黑比例的環氧樹脂可以利用在隱形科技和微波頻率材料上。

表 2-3 各種複合材料的導電度與電磁波吸收效應比

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

(資料來源：參考書目[28])

表 2-4 導電橡膠混合形成比例

Formulation of Mixes						
Ingredients	EEP 100	EEP 50	EEP 0	EEP 100	EEP 50	EEP 0
EVA	100	50	—	100	50	—
EPDM	—	50	100	—	50	100
DCP	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
TAC	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Vulcan XC-72	0, 10, 20, 30, 40, 50					
SCF				10, 15, 20, 25, 30, 40, 50		

(資料來源：參考書目[31])

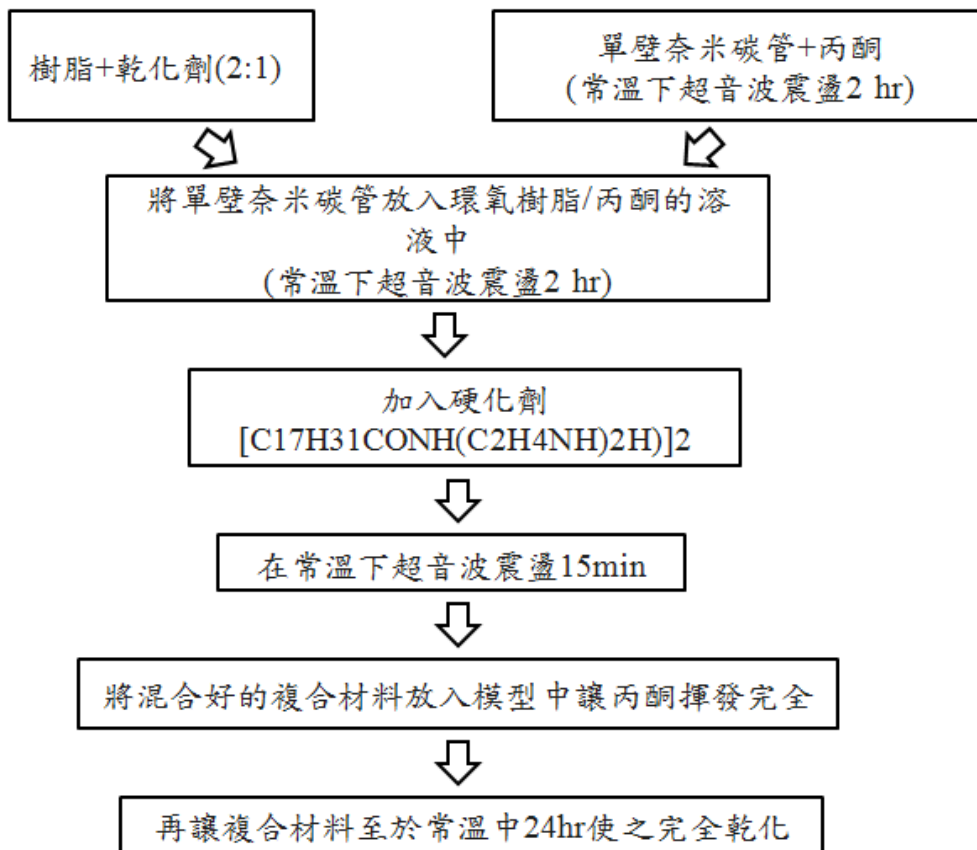


圖 2-7 實驗步驟示意圖.

(資料來源：本研究團隊畫製)

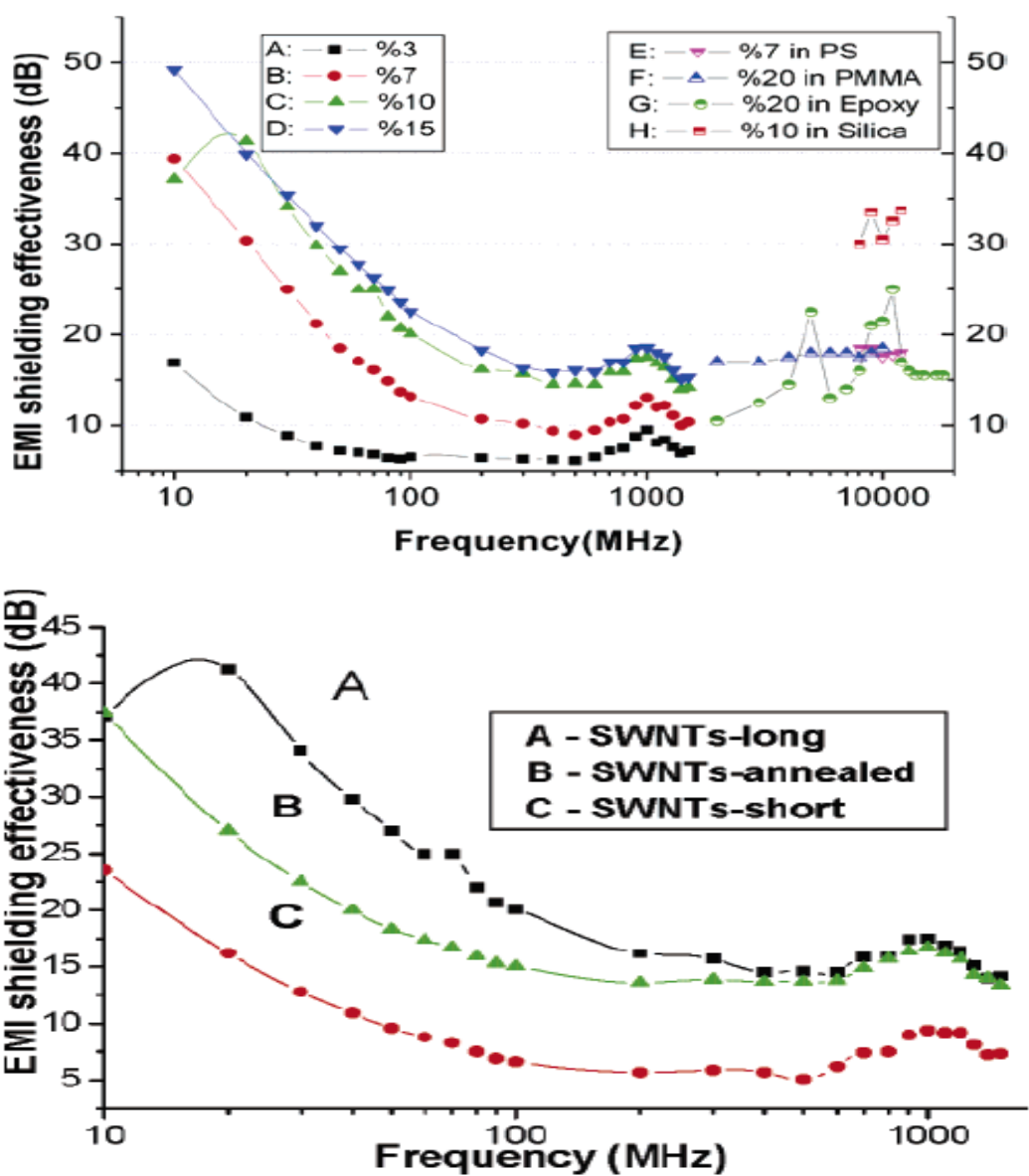


圖 2-8 電磁波吸收效益圖 (a) 不同比例奈米碳管對複合材料電磁量測

(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 [27]

(資料來源：參考書目[27])

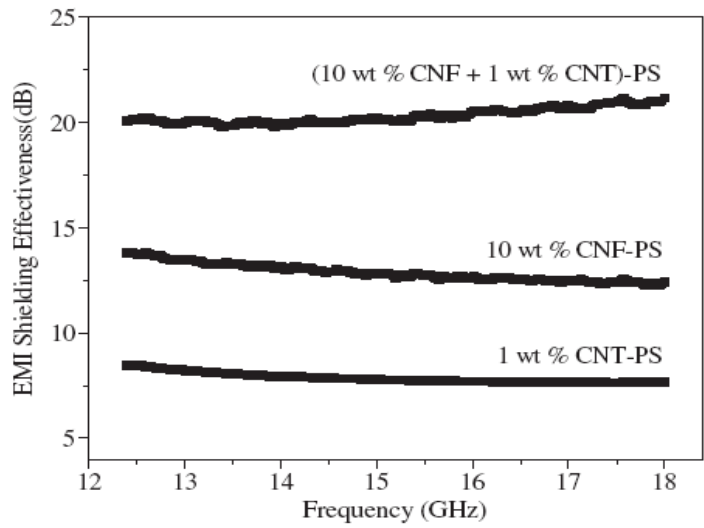
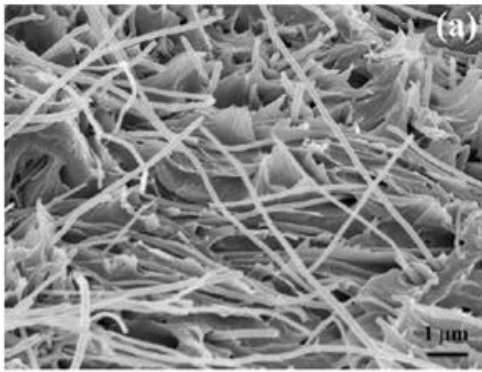
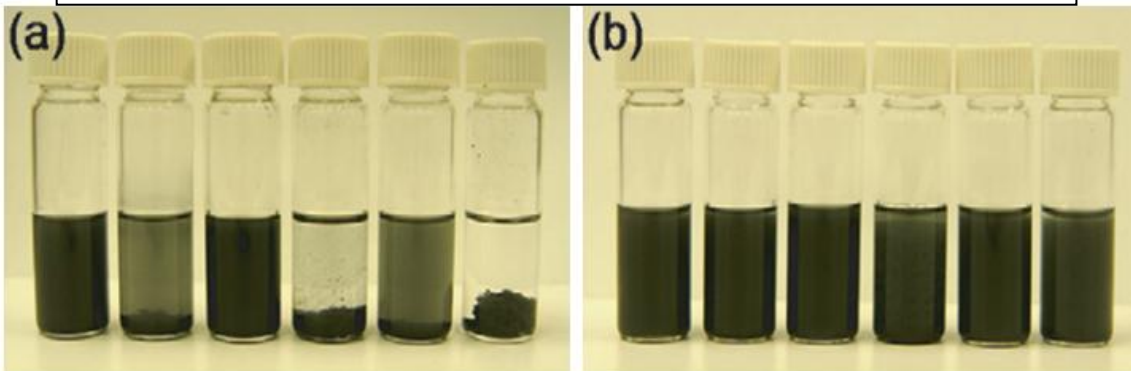


圖 2-9 複合材料的橫斷面 SEM 圖 圖 2-10 在 12.4 - 18 GHz 的範圍下量測不同的複合材料對電磁波吸收的效應圖(厚:1mm)

(資料來源：參考書目[28])

(資料來源：參考書目[28])

(1)二甲基甲醯胺(2)二氯甲烷(3)正己醇(4)甲苯(5)四氫呋喃(6)乙腈

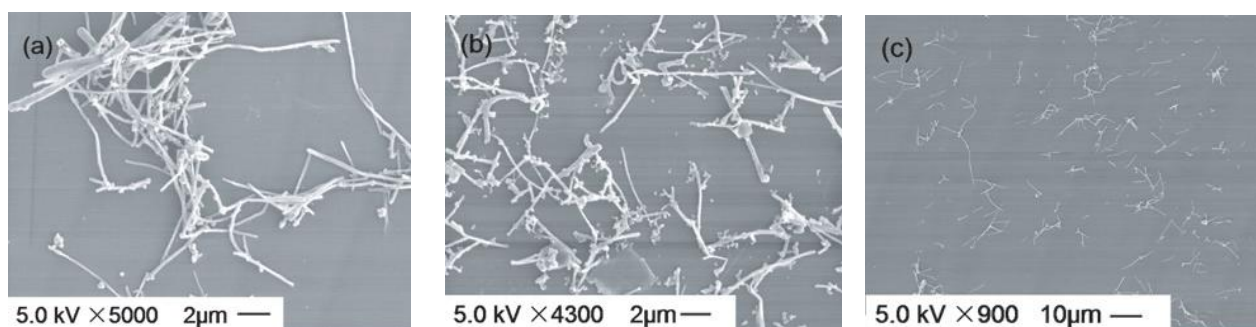


(a)未添加三氟乙酸

(b)添加三氟乙酸10vol. %

圖 2-11 多壁奈米碳管溶入不同有機溶劑及三氟乙酸

(資料來源：參考書目[29])



(a)多壁奈米碳管在純四氫呋喃

(b)多壁奈米碳管分散在10vol.%三氟乙酸的四氫呋喃

(c)多壁奈米碳管藉由10vol.%三氟乙酸及二甲基甲醯胺多次洗淨

圖 2-12 多壁奈米碳管溶入有機溶劑及三氟乙酸的 SEM 圖

(資料來源：參考書目[29])

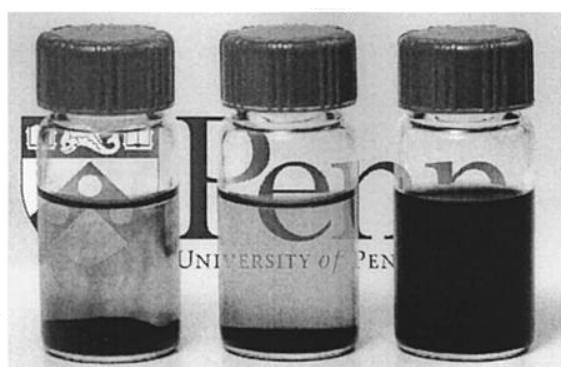


圖 2-13 (由左至右) 十二烷基硫酸鈉-高純度單壁奈米碳管 在 0.5 毫克/毫升, TX100-高純度單壁奈米碳管 在 0.8 毫克/毫升, 十二烷基苯磺酸鈉-高純度單壁奈米碳管 在 20 毫克/毫升

(資料來源：參考書目[30])



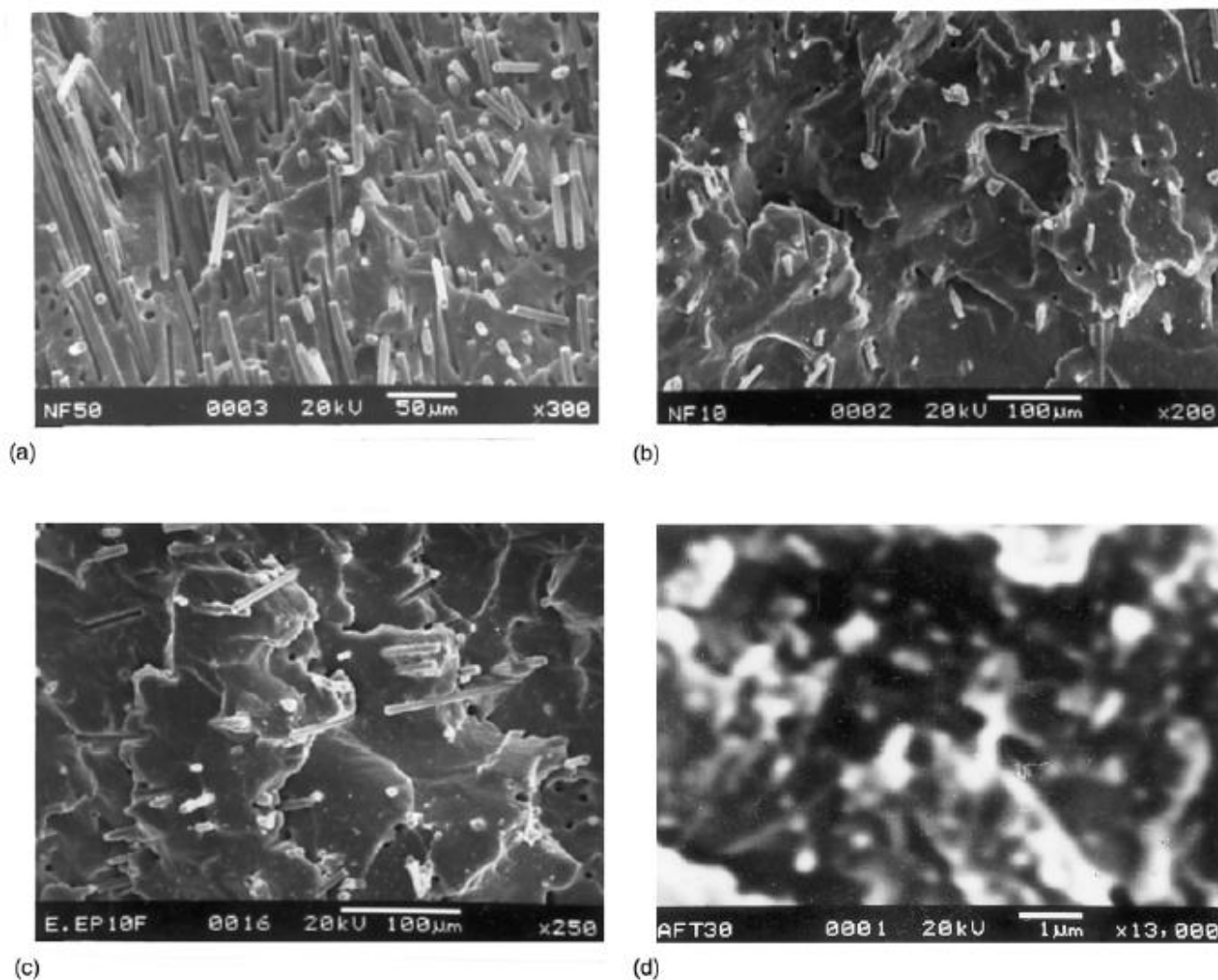


圖 2-14 (a)EVA 混 50%短碳纖維(b)EVA 混 10%短碳纖維(a)EVA/EPDM  
50/50 混 10%短碳纖維(a)EVA/EPDM 混 40%碳黑 SEM 圖

(資料來源：參考書目[31])

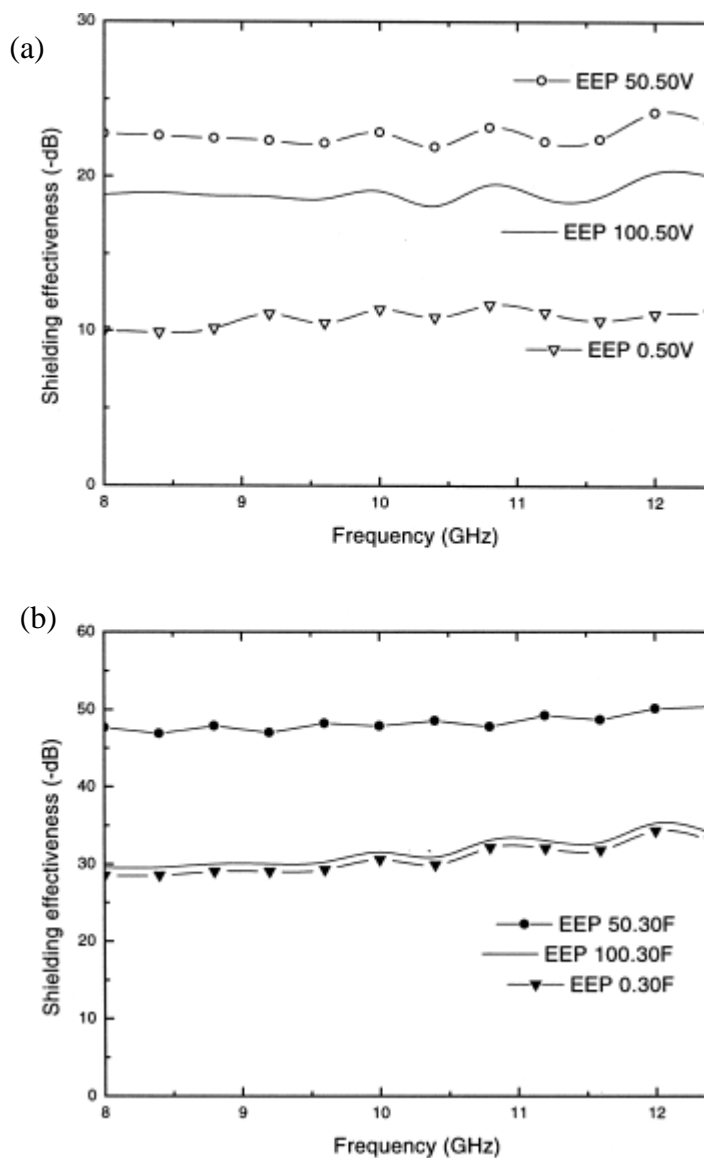
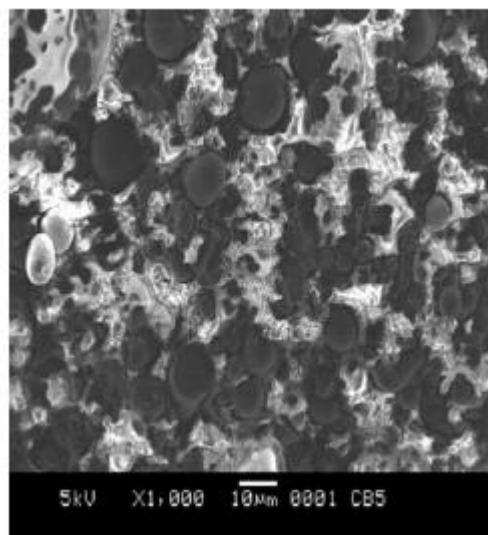


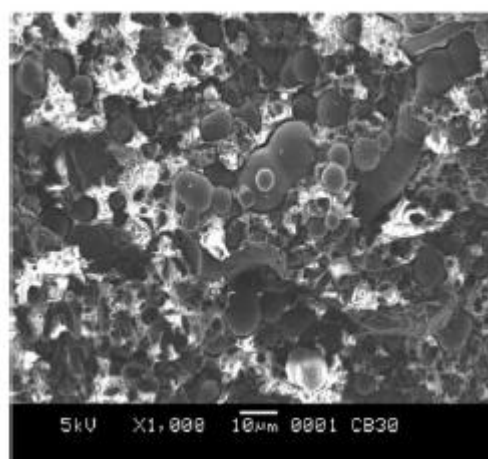
圖 2-15 (a)EVA,EPDM,EVA & EPDM50/50 混 50%碳黑(b)

EVA,EPDM,EVA & EPDM50/50 混 50%短碳纖維 電磁波遮蔽效應圖

(資料來源：參考書目[31])



(a)



(b)

圖 2-16 (a)環氧樹脂含 5 wt%碳黑(b)環氧樹脂含 30 wt%碳黑

(資料來源：參考書目[32])

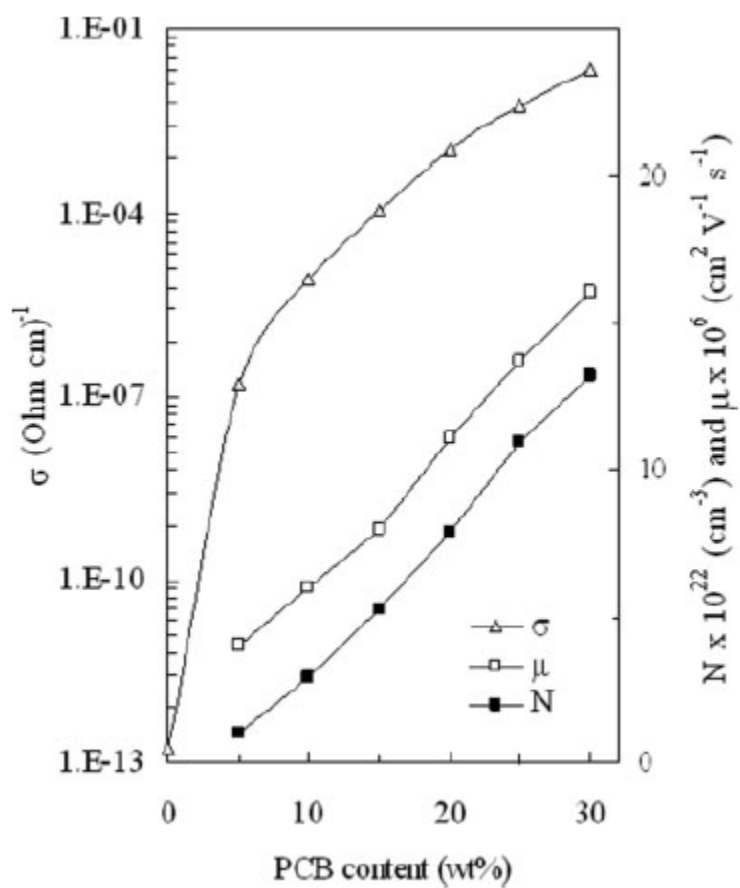


圖 2-17 在室溫下環氧樹脂/碳黑的導電率與載子移動率

(資料來源：參考書目[32])



## 第三章 實驗內容及討論

### 第一節 設備介紹

#### 壹、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)多壁奈米碳管:

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：40-90nm，長度：10-15  $\mu\text{m}$ 。

(h) 硫酸 (Sulfuric Acid,  $H_2SO_4$ ):

純度: 96 %

景明化工有限公司

(i) 硝酸 (Nitric Acid,  $HNO_3$ ):

純度: 99%

景明化工有限公司

(j) 羧甲基纖維素鈉 (Carboxymethyl Cellulose Sodium, CMC):

純度: 98%

景明化工有限公司

(k) 線性塗佈機

每單位  $5 \mu m$

最小厚度到最大厚度:  $5 \mu m - 3000 \mu m$

## 貳、奈米複合材料油漆檢驗設備

(a) 微拉曼及微激發光譜儀, 圖 3-1

光源: 雷射  $532nm, 633nm, 325nm$

頻率範圍:  $150cm^{-1}$  and  $6000cm^{-1}$

光譜範圍:  $200 \sim 1600nm$

具備作二次元拉曼影像或映像之功能

樣品型態: 固態與液體

光柵:  $1800; 600 gr/mm$

雷射點直徑:  $\leq 1 \mu m$ ,

共焦景深:  $\leq 2 \mu m$  use VIS 100X objective lens.

功能介紹: Raman 效應為一種可以有效研究分子結構, 分子振動能級、轉動能級, 分子中各種功能基或化學鍵位置的確定, 以及複雜混合分子定量分析的重要方法。Raman 散射的發生是由於介質分子本身振動或轉動, 而造成入射光子和介質分子之間發生能的交換, 使得反射後的散射光頻率發生轉變。此部顯微拉曼光譜儀能將雷射光透過光學顯微鏡聚焦到試片上, 被散射的光也透過相同的顯微鏡進入光譜儀中, 再轉成待分析的光譜。而報告

中的拉曼圖，會有兩個峰值，左邊峰值為 D band，右邊峰值為 G band，而兩值相除 G/D 值可以當作成此物質的完整特性，若同樣物質而 G/D 值越低，表示此物質已經被破壞。

(b) 表面粗度儀

最大可放置 6 吋試片

試片掃描長度範圍可達 3cm

試片旋轉角度可達 360 度

Z 軸最大垂直量測範圍可達 1mm

Z 軸量測再現性：小於 9angstroms, 1sigma guaranteed(1000angstroms setp)

試片 OM camera 可達 160 倍

探針下針測定力：1~15mg

可自動下針

具防震平台

功能介紹：表面粗度儀是用來量測物體的表面輪廓，藉由表面輪廓可知所製作的樣品之粗糙度，判斷製造成品的精路良莠。此機台是利用鑽石所製作的尖頭探針去掃描物體表面，以得到表面輪廓的資訊。在探針掃描的運動軌跡橫過物體表面，並利用一導體感測器記者會了尖針的垂質運動變化。經由針尖運動產生訊號，可以顯示待測物體的二維表面輪廓。

(c) 高解析熱電子型場發射掃描式電子顯微鏡，圖 3-2

解析度：1.5nm(15kV), 5nm(1kV)

放大倍率：×25 ~ ×500,000

加速電壓：0.5kV~ 30kV

電流：pA ~200kA

電子槍形態：熱場發射式電子槍

試片規格：直徑- 25mm 高度- 10mm

影像解析度：1280 × 1024 pixels

功能介紹：電腦化操作之高解析場發射掃描式電子顯微鏡，其特點為以熱場發射電子槍產



### 奈米材料改質並添加於建築塗料對降低電磁波影響之研究 (三)

生能量均一之電子束。能提供金屬材料及電子材料等，於高倍率下之二次電子影像(SEI)及背反電子影像(BEI)之表面型態觀察。本機台同時配置有能量分散光譜儀(EDS)能做元素成分之定性及半定量分析之工作。並附有陰極螢光光譜分析儀(CL)可做材料之光學特性分析以及電子束微影系統(EBW)，可做小線寬之微細結構及電子原件。

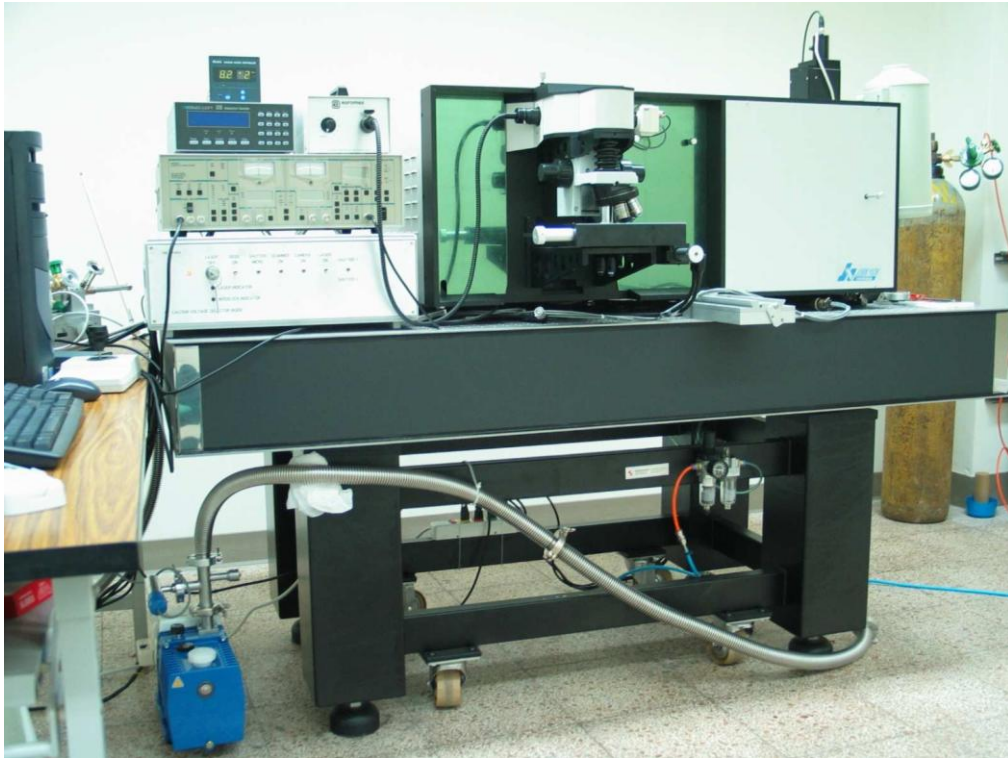


圖 3-1 微拉曼及微激發光譜儀圖

(資料來源：成功大學 微奈米科技研究中心)



圖 3-2 高解析熱電子型場發射掃描式電子顯微

(資料來源：成功大學 微奈米科技研究中心)

## 第二節 十二烷基苯磺酸鈉(NaDBS)與十二烷基硫酸鈉(SDS)分散劑之比較

先前實驗是先將奈米碳管加入活化劑十二烷基硫酸鈉有助於奈米碳管的分散，以便使電磁波屏蔽效應的提升。圖 3-3 為添加十二烷基硫酸鈉與未添加十二烷基硫酸鈉奈米碳管的比較。圖 3-4 為十二烷基硫酸鈉表面包覆奈米碳管之 SEM 與 TEM 圖。

之後在改進實驗方法與步驟，最後直接將十二烷基硫酸鈉加入混合物中直接進行超音波震盪如。在再加入十二烷基硫酸鈉並進行液態球磨的電磁波屏蔽效應比較。而從參考書目[33]，可以知道有一種新的分散劑，利用高比例的十二烷基苯磺酸鈉加入單壁奈米碳管，顯示出十二烷基苯磺酸鈉具有比十二烷基硫酸鈉更好的效果。本團隊就在這新的分散劑中做一研究。

首先，分別拿十二烷基苯磺酸鈉與十二烷基硫酸鈉做成 1%、2%、3%在摻入奈米碳管後，拿去超音波震盪。剛震盪完的樣品，經由圖 3-5 可看出十二烷基硫酸鈉與十二烷基苯磺酸鈉都具有很好的奈米碳管分散效果。經過不同時間的拍攝，分散劑加入奈米碳管會有些許的沉澱。再經過更長時間在圖 3-6 可以更明顯的看出，兩種分散劑比重較多 3%的奈米碳管沉澱較為嚴重。而經過二十四小時後，圖 3-7 每一個不同比例分散劑的奈米碳管都沉澱下來。有此可推斷，較高比例的分散劑，會使奈米碳管較易沉澱。

這些十二烷基苯磺酸鈉與十二烷基硫酸鈉分散劑混入奈米碳管，做了 Raman 分析(在第三章第一節有介紹)。由圖 3-8 與圖 3-9 的 Raman 圖裡的峰值可算出 D band 與 G band，兩值相除後得到的 G/D 值，可由圖中所知，不同比例成份分散劑對奈米碳管沒有太大影響，也就是說奈米碳管在與分散劑做結合時，奈米碳管的實質是不會被破壞的。

以上實驗是碳管加分散劑，沒有加入油漆。圖 3-10 為此次實驗的流程圖，分別做了十二烷基苯磺酸鈉與十二烷基硫酸鈉不同比例摻入油漆後，拿去做四點探針及電磁波屏蔽效應測試。而從圖 3-11 的四點探針圖，來比較十二烷基苯磺酸鈉與十二烷基硫酸鈉的差異，可明顯看出十二烷基苯磺酸鈉系列的奈米碳管複合材料的片電阻值是低於十二烷基硫酸鈉系列的奈米碳管複合材料的片電阻值。也就是在十二烷基苯磺酸鈉系列的奈米碳管複合材料的成品會有較好的導電率，對於電磁波遮蔽效應是有比較佳的幫助。

而利用網路分析儀所量到兩批不同分散劑的塗料的電磁波遮蔽效應，由圖 3-12 可以看出十二烷基苯磺酸鈉系列分散奈米碳管的塗料的電磁波遮蔽效應略高於十二烷基硫酸鈉系列分散奈米碳管的塗料的電磁波遮蔽效應。尤其在 1.75 GHz 有特別顯著的效應。不過在相比之下，兩批分散劑做出來的奈米碳管塗料，電磁波遮蔽效應是相當接近，在成本上的考量，假使需要商業化，十二烷基硫酸鈉的價格有比較好的優勢。

在參考書目[29]提到，三氟乙酸加上各種奈米碳管分散劑，能達到更好的奈米碳管分散效果。所以本團隊就利用三氟乙酸加上先前測試的十二烷基苯磺酸鈉及十二烷基硫酸鈉來做更進一步的奈米碳管改質。圖 3-13 為奈米碳管加三氟乙酸加十二烷基硫酸鈉或十二烷基苯磺酸鈉加油漆實驗流程圖，先把配好的三氟乙酸溶液與十二烷基硫酸鈉或十二烷基苯磺酸鈉的溶液混合，再加上奈米碳管，再拿去超音波震盪，使混合溶液充分與奈米碳管發生作用，由於三氟乙酸的沸點低，所以在這過程中需要使溶液維持在 5 °C，接著稀釋至中性，使奈米碳管無傷害性，再與油漆混合去做測試。圖 3-14 為經過三氟乙酸加十二烷基硫酸鈉或十二烷基苯磺酸鈉的奈米碳管混合油漆後，做電磁波遮蔽效應，可以看出經過改質後的奈米碳管，其有較好的電磁波遮蔽效果，而三氟乙酸加十二烷基硫酸鈉或十二烷基苯磺酸鈉改質後的奈米碳管來作比較，可以看出由三氟乙酸加十二烷基苯磺酸鈉的奈米碳管，在這幾筆數據中，呈現較好的效果。但要利用在商業上，經過這樣改質的奈米碳管，需要長時間製作且產量少，效果還不夠好，不足以應用在真正產品上，不過下一節在改用碳纖維，將有更好的表現。



圖 3-3 添加十二烷基硫酸鈉與未添加十二烷基硫酸鈉奈米碳管的比較 (a) 十二烷基硫酸鈉水溶液 (b) 十二烷基硫酸鈉/多壁奈米碳管水溶液 (c) 多壁奈米碳管水溶液

(資料來源：本團隊自行拍攝)

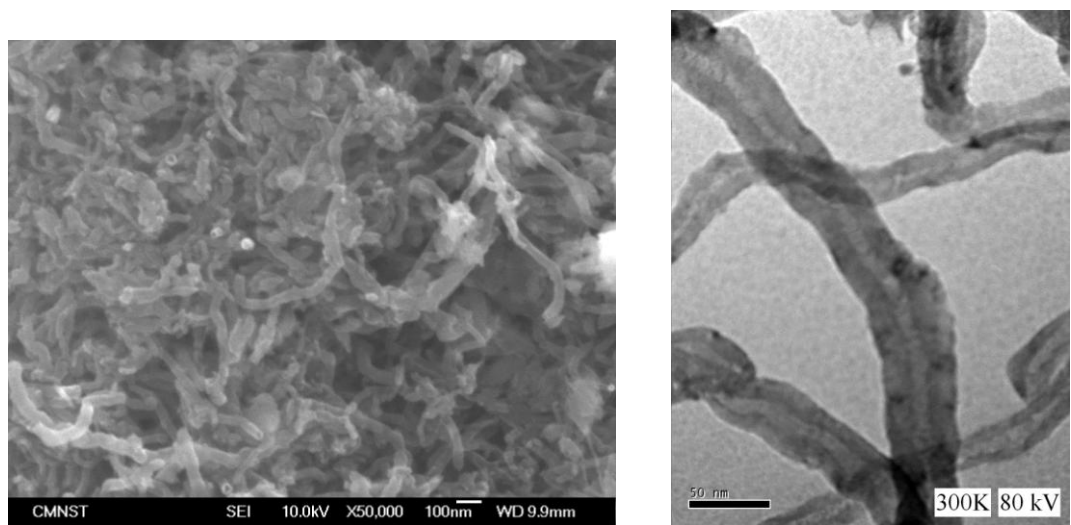


圖 3-4 十二烷基硫酸鈉表面包覆奈米碳管之 SEM & TEM

(資料來源：本團隊自行拍攝)

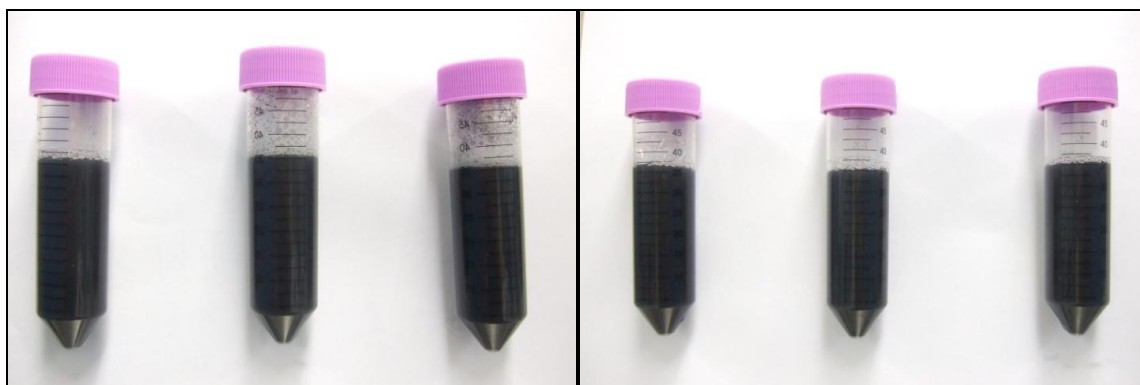


圖 3-5 左:3%, 2%, 1% 十二烷基苯磺酸鈉/奈米碳管 右: 3%, 2%, 1%十二烷基苯磺酸鈉/奈米碳管

(資料來源：本團隊自行拍攝)



圖 3-6 經過 1.5 小時 左:3%, 2%, 1% 十二烷基苯磺酸鈉/奈米碳管

右:3%, 2%, 1% 十二烷基硫酸鈉/奈米碳管

(資料來源：本團隊自行拍攝)



圖 3-7 經過 24 小時 左:3%, 2%, 1% 十二烷基苯磺酸鈉/奈米碳管

右:3%, 2%, 1% 十二烷基硫酸鈉/奈米碳管

(資料來源：本團隊自行拍攝)

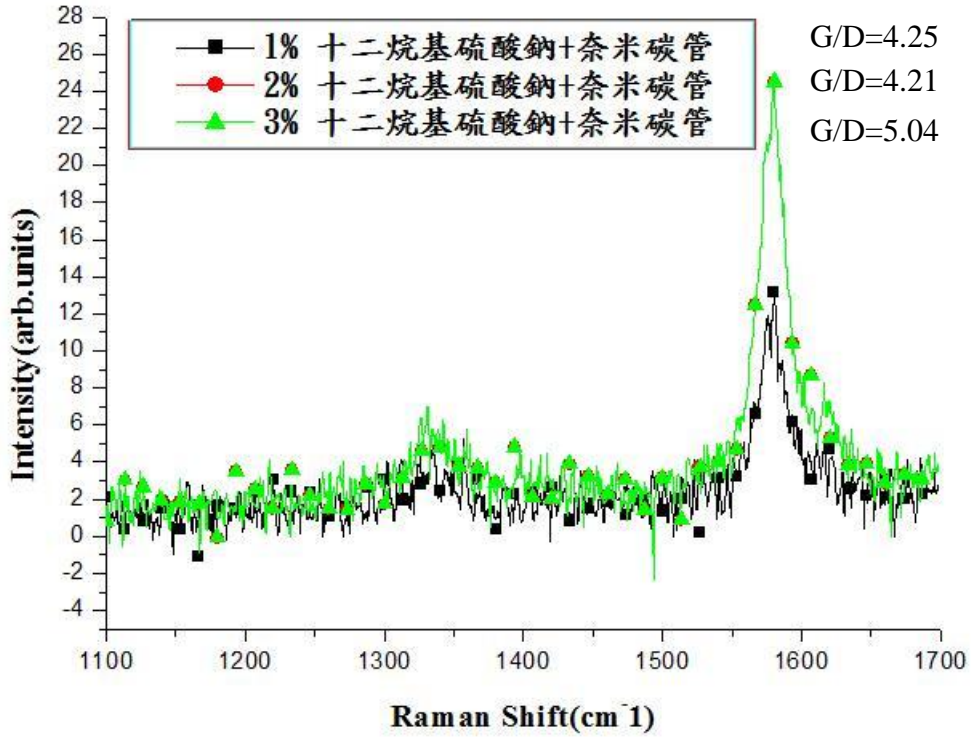


圖 3-8 1%, 2%, 3% 十二烷基硫酸鈉+奈米碳管 Raman 圖

(資料來源：本團隊自行畫製)

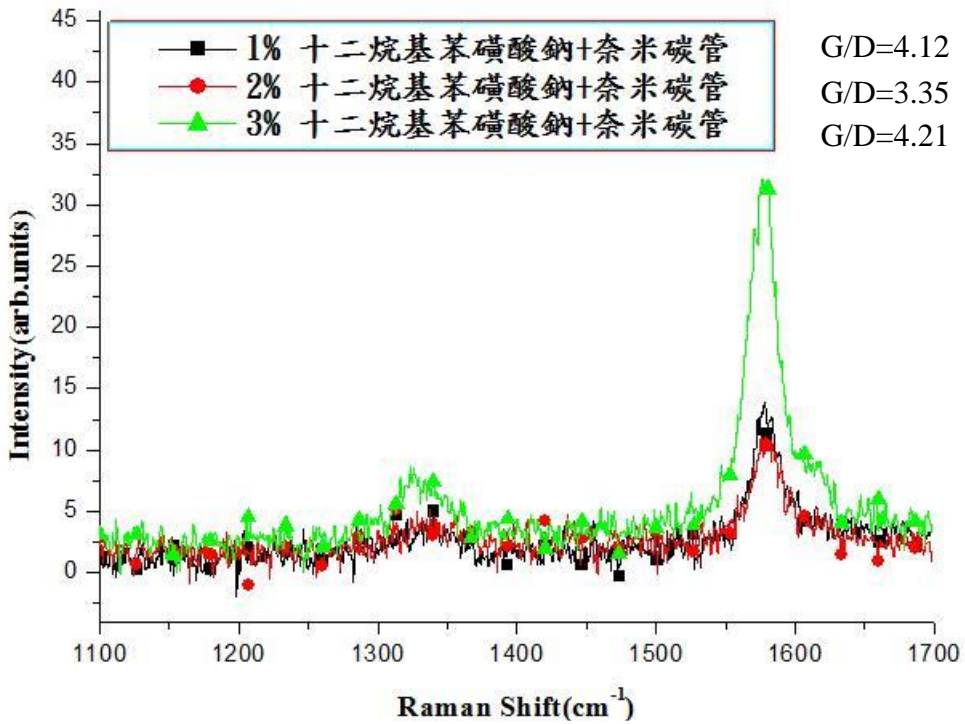


圖 3-9 1%, 2%, 3% 十二烷基苯磺酸鈉+奈米碳管 Raman 圖

(資料來源：本團隊自行畫製)

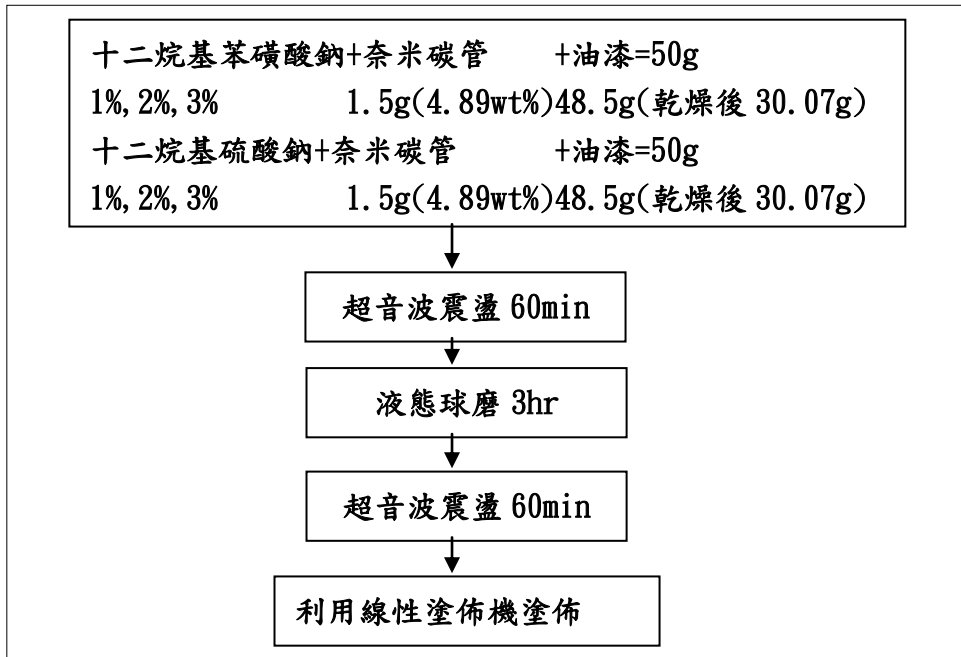


圖 3-10 1%, 2%, 3% 十二烷基苯磺酸鈉+奈米碳管 與 1%, 2%, 3% 十二烷基硫酸鈉+奈米碳管實驗流程圖

(資料來源：本團隊自行畫製)

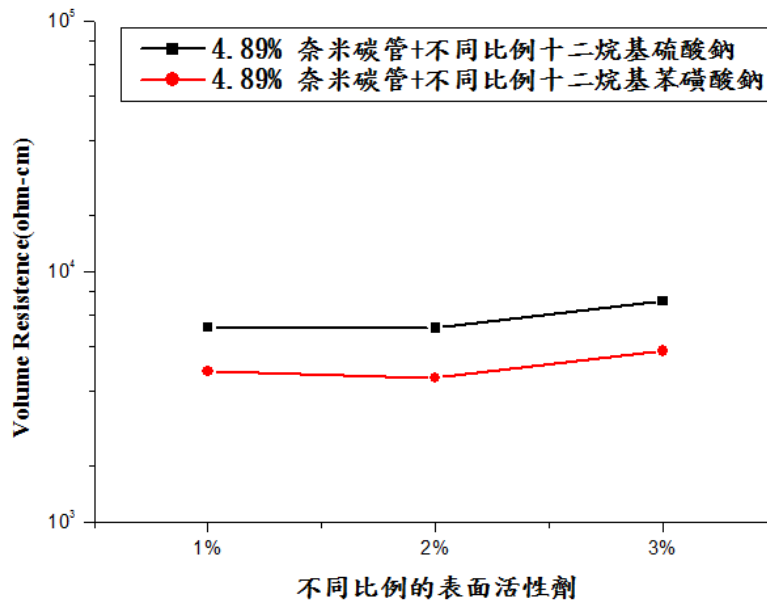


圖 3-11 十二烷基苯磺酸鈉+奈米碳管 與十二烷基硫酸鈉+奈米碳管四點探針圖

(資料來源：本團隊自行畫製)



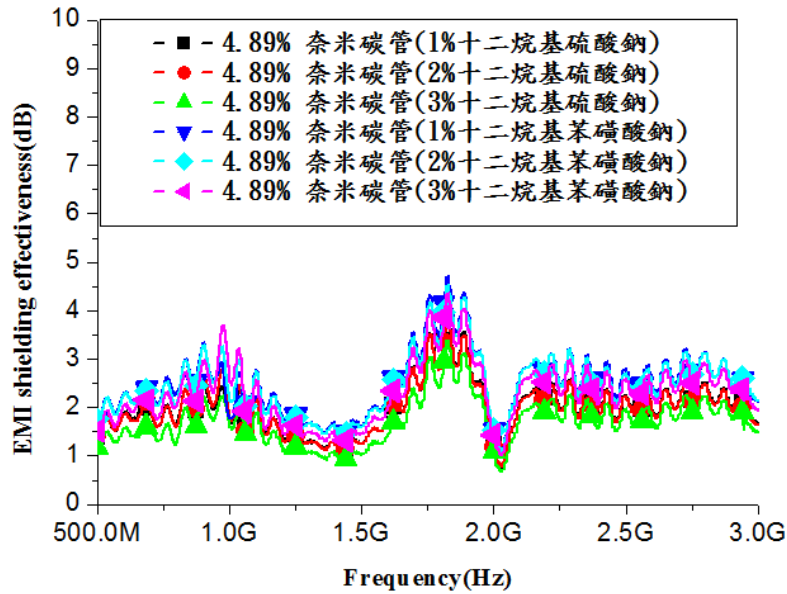


圖 3-12 十二烷基苯磺酸鈉+奈米碳管 與十二烷基硫酸鈉+奈米碳管  
電磁波屏蔽圖

(資料來源：本團隊自行畫製)

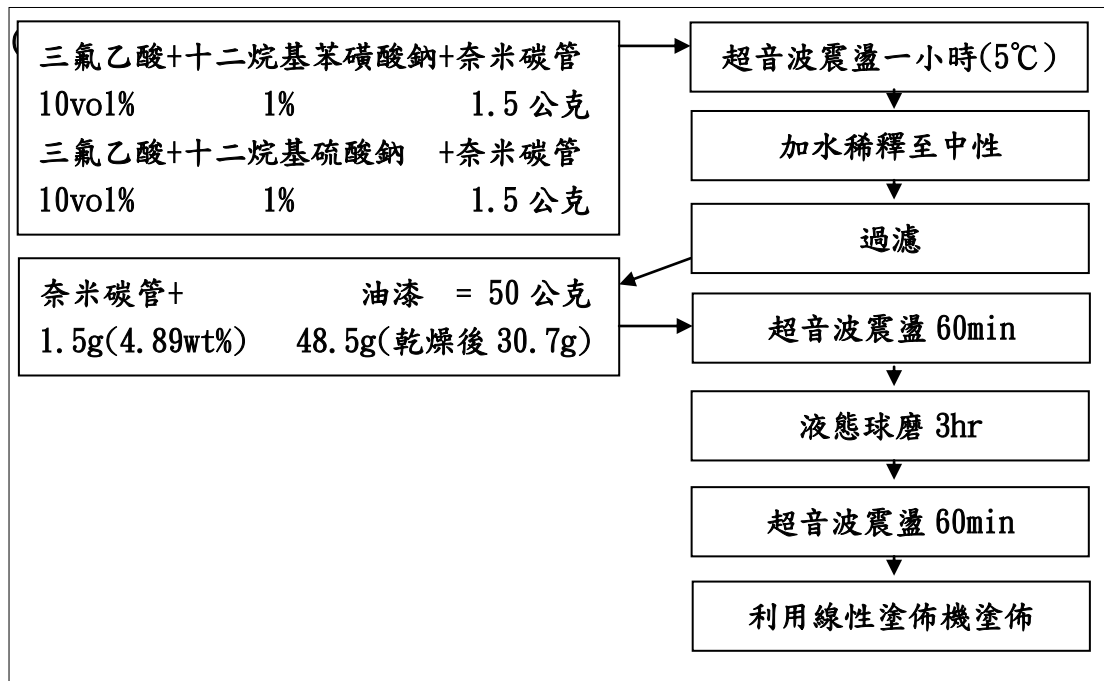


圖 3-13 奈米碳管+三氟乙酸+十二烷基硫酸鈉/十二烷基苯磺酸鈉+油漆

實驗流程圖

(資料來源：本團隊自行畫製)

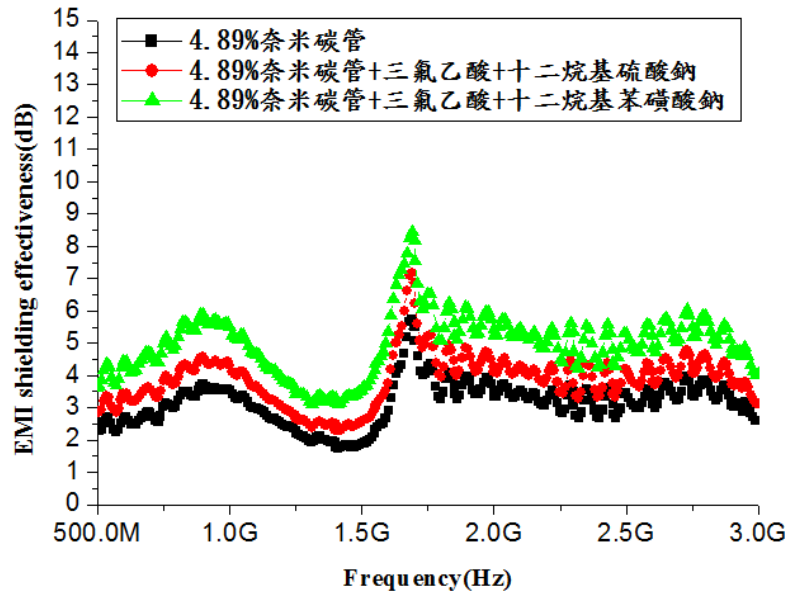


圖 3-14 奈米碳管+三氟乙酸+十二烷基硫酸鈉/十二烷基苯磺酸鈉+油漆

電磁波遮蔽效應圖

(資料來源：本團隊自行畫製)

### 第三節 碳纖維

#### 壹、不同比例碳纖維

電磁波吸收劑按其作用原理分為電損耗型和磁損耗型吸收劑。電損耗型吸收劑主要通過與電場的相互作用來吸收電磁波，吸收效率取決於材料的介電常數，主要有以碳黑、碳化矽及特種碳纖維等為代表的電阻型吸收劑和鈦酸金貝鐵電陶瓷等為代表的電介質吸收劑，後者的介質損耗隨頻率變化極其敏感，吸收頻域較窄，應用不多。磁損耗型吸收劑對電磁波的衰減主要來自於磁損耗，如鐵氧體和羰基鐵粉等，目前已獲得了廣泛的應用。此次碳纖維為電阻型吸收劑。

碳纖維主要是由碳元素組成的一種特殊纖維，其含碳量隨種類不同而異，一般在90%以上。碳纖維具有一般碳素材料的特性，如耐高溫、耐磨擦、導電、導熱及耐腐蝕等。

碳纖維的電阻率為  $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ，是雷達波的強反射體，只有經過特殊處理的碳纖維才具有吸波性能。日本曾有專利報導已研製出一種吸波型特種碳纖維，在10GHz時介電常數為8~12，用這種碳纖維與環氧樹脂複合製備了厚度為3mm的層壓平板，在X波段反射衰減達15dB。碳纖維的處理主要圍繞調節電阻率的目標，目前處理製程有：(1)降低碳纖維的碳化溫度，以降低其晶化溫度，使其結構變得疏鬆，這種方法效果較好，但是會明顯降低碳纖維的模量與強度；(2)改變碳纖維橫截面的形狀和大小，可以精確控制其電導率；(3)對碳纖維進行表面改性，在碳纖維表面沉積一層有微小孔穴的碳粒或噴塗一層金屬鎳，均可改善其電磁性能，而使碳纖維具有一定吸波性能。另外還有將SiC和C以不同比例，通過人工設計製備出有較高力學性能和吸波性能的SiC-C纖維。

圖3-15為不同比例的碳纖維+油漆與奈米碳管+油漆的實驗流程圖，使碳纖維與奈米碳管做一比較，其後在測量其電磁波屏蔽效應，再測量四點探針。由圖3-16可以知道當碳纖維的重量百分比提高，片電阻值有降低的趨勢，而圖3-17顯示電磁波遮蔽效應也有大大的提升，在高比例的碳纖維+油漆的塗料擁有比起低比例奈米碳管還要更有效果，奈米碳管因為有很高的接觸面積，在製作時有很大的黏滯性，所以無法用同樣奈米碳管的比與同樣碳纖維的比例來作比較。

## 貳、碳纖維與奈米粒子

奈米材料是指材料組成尺寸在奈米量級(1-100nm)，具有量子尺寸效應、宏觀量子穿隧效應，所以增加金屬的奈米粒子，除了可以增加其導電性外，還可以增加其導磁性，藉以提高電磁波屏蔽效應，也可以減少奈米碳管的消耗量，達到節省成本的目的。

先前實驗所使用的是羧基鐵與銅奈米粒子，而使用羧基鐵與奈米粒子的原因在於羧基鐵具有良好的導磁性在電磁波屏蔽方面應該具有優異的效果，而使用奈米銅粒子是因為銅的導電率是僅次於銀，所以在導電率方面具有優異的效果。而電磁波屏蔽效應要好，就要具備有良好的導磁率與導電率，所以選此兩種材料。

之前是以奈米碳管為主體，此次實驗會改用碳纖維為主體。摻入不同奈米粒子羧基鐵、奈米銅及奈米碳管，做一系列的比較。

圖 3-18 為碳纖維+奈米碳管+油漆的流程圖。來比較碳纖維加入奈米碳管後，是否有加乘效果。而從圖 3-19 來看，比起 6.9%的奈米碳管來講，6.9%的碳纖維是幾乎沒有什麼電磁波遮蔽效果，而兩者混在一起，再拿去看結果，其混合後的塗料的電磁波遮蔽效應有了些許的提升。改成 40.9%的碳纖維，發現有較好的提升，而此比例的碳纖維再加上 6.9%的奈米碳管，發現電磁波遮蔽效應提升也是些許效果。

表 3-1 是本團隊購買碳纖維三種不同尺寸，最常用的碳纖維尺寸直徑是 10~15  $\mu\text{m}$ ，長度 30~50  $\mu\text{m}$ ，價錢為每一克 3 元。圖 3-20 為直徑 10~15  $\mu\text{m}$  與直徑大約 7  $\mu\text{m}$  的兩種碳纖維，在相同比例下，做出來的電磁波遮蔽效應圖，其顯示出兩種不同尺寸的碳纖維的電磁波遮蔽效應是差別不大，所以將來會集中在尺寸直徑 10~15  $\mu\text{m}$  的碳纖維為主體來做研究。至於尺寸直徑 0.6  $\mu\text{m}$  的碳纖維過於昂貴，每一公克的成本高達 231 元，本團隊就未對此尺寸碳纖維來做研究。

而奈米碳管與碳纖維混合後，提升些許防電磁波，現在改成羧基鐵和奈米銅的奈米粒子，去探討碳纖維與金屬奈米粒子會有什麼變化。圖 3-21 是羧基鐵和奈米銅加上碳纖維和油漆的實驗流程圖。因為 40.9%的碳纖維比起 6.9%的碳纖維來的有效果，所以選用 40.9%的碳纖維做為基準，再加上不同比例的羧基鐵和奈米銅。圖 3-22 是碳纖維加上羧基鐵與碳纖維加上奈米銅的四點探針圖，可以看出電阻率為 40.9%碳纖維最低，但

是加上羰基鐵或奈米銅後，有上升的趨勢，當把羰基鐵及奈米銅的比例提高，電阻率也會略升。圖 3-23 是碳纖維加上羰基鐵和油漆的電磁波屏蔽效應，可以發現加入羰基鐵後的塗料，其電磁波遮蔽效應有降低的趨勢，加越多有再降低的影響。而圖 3-24 是碳纖維加上奈米銅和油漆的電磁波屏蔽效應，奈米銅也是和加上羰基鐵一樣，電磁波屏蔽效應也是有降低的趨勢。猜測是電損耗型吸收劑的碳纖維與磁損耗型吸收劑的羰基鐵和奈米銅，是會互相干擾其電磁波遮蔽效應，所以將來要考慮製作防電磁波塗料時，要避此兩種材料混在一起。

金屬奈米粒子經過製作過程中及存放過程中，會有金屬氧化的問題。因此本團隊購買了新的奈米銅，再拆封後立即製作成遮蔽電磁波的油漆，經圖 3-25 的(a)可以看出新的奈米銅製作出來顏色是偏紅銅色，而(b)、(c)的左邊是舊的奈米銅，顏色偏鐵灰色。從顏色可以辨別新與舊的奈米銅，偏紅銅色的奈米銅是氧化較淺，偏鐵灰色的奈米銅氧化較深。此新與舊的奈米銅摻入碳纖維和油漆中，圖 3-26 可以看出不論是何種比例，摻入碳纖維後的防電磁波塗料，其遮蔽電磁波效應都會降低，而不同氧化程度的新、舊奈米銅也是出現會降低電磁波遮蔽效應，所以更加可以確定在製作過程中，不要把兩種不同電磁波吸收方式的材料，混合加入在一起，避免出現此降低遮蔽電磁波的功用。要使奈米銅完全不氧化的製作過程，需要高濃度氮氣空間及特殊處理方式，方法過程複雜且不利施工便利性，因此不採用此方法來製作。

### 參、碳纖維與碳黑

而電損耗型吸收劑的碳纖維與磁損耗型吸收劑的羰基鐵和奈米銅，是會互相干擾其電磁波遮蔽效應，所以改用電損耗吸收劑的碳黑來做研究。

碳黑是以含碳原料（主要為石油）經不完全燃燒而產生的微細粉末。外觀為純黑色的細粒或粉狀物。顏色的深淺，粒子的細度，比重的大小，均隨所用原料和製造方法的不同而有差異。碳黑是常用的導電填充劑，價格便宜，和塑膠複合材料有很好的成型性，也就是我們常見看到的輪胎。它的來源是利用含碳化合物在空氣不足時燃燒，會放出黑煙，是因為產生很小的碳粒子，這種碳粒子通常叫作碳黑。碳黑是屬於介電質型吸收劑，其一次顆粒徑為奈米級，可以與其他材料複合，以調節材料的電磁參數，達到吸波效果。

此次實驗分別選用了不同粒徑的碳黑來做研究，分別有 030 與 050 碳黑，此 030 和 050 是代表著碳黑的粒徑大小，分別是 30nm 及 50nm 直徑的粒子。圖 3-27 為此次用不同粒徑碳黑加上碳纖維和油漆的實驗流程圖。來使不同不同粒徑碳黑加上碳纖維和油漆的電磁波屏蔽效應做一比較。由圖 3-28 可以看出單純只用碳黑，它的電磁波遮蔽效應並不好，必須與高比例的碳纖維摻在一起，才有幫助提升的作用。

圖 3-29 是將不同粒徑的碳黑和碳纖維做一新與舊的探討。分別是(a)碳黑直徑：50nm：新(b)碳黑直徑：50nm：舊(c)碳黑直徑：30nm：新(d)碳黑直徑：30nm：舊(e)碳纖維：新(f)碳纖維：舊，這些材料去做拉曼光譜，分別可得到每個材料的 G/D 值。每一樣材料之 G/D 值為(a)碳黑直徑：50nm：新：G/D =0.96(b)碳黑直徑：50nm：舊：G/D =0.85 (e)碳纖維：新：G/D =2.2 (f)碳纖維：舊：G/D =1.23，其中(c)碳黑直徑：30nm：新(d)碳黑直徑：30nm：舊的 G band 與 D band 不明顯，所以無法得知其 G/D 值。不過由其他材料的 G/D 值可以看出，新材料的 G/D 值比舊材料來的高，所以在碳類材料存放時，放久之後品質會有略降的情形。在圖 3-30 時可以看出由同樣碳纖維加新舊的碳黑來做防電磁波油漆，其電磁波遮蔽效應有出現差異，新的碳黑表現出較好的電磁波遮蔽效應，但差異並不大。由此發現，碳類材料需要好的保存，才能保持好的品質，成品出來有較高的效果。

圖 3-31 是不同比例的碳纖維和不同比例的兩種尺寸不同的碳黑做成防電磁波油漆的流程圖。圖 3-32、圖 3-33 分別是不同比例的碳纖維和不同比例 030 的碳黑加上油漆的四點探針圖及電磁波屏蔽效應圖。圖中第一筆和第二筆是改變碳纖維比例，可以看出電磁波屏蔽效應時有上升的幫助，與先前碳纖維重量百分比加大，電磁波屏蔽效應是有跟著提升。而圖中第一筆和第三筆是改變碳黑的比例，可以看出電磁波屏蔽效應也是有上升的趨勢，所以增加碳黑這電損耗吸收劑是有幫助電磁波屏蔽效應。同樣換成 050 碳黑來做一比較，從圖 3-34、圖 3-35 可以知道增加碳纖維重量百分比，依然可以幫助電磁波屏蔽效應的增加，而比較改變碳黑的比例，也是對於電磁波屏蔽效應是有提升的幫助。圖 3-36 是用利用 030, 050 碳黑和碳纖維做比較，在碳纖維 61.7%碳黑 6.9%此比例中，可以注意到 050 的碳黑有較好電磁波屏蔽效果。

圖 3-37 是將碳纖維加上碳黑後，利用線性塗佈，藉使塗佈厚度為 300  $\mu\text{m}$ 、600  $\mu\text{m}$ 、900  $\mu\text{m}$  參數來實施電磁波遮蔽效應的測試，可由圖中觀察出電磁波遮蔽效應是與複合

材料塗佈是成正比的關係，與先前參考書目所示，電磁波屏蔽效應與量測的複合材料厚度相關是有符合。

測試碳黑直徑 30nm 與 50nm 可以觀察出，50nm 的碳黑加上碳纖維有較好的效果。因此把碳黑 50nm 的比例繼續調高，測試防油漆可摻入碳黑和碳纖維的極限。由圖 3-38 的電磁波屏蔽效應圖及 3-39 的四點探針圖發現當碳黑到達 10% 碳纖維 61.7% 此比例時，電磁波遮蔽效應就提升不大，碳黑達到 12.9% 碳纖維 61.7%，其電磁波遮蔽效應開始降低，猜測是碳纖維與碳黑沒有很好的結合。

#### 肆、羧甲基纖維素

當碳黑比例太高時，碳纖維、碳黑與油漆無法有一個很好的結合，所以找了一種結合劑來做試驗。此選用結合劑是羧甲基纖維素，英文名為 Carboxymethyl Cellulose Sodium(簡稱：CMC)，此結合劑是纖維的一種衍生物，為羧甲基群體(-CH<sub>2</sub>-COOH)結合著羥基群體的葡萄糖單體，可以作為增稠劑、黏合劑、成膜劑且可保護膠體。目前廣泛應用於食品、醫藥、化妝品、造紙、紡織、洗滌...等行業。日常生活最常用在牙膏、冰淇淋...等。此羧甲基纖維素是政府合格檢驗產品，無對動物有害成份，所以用此結合劑做出來的防電磁波油漆對人體無害。

製作過程與之前沒有太大變化，製作流程圖為圖 3-40，在製作前，先把羧甲基纖維素配成 2wt% 與水攪拌至溶解，再與碳黑、碳纖維及油漆混合。加入羧甲基纖維素與之前未加羧甲基纖維素的差別可從圖 3-41 看出來，以前的油漆在製作完後，隔一段時間會有沉澱現象，要像市售油漆一樣(市售油漆為水與油漆會分離)，使用時要再攪拌。而加入羧甲基纖維素後，可以看出有較好的防止沉澱作用。而利用棉花棒在油漆試片上滾動，可以從圖 3-42 看出，未加羧甲基纖維素的油漆，碳黑與碳纖維的粉末會有些許沾附到棉花棒，而加入羧甲基纖維素後，油漆試片變得不易沾附碳纖維和碳黑的粉末。接下來把同樣比例的碳纖維與碳黑油漆摻入 0.5wt% 與 2wt% 的羧甲基纖維素，其圖 3-43 為電磁波遮蔽效應，可以看出在同樣比例的碳纖維和碳黑的油漆摻入 0.5wt% 與 2wt% 的羧甲基纖維素與未摻入羧甲基纖維素是有同樣的電磁波遮蔽效應，

表示羧甲基纖維素不影響電磁波遮蔽效應。圖 3-44 是之前高比例的碳黑加上碳纖

維的油漆，與羧甲基纖維素混合後，塗佈  $300\ \mu\text{m}$ ，可以發現碳黑直徑是  $30\text{nm}$  或  $50\text{nm}$ ，比例越高越能使電磁波遮蔽效應增加，之前出現 12.9%碳黑 61.7%碳纖維此比例會降低電磁波遮蔽效應，在加入羧甲基纖維素後，此降低遮蔽電磁波的狀況沒有出現，反而有提升的現象，這原因或許是碳纖維和碳黑在高比例時，羧甲基纖維素有很好的幫助結合。碳黑直徑是  $30\text{nm}$  和  $50\text{nm}$  的防電磁波油漆，在碳黑低比例時，是直徑  $50\text{nm}$  的碳黑較好的效果，把碳黑提高到 12.9%，直徑  $30\text{nm}$  的碳黑出現有較好的電磁波遮蔽效應。而塗佈厚度達到  $600\ \mu\text{m}$  時，直徑  $30\text{nm}$  的 12.9%碳黑 61.7%碳纖維和油漆混入羧甲基纖維素後，從圖 3-45 出現本團隊最高的遮蔽電磁波效應，大約有 20dB，換算成入射功率與穿透後的功率比值，是約為 1%，換句話說，相當於遮蔽掉 99%的電磁波。

為了探討加入羧甲基纖維素有什麼差異，本團隊把碳纖維加碳黑加油漆摻入羧甲基纖維用 SEM 觀測，從圖 3-46 及圖 3-47 為碳纖維加碳黑加油漆加羧甲基纖維素 SEM 圖 (a)10000 倍(b)5000 倍(a)1000 倍及碳纖維加碳黑加油漆未加羧甲基纖維素 SEM 圖 (a)10000 倍(b)5000 倍(a)1000 倍。可以觀測到有加入羧甲基纖維素後，在碳纖維上有黏附著碳黑，而未加入羧甲基纖維素的碳纖維，黏附較少的碳黑，圖 3-47 可以看出碳黑大多堆積在碳纖維之間，與圖 3-46 有不一樣的堆積方式。由此可以推測，碳類材料的接觸面積有程度的相關電磁波遮蔽效應。

表 3-1 碳纖維不同尺寸與價格

碳纖維種類	直徑( $\mu\text{m}$ )	長度( $\mu\text{m}$ )	價錢(元/公克)
A	10~15	30~50	3
B	大約 7	大約 30	4.2
C	小於 0.6	大約 5	231

(資料來源：本團隊自行畫製)



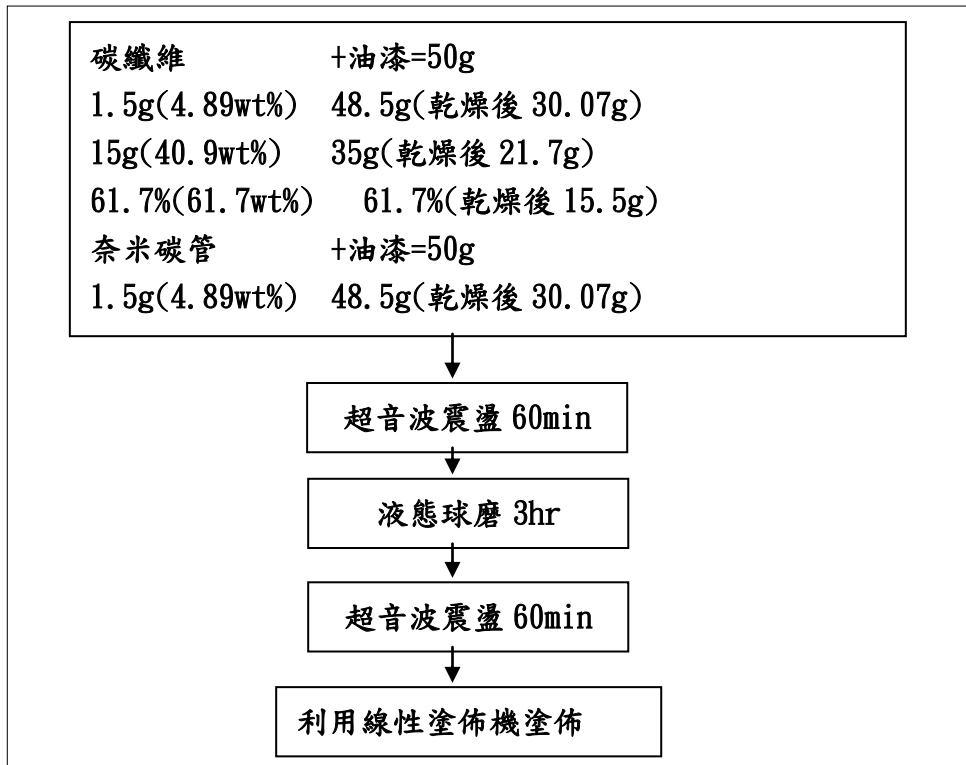


圖 3-15 碳纖維+油漆 與 奈米碳管+油漆實驗流程圖

(資料來源：本團隊自行畫製)

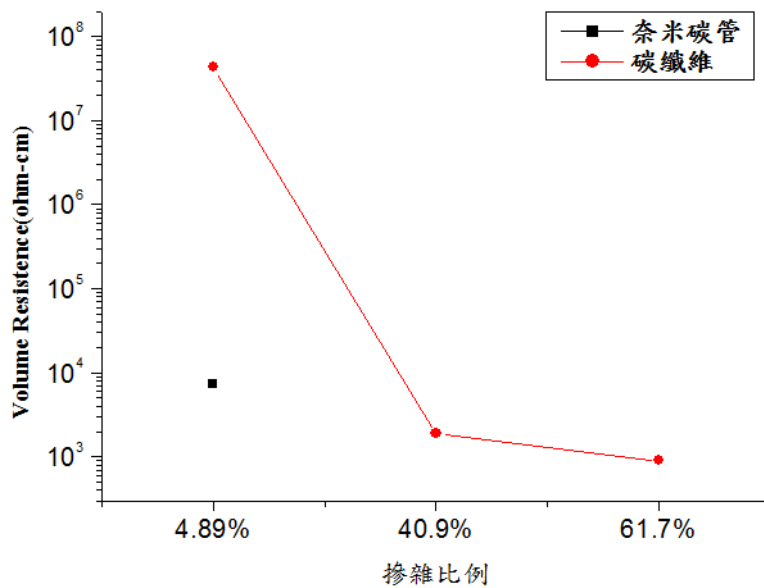


圖 3-16 碳纖維+油漆 與 奈米碳管+油漆四點探針圖

(資料來源：本團隊自行畫製)

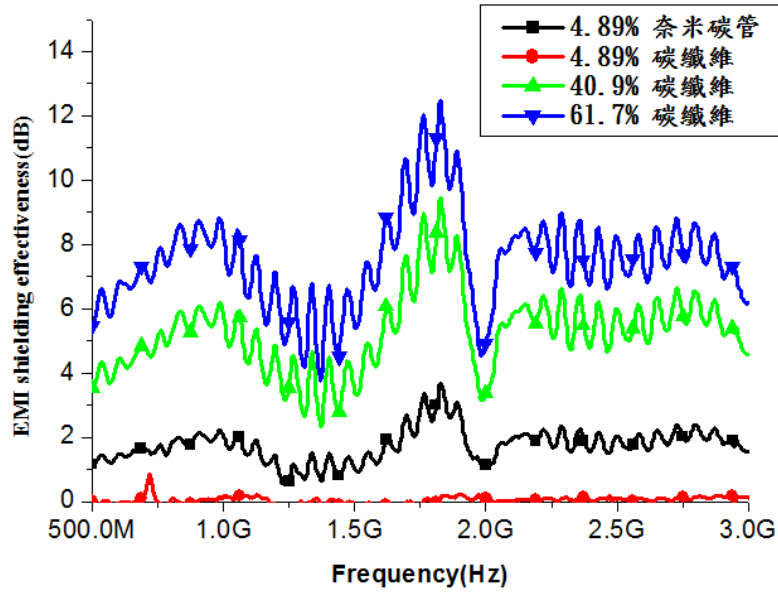


圖 3-17 碳纖維+油漆 與奈米碳管+油漆電磁波屏蔽效應圖

(資料來源：本團隊自行畫製)

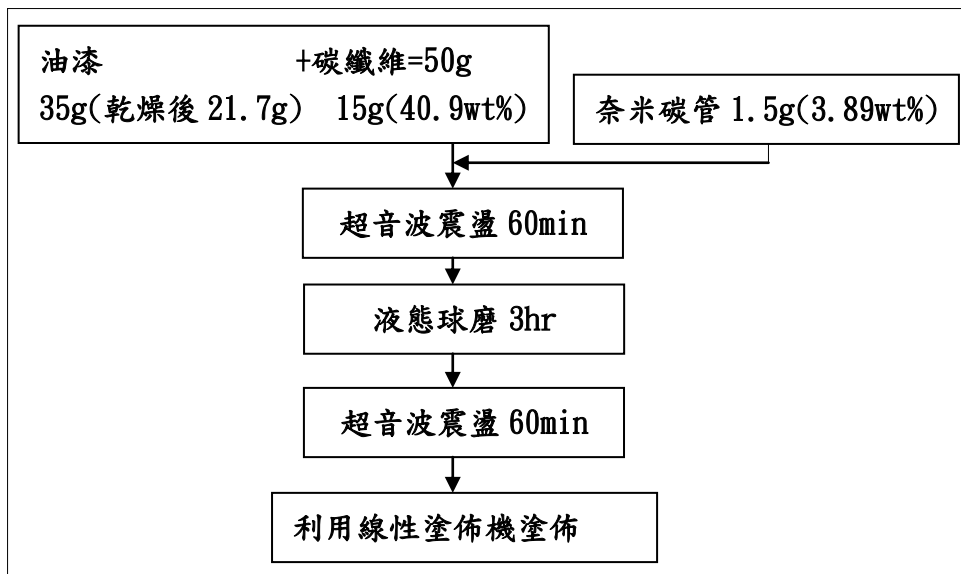


圖 3-18 碳纖維 + 奈米碳管 + 油漆 實驗流程圖

(資料來源：本團隊自行畫製)

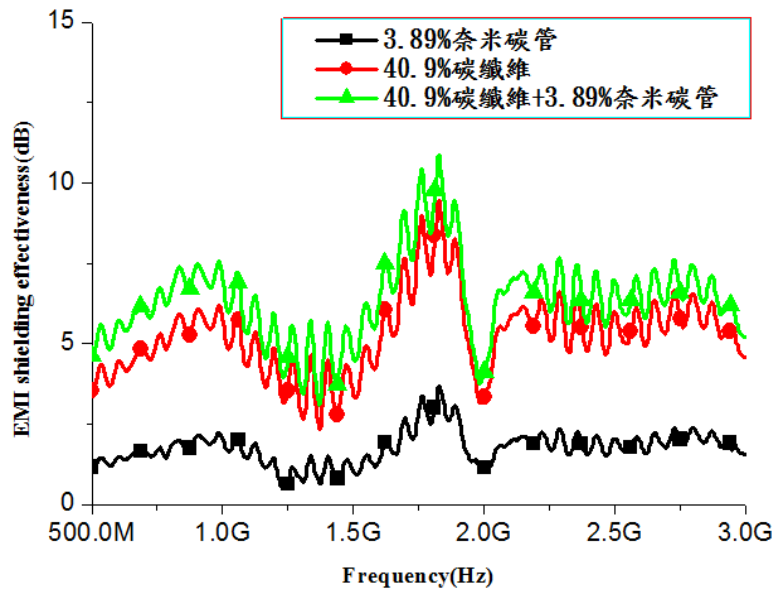


圖 3-19 碳纖維 + 奈米碳管 + 油漆電磁波屏蔽效應圖

(資料來源：本團隊自行畫製)

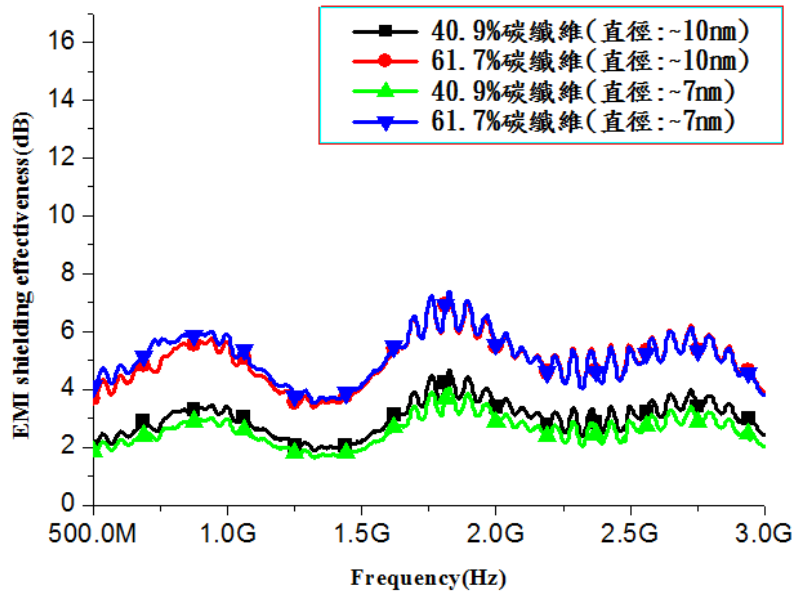


圖 3-20 不同尺寸碳纖維 + 油漆 電磁波屏蔽效應圖

(資料來源：本團隊自行畫製)

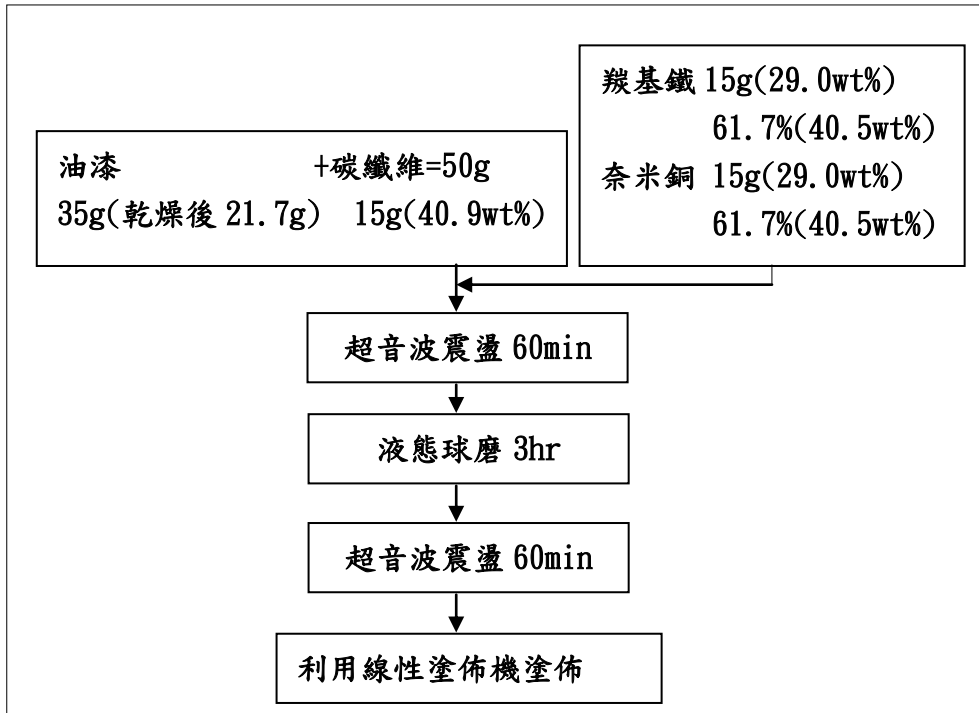


圖 3-21 碳纖維 + 羰基鐵/奈米銅 + 油漆實驗流程圖

(資料來源：本團隊自行畫製)

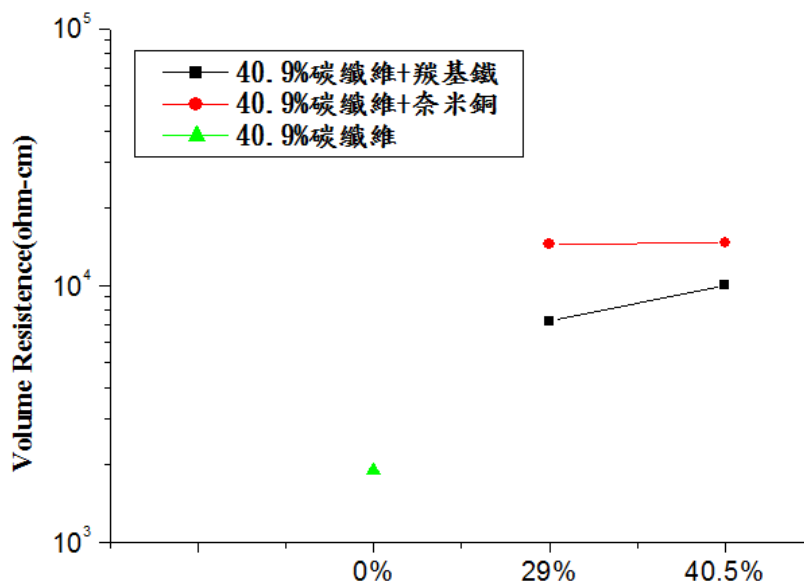


圖 3-22 碳纖維 + 羰基鐵/奈米銅 + 油漆 四點探針圖

(資料來源：本團隊自行畫製)

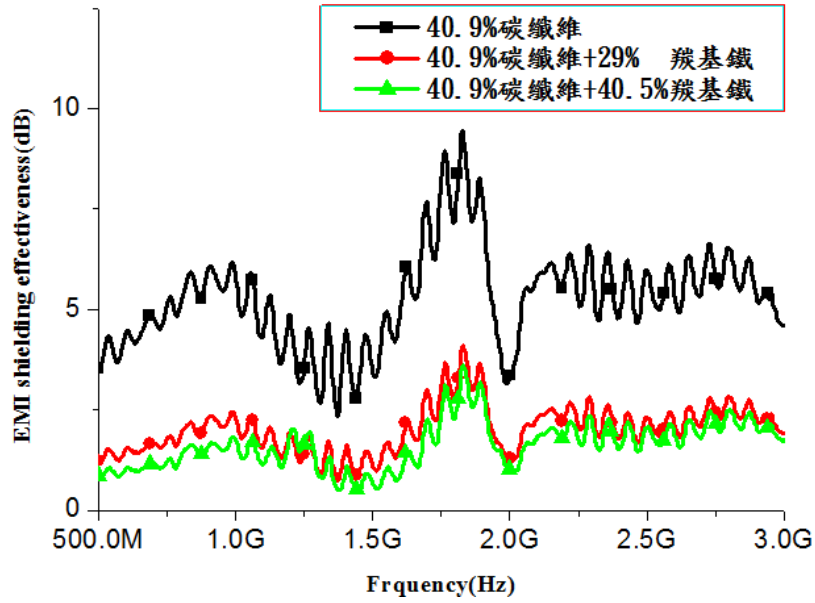


圖 3-23 碳纖維 + 碳基鐵 + 油漆 電磁波屏蔽圖

(資料來源：本團隊自行畫製)

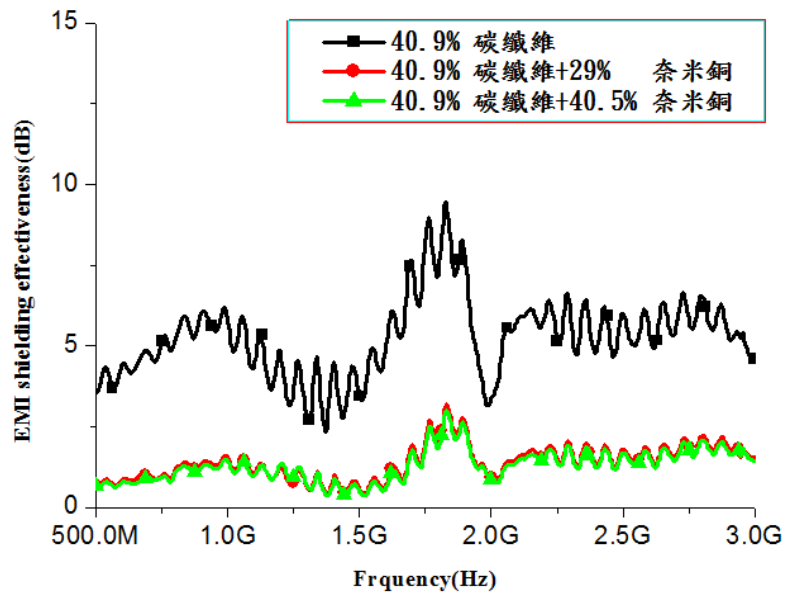


圖 3-24 碳纖維 + 奈米銅 + 油漆 電磁波屏蔽圖

(資料來源：本團隊自行畫製)

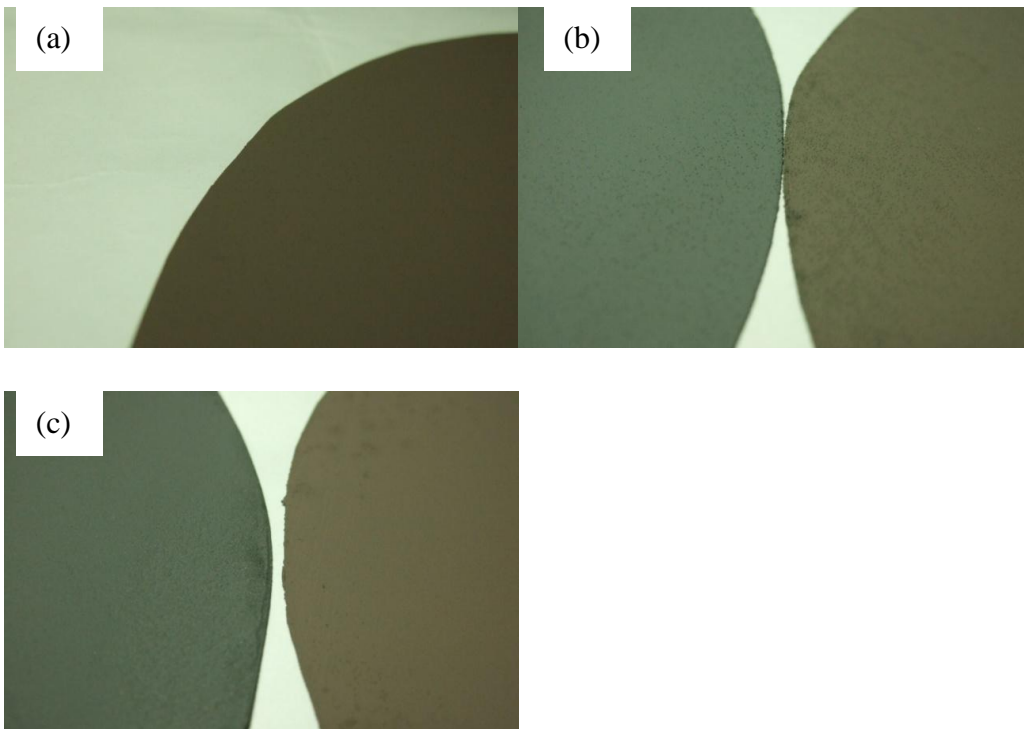


圖 3-25 碳纖維 + (新、舊)奈米銅 + 油漆圖 (a)61.7%奈米銅:新(b)40.9%  
 碳纖維 29%奈米銅:新右、舊左(c)40.9%碳纖維 40.5%奈米銅:新右、舊左  
 (資料來源：本團隊自行畫製)

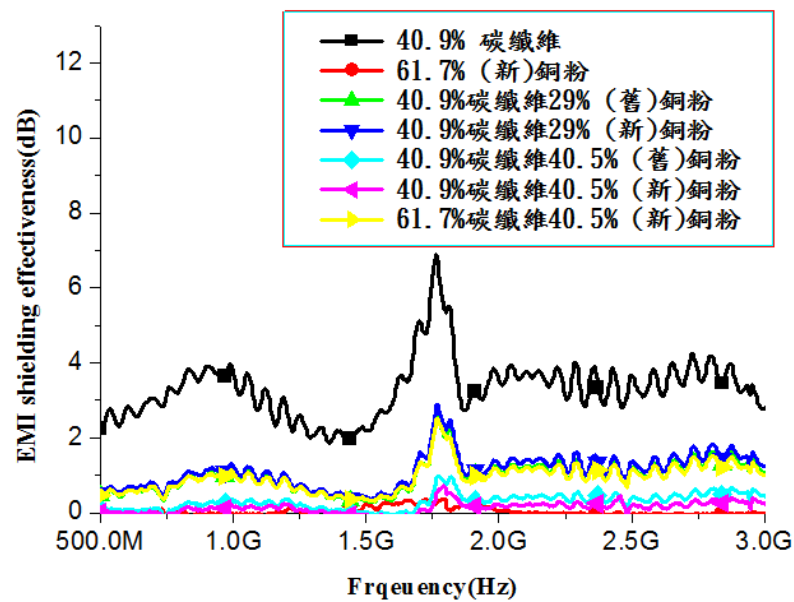


圖 3-26 碳纖維 + (新、舊)奈米銅 + 油漆 電磁波屏蔽圖  
 (資料來源：本團隊自行畫製)

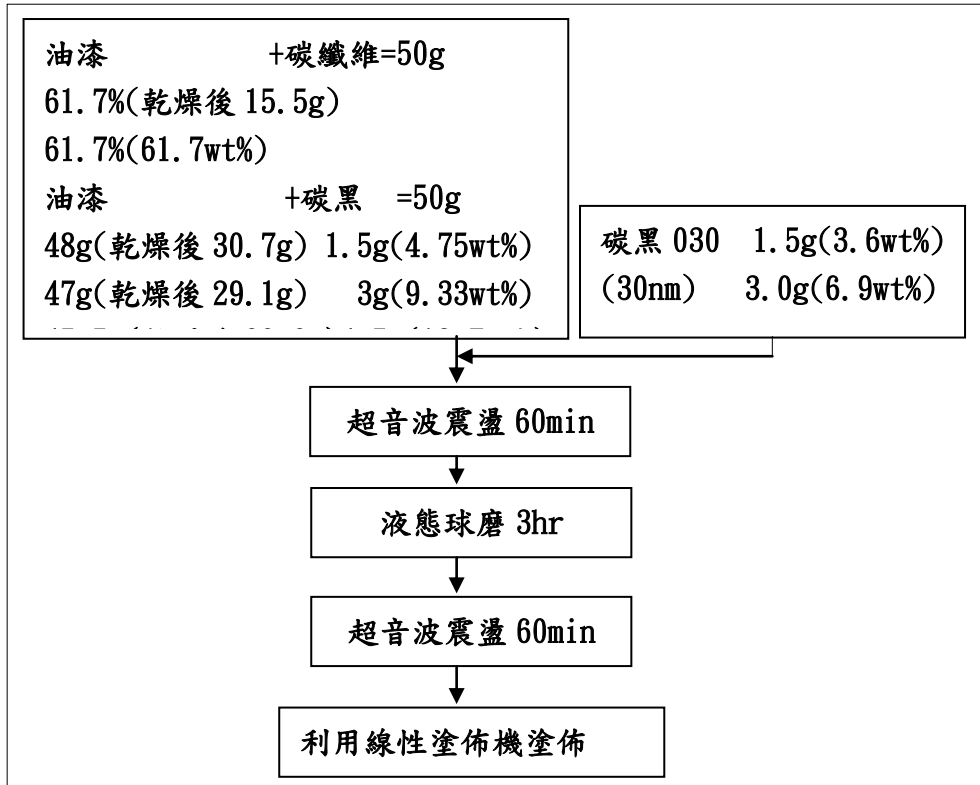


圖 3-27 碳纖維 + 碳黑 + 油漆實驗流程圖

(資料來源：本團隊自行畫製)

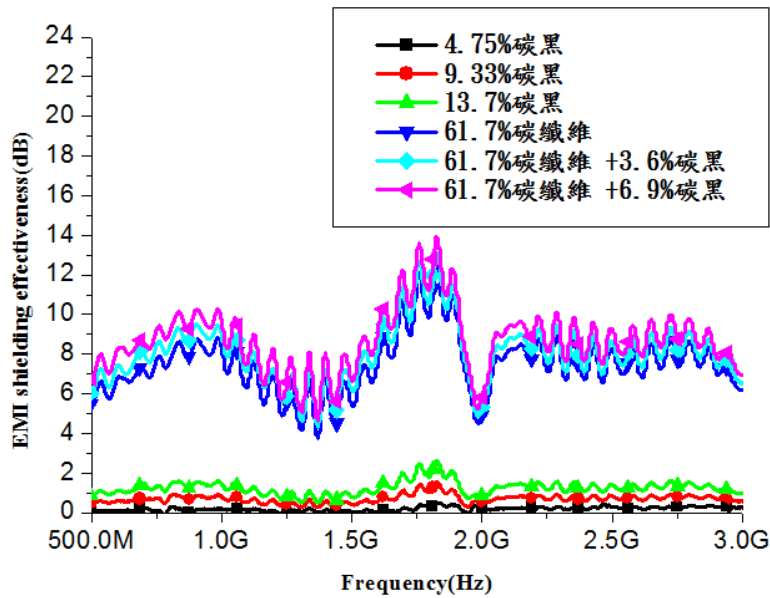


圖 3-28 碳纖維 + 碳黑 + 油漆 電磁波屏蔽效應圖

(資料來源：本團隊自行畫製)

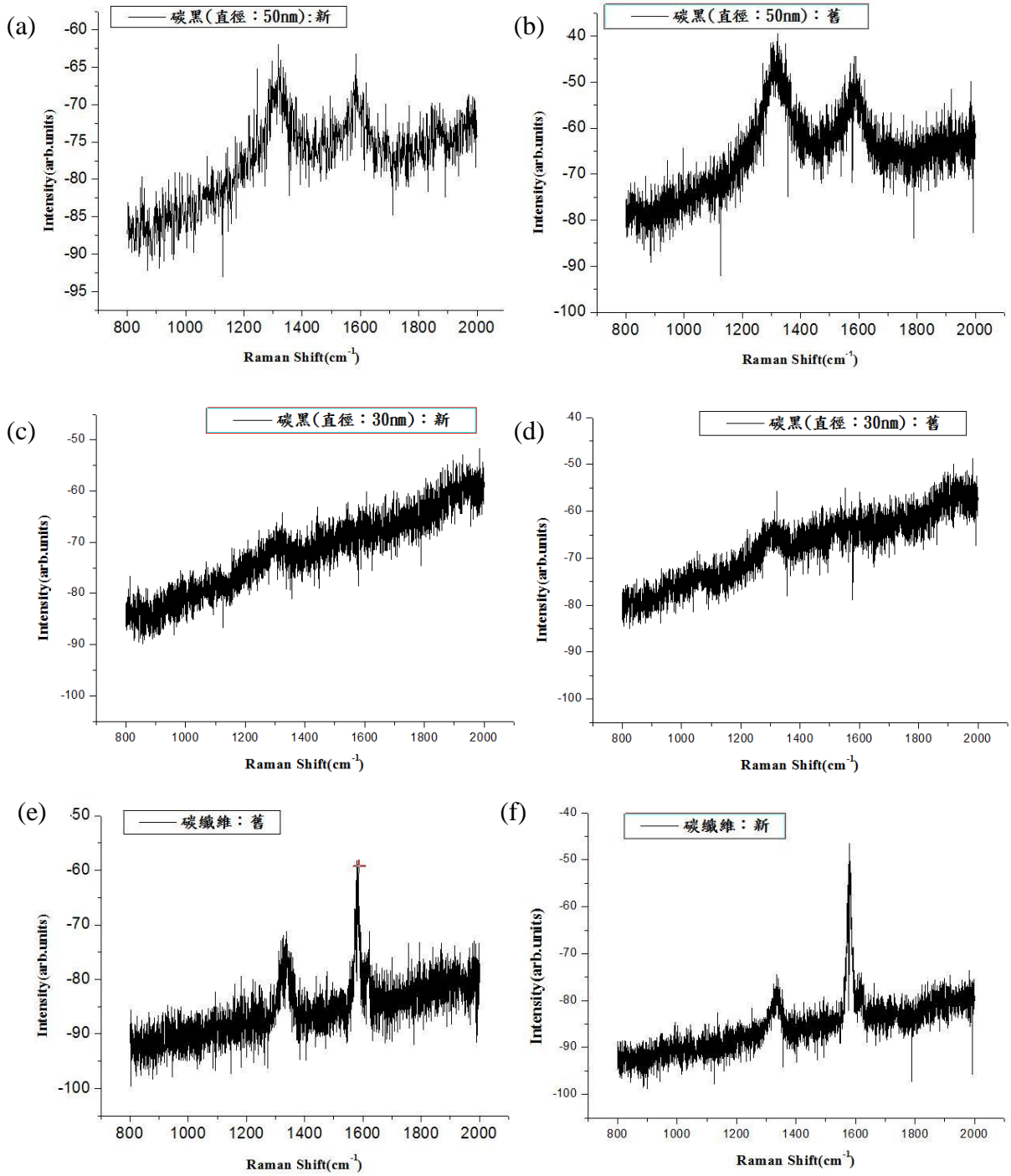


圖 3-29 碳黑/碳纖維 Raman 圖(a)碳黑直徑: 50nm: 新(b)碳黑直徑: 50nm: 舊(c)碳黑直徑: 30nm: 新(d)碳黑直徑: 30nm: 舊(e)碳纖維: 新(f)碳纖維: 舊

(資料來源: 本團隊自行畫製)



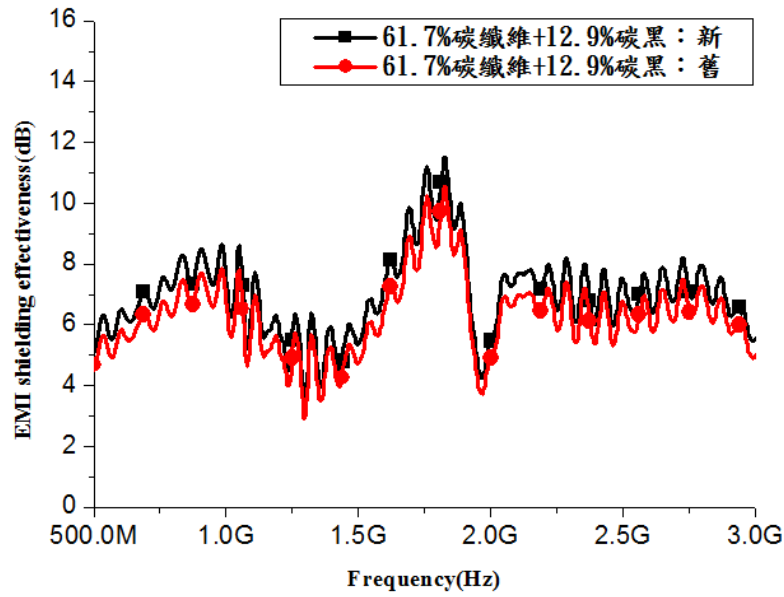


圖 3-30 新/舊碳黑+碳纖維+油漆 電磁波遮蔽效應圖

(資料來源：本團隊自行畫製)

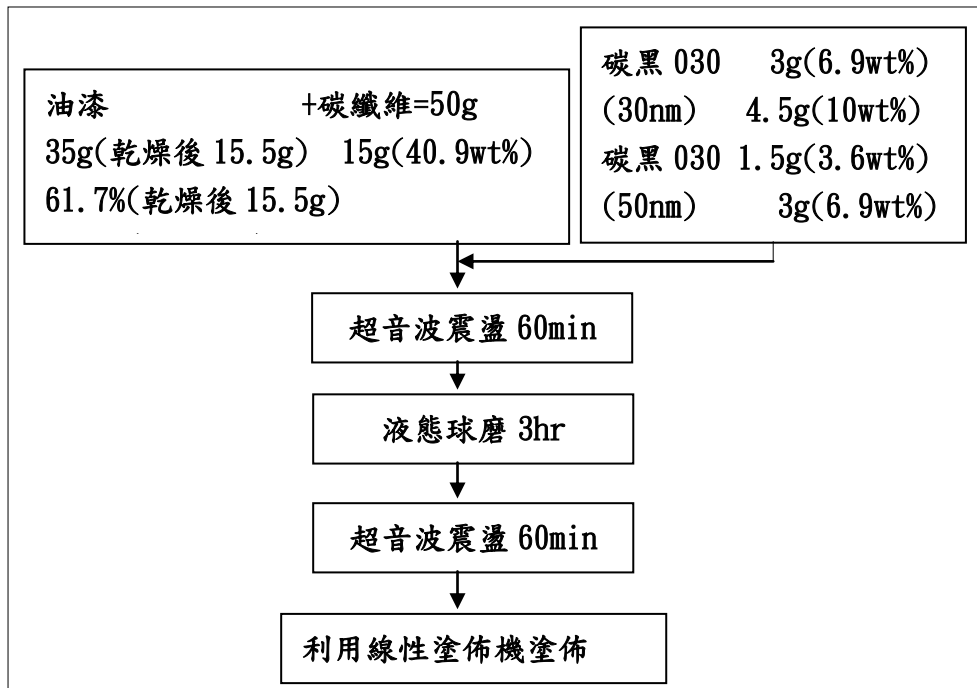


圖 3-31 碳纖維 + 碳黑(30nm, 50nm) + 油漆實驗流程圖

(資料來源：本團隊自行畫製)

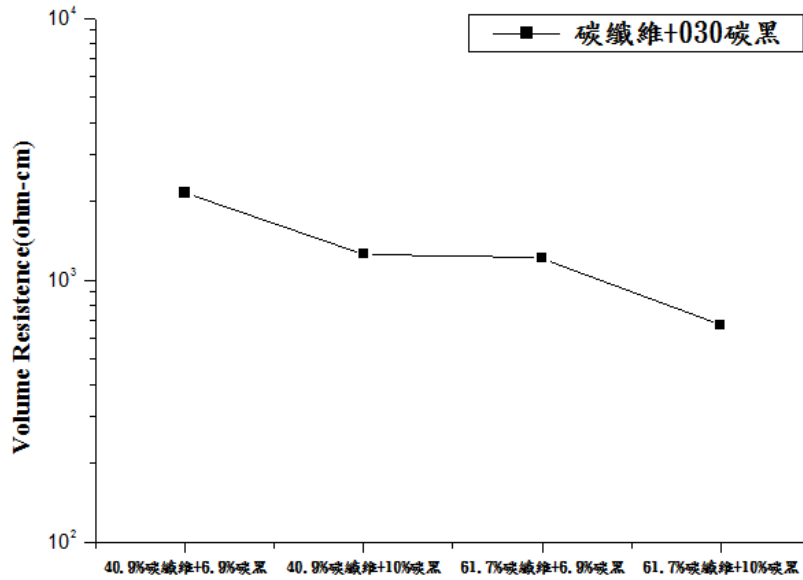


圖 3-32 碳纖維 + 030 碳黑+ 油漆 四點探針圖

(資料來源：本團隊自行畫製)

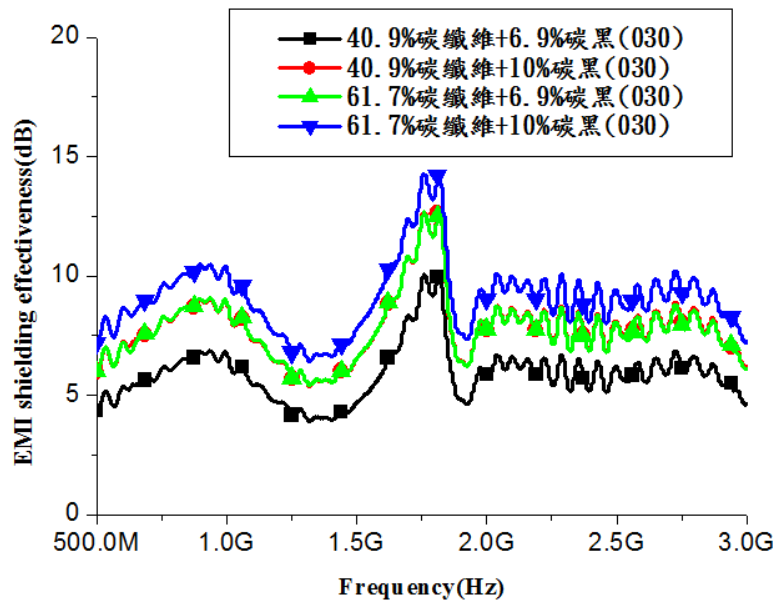


圖 3-33 碳纖維 + 030 碳黑+ 油漆 電磁波屏蔽效應圖

(資料來源：本團隊自行畫製)

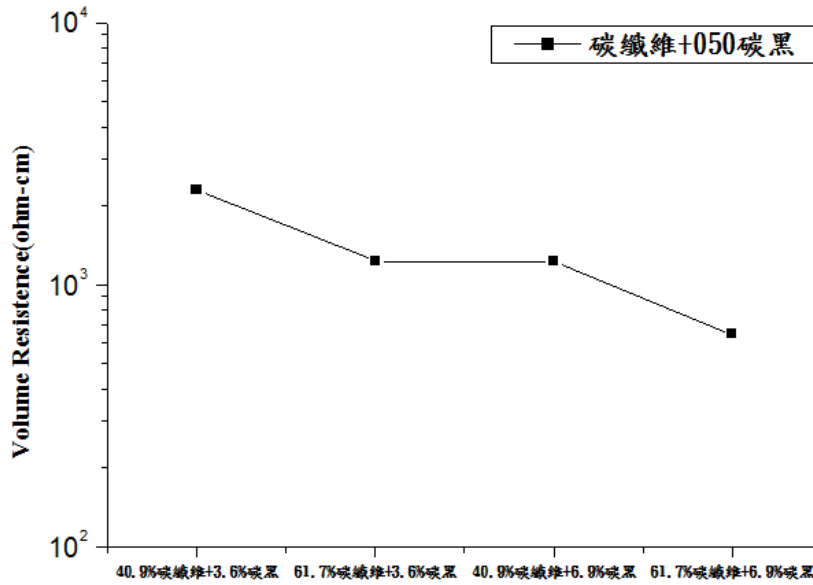


圖 3-34 碳纖維 + 050 碳黑+ 油漆 四點探針圖

(資料來源：本團隊自行畫製)

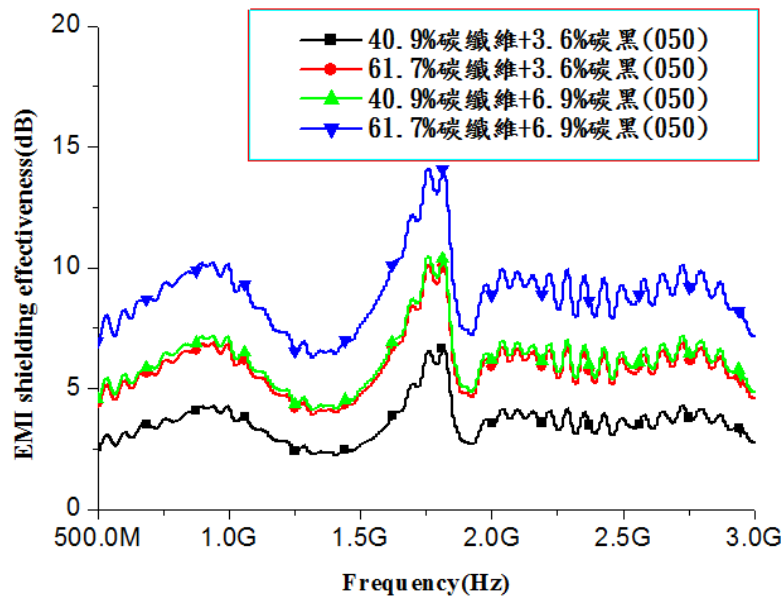


圖 3-35 碳纖維 + 050 碳黑+ 油漆 電磁波屏蔽效應圖

(資料來源：本團隊自行畫製)

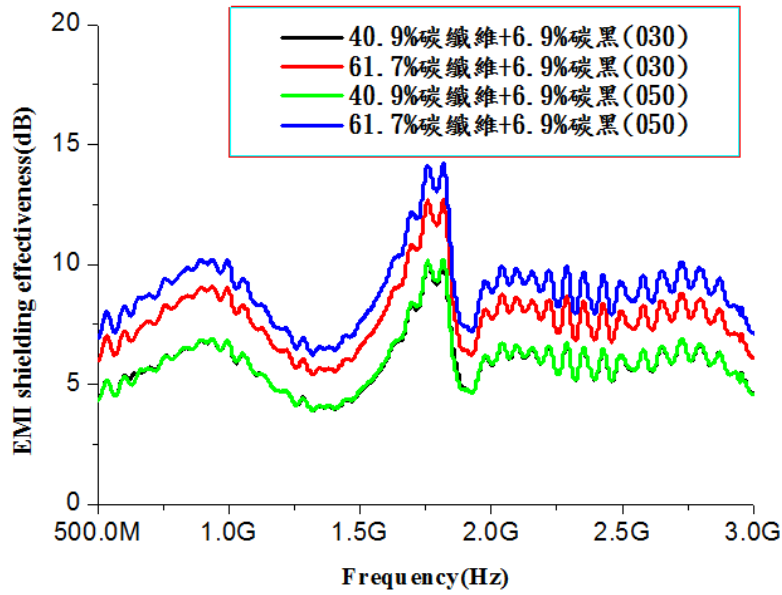


圖 3-36 碳纖維 + 030, 050 碳黑+ 油漆 電磁波屏蔽效應圖

(資料來源：本團隊自行畫製)

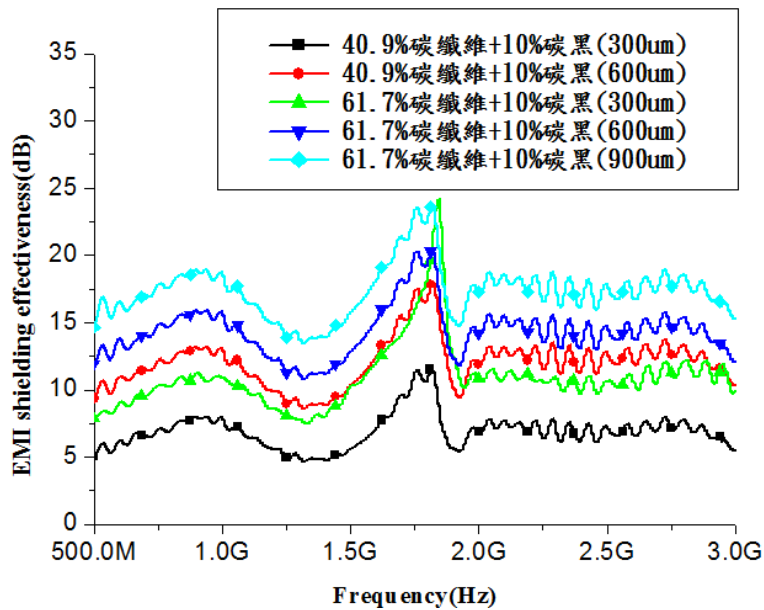


圖 3-37 碳纖維 + 碳黑+ 油漆 不同厚度 電磁波屏蔽效應圖

(資料來源：本團隊自行畫製)

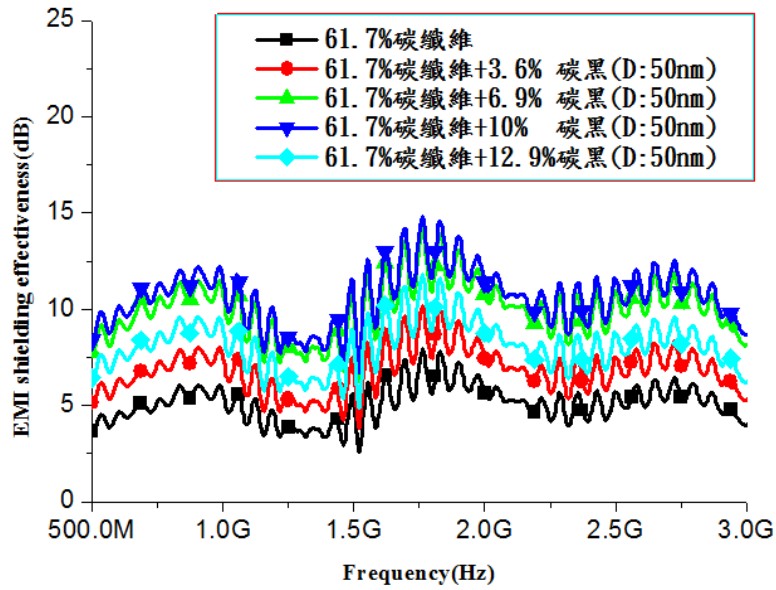


圖 3-38 碳纖維 + 碳黑(直徑: 50nm) + 油漆 電磁波屏蔽效應圖

(資料來源: 本團隊自行畫製)

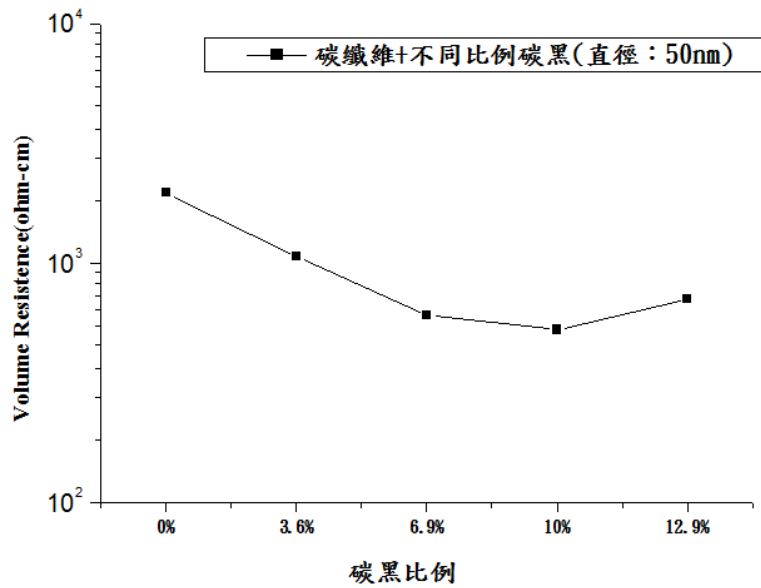


圖 3-39 碳纖維 + 碳黑(直徑: 50nm) + 油漆 四點探針圖

(資料來源: 本團隊自行畫製)

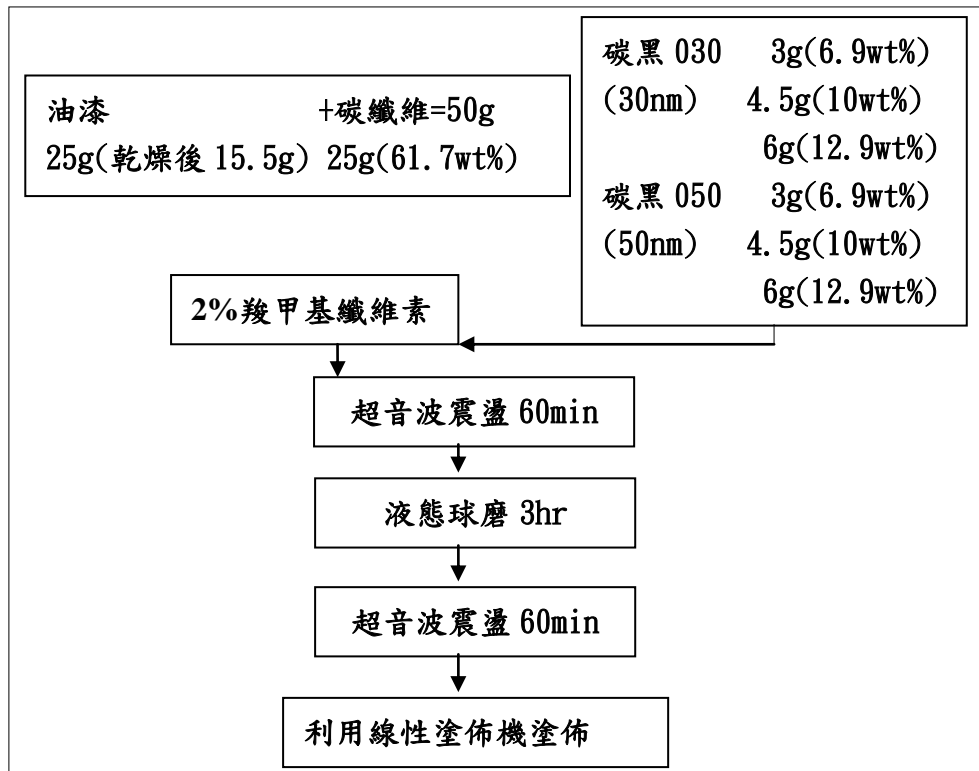


圖 3-40 碳纖維 + 碳黑 + 油漆 摻入羧甲基纖維素流程圖

(資料來源：本團隊自行畫製)



圖 3-41 碳纖維 + 碳黑 + 油漆 摻入羧甲基纖維素前後比較圖

(資料來源：本團隊自行畫製)

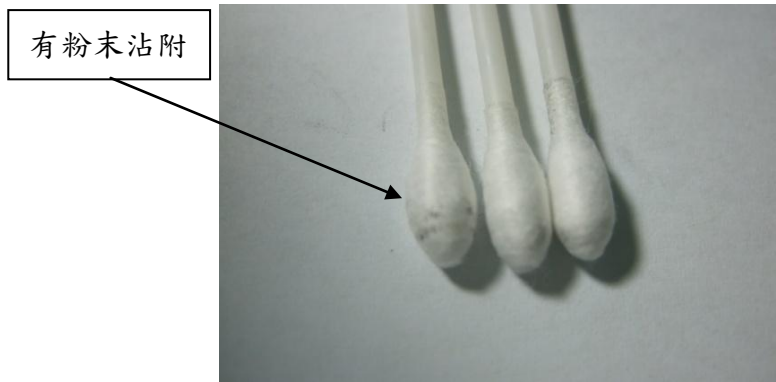


圖 3-42 碳纖維 + 碳黑 + 油漆 摻入羧甲基纖維素前後附著性比較圖

(左)無羧甲基纖維素(中)0.5%羧甲基纖維素(右)2%羧甲基纖維素

(資料來源：本團隊自行畫製)

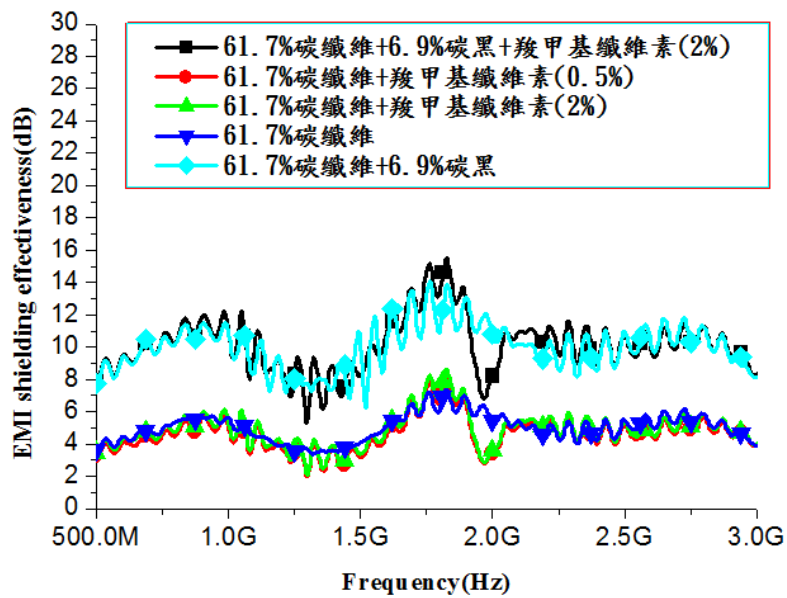


圖 3-43 碳纖維 + 碳黑 + 油漆 + 羧甲基纖維素 電磁波屏蔽效應圖

(資料來源：本團隊自行畫製)

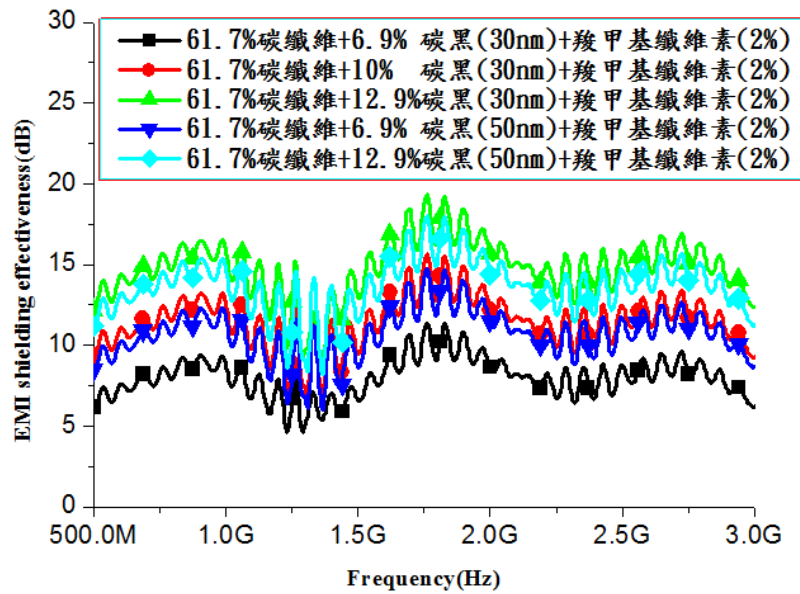


圖 3-44 碳纖維 + 碳黑 + 油漆 + 羧甲基纖維素厚度： $300\ \mu\text{m}$  電磁波屏蔽效應圖

(資料來源：本團隊自行畫製)

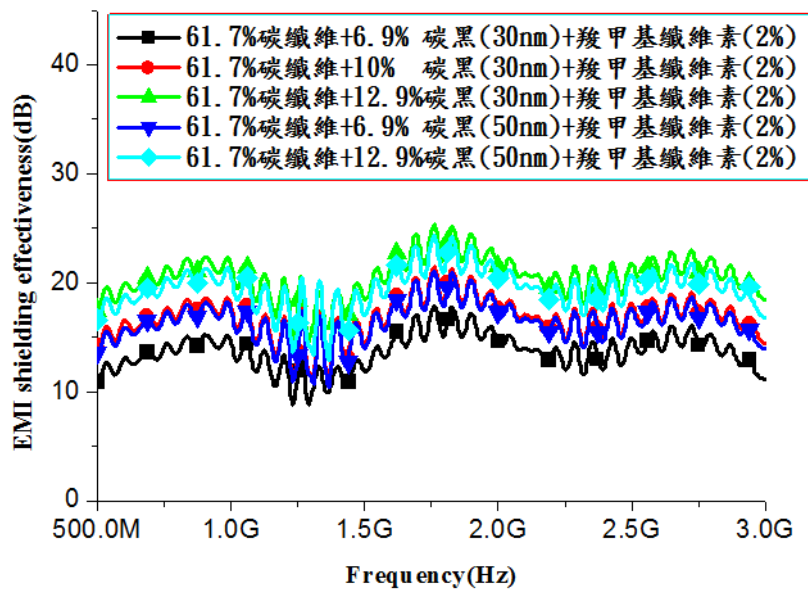


圖 3-45 碳纖維 + 碳黑 + 油漆 + 羧甲基纖維素厚度： $600\ \mu\text{m}$  電磁波屏蔽效應圖

(資料來源：本團隊自行畫製)



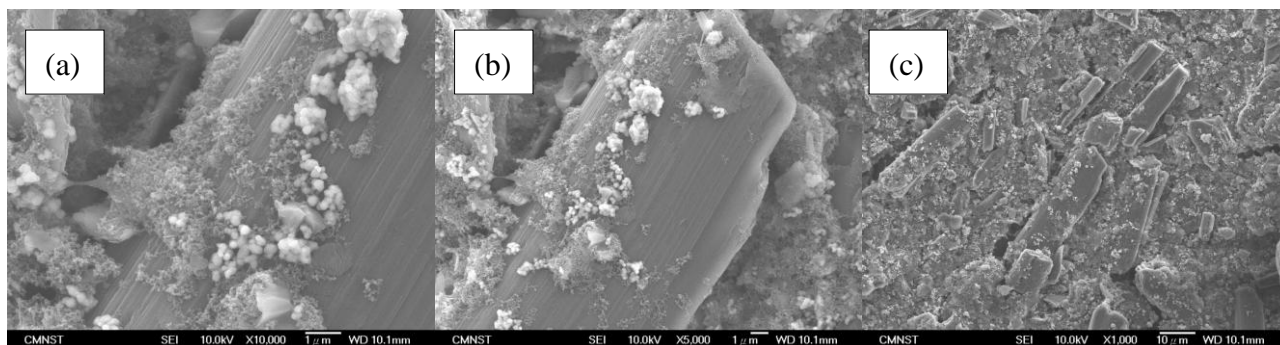


圖 3-46 碳纖維 + 碳黑 + 油漆 + 羧甲基纖維素 SEM 圖(a)10000 倍

(b)5000 倍(a)1000 倍

(資料來源：本團隊自行畫製)

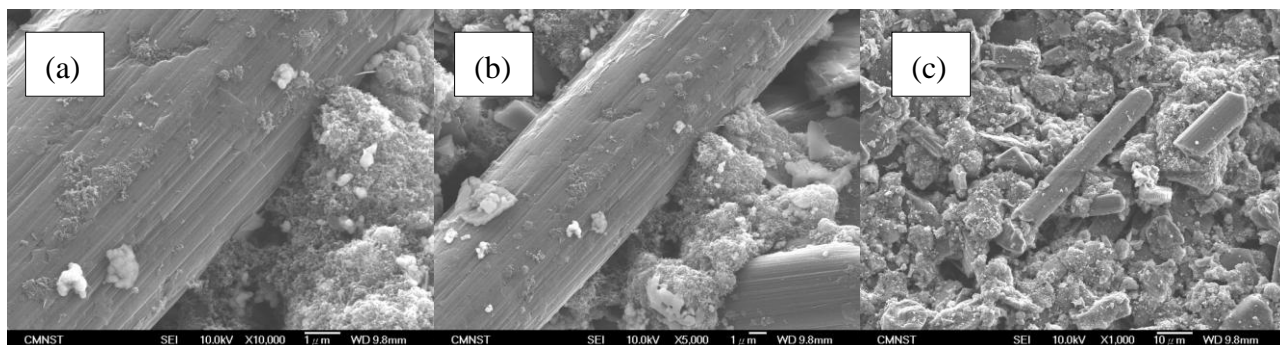


圖 3-47 碳纖維 + 碳黑 + 油漆 + 未加羧甲基纖維素 SEM 圖(a)10000 倍

(b)5000 倍(a)1000 倍

(資料來源：本團隊自行畫製)

## 第四節 實際應用

### 壹、膜厚討論及一底兩度

對於將來會對實際的應用，利用在商業化，供給住家、公司企業、工廠及特殊場地，使用者會考量到塗料的成膜厚度，方便在塗裝時的設計與討論，所以在此研究成膜厚度。

之前對於塗佈防電磁波塗料時，是使用線性塗佈機，可有效控制塗佈厚度，其每單位  $5\mu\text{m}$ ，最小厚度到最大厚度： $5\mu\text{m}$ - $3000\mu\text{m}$ 。但塗料會含有水份，以往本團隊都使用塗佈  $300\mu\text{m}$  的厚度，但等薄膜水份蒸發，乾燥後的薄膜塗料，有未知的水蒸發及減少的厚度，所以此次實驗利用上了第三章第一節所介紹的表面粗度儀。此儀器藉由鑽石尖頭橫掃過試片表面，感測出薄膜試片的厚度。塗料在利用線性塗佈機塗佈  $300\mu\text{m}$ ，乾燥後所剩厚度如表 3-2 所示，可觀察到塗料減少的厚度，不會相差太遠，而把塗佈厚度改成  $600\mu\text{m}$ ，其乾燥後的厚度也與塗佈  $300\mu\text{m}$  乾燥後的厚度有再線性的關係。所以，此表將來可以對商業化有乾燥後的膜厚，可供參考使用。

為了把防電磁波油漆能夠符合標準，所以本團隊把油漆對做了「一底兩度」標準施工。由圖 3-48 是先在壁紙上批土，再塗上防電磁波油漆，再分別塗上第一次面漆及第二次面漆。再經過面漆處理後，看不出防電磁波油漆，所以未來在室內塗佈防電磁波油漆，不必擔心防電磁波油漆的顏色會影響到美觀。圖 3-49 是經過一底兩度及塗在標準試片投影片上的比較，可以發現經過一底兩度的電磁波遮蔽效應會略低標準試片。

### 貳、實品屋探討

先前實驗是為實驗室製作小型圓形試片，經過網路分析儀和銅軸測量法，測試出電磁波遮蔽效應。而未來此成品會應用在真實建材房屋，所以必須做一大型研究。本團隊目標為建造一座木製模型屋，其成品已製作完畢，如圖 3-50，將防電磁波塗料塗佈在壁紙上，在貼在木屋牆上，以利將來再更換參數時，可以更換新的塗料，再利用電磁波量測儀器。經過組裝後的小木屋，因為設計的大小，不利於搬運，將改成一小木箱，圖 3-51 做為替代小木屋之用，如同小木屋，把防電磁波塗料塗在壁紙上，再貼在木箱上，來做研究。圖 4-52 為塗上防電磁波油漆的小木屋，分別有做成有無開門窗及有開門窗，來做對照組，測試未塗門窗會有何影響。而圖 3-53 為塗在壁紙上與標準試片投影片的

電磁波遮蔽效應比較，可以發現壁紙上的電磁波遮蔽效果較低，猜測為塗佈厚度較低，但未來是要塗在牆壁上，依照一底兩度的結果來看，會有比塗在壁紙上有較好的效果。如圖 3-54，其表 3-3 為電磁波量測儀器的規格，找一電磁波發射處，如無線基地台高頻電磁波來源，依照行政院環境保護檢驗所中「非游離幅射檢測方法之建立-無線電波發射設施周遭環境中電磁波檢測方法之建立」的方法來實行。

### 參、製作大量油漆測試

為了塗佈在小木屋上，塗料的製作會改為大量製作，原本裝載的 200mL 燒杯改為 1000mL 與 2000mL 兩種，材料與球磨珠的量隨著比例改變多少倍率，而增加多少倍率。在製作大量塗料時，擔心上下層的油漆會有不一樣的電磁波遮蔽效果。所以圖 3-55 為取自大量製造的防電磁波塗料的上層與下層，可以看出上層或下層，兩筆數據顯示其電磁波遮蔽效應是差不多，所以不用擔心上下層的塗料有不同的電磁波遮蔽效應。若油漆塗佈在純紙上，會有紙張吸水的效果，紙張將會變得不在平整，不利做研究，壁紙有一半是為塑膠成份一半紙張成份，油漆塗佈在壁紙上不會變得平整，適合拿來貼附在小木屋上，來做更換。所以防電磁波油漆選在塗佈在壁紙上，以利更換。圖 3-56 為無線網路放大器與量測點的距離，選了距離無線網路放大器 0m、3m 及 4.24m。塗佈防電磁波油漆在壁紙上，塗佈完後的壁紙把可攜式量測電磁波儀器包覆，先做一初步測試，從表 3-4 可以看出經過防電磁波油漆遮蔽後，其磁場強度、電場強度、功率密度的變化。在距離無線網路放大器 0m、3m 的地方量測，經過防電磁波塗料的遮蔽，其電磁波功率密度下降七成左右，而在 4.24m 處下降四成左右。

經過小木屋存放及搬運的考量，本團隊把小木屋改成小木箱來做測量，體積較小較好搬運，其介紹於第三章第四節之實品屋探討。在小木箱上，分別於貼上防電磁波油漆有無開門窗以及每一個面皆貼或底不貼，做了四種不同的探討。防電磁波油漆為利用 61.7%碳纖維加 12.9%碳黑(直徑：30nm)加上羧甲基纖維素 2%，但由於為了塗佈能夠做一系列比較，所以塗佈在壁紙上，但由圖 3-xx 可知塗在標準試片與塗在壁紙上的電磁波遮蔽效應有所差異，標準試片上有著 15~20 dB 的效果，換算成有著接近 99%的電磁波遮蔽效應，而塗在壁紙上約有 10dB，換算成只有約 90%的電磁波遮蔽效應。在此為用

網路分析儀量測與用電磁波量測儀器量測的對照，觀察是否實際塗佈後跟做成試片電磁波遮蔽效應差異過大，將來實際應用是塗佈於牆壁上，相信會有著較好效果。

由圖 3-57 為無線網路放大器與量測點的距離，與之前距離稍做修改及新增，新的距離無線網路放大器為 0m、3m、4.5m 及 6m。塗佈防電磁波油漆在壁紙上，塗佈完後的壁紙把可攜式量測電磁波儀器包覆，做一正式測試。表 3-5 為小木箱五面全塗，但木箱底不塗，經由電磁波量測器量測出來，功率密度經過有防電磁波油漆遮蔽，可以看出功率密度下降了五成到八成，隨著量測距離的變化，電磁波遮蔽效應也有所改變，越近有越佳的電磁波遮蔽效應。表 3-6 為小木箱六面全塗，電磁波遮蔽效應大約為八成七到九成，有著非常好的效果，電磁波遮蔽效應較不為距離改變而改變。表 3-7 為把壁紙開門窗後，底不塗而其他面皆塗的條件，與表 3-5 沒門窗無底的條件做比較，電磁波遮蔽效應有稍微下降，但差距並不多，依然有很好的表現。表 3-8 為有開門窗，每一面皆有塗防電磁波油漆，電磁波遮蔽效應也有八成至九成，與表 3-6 六面全塗也是有相似的表現。

從以上幾個不同條件的比較，可以做出以下一些結論：防電磁波油漆是有相當好的效果；有無開門窗的效果是差距不大；影響較大的電磁波遮蔽效應是在底面有無塗佈。

#### 肆、耐久性測試及剝離測試

為了測試防電磁波油漆的耐久性測試及剝離測試，本團隊使用比例 61.7%碳纖維加 10%碳黑加羧甲基纖維素 2%的防電磁波油漆，依照經濟部標準檢驗局 CNS10757 塗料一般檢驗法(有關塗膜之物理、化學抗性之試驗法)來做耐久性測試及 CNS15200-5-6 塗料一般試驗法-第 5-6 部：塗膜機械性質：附著試驗：方格法來做剝離測試。

防電磁波油漆，可以有效的屏蔽住家附近基地台的電磁波。而塗佈在家裡的牆壁油漆，會因為碰到耐熱的問題，故我們要考慮油漆耐久耐熱是否有符合標準。本團隊採用國家經濟部標準檢驗局，編號 CNS10757 塗料一般檢驗法塗膜之物理化學抗性其中的耐過熱烘烤性，檢驗方式為將試片養護七天，放入電熱式恆溫烤箱烘烤，溫度七十五度，耐熱時間為四百小時。依圖 3-58 為防電磁波油漆經過無烤、烤 100 小時、烤 200 小時、烤 300 小時、烤 400 小時，其電磁波遮蔽效應經過不同時間耐熱測試後，都有著穩定的表現。

### 奈米材料改質並添加於建築塗料對降低電磁波影響之研究 (三)

本實驗用的防電磁波油漆採用了大量的碳纖維及碳黑，為了避免這些碳類粉體會脫落，所以利用羧甲基纖維素來增強黏著性，為了驗證防電磁波的有好的黏著性，本團隊採用經濟部標準檢驗局 CNS15200-5-6 塗料一般試驗法-第 5-6 部：塗膜機械性質：附著試驗：方格法來做剝離測試。

此試驗是使用導割規對軟底材的試片間格 2mm，做一系列的等間導規，正確的隔開來切割，如圖 3-59 所示。在試驗協議溫度 23°C，相對溼度 52% 下做試驗。在試片上以 2mm 間隔切割六條線，轉 90。再做六條切割線，利用膠帶黏貼在切割後表面上，接著撕開。再利用試驗表 3-9 來觀測，塗料的附著性為第幾級別。此試驗在試片上做三個不同地方的切割，由圖 3-60(a)第一個地方切割(b)第二個地方切割(c)第三個地方切割可以看出級別分別是 0、1、1，本團隊的防電磁波油漆是有很好的附著性。

#### 伍、可行配比及施工規範

目前防電磁波可行合理配比是一公斤有 183.8g 碳纖維+183.8g 水性水泥漆+22.05g 碳黑+588.2g 羧甲基纖維素(2%)。其成本約為  $183.8g \times 3 \text{ 元/g 碳纖維} + 183.8g \times 0.1 \text{ 元/g 水性水泥漆} + 22.05g \times 50 \text{ 元/g 碳黑} + 588.2g \text{CMC (2\%)} \times 0.014 \text{ 元/g} = 1680.5 \text{ 元}$ 。其成果如先前圖 3-49 所示。製作方式將使用材料：碳纖維、水性水泥漆、碳黑、羧甲基纖維素及水，準備攪拌機器為球磨機，所以還需準備氧化鋁球直徑 3mm 或 2mm。先將羧甲基纖維素與水混合，使做出羧甲基纖維素(2%)，再依照上述比例的材料，放入球磨罐及加入適當數量的氧化鋁球，再經由球磨機轉動，利用磨球的高剪切力做分散。因為與實驗室小型球磨機不同，且考量現場施工無法使用超音波震盪，所以原先使用一小時超音波震盪加上三小時攪拌，再超音波震盪一小時的防電磁波油漆，改成經過二十四小時的攪拌，待碳纖維與碳黑和油漆有充分混合後，成品即可使用。還有一種更簡易的防電磁波塗料，500g 碳纖維+500g 羧甲基纖維素(2%)，成本更便宜，只不過需要再做研究測試。

防電磁波油漆做一施工規範來作為品管的依據。由於施工規範需結合工程界及學術界相關專家學者的智慧與經驗，編定一套詳盡完整，適用於國內環境的解說，這些需要很大的時間和努力來搜集資料做搜集，所以在此僅能做一簡易施工規範，僅指出規範之

重點，並未作極細節性之規定。因此使用此施工規範者可根據解說擬出更合理、詳細的施工說明書。

適用範圍：本規範適用於塗裝物之內外牆、柱、天花板及其他構造物等。

品質：其油漆材料使用成份及品質應符合中華民國國家標準之規定，並須提試驗證明。

使用之油漆產品不得超過儲存年限。

材料：使用塗料之技術資料，應註明生產商、品牌以及產品編號。

油漆之儲存、運送、表面處理、攪拌、塗裝、稀釋、修補及檢驗等之詳細說明文件應送機關(或監造單位)審查。

運送、儲存及處理：油漆應以製造廠之原包裝運至施做地點，並附製作廠商之出廠證明，容器上應附有標籤，載明規格、材料、廠牌、產品編號以利分類。產品裝卸時應避免容器受損，傷及產品。油漆產品應以包裝儲存在通風良好且乾燥之遮蔽空間。

現場環境：潮濕天候時，不得將油漆塗佈於無遮蔭之表面，亦不得塗於有水或潮濕之表面。

鋼構件物應避免在溫度過高時塗佈油漆，以免引起起皮。

鋼料之表面應避免低於露點且天候下雨、刮風、有霧或溼氣重時，不得塗佈油漆，以免水氣凝結。

施工前之表面處理：凡須油漆之底材表面，應予適當之處理並充分乾燥。刮除隆起及其他突出物，以合格補土材料補平凹洞及裂痕，使其與表面紋理相紋合，等乾硬後以砂紙磨平。以刷、掃、吸塵或高壓空氣吹除之方式除去表面灰塵及鬆動之雜物。

施工方法：有關塗料與碳類材料之調和、用量、塗膜厚度等，應依技術資料之規定辦理。防電磁波油漆做為底漆之用，等乾燥後再上兩次面漆為實施標準施工一底兩度。雨天、潮濕天氣或水氣凝結之表面不合於油漆作業時，不得施工。油漆得採用熟練工人以刷塗、滾塗或噴塗方法施工，務必使油漆塗佈成一均勻薄膜，表面色澤勻稱，不露任何刷痕、流痕、皺紋、起皮等瑕疵。

表 3-2 塗料膜厚

	塗佈 300 $\mu\text{m}$		塗佈 600 $\mu\text{m}$
純油漆	72~79 $\mu\text{m}$	純油漆	148~164 $\mu\text{m}$
40.9%碳纖維+7.6%碳黑	65~79 $\mu\text{m}$	40.9%碳纖維+7.6%碳黑	166~169 $\mu\text{m}$
40.9%碳纖維+10%碳黑	74~80 $\mu\text{m}$	40.9%碳纖維+10%碳黑	160~203 $\mu\text{m}$
61.7%碳纖維+10%碳黑	66~99 $\mu\text{m}$	61.7%碳纖維+10%碳黑	148~159 $\mu\text{m}$

(資料來源：本團隊自行畫製)

表 3-3 電磁波量測儀器規格

感應器型式	電場(E)
頻率範圍	10MHz to 8GHz
方向特性	等方性 3 軸
測量範 (連續波信號 >50MH )	20mV/m to 108.0V/m 53 $\mu$ A/m to 286.4mA/m 1 $\mu$ W/m <sup>2</sup> to 30.93W/m <sup>2</sup> 0 $\mu$ W/cm <sup>2</sup> to 3.093mW/c <sup>2</sup>
絕對誤差(@1V/m 及 50MHz	$\pm 1.0$ dB
頻率響應(校正因子 CAL 納 )	$\pm 1.0$ dB (50MHz to 1.9GHz) $\pm 2.4$ dB (1.9GHz to 35GHz)
等方性偏差	約 $\pm 1.0$ dB 於 f>50 MHz
連續波過載限制(CW)	0.42mW/m <sup>2</sup> ( 0V/m)
溫度影響( 至 50 °C)	$\pm 0.5$ dB

## 一般規格

測 方式	數位式三軸測量
方向特性	等方性 三軸
測量範圍選擇	一個連續檔位
顯示解析度	0.1mV/m, 0.1 $\mu$ A/m, 0.1 $\mu$ W/m <sup>2</sup> , 0.001 $\mu$ W/m <sup>2</sup>
反應時間	約一秒 ( 0 to 90% 之測量值)
顯示速率	約 0.5 秒
顯示器	LCD 4 位數
警報器	蜂鳴器
測量單位	mV/m , V/m , $\mu$ A/m , mA/m , $\mu$ W/m <sup>2</sup> , mW/m <sup>2</sup> , $\mu$ W/cm <sup>2</sup>
測量顯示值	即時測量值、最大測量值、 平均測量值或最大平均值
測量警報功能	可調整限制值及可開或關
測量校正因子 (CAL)	可調整
手動資料儲存及讀 取	99 組(只能於表上讀取)
乾電池	9V
電池壽命	>15 小時
尺寸	約 67(寬)x60(高)x247(長)
重量	約 260 公克(含電池)
附件	說明書、電池、攜帶盒

(資料來源：泰仕電子儀器公司)



表 3-4 無線網路放大器電磁波經油漆屏蔽測試 1

與無線網路放大器之距離	電場強度(mV/m)	磁場強度(mA/m)	功率密度 (mW/m <sup>2</sup> )
0m	1179	3.129	3.692
0m(經過油漆遮蔽)	615.5	1.632	1.004
3m	449.3	1.191	0.535
3m(經過油漆遮蔽)	225.8	0.598	0.135
4.24m	271.9	0.721	0.196
4.24m(經過油漆遮蔽)	201.8	0.535	0.108

(資料來源：本團隊自行畫製)

表 3-5 無線網路放大器電磁波經油漆屏蔽測試 2

與無線網路放大器之距離	電場強度(mV/m)	磁場強度(mA/m)	功率密度 (mW/m <sup>2</sup> )
0m	491	1303	640
0m(經過油漆遮蔽)	195.5	518.5	101
3m	379.1	1.005	381.2
3m(經過油漆遮蔽)	201.1	533.4	107.2
4.5m	342.8	909.2	311.7
4.5m(經過油漆遮蔽)	202.6	537.4	108.8
4.5m	258.7	686.2	177.5
4.5m(經過油漆遮蔽)	180.4	478.5	86.3

(資料來源：本團隊自行畫製)

表 3-6 無線網路放大器電磁波經油漆屏蔽測試 3

與無線網路放大器之距離	電場強度(mV/m)	磁場強度(mA/m)	功率密度 (mW/m <sup>2</sup> )
0m	491	1303	640
0m(經過油漆遮蔽)	174	461.5	80.3
3m	379.1	1.005	381.2
3m(經過油漆遮蔽)	133.3	353.5	47.1
4.5m	342.8	909.2	311.7
4.5m(經過油漆遮蔽)	98.7	261.8	25.8
4.5m	258.7	686.2	177.5
4.5m(經過油漆遮蔽)	92	244	22.4

(資料來源：本團隊自行畫製)

表 3-7 無線網路放大器電磁波經油漆屏蔽測試 4

與無線網路放大器之距離	電場強度(mV/m)	磁場強度(mA/m)	功率密度 (mW/m <sup>2</sup> )
0m	618.1	1639	1013
0m(經過油漆遮蔽)	290	769.2	223
3m	383.3	1016	389.7
3m(經過油漆遮蔽)	218.6	579.8	126
4.5m	287.6	762.8	219.3
4.5m(經過油漆遮蔽)	163.8	434.4	71.1
4.5m	272.3	722.2	196.6
4.5m(經過油漆遮蔽)	174.6	463.1	80.8



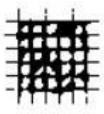
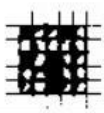
(資料來源：本團隊自行畫製)

表 3-8 無線網路放大器電磁波經油漆屏蔽測試 5

與無線網路放大器之距離	電場強度(mV/m)	磁場強度(mA/m)	功率密度 (mW/m <sup>2</sup> )
0m	618.1	1639	1013
0m(經過油漆遮蔽)	225.1	597	134
3m	383.3	1016	389.7
3m(經過油漆遮蔽)	163.5	435.6	70.9
4.5m	287.6	762.8	219.3
4.5m(經過油漆遮蔽)	90.9	241.1	21.9
4.5m	272.3	722.2	196.6
4.5m(經過油漆遮蔽)	86.8	230.2	19.9

(資料來源：本團隊自行畫製)

表 3-9 試驗結果之分類

級別	說明	產生剝落之交叉切割部分表面狀態(6種並行切割之示例)
0	切割端部完全平滑，無任何剝離。	—
1	在切割交叉點之塗膜小薄片剝離。 交叉切割部分所受之影響不太於5%。	
2	沿切割端部及/或在切割交叉點，有塗膜剝落。 交叉切割部分所受之影響明顯大於5%，但不太於15%。	
3	沿切割端部塗膜產生一部分或全部之大剝落，及/或在不同小方格有部分或全部之塗膜剝落。交叉切割部分所受之影響明顯大於15%，但不太於35%。	
4	沿切割端部塗膜產生大剝落及/或若干小方格產生一部分或全部剝落。交叉切割部分所受之影響明顯大於35%。	
5	甚至於以等級4無法分類之任何剝落程度。	—

(資料來源：經濟部標準檢驗局 CNS15200-5-6)

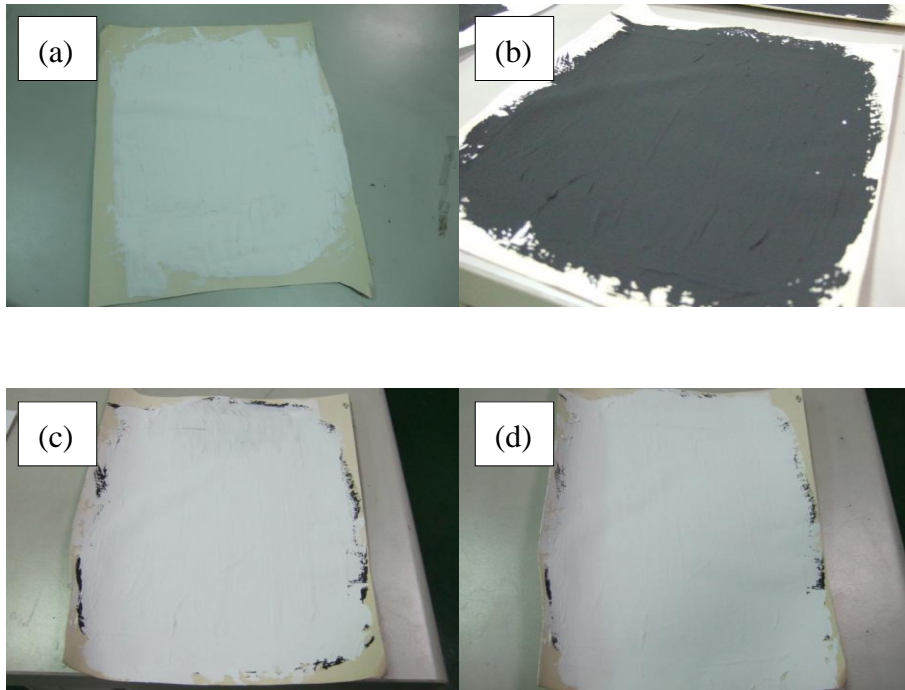


圖 3-48 碳纖維 + 碳黑 + 油漆 + 羧甲基纖維素 一底兩度圖(a)批土  
(b)防電磁波油漆(c)第一次面漆(d)第二次面漆  
(資料來源：本團隊自行畫製)

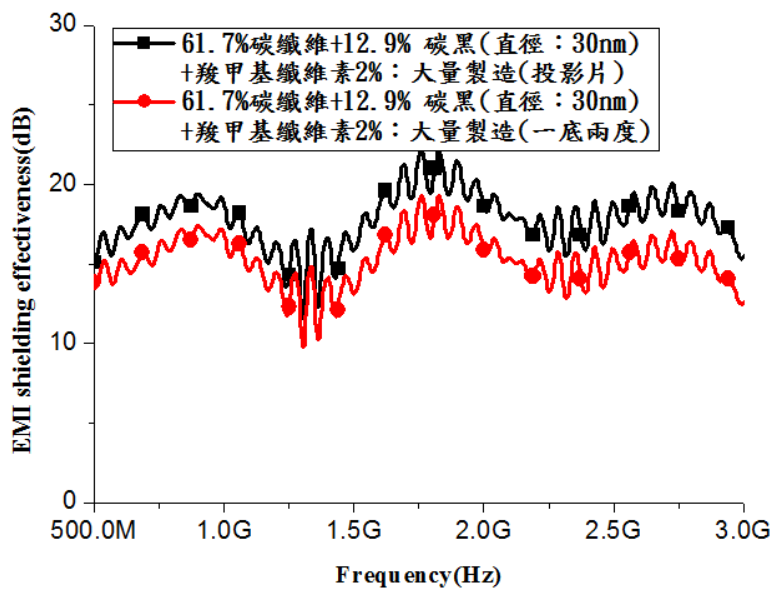


圖 3-49 碳纖維 + 碳黑 + 油漆 + 羧甲基纖維素厚度：一底兩度 電磁波  
屏蔽效應圖  
(資料來源：本團隊自行畫製)

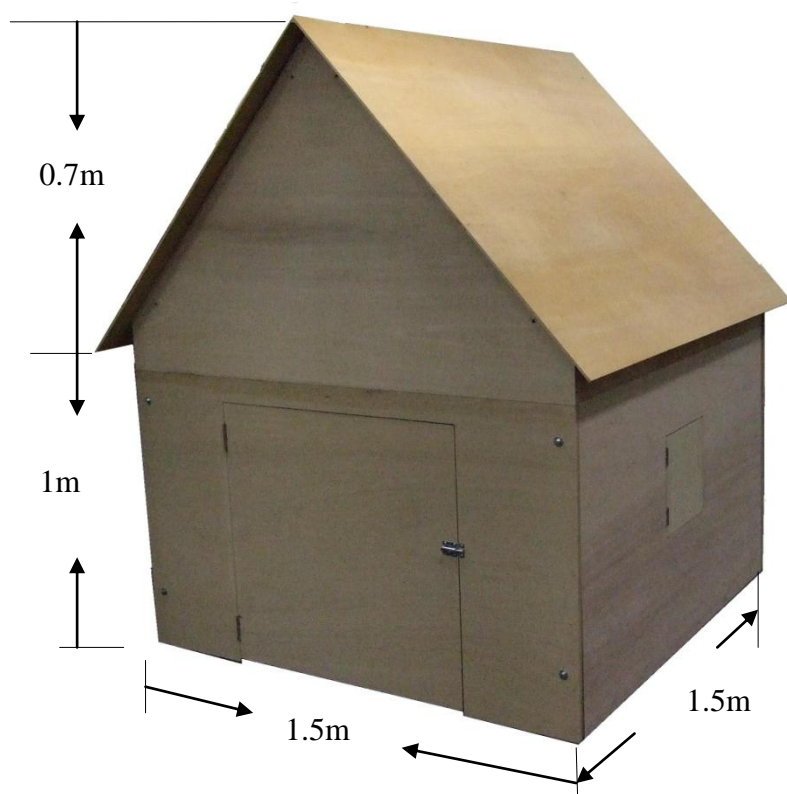


圖 3-50 模型木屋(已組裝)

(資料來源：本團隊自行畫製)

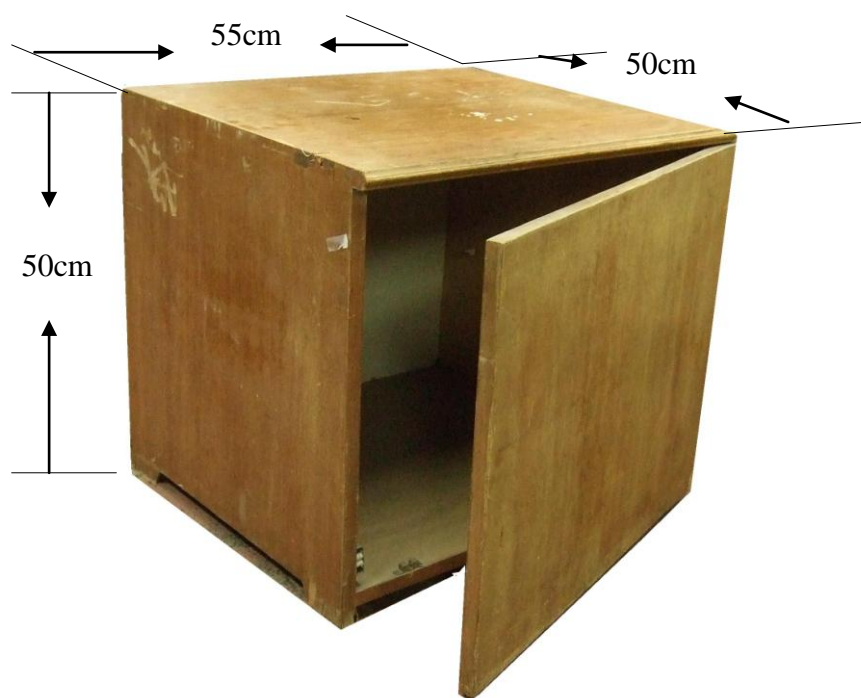


圖 3-51 模型小木箱

(資料來源：本團隊自行畫製)



圖 3-52 模型小木箱貼上防電磁波油漆之壁紙(a)無門窗(b)有門窗

(資料來源：本團隊自行畫製)

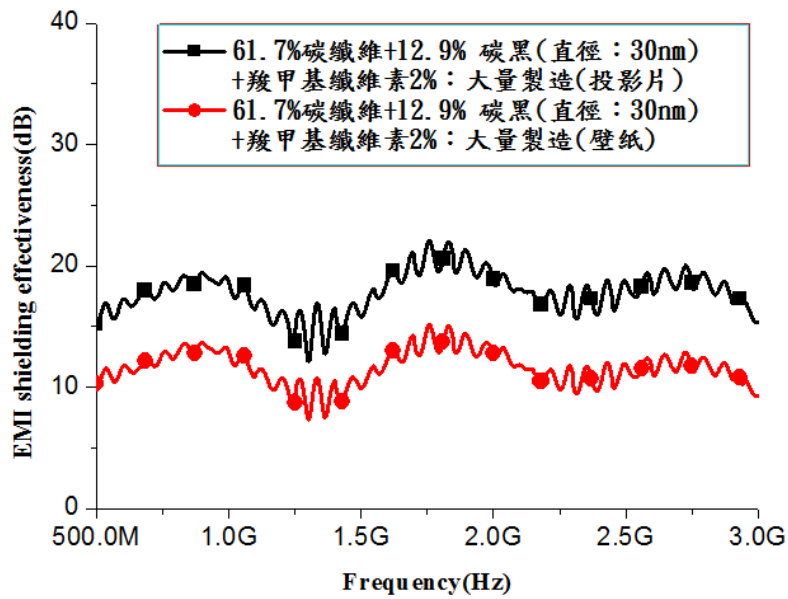


圖 3-53 碳纖維 + 碳黑 + 油漆 + 羧甲基纖維素厚度：塗佈在壁紙 電磁波屏蔽效應圖

(資料來源：本團隊自行畫製)



圖 3-54 電磁波量測儀器(可攜式)  
(資料來源：本團隊自行拍攝)

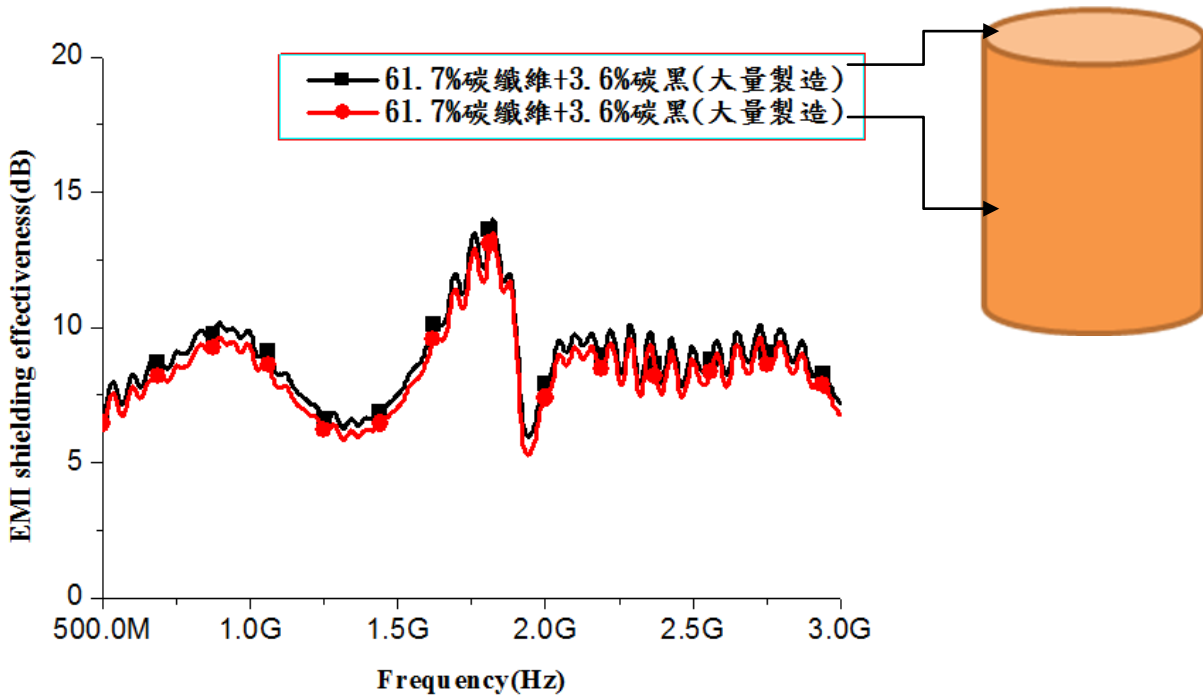


圖 3-55 碳纖維 + 碳黑 + 油漆 大量製造 電磁波屏蔽效應圖  
(資料來源：本團隊自行拍攝)

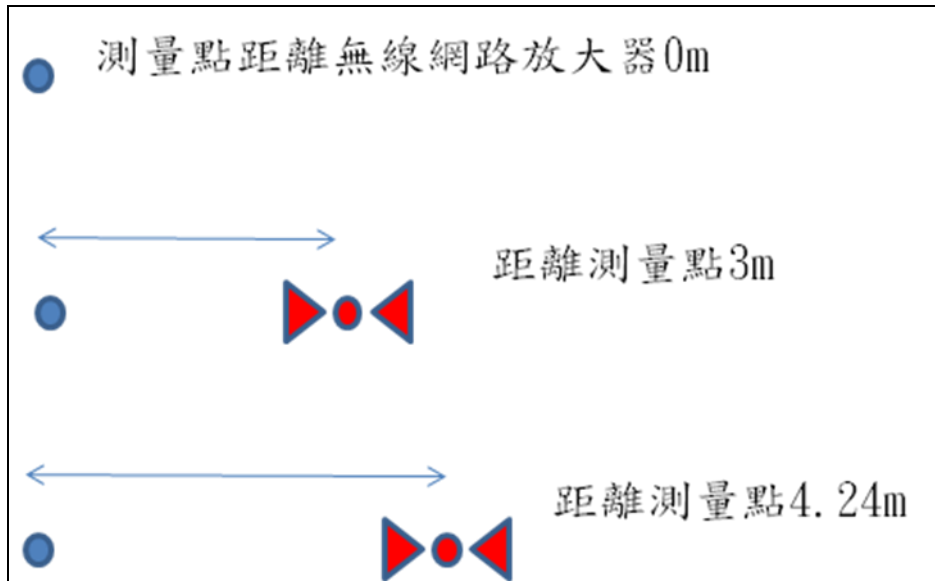


圖 3-56 測量點距離無線網路放大器示意圖 1

(資料來源：本團隊自行畫製)

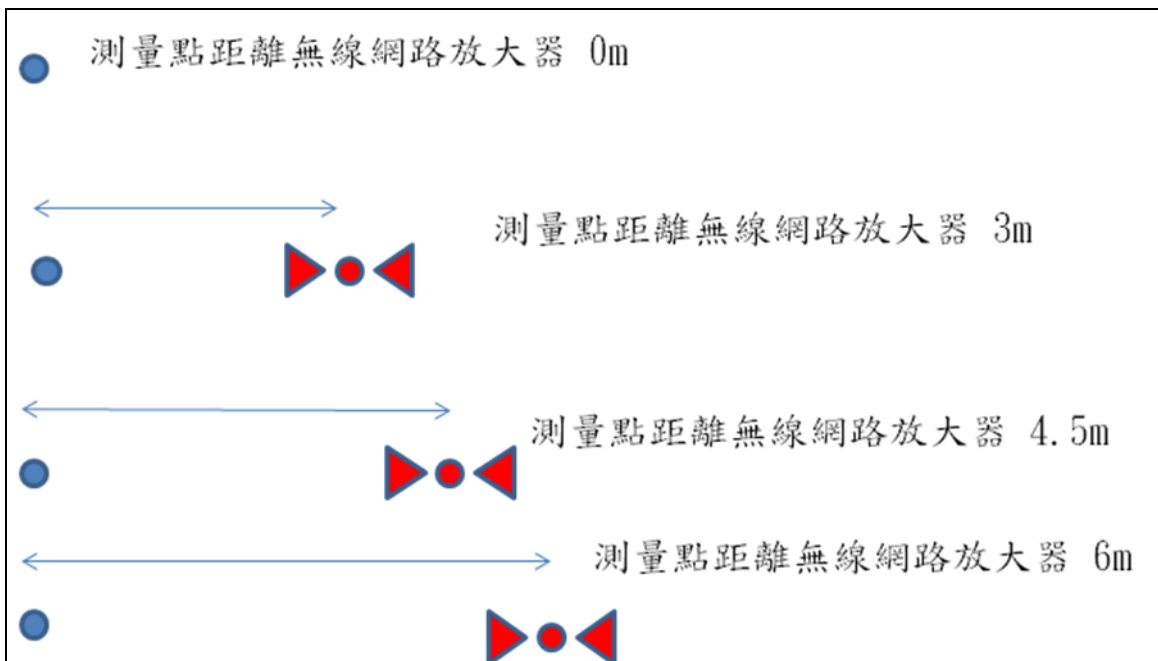


圖 3-57 測量點距離無線網路放大器示意圖 2

(資料來源：本團隊自行畫製)



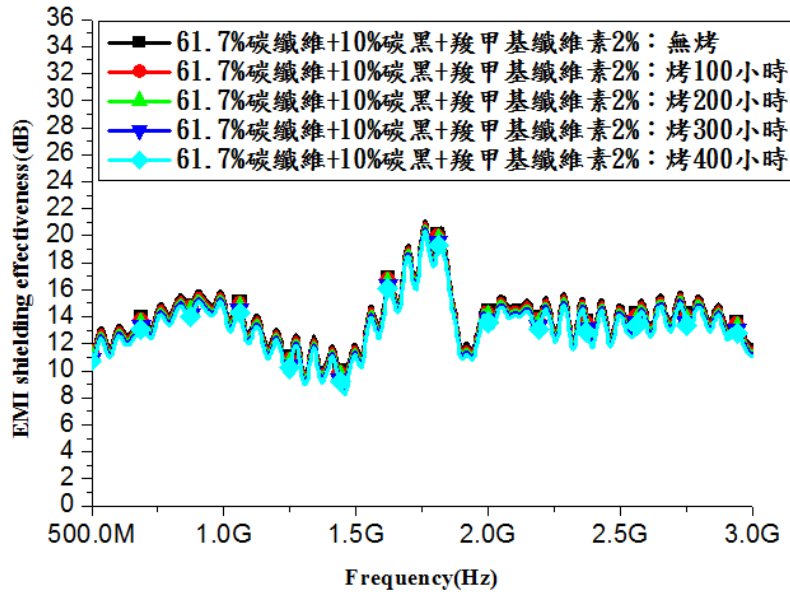


圖 3-58 碳纖維 + 碳黑 + 羧甲基纖維素 + 油漆 耐久耐熱測試後 電磁波屏蔽效應圖

(資料來源：本團隊自行畫製)



圖 3-59 導割規

(資料來源：本團隊自行拍攝)

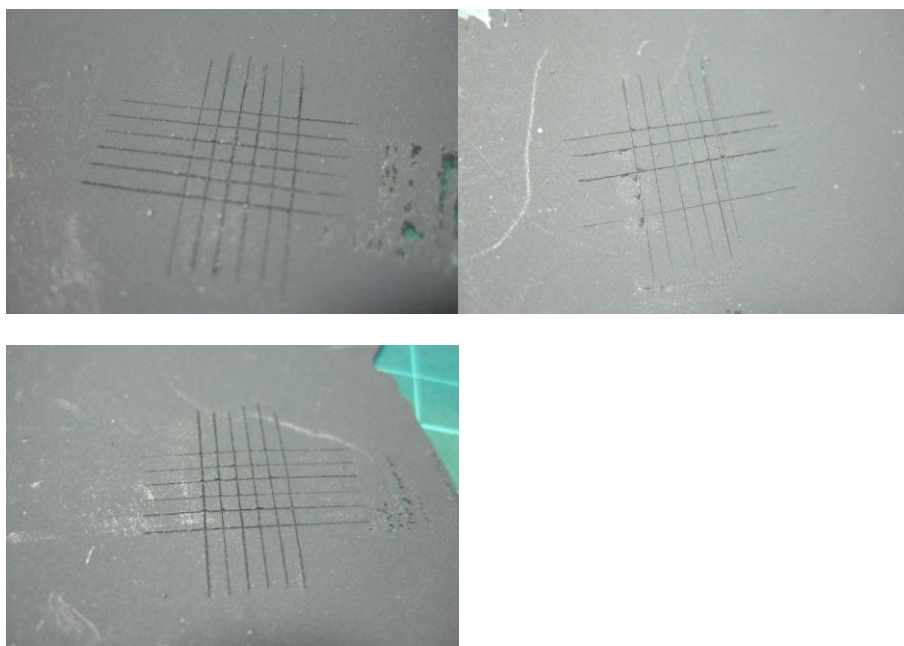


圖 3-60 碳纖維 + 碳黑 + 羧甲基纖維素 + 油漆 之剝離測試(a)第一個地方切割

(b)第二個地方切割(c)第三個地方切割

(資料來源：本團隊自行拍攝)



## 第四章 結論與建議

### 第一節 結論

奈米碳管/油漆/加入十二烷基苯磺酸鈉或十二烷基硫酸鈉由網路分析儀量測過後，能夠有效分散奈米碳管，較高比例的分散劑其奈米碳管較易沉澱。經過拉曼光譜儀器檢測，加入分散劑是不會對碳管造成破壞影響。經由網路分析儀去檢測電磁波遮蔽效應，奈米碳管/油漆/十二烷基苯磺酸鈉相較於奈米碳管/油漆/十二烷基硫酸鈉有較好的電磁波遮蔽效應效果。比較同一分散劑，將比例提高後，所量測的電磁波屏蔽效應有降低的趨勢，所以，未來要使用分散劑，不宜把分散劑比例調太高。加入三氟乙酸/十二烷基苯磺酸鈉改質奈米碳管/油漆有著比使用奈米碳管/油漆/十二烷基苯磺酸鈉更好的效果。

比較低比例碳纖維及奈米碳管，奈米碳管有較高效果。但碳纖維價格較低且不需要分散劑就能在油漆中分散，若將碳纖維/油漆的碳纖維比例調高，獲得比以往更好的電磁波遮蔽效應。採用碳纖維/油漆/加入金屬粒子，如羧基鐵或奈米銅，反而會降低電磁波遮蔽效應。可能是金屬粒子極易氧化所致，所以不適合加入金屬粒子到油漆中。

碳黑可以有效增加碳纖維的電磁波遮蔽效應。但碳黑比例太多，反而會降低電磁波屏蔽效應。利用結合劑羧甲基纖維素來幫助碳黑、碳纖維及油漆有很好的結合。使電磁波遮蔽效應有好的效果，目前已達到最高 20dB，相當於遮蔽 99%的電磁波。

塗佈後的厚度，會因為水蒸發而減少膜厚，經過測量後，其減少約為原本三分之一的厚度。

製作模型木箱，把防電磁波塗料塗在壁紙上，再貼在木箱上，使用電磁波量測儀器對無線網路放大器，依全塗、半塗(窗及門不塗)和底部有塗、底部未塗等去做測量，能有效的降低電磁波干擾。其木箱全塗油漆(含底部)的表現最佳。

## 第二節 建議

根據研究發現，本研究針對奈米材料並添加建築塗料，提出下列具體建議。以下分別從立即可行的建議、及長期性建議加以列舉。

### 建議一

#### 立即可行建議

主辦機關：內政部建築研究所

協辦機關：各大學建築、材料相關科系及業界

在成本分析上發現碳黑佔大部分之成本。可以考慮全部以碳纖維取代碳黑以大量降低成本，然因碳纖維可能因過多而產生剝落問題，可以考慮增加接合劑，但這方面仍需進一步測試。碳黑、碳纖維及油漆加入羧甲基纖維素結合劑後，有好的表現，但在結合劑的選擇上，還有其他選擇，可以降低成本並有更好的電磁波遮蔽效應的表現，這仍有待測試。

### 建議二

#### 中長期建議

主辦機關：內政部建築研究所

協辦機關：各大學建築、材料相關科系及業界

因防電磁波層可以做底層，故水泥漆可以用結合劑取代，以降低成本，然羧甲基纖維素的結合能力仍需進一步測試，或需使用其他種類之結合劑。將來為了與住家、公司企業的商業使用結合，需要做一系列更完整的測試，使證明碳纖維與碳黑複合材料是無害且具有抵抗不同環境的能力，以方便在不同地方使用。

## 附錄一期初甄審回覆

奈米材料改質並添加於建築塗料對降低電磁波影響之研究（三）

甄審廠商回應說明表

審查地點：內政部建築研究所

審查時間：99/2/23

委員	審查委員意見	廠商回應
蘇南	1. 經費編列部分： a. 報告印製費 250 本，數量是否有必要斟酌？	報告書的數量包括期中和期末各 125 本，以應建研所繳交之規定量。
	b. 雜支費之用途為內部工作會議之午餐費，建議調減。	有關午餐費的計算是以每人 50~100 元的便當費計算，參加者也包括相關同門實驗室同學，並沒有多列支。
	c. 設施及機械設備養護費編 70,000 元，是否會與貴校之維修費有稍重複？	設備和儀器維護費是由各計畫支付，與本校的維修費沒有重複。
	d. 儀器設備使用費編 300,000 元，而學校師生本來作研究或就學即有權使用該等儀器，是否可予酌減？	所需要的儀器設備使用費是支付 SEM、TEM、RAMAN 光譜所需的費用。
	2. 本計畫為第三期，計畫完成後，是否可達商品應用階段？尤其在施工性、耐久性、經濟性等實務應用如何？	本計畫從一開始就是朝向商品應用的目標在做，例如使用較耐久的分散劑，以低價位的碳黑及碳纖維來取代部分之碳管。
張大鵬	1. 對於實用時之實務問題，如粘結性、耐久性（老化、脆性、剝離等問題）在研究案中如何評估這些新材料（奈米碳管加碳黑、加油漆等）之適用性。	所使用的奈米碳管和油漆在第二年的計畫中已測試其老化、脆化之問題，發現其耐久性很好。

	2. 新、舊材料之間相關性宜比較考量其優缺點。	分散劑十二烷基苯磺酸鈉及三氟乙酸(三氟乙酸)之優點已在計畫書中說明。
邱昌平	1. 本案為延續性之研究，主要是測試十二烷基苯磺酸鈉混於奈米碳管 MWNT 中，使分散效果提升。類似的試驗宜在本案中得一個總結。	測試十二烷基苯磺酸鈉之分散性只是目標之一，還有加入三氟乙酸以增加其分散性，以及加入碳黑及碳纖維對電磁波屏蔽效應之改進等，吾人會在本案中有一總結。
	2. MWNT 採購 250 克，每一回分之試驗只用 1.046 克，宜進一步說明各項用到 MWNT 之試驗擬做多少次。	本計畫要使用 MWNT 的量會提出更詳細的說明。
石正義	由於服務建議書中未見記載，因此建議將簡報中之預期成果： 1. 加入三氟乙酸的測試 2. 探究碳黑加碳管可增加遮蔽效果的原因。 3. 建議第一次、第二次及本次實驗結果將不同膜厚與遮蔽效果的關係予以量化。	我們會將簡報中的預期成果加入服務建議書中，並將第一次、第二次及本次實驗結果的不同膜厚與遮蔽效果作一量化分析。
林建宏	本研究成果商業化需考量諸多要件，如價格、生產質量、施工性及耐久性等，應於本年度研究中多予考量。	本計畫過去二年一直在朝耐久性、降低成本及大量生產性製程方向努力，在第三年更是向這方向努力，希望能推向商品化。

## 附錄二期中甄審回覆

奈米材料改質並添加於建築塗料對降低電磁波影響之研究（三）

甄審廠商回應說明表

審查地點：內政部建築研究所

審查時間：99/7/20

委員	審查委員意見	廠商回應
劉教授明仁	在期中報告內執行單位有放入期初審查委員意見，對於委員期中審查極有幫助，也可看出該案的執行內容及修正方向，值得肯定。	
	在期中簡報中我們可以完整的看到各實驗數據以彩色線條呈現，但在期中報告因黑白列印，無法明確判斷各實驗數據線所代表的意義，建議執行團隊未來在撰寫報告時能再改善。	將來會更改成虛線，或不同線條，以利在黑白列印後，曲線可以看的清楚。
	在期中報告書的第 17 頁之後，文字的採用是用「文獻」來說明，可是後面是以「參考書目」來羅列，建議修正。	將會依照建議做修正。
	簡報資料的第 22-23 頁說明不曉得是不是未來執行的方向，請說明。	此兩頁是十二烷基硫酸鈉/十二烷基苯磺酸鈉+奈米碳管的實驗，將來會加入參考書目提到的三氟乙酸+十二烷基硫酸鈉/十二烷基苯磺酸鈉+奈米碳管來做測試。
	期中報告書第 26 頁圖片說明 (b) 和圖 (b) 所示條件不符，請修正。	將會依照建議做修正。
張大鵬	期中報告書的圖片編列順序有誤，也請執行團隊在未來報告進行修正。	圖片編列順序會在將來報告做修正。



奈米材料改質並添加於建築塗料對降低電磁波影響之研究 (三)

賴副組長宏仁	使用 CNT、CB、CF 等導電材料與塗料，可達到電磁波屏蔽之效果，目前已有分散之技術。	
	碳纖維、碳黑因尺寸、導電性不同有許多種類建議以拉曼光譜與比較其石墨化（導電程度）。（例如 P. 35，圖 3-8）	每次購買，每批材料都不一樣，往後每批都會打拉曼，以確定其石墨化程度。
	所添加奈米銅的金屬粒子無法增進效果，是否有分析主要的原因，值得探討。	之前就有考慮到這批金屬粒子，可能放比較久，有氧化的問題，所以將來會買新的金屬粒子，再做一次測試。
張教授大鵬	碳纖維（ $\Phi 10-15 \mu m$ ，長度 $30-50 \mu m$ ）比較較大，加入量也較多（40.9%，比碳管添加量 1.5g 高很多），將來加入油漆後的均勻度，易稀離性及粘結性，如何改進與評估其改進後之績效，請說明。	碳纖維濃度過多，可降低比例，增加碳黑的比例，來維持油漆原來的性質。
	目前第三年的實驗結果顯示以 61.7% 碳纖維加 10% 碳黑（ $900 \mu m$ ）最佳，但實際運用上，只用到塗佈 $600 \mu m$ ，請說明理由。	厚度一開始都先設定 $300 \mu m$ ，往後實作會更改厚度，不一定會使用 $300 \mu m$ 。
	加入（碳纖維+碳黑+油漆）之塗料有明顯之收縮量（ $600 \mu m \rightarrow 148-150 \mu m$ ），如何改進乾縮造成的縮製，界面可能的剝離問題。	碳纖維量不高時不會有剝離現象，若碳纖維量過高可能會有剝離現象。在碳纖維量過高時會做剝離的研究。
	請將單位（um）改為（ $\mu m$ ）。	將會依建議修正。
石建築師正義	油漆種類的分類有很多種分類，單以 CNS 對油漆的分類就有 11 種。請問本研究是否適合於用在各種油漆。如果沒有相關資料證明可用於各種油漆時，建請各計畫應先對所使用油漆做定義。	從第一年就是定義水性水泥漆，所以我們只針對水性水泥漆做研究。

	<p>施工實務上，油漆多為一底兩度，是否可意味現在的實驗用在實務上將來加入碳纖維的量可減半。</p>	<p>我們打算把添加奈米材料之油漆打底，這個底的厚度會比較厚，可以降低碳纖維的量，厚度增加達到好的電磁波遮蔽效果。</p>
	<p>長期效果是否會受溫、濕度變化影響，因為壁體內的濕度會長時存在且會有變。使用本產品是否需考慮此因素的影響。</p>	<p>目前觀察，溼度變化不會影響油漆的品質。</p>
	<p>小木屋實驗建議塗佈時依實務施工一底兩度的方式進行。</p>	<p>將會依照建議來實行。</p>



附錄三期末甄審回覆

奈米材料改質並添加於建築塗料對降低電磁波影響之研究 (三)

甄審廠商回應說明表

審查地點：內政部建築研究所

審查時間：99/11/15

委員	審查委員意見	廠商回應
張教授大鵬	<p>期末報告中、英文之字型、大小、行間距等格式宜統一。</p>	<p>依建研所規定之格式報告製作。</p>
	<p>期中報告審查意見之答覆(p.72)，似不完整且未能切入主題，請補充說明之。(原本問題:目前第三年的實驗結果顯示以 61.7%碳纖維加 10%碳黑(900 <math>\mu\text{m}</math>)最佳，但實際運用上，只用到塗佈 600 <math>\mu\text{m}</math>，請說明理由。)</p>	<p>本計劃第三章之「第四節實際應用」，是想說明塗佈 600 <math>\mu\text{m}</math> 可以對照 300 <math>\mu\text{m}</math>，塗佈厚度倍增，油漆乾燥後也有倍增，可以推測塗佈厚度再繼續增加，乾燥後厚度也會線性關係的增加，所以往後厚度增加(900 <math>\mu\text{m}</math>)並無再試驗。</p>
	<p>本年度計畫使用多種分散劑配合碳纖維 (4.75wt% ~ 61.7wt%)、奈米碳管 (4.75%)，其粘著性與乾縮龜裂性恐仍是問題。雖在前兩次審查中亦提及，但未能具體的將粘著性及乾縮龜裂性之實驗數據印證其成效，請提供之。</p>	<p>今年換成使用較低廉的新材料碳纖維，因為需要加入很多量(大於 50%)才有此現象。其粘著性已利用 CMC(結合劑)來改善，黏著性試驗已附在 P76 頁。乾縮程度已在報告書第四節實際應用-膜厚討論裡呈現。將依委員建議做研究，補充數據來印證其成效。本塗料並無任何龜裂性。</p>
<p>已在前次審查會議中提及“um”應改為“<math>\mu\text{m}</math>”，本次期末報告及簡報中仍在很多的地方出現“um”，請務必修正。</p>	<p>將會依規定改正。</p>	

奈米材料改質並添加於建築塗料對降低電磁波影響之研究 (三)

	報告中的數學方程式應有編號(如 p.5 及 p.6 之數學式均未有加註編號)，請加註之。	將會加註編號。
	本研究耐久性、粘著性等長期性試驗結果評估，截至本期末報告均未能看到此類試驗數據，仍須仔細評估後再考慮實際推廣。	將會統一用中文再加英文做詳解。
沈教授得縣	期末報告摘要與期中報告相似，請能補充期中報告後之研究成果。	在期末報告會補充。
	奈米碳管及碳纖維與油漆之反應機理應多作說明，以利後續材料之品管。	將會依委員建議多做補充說明。
	結論與建議應呼應研究目的，針對研究成果作重點精簡，並提出可行合理之配比、製作方式及標準作業程序。	將會補充結論與建議，使呼應研究目的。於第 79 頁提出合理可行配比、製作方式。
	本研究中油漆之添加物甚多，油漆塗刷後之品質變異數亦大，因此請建立一套施工規範作為品管之依據。	於第 79 頁提出施工規範。
劉教授明仁	已有具體研究成果。	
	報告書中、英文之字型、大小、行間距等格式宜統一；更正錯別字；第一章宜強化研究目的與預期成果，最末章結論與建議宜分項說明。	將會依建議修正。
	研究過程若能諮商油漆塗料專業廠商，對油漆塗料特性要求、檢驗項目內容將可獲得協助，有助於研究成果商品化應用。	感謝委員的建議。
	報告書 p.63 上、下層防電磁波塗料之取樣時間為自靜置起多少時間宜作說明。該防電磁波塗料長期儲存之穩定性評估是如何？	取樣時間與製造過程相隔五天，將會補充在成果報告書中。塗料中材料含結合劑，壽命長達十年以上，而塗料長期儲存穩定性需再做相關檢驗才可得知。

	<p>碳纖維、碳黑材料之導電性質各批不同，該材料導電性之基本要求是如何？國外對防電磁波塗料之性能要求已有檢驗規範嗎？規範內容是如何？</p>	<p>碳纖維與碳黑皆屬於電損耗機制，該材料之基本要求取決於材料的介電常數。國外對防電磁波塗料性能先前在執行計劃期間無查詢到，不過電磁波規範於表 2 - 1 提出。</p>
<p>賴教授宏仁</p>	<p>本研究顯示建築塗料中添加適量碳纖維+碳黑，將比奈米碳管有更好之電磁波屏蔽效果，同時具有低成本之優勢。</p>	<p>同意</p>
	<p>對於所使用奈米碳管石墨化程度(G/D比)，已有拉曼光譜實驗數據之補充。</p>	<p>同意</p>
	<p>商業碳纖維與碳黑原材料因製程不同而種類繁多，各種性能差異很大。本報告中雖有說明所使用碳纖維直徑、長度(p.40)、碳黑粒徑(p.48)，以及比較塗料中各添加量的效果，建議後續仍需了解碳纖維與碳黑材料石墨化程度與導電性能對於電磁波屏蔽的影響。</p>	<p>將會依建議做研究補充。已補充於第 5 1、5 2 頁。</p>
	<p>期末報告第三章實驗內容與討論(p.27~p.64)右上頁首，皆標錯為第四章結論與建議，敬請修正。</p>	<p>將會依建議修正。</p>



## 參考書目

- [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 “, Science 1998, 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] L. Vaccarini, C. Goze, R. Aznar, V. Micholet, C. Journet, and P. Bernier, “Purification procedure of carbon nanotubes” Synthetic Metals 103, 2492 (1999).
- [13] L. S. K. Pang, J. D. Saxby, S.P. Chatfield, “Thermogravimetric analysis of carbon nanotubes and nanoparticles” , Journal of Physical Chemistry 97, 6941 (1993).



- [14] S. C. Tsang, P. J. Harris, and M. L. Green, "Thinning and opening of carbon nanotubes by oxidation using carbon dioxide", *Nature*, 362, 520, (1993).
- [15] H. Hu, B. Zhao, M. E. Itkis and R. C. Haddon, "Chromatographic purification and properties of soluble single-walled carbon nanotubes", *Journal of the American Chemical Society* 123, 11673 (2001).
- [16] A. R. Harutyunyan, B. K Pradhan, J. Chang, G. Chen, and P. C. Eklund, "Purification of single-wall carbon nanotubes by selective microwave heating of catalyst particles" *Journal of Physical Chemistry B* 106, 8671 (2002).
- [17] K. Hernadi, A. Siska, L. Thie-Nga, L. Forro, and Kiricsi, "Reactivity of different kinds of carbon during oxidative purification of catalytically prepared carbon nanotubes", *Solid State Ionics*, 141, 203 (2001).
- [18] Y. H. Li, S. Wang, Z. Luan, J. Ding, and C. Xu, "Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution by surface oxidized carbon nanotubes", *Carbon*, 41, 1057 (2003).
- [19] Y. H. Li, S. Wang, J. Wei, X. Zhang, C. Xu, Z. Luan, D. Wu, and B. Wei, *Chem. Phys. Lett.*, 357, 263 (2002).
- [20] F. Lkazaki, S. Ohshima, K. Uchida, Y. Kuriki, H. Hayakawa, M. Yumura, K. Takahashi and K. Tojima, *Carbon* 32, 1539 (1994).
- [21] G. S. Duesberg, M. Burghard, J. Muster, G. Philipp, S. Roth, *Chem. Commun.*, "Controlled adsorption of carbon nanotubes on chemically modified electrode arrays", 10, 584 (1998).
- [22] 石立節, "奈米碳管純化前後表面特性之變化", 國立中央大學環境工程研究所碩士論文 (2005).
- [23] F. H. Ko, C. Y. Lee, C. J. Ko, and T. C. Chu, "Purification of multi-walled carbon nanotubes through microwave heating of nitric acid in a closed vessel" *Carbon* 43, 727 (2005).
- [24] A. R. Harutyunyan, B. K. Pradhan, J. Chang, G. Chen, and P. C. Eklund, "Purification of single-wall carbon nanotubes by selective microwave heating of catalyst particles" *Journal of Physical Chemistry B* 106, 8671 (2002).
- [25] K. B. Shelimov, R. O. Esenaliev, A. G. Rinzler, and C. B. Huffman, "Purification of single-wall carbon nanotubes by ultrasonically assisted filtration", *Chemical Physics Letters* 282, 429 (1998).
- [26] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and R. Saito, "Physics of Carbon

- Nanotube” , Carbon, Vol. 33, No. 7, pp883-891, (1995)
- [27] 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
- [28] Yonglai Yang, Mool C Gupta, and Kenneth L Dudley” Towards cost-efficient EMI shielding materials using carbon nanostructure-based nanocomposites”
- [29] Hui Chen, Harish Muthuraman, Paul Stokes, Jianhua Zou, Xiong Liu, Jinhai Wang, QunHuo, Saiful I Khondaker and Lei Zhai” Dispersion of carbon nanotubes and polymer nanocomposite fabrication using trifluoroacetic acid as a co-solvent” Nanotechnology 18 (2007) 415606 (9pp)
- [30]M. F. Islam,\* E. Rojas, D. M. Bergey, A. T. Johnson, and A. G. Yodh,” High Weight Fraction Surfactant Solubilization of Single-Wall Carbon Nanotubes in Water” Department of Physics and Astronomy, UniVersity of Pennsylvania, 209 S. 33rd Street, Philadelphia, Pennsylvania 19104-6396
- [31] N. C. DAS, T. K. CHAKI, and D. KHASTGIR,” Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness of Conductive Carbon Black and Carbon Fiber-Filled Composites Based on Rubber and Rubber Blends” Rubber Technology Centre, Department of Electronics and Electrical Communication Engineering, Indian Institute of Technology, Kharagpur—721302, India
- [32]Nadia Abdel Aal, 1 Farid El-Tantawy, 2 A. Al-Hajry, 3 M. Bououdina,” New Antistatic Charge and Electromagnetic Shielding Effectiveness from Conductive Epoxy Resin/Plasticized Carbon Black Composites” , DOI 10.1002/pc.20334 Published online in Wiley InterScience