

國立臺灣大學工學院化學工程學系

碩士論文

Department of Chemical Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis



利用流體化床形式的電漿輔助化學氣相沉積進行粉體
表面之薄膜沉積

Material Coating on Powder Surfaces by Dielectric Barrier
Discharge at Atmospheric Pressure

曾曄升

Wei-Shang Zseng

指導教授：徐振哲 博士

Advisor: Cheng-Che Hsu, Ph.D.

中華民國 104 年 7 月

July 2015



國立臺灣大學碩士學位論文
口試委員會審定書

利用流體化床形式的電漿輔助化學氣相沉積進行粉體
表面之薄膜沉積

Film Deposition on Powder Surface by Dielectric Barrier
Discharge at Atmospheric Pressure

本論文係曾暉升君 (r02524089) 在國立臺灣大學化工學系、所完成之碩士學位論文，於民國 104 年 7 月 14 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明

口試委員：

徐振亞 (簽名)
(指導教授)

林政廷 _____

許聿翔 _____

陳永亨 _____

系主任、所長

王大銘 (簽名)

(是否須簽章依各院系所規定)

中文摘要



本研究利用介質放電系統進行粉體之表面披覆，不同型態的電漿能藉由不同的實驗架設及操作參數來形成。介電質放電系統是將至少一層介電質放置於上下電極之間來完成電漿的產生。當前驅物進入電漿系統後，會產生裂解並披覆於粉體表面，本實驗利用不同的實驗設置、前驅物及主粉體來完成粉體的披覆。

首先本研究以乙炔為前驅物進行鋰錳鎳氧粉體以及二氧化矽粉體的表面碳膜披覆，利用電漿進行披覆後以高溫爐進行熱處理，可發現其導電度有明顯的上升，並且利用拉曼光譜儀可看見粉體表面有明顯的 G-peak 及 D-peak，表示我們於粉體表面完成非完美石墨之碳披覆。

其後我們以 TEOS 作為前驅物進行二氧化矽之表面披覆，本研究先後於氧化鋅及二氧化鈦表面進行二氧化矽薄膜披覆，由傅立葉轉換紅外線光譜儀可得知我們所披覆之二氧化矽為有機的類二氧化矽薄膜。並且氧化鋅粉體於二氧化矽披覆後其 UV 段之發光性質有明顯增益，並且我們可以利用不同的前處理來改變其發光增益之波段。

最後我們以八氟環丁烷 (C_4F_8) 做為前驅物進行粉體表面的類鐵氟龍薄膜披覆，我們以二氧化鈦及二氧化矽等親水粉體做為主粉體進行披覆。於進行類鐵氟龍薄膜披覆後其親疏水性皆有明顯的改變。

並且我們發現，在流體化床當中，粉體的流體化能夠讓粉體被能夠被均勻的披覆並且使得奈米粉體聚集體被破壞，使粉體的行為更接近真實的奈米顆粒。

關鍵字:奈米粉體、披覆、流體化床、電漿、介電質放電。

Abstract



In this work, we synthesize core-shell nanoparticles with different precursor and particles by an ultra-fast, one-step, dry, and atmospheric-pressure plasma fluidized bed process.

Plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) has been widely used for thin film surface treatment and surface modification. However, PECVD is difficult to treat particles due to some problem like non-uniform coating and particle agglomeration. The fluidized bed technology has some advantage to treating; for example, well solid mixing and breakage of agglomeration.

First, we coating carbon film with different particle acetylene (C_2H_2) by as carbon source. The conductivity of coated particle is in significantly enhancement after dihydrogen process.

Then the SiO_x film have been coated with Tetraethyl orthosilicate (TEOS) as precursor. An improved ultraviolet (UV) to visible luminescence (better than pure ZnO nanoparticles) was observed from ZnO/ SiO_2 core-shell nanoparticles by Fluorescence Spectrophotometer. The particles are well-dispersed in ethanol after silica coating due to the increase of zeta potential and breakage of agglomeration.

At last, we use Octafluorocyclobutane (C_4F_8) as precursor to coat Teflon-like film on SiO_2 and TiO_2 particles. The hydrophilicity of host particle changed significantly after coating.

We believe this fabrication technique brings impact to the field of photocatalysis, battery and emitting device.

Key word : nano-particels,coating,plasma,DBD,fluidized bed.

目錄



口試委員審定書.....	I
中文摘要.....	II
英文摘要.....	III
目錄.....	IV
圖目錄.....	VI
表目錄.....	IX
第一章 緒論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 研究動機.....	1
1.3 論文總覽.....	2
第二章 文獻回顧.....	3
2.1 常壓電漿簡介.....	3
2.2 粉體表面披覆及改質之目的.....	6
2.2.1 改變粉體的電性.....	6
2.2.2 改變粉體的分散性及流動性.....	11
2.2.3 改變粉體的親疏水性.....	16
2.2.3 流體化床形式的電漿輔助化學氣象沉積之於粉體披覆.....	21
2.3 粉體表面改質技術.....	22
2.3.1 固相反應.....	22
2.3.2 液相反應.....	26
2.3.3 氣相反應.....	30
2.4 氧化鋅簡介.....	32
2.4.1 光學性質.....	32

2.4.2 氧化鋅複合材料	33
2.5 儀器原理介紹	39
第三章 實驗設備與架構.....	43
3.1 實驗設備之演進	43
3.1.1 噴動式流體化床常壓介電質放電系統裝置	43
3.1.2 上方進氣式噴動式流體化床常壓介電質放電系統	44
3.1.3 上方進氣式噴動式流體化床粉體輔助常壓放電系統	45
3.1.4 脈衝模式 (pulse mode)	45
3.1.5 電漿之性質檢測	46
3.2 粉體披覆之檢測分析設備	50
第四章 實驗結果與討論.....	53
4.1 利用噴動式流體化床進行氧化鋅之碳披覆	53
4.2 利用噴動流體化床形式的電漿輔助化學氣相沉積進行鋰錳鎳氧之碳披覆	57
4.3 利用噴動式流體化床形式的電漿輔助化學氣相沉積進行二氧化鈦的二氧化 化矽披覆	60
4.4 利用噴動式流體化床形式的電漿輔助化學氣相沉積進行氧化鋅之二氧化 矽披覆	65
4.5 利用上方進氣的噴動式流體化床形式的電漿輔助化學氣相沉積進行氧化 鋅之二氧化矽披覆	72
第五章 結論與未來展望	82
第六章 參考文獻	84



圖目錄



圖 2.1: 電子溫度 T_e 以及中性氣體溫度 T_g 與操作壓力的關係圖	5
圖 2.2 25 μm 之石墨以 250 $^{\circ}\text{C}$ 氟化後之 X 射線光電子能譜.....	8
圖 2.3 為 25 μm 之石墨(a)及以 250 $^{\circ}\text{C}$ 氟化後(b)之拉曼光譜.....	8
圖 2.5 奈米顆粒(a)及碳批覆後(b)之電子傳導路徑圖	9
表 2.2 以電漿輔助化學氣相沉積法進行 60 分鐘氟化之各粒徑石墨粉體與其處理前後孔徑分布	10
圖 2.6 流體化床式電感耦合電漿反應器	13
圖 2.7 進行二氧化矽批覆之二氧化鈦粉體的穿透式電子顯微鏡影像	13
圖 2.8 粉體於流體化床是電漿輔助化學沉積系統中所發生的聚集破壞示意圖 .	14
圖 2.9 以低壓電感耦合式電漿反應器進行乳糖之二氧化系表面披覆裝置圖	14
圖 2.14 碳披覆之聚乙烯粉體接觸角隨進料氧氣之流量變化圖	19
圖 2.15 二氧化矽批覆之聚乙烯粉體 FT-IR 光譜圖.....	20
圖 2.16 球磨法 (ball milling process) 示意圖	24
圖 2.17 粉碎整粒機 (comil) 裝置圖	24
圖 2.18 API D(a)及二氧化矽披覆後(b)之 SEM 影像圖，其寬度為 100 微米.....	25
圖 2.19 利用球磨法進行石磨/矽/碳化硼之複合材料製程示意圖(a)將矽與碳化硼粉體進行混合及球磨(b)矽/碳化硼之 TEM 影像(c)加入石墨球磨後之 TEM 影像..	25
圖 2.20 氧化鋅粉體(a)、ZnO-SiO ₂ -1(b)與 ZnO-SiO ₂ -2(c)之 TEM 影像.....	28
圖 2.21 銳鈦礦型二氧化鈦(a)、金紅石型二氧化鈦(c)、纖鋅礦型氧化鋅(e)與其批覆後(b)(d)(f)之 TEM 影像圖	29
圖 2.23 二氧化矽與氧化鋅之表面能階示意圖	36
圖 2.24 沉積完成之氧化鋅/二氧化矽上視圖(a)側視圖(b).....	36
圖 2.25 樣品 A(a)及樣品 B(b)之螢光光譜儀圖譜.....	37

圖 2.26 樣品 A(a)及樣品 B(b)之氧化鋅分散示意圖.....	37
圖 2.27 樣品 A(a)及樣品 B(b)之熱退火前後螢光光譜儀圖譜.....	38
圖 2.28 光子非彈性碰撞示意圖	41
圖 2.29 拉曼光譜能階示意圖	41
圖 2.30 史托克碰撞與反史托克碰撞訊號示意圖	42
圖 2.31 石墨的拉曼光譜圖	42
圖 3.2 上方進氣式噴動式流體化床常壓介電質放電系統裝置圖	48
圖 3.3 上方進氣式噴動式流體化床粉體輔助常壓放電系統裝置圖	49
圖 3.4 脈衝模式示意圖	49
圖 3.4 粉體導電度量測儀器。	51
圖 4.1 未處理與碳批覆之二氧化鈦拉曼光譜儀分析圖譜。	55
圖 4.2 未處理、二氧化矽批覆與熱退火之氧化鋅電阻分布。	55
圖 4.3 未處理(a)、碳披覆(b)及熱退火(c)二氧化鈦影像圖.....	56
圖 4.3 未處理及碳披覆鋰錳鎳氧之拉曼光譜圖譜	58
圖 4.4 未處理及碳披覆鋰錳鎳氧之 XRD 繞射分析圖譜.....	58
圖 4.5 未處理(a)及碳披覆(b)之鋰錳鎳氧於 3 萬倍率下之 SEM 影像，未處理(c)及 碳披覆(d)之鋰錳鎳氧於 30 萬倍率下之 SEM 影像	59
圖 4.6 未處理及二氧化矽批覆之二氧化鈦 FT-IR 分析圖譜.....	62
圖 4.7 於不同前驅物分壓下進行批覆之二氧化矽披覆二氧化鈦粉體 FT-IR 分析光 譜	62
圖 4.8 於不同分壓下進行批覆之二氧化系披覆二氧化鈦粉體電阻分布	63
圖 4.9 未處理之二氧化鈦 SEM 影像，前驅物水浴溫度 50°C(a)及 70°C(b)下二氧化 矽披覆二氧化鈦粉體	64
圖 4.10 未處理、熱退火及二氧化矽披覆之氧化鋅 XRD 繞射分析結果。	68
圖 4.11 未處理及二氧化矽批覆之氧化鋅粉體螢光光譜儀分析圖譜	69

圖 4.12 於不同水浴溫度下進行批覆之氧化鋅粉體之特定波長 PL 訊號強度	69
圖 4.13 未處理、熱退火及製程 A 處理後氧化鋅粉體之螢光光譜儀分析圖譜 ..	70
圖 4.14 未處理、氬氣電漿處理及二氧化矽披覆後氧化鋅粉體之粒徑分布圖 ...	70
圖 4.15 未處理、氬氣電漿處理及二氧化矽披覆氧化鋅之分散情形	71
圖 4.16 未處理(a)、碳氟高分子膜披覆(b)(c)二氧化矽粉體親疏水性測試影像..	73
圖 4.17 未處理(a)、類鐵氟龍薄膜披覆(b)(c)二氧化鈦粉體親疏水性測試影像..	74
圖 4.18 電流未利用粉體導通之電流隨時間關係圖	78
圖 4.19 利用粉體導通之電流與時間關係圖	78
圖 4.20 因粉體造成電流導通之示意圖	79
圖 4.21 石墨披覆裝置圖	79

表目錄



表 2.1 未處理之石墨及氟化後之石墨其表面積.....	10
表 4.1 未處理及碳披覆鋰錳鎳氧之電阻.....	59
表 4.2 二氧化系披覆二氧化鈦粉體微量元素分析.....	64
表 4.3 未處理、氫氣電漿處理及二氧化矽披覆氧化鋅的 ζ 電位及 PH 值.....	71



第一章 緒論

1.1 前言

本研究主題為利用常壓電漿系統進行粉體表面之材料披覆。於粉體表面進行材料披覆可使其具有所期望的性質，例如具有較好的穩定性、較高的導電度以及較佳的流動性質等。

電漿這個名詞是由 Langmuir 學者於 1928 年所提出，其定義為離子化的氣體。當獲得足夠能量後，氣體分子中的電子可被激發至較高能階，或是因游離而產生離子，因此電漿的組成包含中性氣體分子、自由基、電子以及正電離子等。由於電漿具備高能電子以及高反應性的自由基等粒子，因此常被用於化學反應的進行或是材料製程等，其於半導體產業中即佔有非常重要的地位，例如電漿輔助式化學氣相沉積法 (PECVD) 就是藉著電漿中所具有的高能粒子來進行反應，能夠降低製程溫度以減少缺陷產生的可能性。

不同的電漿系統在性質以及應用方面具有極大的差異，如上述半導體製程中所用的電漿系統幾乎均操作在低壓環境中，由於需要使用真空設備，因此其操作及維護成本較高，本研究所使用的電漿系統為常壓介電質放電系統 (dielectric barrier discharge, DBD)，以具備高能量的電子將通入電漿內的前驅物進行裂解反應，並於粉體表面進行材料披覆。

1.2 研究動機

電漿中的電子受到電場的作用下可具有極高的能量，其能量可達到數個電子伏特，因此電漿系統可在相對低溫的環境中，提供具有極高能量的粒子，因此具有非常高的反應性。其中，介電質放電系統與其它種類的常壓電漿相比，具有較低溫度的特性，因此於文獻中提及此系統可被用於生醫方面的製程，也由於此低溫的特性，對於無法進行高溫處理的材料，此方法也提供了另一個可能的處理方

式。本研究的目的是為利用介電質放電系統中的高能電子將碳源前驅物裂解後於粉體表面進行膜的披覆，藉此方式以改變粉體的表面性質，期望在此低溫環境中達到粉體表面膜披覆的目的。



1.3 論文總覽

本論文第一章為緒論，對於粉體表面之材料披覆以及電漿作簡單之介紹，並介紹研究動機及論文總覽。第二章為文獻回顧，首先介紹粉體披覆或改質之目的，以及不同的製程方式，最後為粉體表面鍍膜檢測之介紹。第三章為不同電漿架設之演進、實驗步驟以及對粉體進行檢測之設備的介紹。第四章為結果與討論，包含不同電漿架設所得粉體披覆之結果以及不同後處理方式對於粉體鍍膜的影響之介紹。第五章則對此研究做出結論以及未來可能的研究方向，第六章為參考文獻。

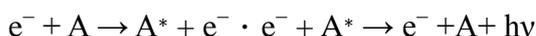


第二章 文獻回顧

2.1 常壓電漿簡介

電漿 (plasma) 又被稱為物質的第四態，電漿的定義為部分或完全被離子化的氣體，是由電子、離子、中性氣體分子或原子、自由基及激發態粒子所組成，為一具有高反應性、高能量之氣體團，氣體可藉由如熱能、電場及磁場等不同形式之能量來源使電漿產生，於電漿生成以後，會進行許多複雜的反應。而在這些反應當中，最為重要的為以下三種反應

(一) 激發－鬆弛 (excitation – de-excitation)



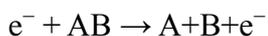
當高能量的電子撞擊到中性氣體分子，會將使得氣體分子從基態(ground state)激發至激發態(excited state)，一部分被激發的氣體分子會藉由放光使氣體分子回到較低的電子組態，放出的光可用來確認電漿狀態。

(二) 離子化 (ionization)



氣體分子被高能量的電子碰撞以後，外層電子會游離出來，使得電漿團中的電子數目增加，游離的電子會被電場加速，如此循環反覆，是維持電漿生成的重要反應。

(三) 解離 (dissociation)



高能電子將氣體分子間的鍵結打斷，產生高反應性的自由基，是為電漿高反應性的來源。

電漿的狀態會受到許多參數影響，Schutze 等學者¹的文獻當中提到，粒子溫度與電漿操作壓力的關係，如圖 2.1，當操作壓力較低時，由於氣體分子及電子等電漿粒子在低壓環境下之平均自由徑 (mean free path) 較長，使得這些電漿粒子之間



的碰撞頻率較低。在電場中，質量較小的電子能夠有效的被電場加速，但是由於電子與氣體分子之間碰撞的頻率不高，使得電子無法有效地藉由碰撞的方式將能量轉移給氣體分子，造成電子溫度較氣體分子溫度為高，此種粒子間有溫度差異之電漿稱為非熱平衡電漿；在壓力較高的情況下，其平均自由徑較長，電子與氣體分子之間能夠藉由頻繁的碰撞有效的交換能量，使得粒子之間溫度能夠達到平衡，此種電漿稱為熱平衡電漿。低壓電漿具有廣泛的應用，且在半導體工業具有舉足輕重的腳色^{2,3}。低壓電漿的優勢在於能夠產生大量的高反應性物種，並且能夠快速且低溫的進行蝕刻與沉積，除此之外，在低壓的情況下，因為平均自由徑較長，輝光放電（glow discharge）能夠均勻的產生在兩電極之間，所以能夠處理大面積的材料。但是另一方面，低壓電漿也有一些缺點，要維持低壓環境所需要的設備昂貴、維持製程中的低壓所需的操作費用高、製程中所能夠處理的基板大小會受限於真空腔體的大小且無法進行連續製成，且破真空及抽真空的時間都是額外耗時的。因此近年來，常壓電漿逐漸受到重視，本研究室利用常壓電漿進行粉體的薄膜沉積，以下將對常壓電下的電漿進行介紹。

常壓電漿克服了低壓電漿的這些缺點。但是要如何在常壓當中維持輝光放電卻成為了一項新的挑戰，在 1933 年，Engle 等學者⁴發表了關於在常壓的空氣及其他氣體中產生輝光放電的研究。但是這個系統需要在低壓的環境中點起電漿，並且慢慢的增加壓力至一大氣壓，使得這個系統不管在產業界或是學術圈的發展都受到一些限制。其後，多名學者開發了各種型態的裝置，也產生許多不同的放電形式。在應用方面，電弧放電系統⁵（arcing）及電漿鐳槍⁶（plasma torches）是相對具有潛力的，然而，為了防止電弧放電及降低其氣體溫度，需在裝置上面進行修正，例如使用點電極的電暈放電系統⁷（corona）及在兩電極中間插入介電質的介電質放電系統⁸（dielectric barrier discharge），最近幾年，由介電質放電系統中則是發展出噴流式電漿放電系統（plasma jet）⁹，用了氬氣及特殊的電極設計，這個系統能夠在低溫中進行蝕刻沉積，適合在廣泛的應用。本研究使用的是介電質放電系統，



因此接下來將對介電質放電系統做更多的介紹。

介電質放電系統是由兩片平行金屬電極，電極中間存在至少一層絕緣介電質，因為介電質的存在使得直流電流無法通過，因此介電質放電系統的電漿一般都是以交流電流或是脈衝式電流¹⁰點起，且為了穩定操作，一般介電質系統的兩電極間距約維持在幾個釐米之間，而隨著工作氣體的成分、電壓及頻率的不同，會產生絲狀放電或是輝光放電，介電層有以下兩個重要的功能：

- 限制放電電流並且避免電弧放電使電漿能夠持續性的點起而不易損毀。
- 隨機的絲狀放電或是輝光放電會生成在電極表面，使電漿能夠均勻的處理樣品表面。

因為此電漿形式具有低電流和低溫等特性，故適合用於低溫製程¹¹及生物領域¹²的應用。

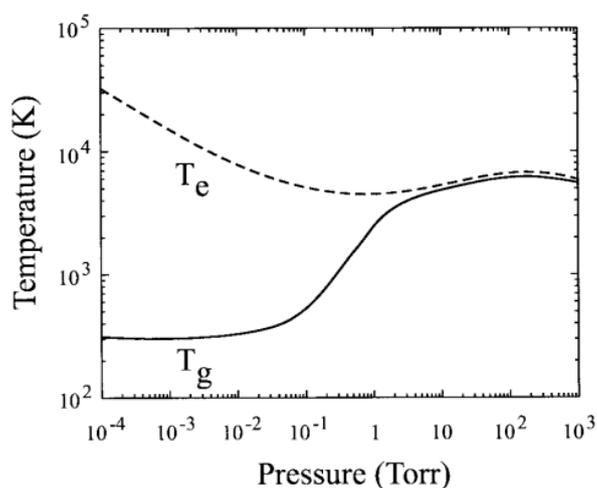


圖 2.1: 電子溫度 T_e 以及中性氣體溫度 T_g 與操作壓力的關係圖



2.2 粉體表面披覆及改質之目的

2.2.1 改變粉體的電性

在現代電子業以及資訊業的快速發展，許多產品都以體積小、重量輕等為目標。生活中常見的電子產品如筆記型電腦、手機，這些人類科技的結晶都已經脫離不了我們的生活，也為了隨時提供這些電子產品足夠的動力，使得電池在現代生活當中，有著很重要的角色。因此，穩定性良好、充放電速率快及單位電容量高一直是學術圈界及產業界共同努力的發產方向。

於粉體表面進行材料改質或是披覆，經常可以有效的提升其導電度，或是在作為電池方面的應用時，能夠有效的提升其電性，因為石墨的層狀結構，鋰離子更容易插入或脫離在碳層之間，因此石墨適合作為鋰電池的負極（或稱陽極）。在鋰電池的充電的過程中，其結晶性、比表面積、表面孔洞體積分布及本質上的表面化學物質，在電性方面都是很重要的影響因素。也因此表面改質及表面披覆能夠有效改變石墨的電性。

Gupta¹³ 等學者以化學氟化法（chemical fluorination）合成表面氟化之石墨粉體。表面氟化的石墨粉體是將 25 μm 及 40 μm 的石墨粉體放置於鎳金屬反應器，以 3×10^4 Pa 的環境下以 150~500 $^{\circ}\text{C}$ 處理 2 分鐘，將石墨表面進行氟化。並且比較其在電性上面的差異以及其孔洞體積分佈的變化。圖 2.2 即為以 25 μm 之石墨以 250 $^{\circ}\text{C}$ 氟化後之 X 射線光電子能譜，F(1s)有兩個鋒值在 687.7 ± 0.2 eV 及 687.8 ± 0.2 eV，對應到的 C(1s)則是 288.9 ± 0.2 eV，這些鍵能對應到被氟化的三級碳原子及少量的碳氧基，這些鍵能顯示碳氟鍵是位在半離子鍵與共價鍵之間，圖 2.3 為 25 μm 之石墨(a)及以 250 $^{\circ}\text{C}$ 氟化後(b)之拉曼光譜，在進行氟化前，可以看到明顯的 G-band 訊號，是來自於石墨結構中的碳以 E_{2g} 模式運動，而較不明顯的 C-band 則來自於 A_{1g} 模式。兩峰值之比值即為 R 值 ($R=I_D/I_G$)，可代表其表面不規則度。氟化前後的兩峰值比值之變化可看出氟化後其石墨表面之不規則度變高。表 2.1 則為

石墨進行氟化後表面積變化，可看出於氟化後之表面積上升，並且由圖 2.4 可看出於 250 °C 下進行表面氟化後之電容量有明顯上升。其後 Nakajima¹⁴ 等學者嘗試以電漿輔助化學氣相沉積法進行石墨的表面氟化，將石墨粉體以 80 瓦的射頻電漿在 3.4 Pa 的四氟化碳氣氛下，依粒徑大小不同處理 30~110 分鐘。氟化後發現其表面積上升，且如表二所示，其間隙孔之體積上升，使得粉體可以容納更多的鋰電池放電產物。圖 2.5 為 7 μm 之石墨在 90 °C 下以電漿法處理不同的時間之下隨充放電圈數而變化的電容量，可以看見在處理 100 分鐘下的石墨電極其電容量有明顯上升。

粉體之表面改質也可以用在鋰電池的正極材料上（或稱陰極），鋰離子過度金屬氧化物（例如： LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 LiCoO_2 等）常用於鋰離子電池的正極材料（或稱陰極）上，因為電池效能會受限於其固相材料之擴散能力，因此固相材料常以奈米顆粒的形式存在於電池當中，以求其最大的比表面積，但奈米顆粒因其高表面能及大量的比表面積，常會有聚集的現象發生，聚集後的顆粒其電子傳導路徑會增加¹⁵，如圖 2.6 (a) 所示，因此學者們以碳披覆的方式，使得電子傳輸路徑得以縮短，如圖 2.6 (b) 所示，Lin 等學者便嘗試以熱裂解法將鋰鎳鈷錳氧粉體進行碳披覆，將鋰鎳鈷錳氧粉體放入含有檸檬酸之乙醇溶液，攪拌兩小時以使其進入鋰鎳鈷錳氧粉體之孔洞中，在將該溶液於大氣環境中以 600 °C 放置 30 分鐘，即可產生具有碳披覆之鋰鎳鈷錳氧粉體，圖 2.7 為鋰鎳鈷錳氧粉體(a)及碳披覆後(b)之 SEM 圖，可以看見進行碳披覆之後粉體上方出現少量的點狀碳膜，而進行碳披覆之後，外層的碳膜並不會影響其鋰離子傳輸能力，且其在充放電循環時確實有較好的電性。Marcinek 等學者也嘗試以電漿輔助化學氣相沉積法來進行鋰鎳鈷錳氧粉體之碳披覆，將鋰鎳鈷錳氧粉體放置於微波電將槍體當中，以氫氣為工作氣體將蔥的蒸氣壓帶入槍體當中，以氫氣電漿使蔥裂解並披覆於鋰鎳鈷錳氧粉體之外層，其優勢在於操作時間短，且可於低溫下進行操作，實驗結果如圖 2.8，其電容量於行碳披覆之後有明顯的上升。

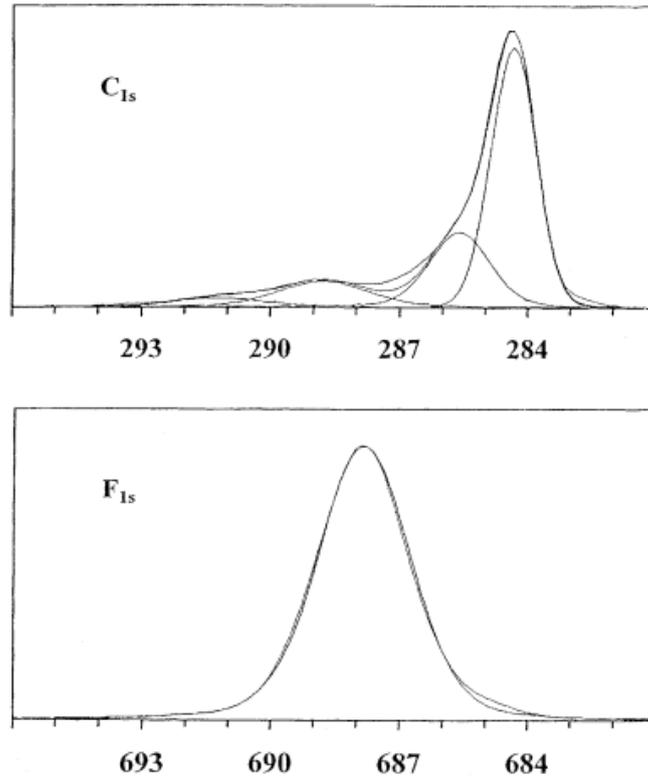


圖 2.2 25 μm 之石墨以 250 °C 氟化後之 X 射線光電子能譜

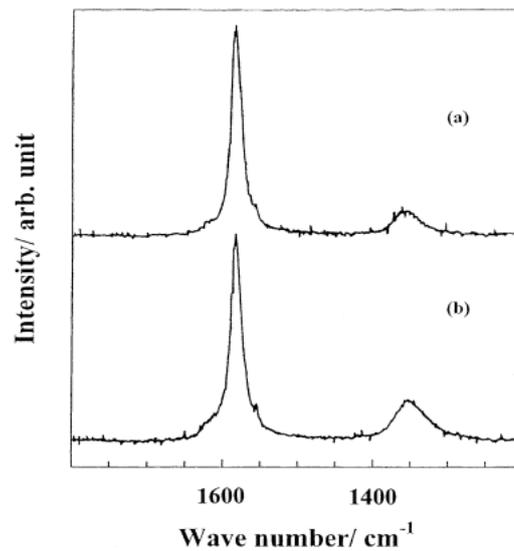


圖 2.3 為 25 μm 之石墨(a)及以 250 °C 氟化後(b)之拉曼光譜

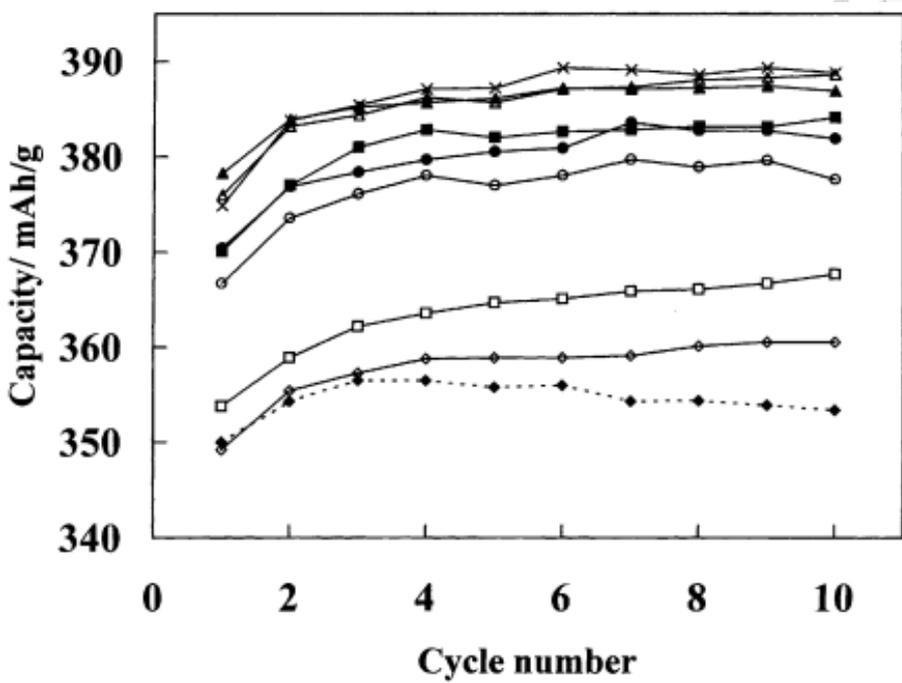


圖 2.4 粒徑 25 μm 之石墨電極其電容量與充放電圈數關係圖

(◆) 未處理 (■) 150 °C (▲) 200 °C (×) 250 °C (△) 300 °C (●) 350 °C (○) 400 °C
 (□) 450 °C (◇) 500 °C

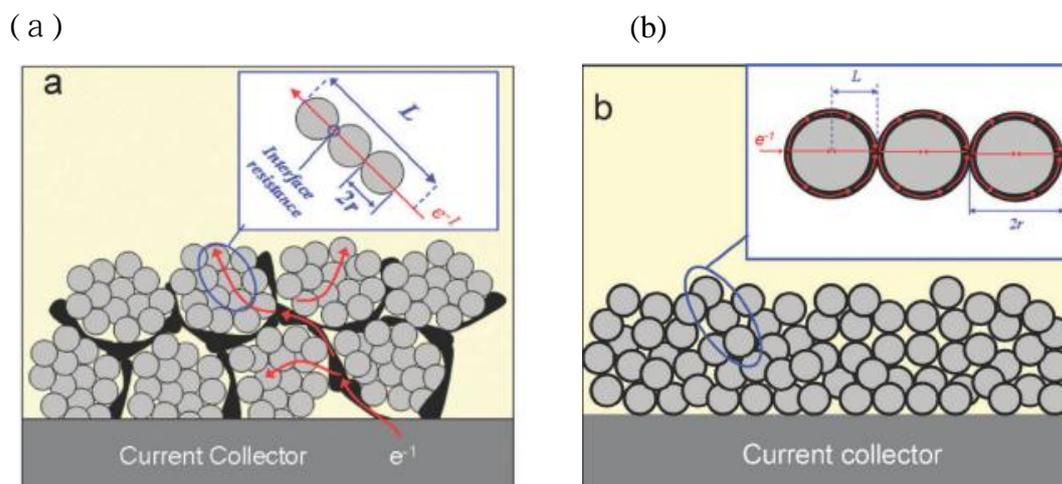


圖 2.5 奈米顆粒(a)及碳批覆後(b)之電子傳導路徑圖



表 2.1 未處理之石墨及氟化後之石墨其表面積

Surface areas of graphite samples ($\approx 7, 25$ and $40 \mu\text{m}$) and the samples fluorinated at $150, 250$ and 350°C

Graphite sample	Surface area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)		
	NG-7	NG-25	NG-40
Original graphite	4.79	3.71	2.94
Fluorinated at 150°C	5.61	5.16	3.50
Fluorinated at 250°C	7.65	5.18	4.90
Fluorinated at 350°C	8.48	6.09	4.95

表 2.2 以電漿輔助化學氣相沉積法進行 60 分鐘氟化之各粒徑石墨粉體與其處理前後孔徑分布

Pore diameter (nm)	Pore volume ($\times 10^{-9} \text{m}^3 \text{g}^{-1}$)					
	NG-7		NG-25		NG-40	
	Original	Fluorinated	Original	Fluorinated	Original	Fluorinated
1.5–2	0.23	1.08	0.20	0.74	0.14	0.51
2–3	1.22	2.60	0.81	1.62	0.75	1.40
3–4	1.05	0.04	0.68	0.02	0.58	0.02
4–5	0.76	–	0.50	–	0.43	–
5–6	0.54	–	0.39	–	0.36	–
6–8	1.08	–	0.77	–	0.40	–
8–10	0.30	–	0.23	–	–	–



2.2.2 改變粉體的分散性及流動性

粉體的分散性在許多製程上都是非常重要的一環，尤其在奈米顆粒的分散上面，奈米顆粒因為其體積效應及表面效應，而在催化性、光吸收等等方面顯示出特別的性質，因此受到產業界及學術界極大的重視，但是奈米顆粒因為其粒徑小，使其表面能顯得特別高，並使其具有自發聚集的趨勢，而奈米顆粒的聚集將會影響其應用上之優勢的發揮，因此如何改善奈米顆粒在溶劑當中的分散性及穩定性為一重要的課題，奈米粉體的分散性在冶金、化工、食品、醫藥及塗料等領域中都具有相當的重要性。而在化工工業當中，粉體的分散性更是會直接影響產品品質和性能。球磨法是目前最為常見的分散奈米顆粒的方法，但是球磨法也有其缺點，便是在研磨的製程當中，其磨筒與磨球會被磨損，並且其磨損物質會進入產品當中成為雜質，造成其對產品的純度及性能產生影響，另外也需要額外的製程將這些界面活性劑及分散劑分離。相對於以上的方法，粉體的表面改質因為能夠處理大量的粉體而成為較為吸引人的方法，較常見的表面改質方法分為乾製程⁴¹⁻⁴²及濕製程⁴⁴⁻⁴⁵，電漿輔助化學氣相沉積是一種可以處理大量奈米顆粒的乾製程⁴⁶。

Deb¹⁹等學者便曾經以流體化床式低壓電感耦合電漿 (fluidized bed inductively couple plasma) 進行二氧化鈦的表面改質，其設備如圖 2.6 所示，將粉體置於反應器底部後，氬氣會進入前驅物之泡化系統 (bubler system)，將前驅物之蒸氣壓帶入反應器，利用氣體之流速將粉體流體化，前驅物四乙基矽烷 (TEOS) 會因為電漿之離子轟擊而產生裂解並於二氧化鈦表面便進行披覆，形成 SiO_x 之披覆層，結果如圖 2.7 所示，二氧化鈦之粉體外層披覆一層二氧化矽之薄膜，並且尤其 FT-IR 圖譜看出其有 Si-O-Si 及 Ti-O-Si 之鍵結。在進行二氧化矽之表面披覆之後，其平均粒徑有隨處理時間而變小的趨勢，如圖 2.8 所示，因為粉體之間的碰撞以及電漿的離子轟擊使得聚集的粉體被破壞，被分散的粉體因為電漿環境使得其帶電並且不易再互相聚集，於披覆結束其粉體表面之自由能降低，因此亦不易再聚集。因此流體化床式電漿輔助化學氣相沉積可以使得奈米顆粒的聚集被破壞，並且使其表

現出的性質如體積及表面積等更接近真實的奈米顆粒。

粉體的流動性也是對於其製程造成影響的關鍵，奈米顆粒之粉體因其體積小造成較大的表面能，易於在製程當中黏於管壁，Spillman⁶³等學者便曾經以電漿輔助化學氣相沉積法進行乳糖的表面改質，如圖 2.7 所示，將粉體放入的壓點感耦合式電漿反應器中，以氫氣為工作氣體將六甲基二矽氧 (HMDSO) 之蒸氣壓帶入系統當中，為了使其形成 SiO_x 之表面披覆，會混入少量的氧氣作為其氧原子之來源，待混合氣體進入腔體之後，如圖 2.8 所示六甲基二矽氧會受到電漿作用而產生高反應性之自由基而生成二氧化矽粒子，並披覆於乳糖表面。由於粉體批覆造成的表面粗糙度 (surface roughness) 改變，使表面改質後之粉體具有較佳的流動性 (flowability)。

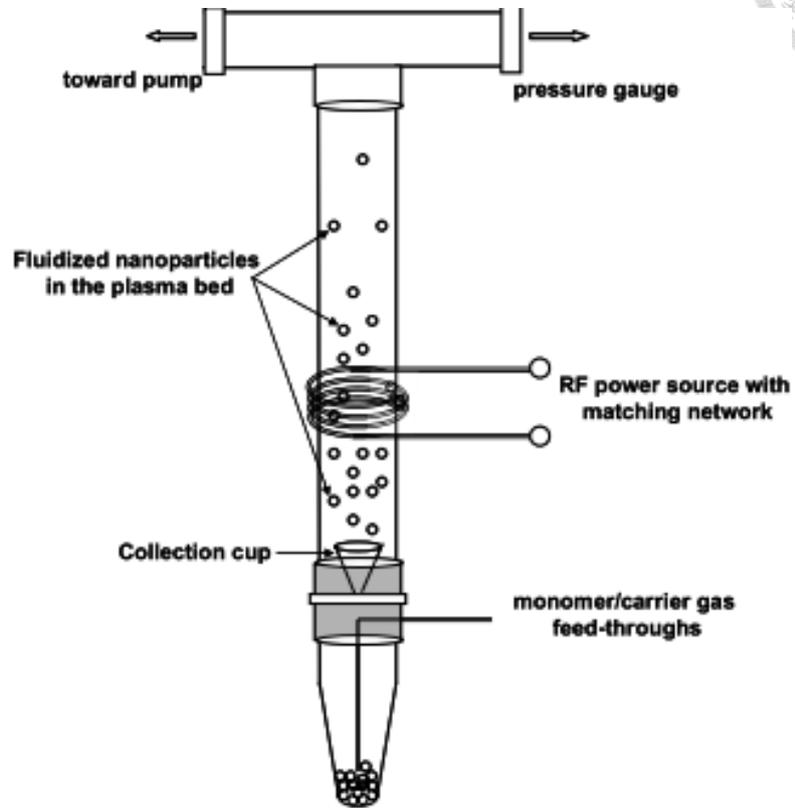


圖 2.6 流體化床式電感耦合電漿反應器

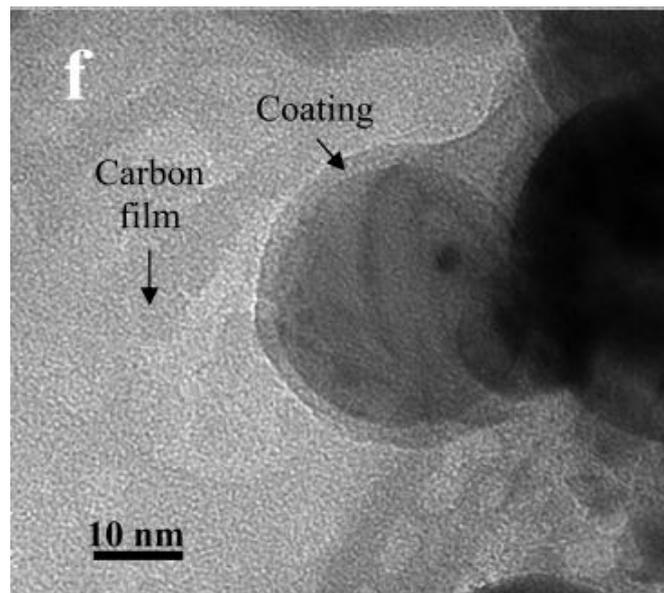


圖 2.7 進行二氧化矽批覆之二氧化鈦粉體的穿透式電子顯微鏡影像

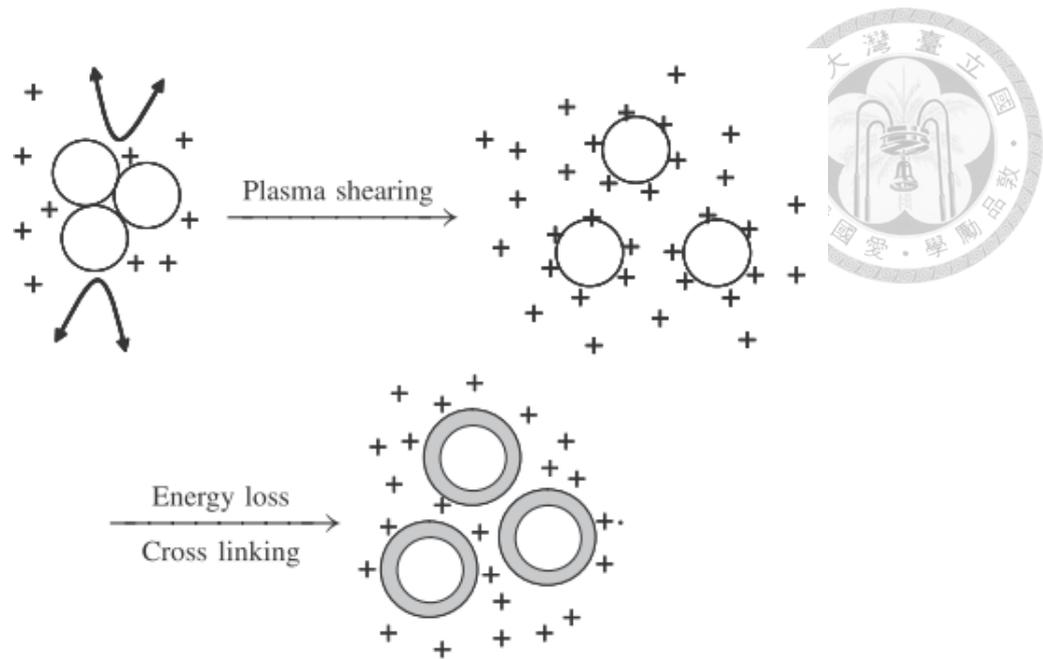


圖 2.8 粉體於流體化床是電漿輔助化學沉積系統中所發生的聚集破壞示意圖

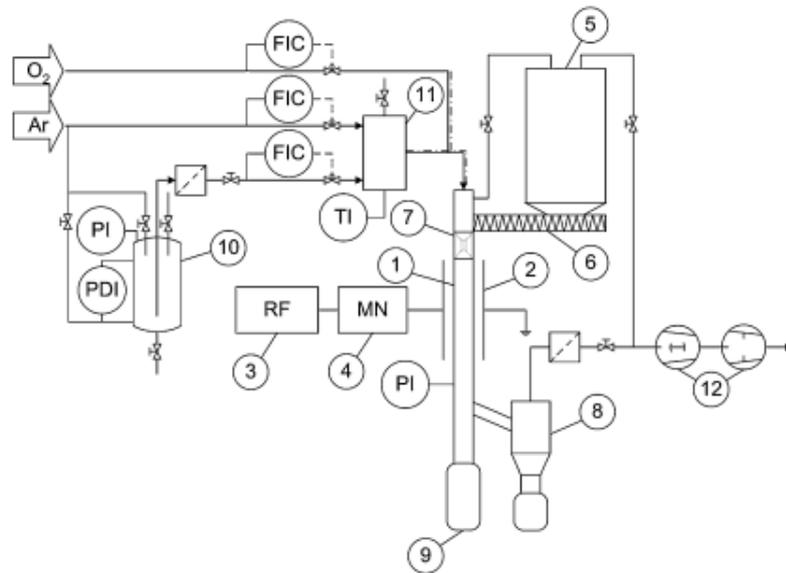


圖 2.9 以低壓電感耦合式電漿反應器進行乳糖之二氧化系表面披覆裝置圖

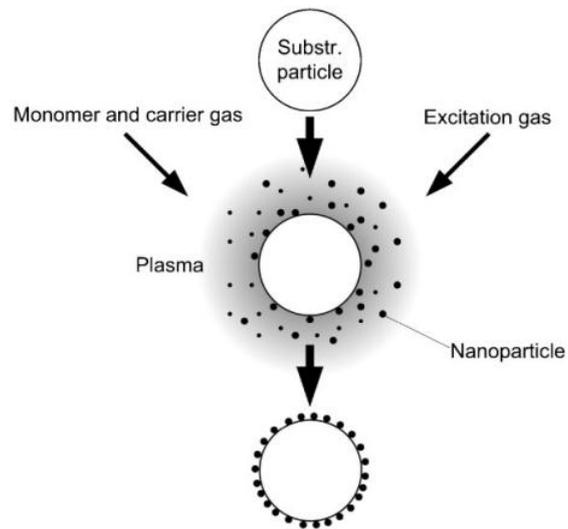


圖 2.10 對乳糖粉體之二氧化矽電漿輔助化學氣相沉積示意圖



2.2.3 改變粉體的親疏水性

近幾年，奈米顆粒發展出許多不同的潛在應用，像是鉑的奈米顆粒是一種良好的潤滑液添加劑，氨基化的二氧化矽 (aminated silica) 奈米粉體被應用在生物檢測方面，修飾過的鑽石奈米顆粒被作為抗原的藥物輸送工具，b-PNIPAAm 批覆之氧化鐵則被用做一種連結鍊親和素 (streptavidin) 的方法，矽烷化的氧化釹(Nd_2O_3)奈米顆粒用於液態雷射介質等等⁴⁷⁻⁵¹。另外一方面，奈米粉體的分散在奈米複合材料的製備上是製程上一個很重要的部分。將無機的奈米粉體分散於非水溶液介質當中是有一定的難度的，因為疏水的非水溶液介質與親水的無機奈米粉體之表面特徵是不相容的。同時，某些由重金屬或其氧化物所製成的奈米粉體因為具有毒性，而無法直接被使用在某些應用上面，例如藥物的輸送。因此，為了使奈米粉體在製程上及其應用上都能夠有更好的發揮，奈米粉體的表面親疏水性之修飾是有其必要性的。

Chen⁵² 等人便曾經利用流體化床形式的電漿輔助化學氣相沉積進行氧化鎳 (NiO) 的表面披覆，其實驗裝置如圖 2.11，是以介電質放電的形式於反應器內產生常壓電漿，將粉體放置於反應器內，工作氣體會將泡化器中的前驅物四甲基矽氧烷 (HMDSO) 之蒸氣壓帶入反應器當中，當於上電極施加足夠使氣體崩潰之電壓時，前驅物會受到電漿環境下的離子轟擊而產生裂解，並於粉體表面進行成膜，如圖所示，當粉體於反應器內進行薄膜沉積後，可使其親疏水性產生改變，圖 2.12 為其 SEM 影像，右上方則為其粉體於二甲基亞砜 (dimethylsulfoxide) 之分散情形，可以看到處理前其粉體因為聚集的現象使其粒徑約分布在 40~150 nm，再進行處理之後其粒徑可以減少至 20 nm 左右，並且其粉體於二甲基亞砜進行震盪後 48 Hr 皆可以維持分散的狀態。

Caquineau⁵³ 等學者同樣利用流體化床形式的電漿輔助化學氣相沉積來進行二氧化矽於聚乙烯粉體表面的批覆，實驗裝置如圖 2.13 所示，利用甲矽烷為前驅物，



將粉體放入反應器的粉體篩網之上，於反應器前端管線裝氮氣與氧氣帶入，利用微波使電漿產生，當氮氣與氧氣經過該段線路時，會受到電漿影響產生電子與自由基，離開電漿區後自由基仍會存在一段時間，並可利用其自由基使上方進入的矽甲烷裂解，此為輝餘電漿 (afterglow plasma) 形式的裂解。粉體於此區受到氮氣與氧氣之氣流作用而產生流體化的現象，而受到自由基影響而裂解的矽甲烷與氧氣會於此區對聚乙烯球進行二氧化矽的批覆。結果如圖 2.14 所示，由樣品 1~樣品 5 隨氧氣含量的增加，其接觸角越低，因為當沒氧氣參與反應時，其前驅物會傾向於形成矽烷類的薄膜，而隨著氧氣的加入，會越傾向於形成二氧化矽的薄膜，因此可以降低粉體接觸角。其 FT-IR 如圖 2.15，可以看見批覆於 2920 cm^{-1} 與 2852 cm^{-1} 之有機像峰值於批覆後減少，並且 1070 cm^{-1} , 800 cm^{-1} 與 940 cm^{-1} 等二氧化矽與矽的氫氧基等峰值有隨氧氣之增加而增加的趨勢。

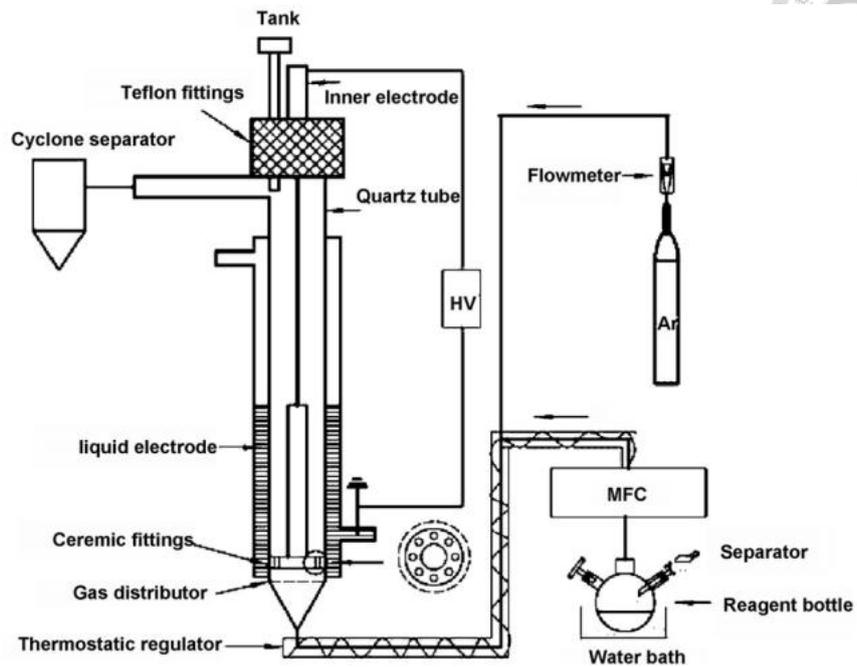


圖 2.11 流體化床形式的電漿輔助化學氣相沉積

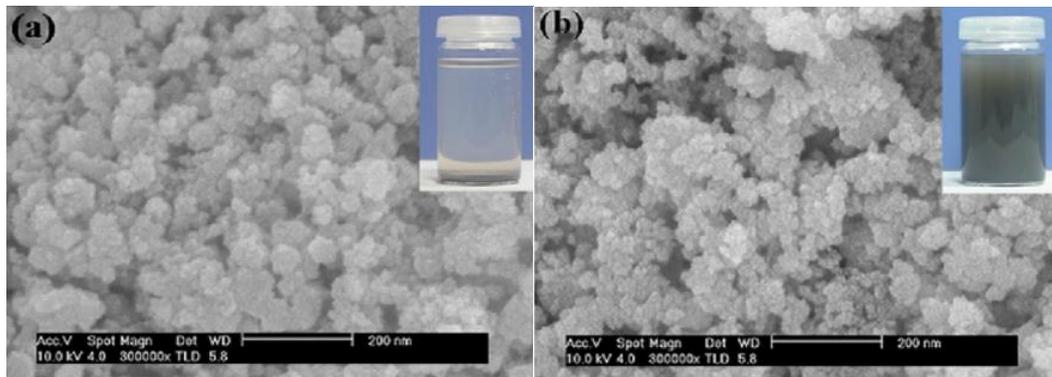


圖 2.12 未處理(a)與批覆後(b)氧化鎳粉體之 SEM 影像及分散性測試圖

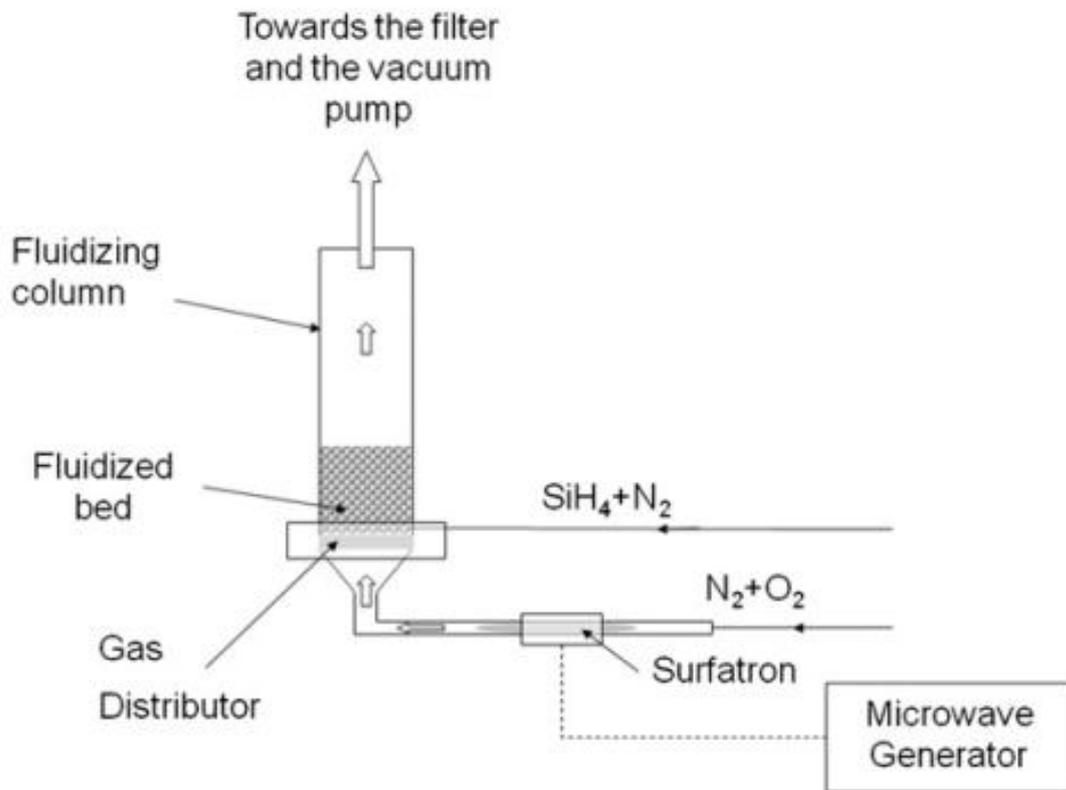


圖 2.13 流體化床型的電漿輔助化學氣相沉積裝置

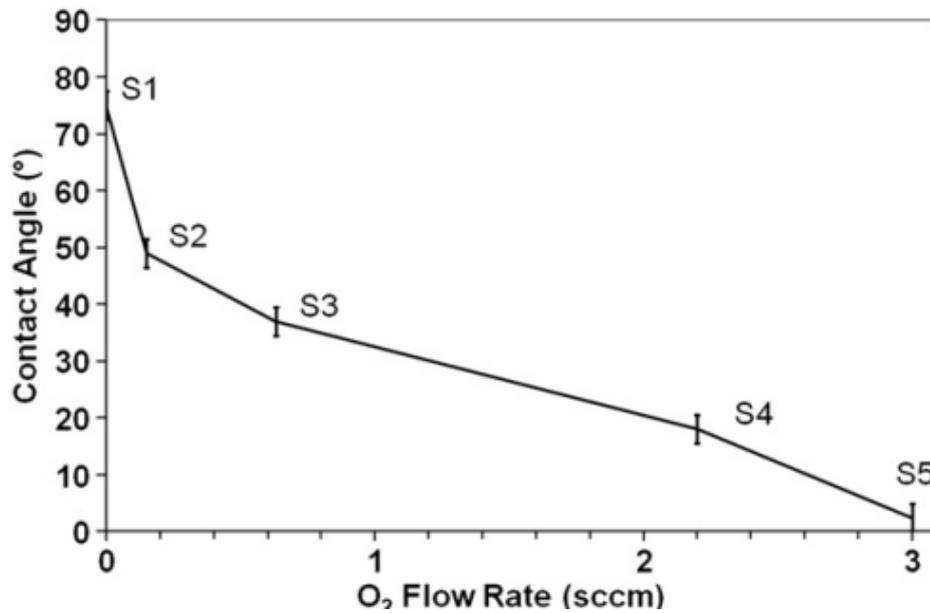


圖 2.14 碳披覆之聚乙烯粉體接觸角隨進料氧氣之流量變化圖

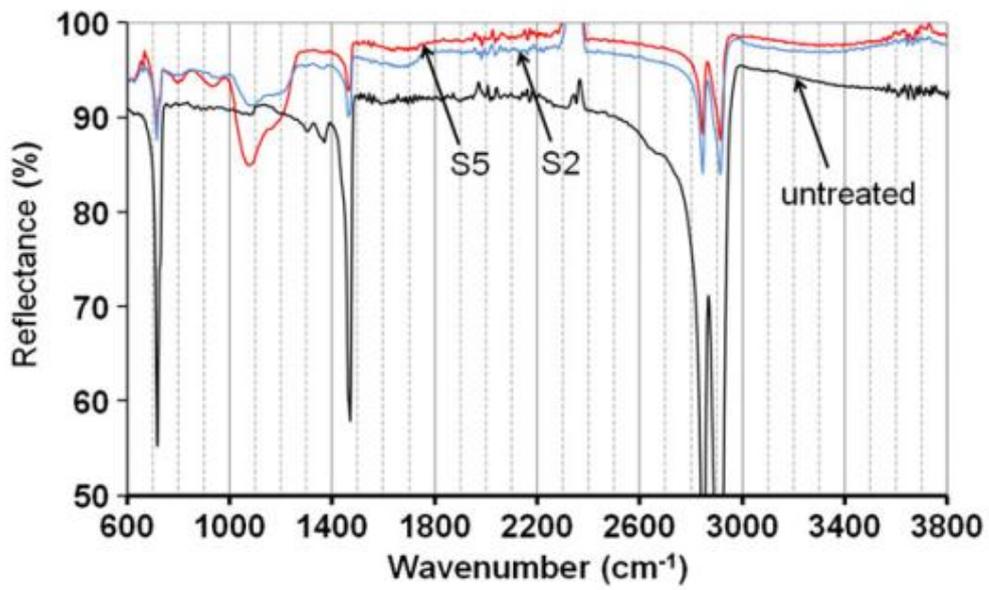


圖 2.15 二氧化矽批覆之聚乙烯粉體 FT-IR 光譜圖



2.2.3 流體化床形式的電漿輔助化學氣相沉積之於粉體披覆

流體化床是一種在工業界已經相當成熟的技術，被應用在各種製程如碳氫化合物的裂解、氣體純化、乾燥及混和等等，氣體流體化床通常是以由下往上的方式進器以幫助固體混和，當氣體速度提升至可以使粉體流體化的流量時，粉體會因為粉體本身的重力、粉體之間的滯留力及氣體的動量傳送而在反應器內呈現流體化的狀態。流體化床反應器能夠均勻的處理粉體，但是傳統的流體化床反應器不能預防聚集現象的發生，流體化床形式的電漿輔助化學氣相沉積是一種合併傳統流體化床及電漿的技術，能夠在一個步驟內有效的減少顆粒的真實粒徑並且對粉體表面進行官能基化的處理。Deb¹⁹等學者便曾經發現在電漿輔助流體化床反應器當中，有以下的現象：

- (1) 奈米顆粒會因為在反應器當中顆粒的剪切力使得粉體的聚集體被破壞。
- (2) 而被分散的粉體會因為在電漿環境下造成的帶電使得顆粒會比較難再次聚集
- (3) 而在這個時候因為流體化床反應器較快的質傳速率及較好的固體混和能力，使得解離的前驅物會有較大的機會可以被均勻的批覆在粉體表面。

顆粒之間的剪切力能夠有效地打破顆粒之間的聚集，並且在進行粉體的批覆之後，能夠使得其聚集的情況減少。

而粉粒體的表面官能基化被頻繁的使用在製造粉粒體的製程當中，電漿輔助流體化床反應器能夠非常的有效率的處理粉體，特別是應用在奈米顆粒上面，因為其良好的固體混和能力及快速的質傳速率。因此電漿被廣泛的應用在奈米顆粒的表面處理，如其親疏水性²⁰⁻²¹、分散性²²及生物相容性²³。



2.3 粉體表面改質技術

2.3.1 固相反應

首先介紹在以固相與固相之介面接觸進行粉體表面改質的技術，即為固相反應，最常用於固相之間的反應方法是由 Benjamin 等學者所提出的機械合金法 (mechanical alloying) 或稱球磨法，球磨法最先在 1960 年被發現，這個方法取代了某些以往只能在高溫環境下進行的反應，球磨法最先用於製作細小且分散的氧化物粉體，其後藉由加入反應粉體或是其他反應物來製作複合材料。其方法是先將欲反應之粉體依比例混和並放入反應器內，再加入研磨介質 (grinding medium)，如圖 2.16 所示，反應器內利用離心力給予粉體高能量，使粉體於研磨過程中分散並且產生合金或是進行披覆。一般球磨法分為乾磨法 (dry milling) 與濕磨法 (wet milling)，其差別在於液體介質的加入與否，加入液體介質可以使得粉體表面因吸附溶液分子而降低其表面能，減少聚集的現象而能得到較細小的粉體，但也會因為其液體介質而造成產物的汙染，因此增加其後分離製程的困難度。

以機械合金法進行粉體的表面改質被應用在很多領域，Mullarney 等學者便利用球磨法進行二氧化矽於纖維素粉體表面的披覆，如圖 2.17 所示，裝置為粉碎整粒機 (comil)，利用其離心力與反應器壁內的剪切力 (shear force)，可以做到乾燥粉體的去聚集及粒徑篩選。其實驗便是將二氧化矽粉體與具有藥物活性之粉體 (API) 共同放入粉碎整粒機當中。如圖 2.18 所示，二氧化矽因為其反應器內之剪切力使得其粒徑縮小至奈米等級，藉此披覆於 API 之上，可增加其表面粗糙度 (surface roughness)，並由環形剪力測試 (annular shear cell)，可以發現粉體之流動性因而有所增益。另外 Chatteraj 亦同樣以機械合金法進行纖維素之二氧化矽粉體披覆，其流動性質亦有明顯之提升。

另外球磨法比較常被應用的領域便是電池複合材料的合成，Xilin⁵² 等學者利



用球磨法將石墨披覆於矽/碳化硼 (Si/B₄C) 的複合材料粉體上。如圖 2.19 所示，先將微米級的矽與微米級的碳化硼利用高能球磨法 (high energy ball-mill) 製備矽與碳化硼之複合材料粉體，再同樣使用高能球磨法將石墨披覆於該粉體之上，由圖 2.19(b) 可看見於球磨後矽能夠完整的披覆於碳化硼之粉體之上，做為具有導電性的硬質骨架，並且於球磨製程中，矽之粉體粒徑由 1-5 μm 減少至小於 10 nm，而碳化硼粉體則由 1-7 μm 減少至小於 100-300 nm。減少矽之粉體粒徑能夠減少不必要的額外披覆，進而減少粉體粒徑而增加其表面積，增加其充放電效率，其後由圖 2.19(c) 可以看到石墨完整且均勻的披覆於其複合材料之上，該層石墨約為數層石墨層披覆而成。將該複合材料粉體作為陰極之電池進行電性測試，該電池具有高電容量及良好的穩定性，在一百圈的充放電過程中只有 6% 的電容量損失，這種方式能夠以有效率的製程製作電性良好之電池材料，且能輕易的進行製程放大 (scale up)，對於電池於工業界上的發展及應用來說是非常的有潛力。

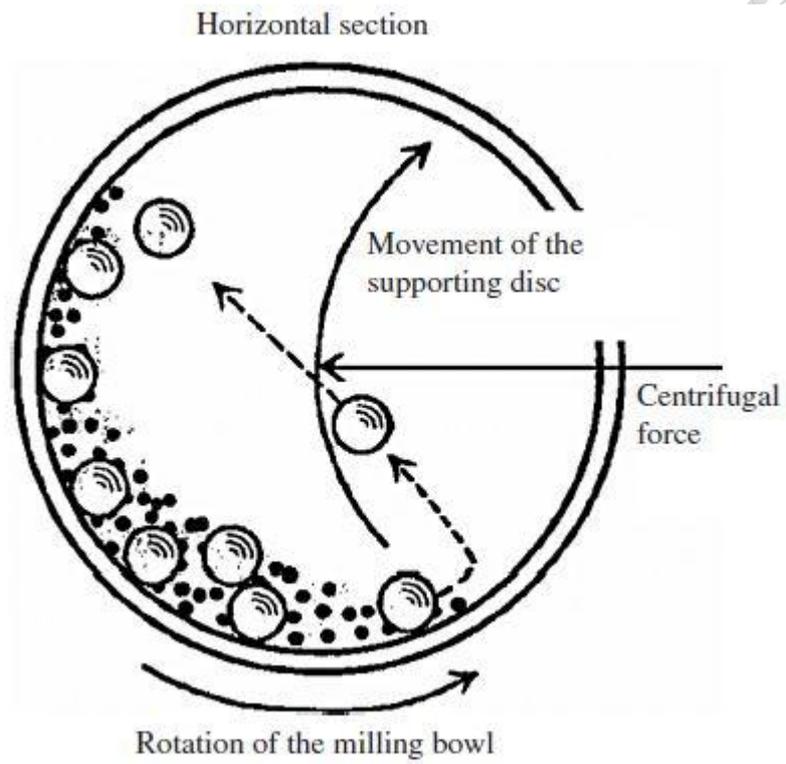


圖 2.16 球磨法 (ball milling process) 示意圖

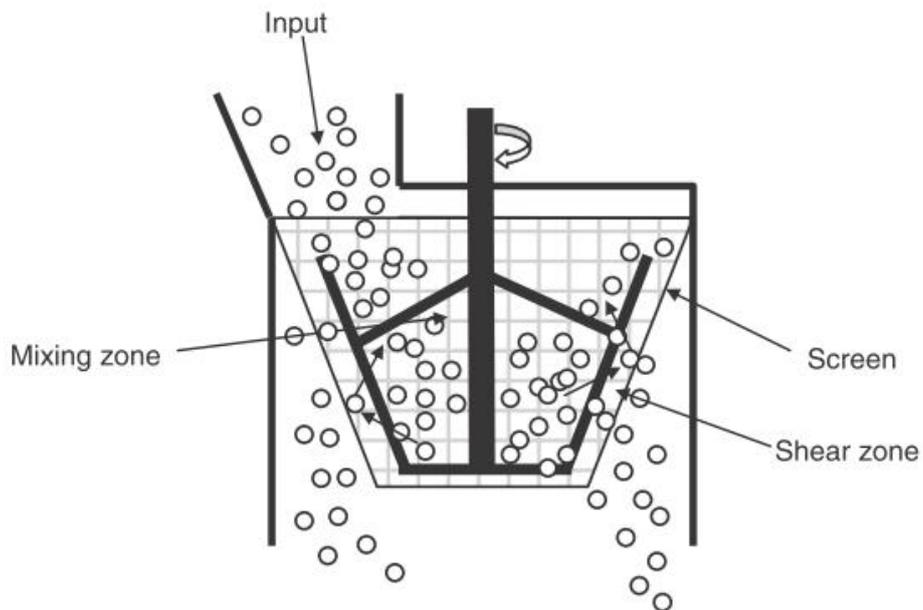


Fig. 1. Illustration of comil mixing and shear zones.

圖 2.17 粉碎整粒機 (comil) 裝置圖

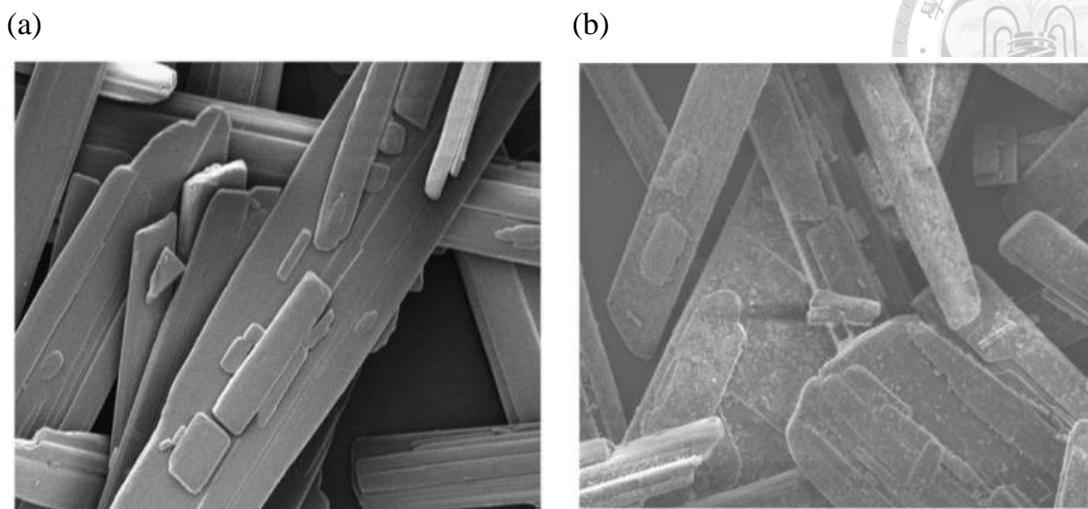


圖 2.18 API D(a)及二氧化矽披覆後(b)之 SEM 影像圖，其寬度為 100 微米

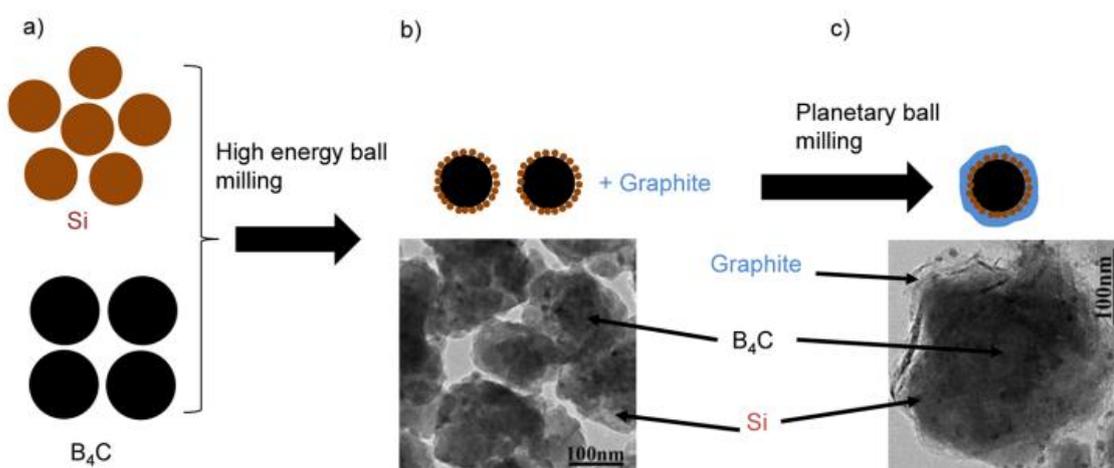


圖 2.19 利用球磨法進行石磨/矽/碳化硼之複合材料製程示意圖(a)將矽與碳化硼粉體進行混合及球磨(b)矽/碳化硼之 TEM 影像(c)加入石墨球磨後之 TEM 影像



2.3.2 液相反應

在粉體披覆的製程當中，將粉體分散於含有前驅物之水溶液或是有機溶液中，並且利用其固相與液相反應之製程，將之定義為液相反應，一般常見用於粉體之液相反應製程為水熱法⁵³、溶膠凝膠法⁵⁹及噴霧裂解法⁶⁰等，

近幾年，奈米尺寸的核/殼複合顆粒成為複合材料研究的新目標，因為核/殼複合材料也因為其三維的性質及奈米顆粒的表面積效應及體積效應而有很大的發展空間，而複合材料顆粒當中的殼層能改變整個顆粒的帶電量、官能基、與表面反應性並且增進穩定性及溶液中的分散能力。因為二氧化矽具有良好的生物相容性及化學穩定性，並且能夠很容易地對多種官能基群進行修正。因此二氧化矽在殼/核複合顆粒的製備上被廣泛的研究，如二氧化矽披覆於二氧化鈦、碳酸鈣、 γ -氧化鐵、與銀⁵⁵⁻⁵⁸等材料上。Zhai⁵⁴等學者便是利用水熱法將二氧化矽披覆於氧化鋅粉體之上，產生氧化鋅/二氧化矽的核/殼層複合料粉體，其製備方法是先將 1.83 克的醋酸鋅溶解於 50ml 去離子水當中，注入三頸瓶，再將 0.2 克聚乙二醇分散於無水乙醇當中並同樣注入三頸瓶中，以 180 °C 反應 20 小時後，利用酒精將產物潤洗數次後於真空下烘乾，可以得到氧化鋅之奈米粉體。再將該粉體加入適量的四乙氧基矽 (TEOS)、100 ml 酒精、75 ml 去離子水及 25 ml 氨水，在攪拌四小時後於 160 °C 真空環境下烘乾兩小時，便可以得到二氧化矽/氧化鋅之複合粉體。氧化鋅與二氧化矽之重量比為 1 比 0.05 之樣品稱為 ZnO/SiO₂-1，重量比為 2 則稱為 ZnO/SiO₂-2，由圖 2.20 可見，於披覆後之氧化鋅粉體具有二氧化矽之殼層，並且會隨著加入的二氧化矽重量增加而增厚，且由圖 2.20 可見，進行披覆後之粉體於 IEP 中具有較大的 ζ 電位絕對值，表示進行披覆後，粉體在 IEP 中具有較穩定的分散性。且該粉體於進行披覆後會具有較佳的光觸媒性質。

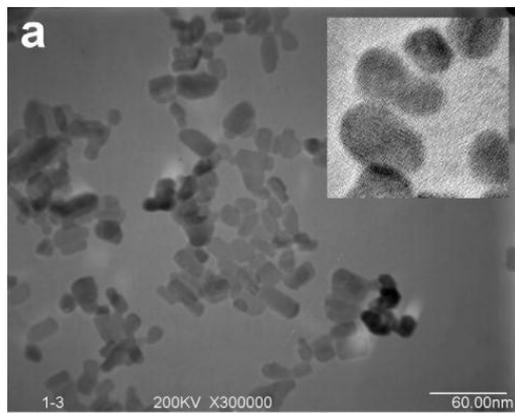
亦有學者利用二氧化矽的披覆來降低該粉體的光觸媒性質，Lee 等學者便是利用溶膠凝膠法來進行氧化鋅/二氧化矽及二氧化鈦/二氧化矽的核/殼複合材料粉體。



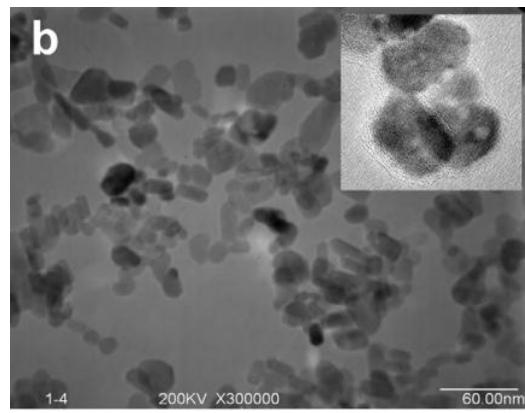
先將 0.1 克的氧化鋅或二氧化鈦奈米粉體分散於 30 毫升酒精當中，並以超音波震盪器震盪 30 分鐘使之分散。再將 0.5 毫升的 TEOS、20 毫升酒精、10 毫升去離子水與 0.5 毫升氨水混合後加入膠體溶液當中。在室溫下攪拌兩小時後離心並以水及酒精潤洗數次之後，於 100°C 真空環境下烘乾兩小時。可得到二氧化矽批覆之二氧化鈦與氧化鋅之核/殼複合材料。在圖 2.21 之中，二氧化矽被均勻的批覆於主要的粉體之上，厚度約在 25~30 奈米之間，且主要的粉體並沒有大量的聚集現象發生。並且由 XRD 可以檢查並無任何其他的化合物產生。並且由其後的光觸媒性質檢測，可以發現因為二氧化矽之批覆層足夠厚，使得氧化鋅與二氧化鈦之光觸媒性能得以降低，可以達到保護粉體的目的。



(a)



(b)



(c)

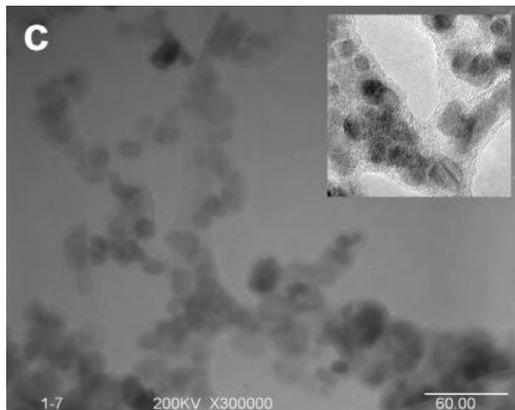


圖 2.20 氧化鋅粉體(a)、ZnO-SiO₂-1(b)與 ZnO-SiO₂-2(c)之 TEM 影像

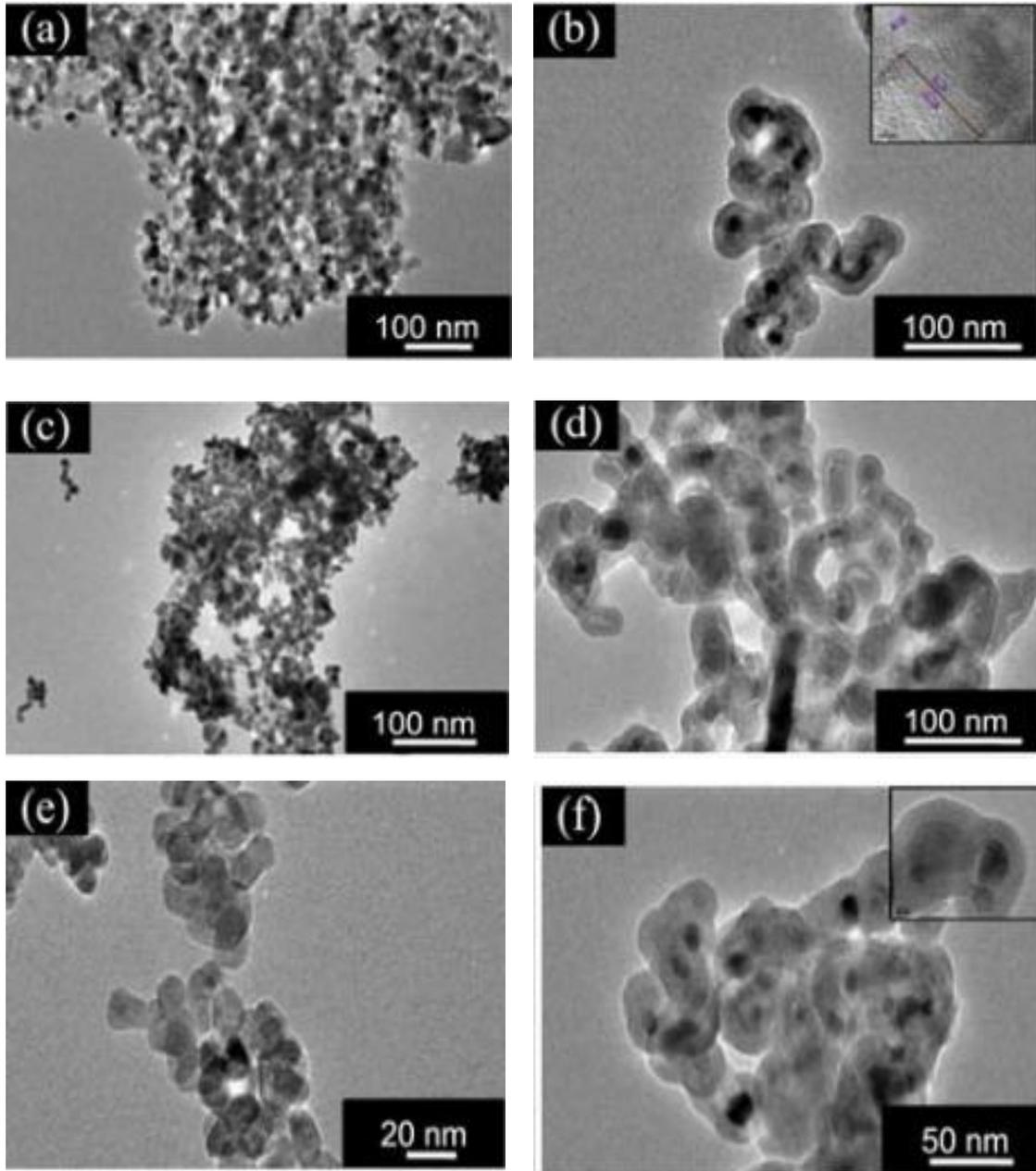


圖 2.21 銳鈦礦型二氧化鈦(a)、金紅石型二氧化鈦(c)、纖鋅礦型氧化鋅(e)與其批覆後(b)(d)(f)之 TEM 影像圖



2.3.3 氣相反應

將粉體之前驅物以氣相之方式與主體粉體接觸，並利用某些方法使前驅物裂解並披覆於粉體之上，可以完成粉體表面改質之目的。此種方式我們將之定義為氣相反應的粉體表面改質。一般常見的方法有化學氣相沉積、原子層沉積與電漿輔助化學氣相沉積等方法。

Janus⁶¹等學者利用化學氣相沉積來進行二氧化鈦粉體表面的碳批覆。將二氧化鈦粉體置於反應腔體內，利用氫氣通過室溫下的乙醇泡化器將其蒸氣壓帶入反應腔體當中。以 150~400°C 處理一小時，使乙醇因為高溫而裂解，並披覆於二氧化鈦粉體之上，再利用高溫除去膜上之氫原子。便可以得到以碳披覆於二氧化鈦粉體之光觸媒。因為粉體具有較大的比表面積，因此在進行批覆的時候很容易產生批覆不均勻的現象，傳統的流體化床在處理粉體方面是一種成熟的技術。因此近年來有不少研究都是利用流體化床的裝置輔助各種沉積方法來做到粉體的表面改質。Beetstra⁵²等學者便是利用流體化床形式的原子層沉積法來進行亞錳酸鋰 (LiMnO₂) 的氧化鋁批覆。原子層沉積法是利用控制反應器腔體內的氣氛，進行單層的化學吸附，可以精確的控制批覆的厚度以及批覆的物質。反應器如圖 2.22 所示，將粉體放入後將利用氫氣將作為前驅物的三甲基鋁 (tri-methyl aluminum) 與水氣的蒸氣壓帶入高溫反應器當中。其反應過程圖所示，因高溫而裂解之鋁自由基接上表面完成化學性的單層吸附後，再以水氣提供之氧自由基接上，重複以上製程便可以得到氧化鋁批覆之亞錳酸鋰奈米顆粒。相對於上述之高溫反應，電漿因為具有低溫下之高反應性，因此也常運用於粉體的批覆上面。

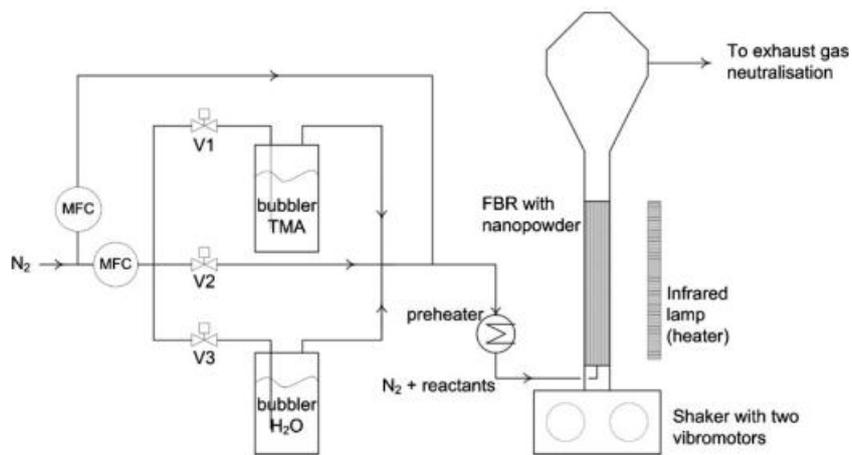


圖 2.22 流體化床形式的原子層沉積法裝置圖



2.4 氧化鋅簡介

2.4.1 光學性質

半導體材料被廣泛的應用在各種應用上面，在 II-IV 族半導體裡面，半導體因為其較大的激發鍵能 (exciton binding energy) 及在室溫下適當的能隙 (band gap) 而被應用在許多方面，氧化鋅因為其不同的發光波長範圍及較高的光子產生效率而被使用在光感測器、發光裝置、雷射及光觸媒當中¹⁶⁻¹⁹，而氧化鋅的發光波長受其製備方式、參雜物質及粒子大小等等所影響。

之前的研究顯示，氧化鋅的 UV 段發光是來自於近傳導帶能階至價帶的激發轉換。像是奈米顆粒般的零維度氧化鋅材料過去被用許多的方法合成出來，零維度的結構比起一維結構的材料如氧化鋅奈米線或是二維結構的材料如氧化鋅薄膜具有更加大量的比表面積，這個特徵使得氧化鋅的奈米顆粒被經常的使用在光學用途上面，但是因為奈米顆粒其具有大量的比表面積，使得其單位重量之表面能也較大，造成奈米顆粒容易會有聚集的現象產生，使得其真正的比表面積小於未聚集的奈米顆粒。

因為氧化鋅表面的懸鍵 (dangling bond) 會捕捉激子 (excitation) 並進行非輻射激發，而在表面進行材料的批覆能夠使得激子被介面能階捕捉並且放光，進而增加發光效率，奈米顆粒有大量的表面積能夠用來進行放光，但是因為聚集的現象使得這些表面積不能被有效的利用，而在混和的粉體當中，粉體會同時表現未被批覆及已被披覆的粉體特徵²⁴。因此在本研究中便要使用電將輔助流體化床反應器同時破壞粉體的聚集體並進行二氧化矽的披覆以增加其發光效率。並且我們發現，二氧化矽的批覆也能有效地增加氧化鋅複合材料在溶液當中的分散性。並且在不同的前處理下也會造成不同的發光波長範圍增益。



2.4.2 氧化鋅複合材料

氧化鋅具有良好的光電性質，其複合材料亦有許多的可能性。最近常見的便是以摻雜的方式來改變其發光性質，藉由摻雜可以改變氧化鋅之導電性、光學性質，及磁性。III-IV 族的金屬經常被用在氧化鋅的摻雜，如摻鋁氧化鋅 (AZO)，一種透明導電膜，可用於有機光電裝置當中作為電極使用²⁸。另外 Wang²⁹ 等學者也曾經以鋁/氧化鋅製備的奈米線/奈米管複合材料，並發現鋁會造成其能帶從 3.29 eV 增加至 3.34 eV。另外鈦摻雜氧化鋅則可以觀察到吸收鋒的藍位移及 UV 段放光的紅位移，並在摻雜以後其 UV：綠光的放光比例減少。錳摻雜之氧化鋅則可以使得其 UV 段放光訊號增益³⁰。

另外一種方式去改變氧化鋅的發光波長及其訊號強度的方式則是藉由介面能階的方式，比較常被討論的便是二氧化矽/氧化鋅的複合材料，因為二氧化矽的化學惰性，可以提供氧化鋅不只物理上以及化學上的保護，並且提供其良好的溶液分散性及生物相容性。二氧化矽/氧化鋅的複合材料被廣泛的應用在各種領域如光觸媒³¹、氣體感測器³²、生物感測器³³、光感測器³⁴。Fu³⁵ 等學者發現氧化鋅與二氧化矽的表面能階能改變氧化鋅的發光波長，如圖 2.23 所示，因為氧化鋅與二氧化矽之間的介面能階的形成，使得該能階能夠捕捉電子並且藉由再合併而放光，當前述的行為發生時，在鋅氧矽中的鋅原子會帶正電，根據傳統的缺陷理論，氧化鋅的正電荷中心會產生一個具吸引力的缺陷潛能，並產生一個施子態，因為鋅氧矽介面能階比氧化鋅中的氧空缺及間隙鋅原子要來的淺，使得施子的能階會產生位移至 3.26 eV (382 nm)，並且在奈米結構下，其介面能階所造成的放光訊號會大量的上升，因此造成信號的增強。

Yang³⁶ 等學者二氧化矽的奈米顆粒製作氧化鋅之複合材料，先將 TEOS 進行水解以產生二氧化矽的奈米顆粒，其中 190 nm 的稱為樣品 A，260 nm 的稱為樣品 B，將其奈米顆粒分散於酒精中，並以垂直沉積法³⁷ 沉積於玻璃之上，其厚度取決於沉積的次數，ZnO 則是以溶膠凝膠法 (sol-gel)³⁸ 製備並以正庚烷清洗三次之後

同樣分散於酒精當中，將已進行二氧化矽沉積之玻璃沒入氧化鋅分散劑當中，並同樣以垂直沉積法將氧化鋅被覆於其上，披覆的次數標示於樣品名稱中，如樣品 A 以氧化鋅被覆四次，便為樣品 A4。如圖 2.24(b)所示，下層為二氧化矽，上層為單層之氧化鋅，氧化鋅能夠完整的藉由垂直沉積法進行被覆，其厚度約為 4 μm 。其後以 325 nm 之汞燈進行常溫之螢光光譜儀圖譜檢視，如圖 2.25(a)，樣品 A 之螢光光譜儀圖譜可以發現其光強度與其二氧化矽之厚度有以下之關係式：

$$O(X_0) = K\psi F I_0 l (1 - e^{-X_0/l})$$

$O(X_0)$ 為其光強度， K 為比例常數， ψ 為螢光量子產率 (luminescence quantum yield)， F 為受激發光子被氧化鋅吸收的比例， l 為其激發波長， X_0 為其厚度，圖 2.25(a) 之右上方為其關係式與真實實驗結果之比較，可以發現樣品 B 之光強度並沒有隨樣品之厚度而有所變動，其原因推測為光散射在以短波長對樣品 B 進行激發之系統較強烈，激發光無法穿透至氧化鋅及二氧化矽所在的介面。結果如圖 2.25(b) 所示，其光強度並無任何改變。

Panigrahi³⁹ 等學者以溶液法將氧化鋅的奈米顆粒以量子點 (quantum dots) 的形式分散於二氧化矽形成氧化鋅/二氧化矽的奈米複合材料。先將水和醋酸鋅 ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 及 HMT (hexamethylenetetramine) 混和於去離子水當中，並在 90 $^\circ\text{C}$ 下持續攪拌兩小時，將形成的氧化鋅奈米顆粒以離心的方式取出，在真空下烘乾此為第一步驟。第二步驟分為樣品 A 及樣品 B，將 0.2 克氧化鋅加入 20 毫升酒精及 9 毫升去離子水與 5 毫升醋酸當中，以超音波震盪，在將 0.5 毫升 TEOS 加入，將沉澱物以水和酒精潤洗，在真空下烘乾即為樣品 A，樣品 B 則是將酒精、去離子水、醋酸及 TEOS 同時加入，攪拌以後再將氧化鋅奈米顆粒加入，3-4 小時後分離烘乾。其後之熱退火溫度設定於 600 $^\circ\text{C}$ 處理兩小時。結果如圖 2.26 所示，因為樣品 B 沒有足夠的時間讓氧化鋅進行分散，氧化鋅之間會形成內部鍵結，進而減少氧化鋅與二氧化矽之間的介面，而樣品 A 在先以超音波進行震盪分散氧化鋅之後，在加入 TEOS 形成複合材料，則可以使氧化鋅有效的分散並各自與二氧



化矽形成鍵結，由圖 2.27(a)可以看到樣品 A 與樣品 B 皆因為氧化鋅與二氧化矽之介面能階，其放光以 UV 段為主，但是熱退火之後樣品 B 在 450~700 nm 之間皆有放光，而樣品 A 則以 600~700 nm 為主。推測是因為樣品 A 之氧化鋅與二氧化矽之鍵結較強，因此樣品 B 相對在熱退火之後會形成較多的缺陷，並且有機會在可見光波長進行放光。

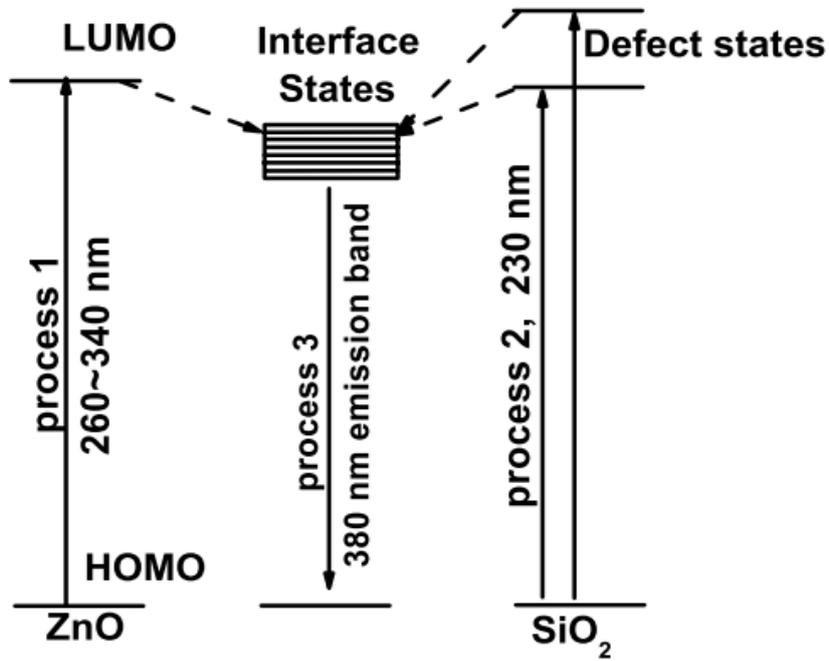
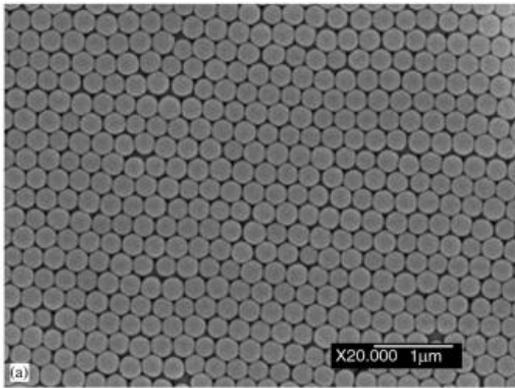


圖 2.23 二氧化矽與氧化鋅之表面能階示意圖

(a)



(b)

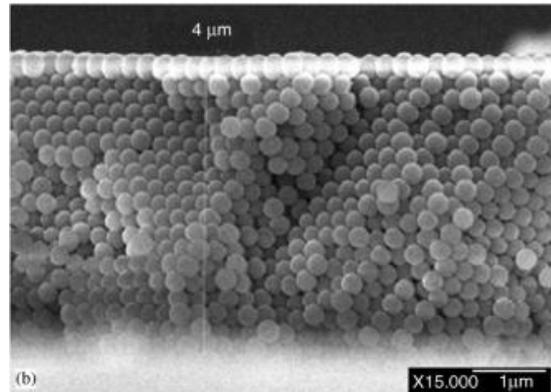


圖 2.24 沉積完成之氧化鋅/二氧化矽上視圖(a)側視圖(b)

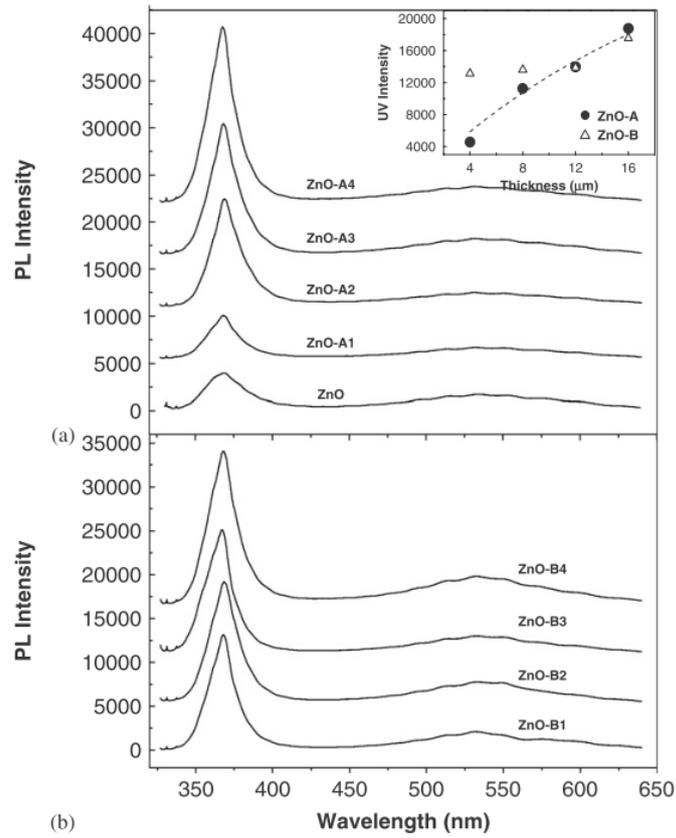


圖 2.25 樣品 A(a)及樣品 B(b)之螢光光譜儀圖譜

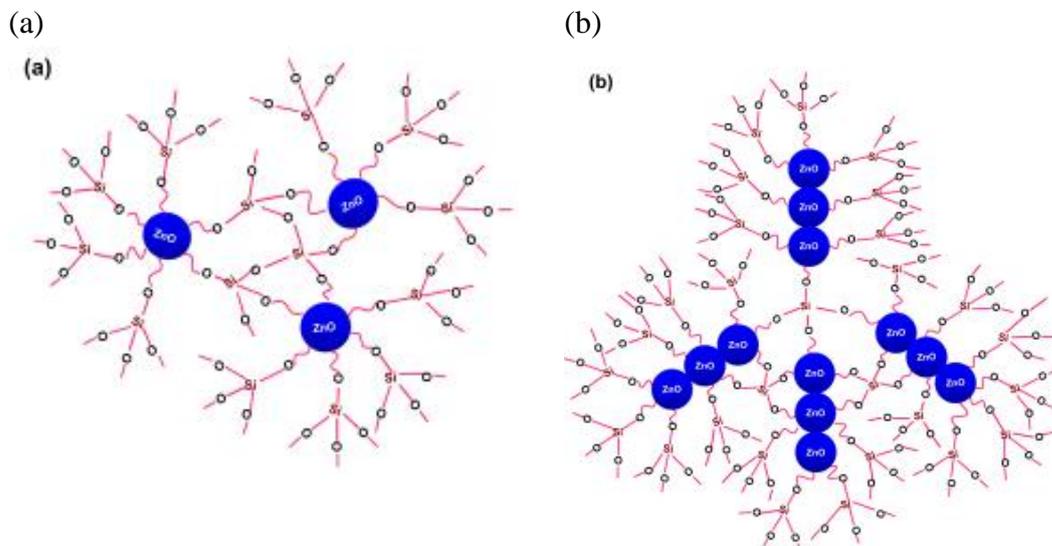
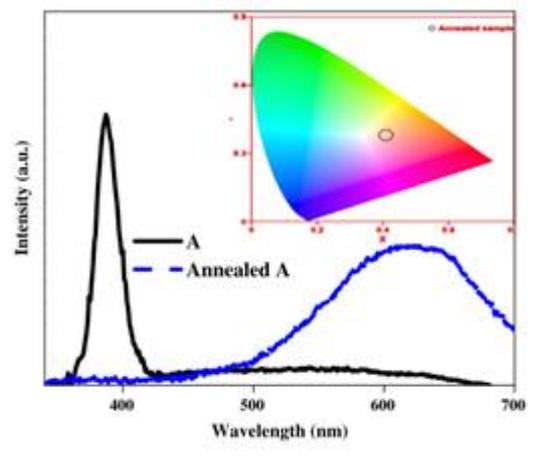


圖 2.26 樣品 A(a)及樣品 B(b)之氧化鋅分散示意圖



(a)



(b)

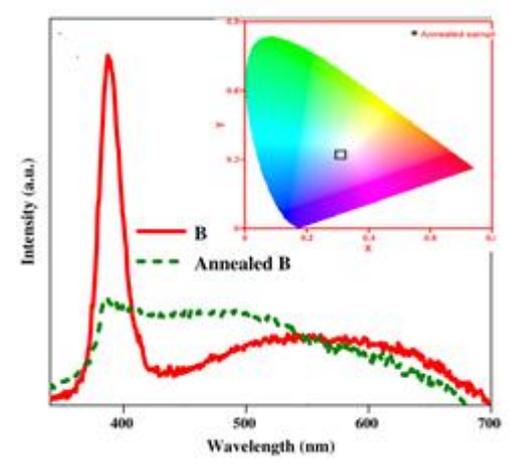


圖 2.27 樣品 A(a)及樣品 B(b)之熱退火前後螢光光譜儀圖譜



2.5 儀器原理介紹

首先介紹光激發螢光光譜儀，光激發螢光(Photoluminescence, PL)是一種可以快速獲得研究材料之載子躍遷行為和能階結構的分析方法，是為非破壞性分析。光激發螢光的基本原理，是利用材料吸收入射光源，使在價帶上的電子可以得到能量並激發至傳導帶上，因此其入射光源的能量需大於材料的能隙。電子激發至傳導帶後，會在非常短的時間內利用非輻射的方式 (non-radiative) 釋放能量並到達傳導帶底部。再以輻射性複合 (radiation recombinative) 的方式釋放光子，光子可藉由分光光譜儀分光產生光譜，我們可以分析此光譜的特徵來得知材料的能隙大小、摻雜的雜質種類、化合物的組成成份及載子傳輸路徑等重要訊息。

接著介紹拉曼光譜的基本原理，如圖 2.28 所示，利用具有 $h\nu_0$ 能量的光子打在一材料表面，光子與材料分子中的電子雲與分子鍵結產生交互作用，會發生拉曼效應 (Raman effect)⁴⁴。光子將分子從基態激發到激發態，當激發態的分子放出一個光子後並返回到不同於基態的旋轉或振動模式。激態與新狀態間的能量差會使光子之能量將有 $h\nu_s$ 的改變。在激態與新狀態間光子入射後會產生非彈性碰撞，光子之能量將產生 $-h\nu_s$ 的改變，如果最終振動狀態的分子比初始狀態時能量低，所激發出來的光子能量則較高，便會有一能量為 $h\nu_0+h\nu_s$ 的反史托斯克散射 (Anti-Stokes scattering)，如果最終振動狀態的分子比初始狀態時能量高，則會有一能量為 $h\nu_0-h\nu_s$ 的史托斯克散射 (Stokes scattering) 產生。而當光子入射後發生彈性碰撞時，會散射一具有相同能量 $h\nu_0$ 的光子，則此過程稱為雷利散射 (Rayleigh scattering)。如此，我們可以利用史托斯克散射研究晶格的振動模式及轉動模式。

以下為利用拉曼光譜對碳材料進行分析的文獻介紹。隨著碳材料中所含氫元素比例高低以及碳與碳之間的鍵結方式的不同，材料所具備的結構與性質也將隨之改變，圖 2.31 為石墨的拉曼光譜圖⁴⁸，於 1600 cm^{-1} 附近有一峰值，此峰值被



稱為 G-peak；而石墨的拉曼光譜圖在波數 1350 cm^{-1} 附近有另一峰值出現，此峰值被稱為 D-peak。之 G-peak 與 D-peak 是來自碳原子於不同運動模式下所產生之訊號。G peak 的產生是由於具有 sp^2 鍵結之碳原子間於平面內進行碳與碳鍵結間之拉伸運動，由於此模式僅需在兩個碳原子間具有相對運動即可發生，故長鏈型的碳分子也會有 G-peak 訊號，而不一定需具備六圓環之結構；D-peak 的產生則是來自於 A_{1g} 呼吸模式 (breathing mode)，此模式在完美的石墨結構並不存在，必須於結構內有缺陷存在才能得到 D peak 訊號，且此模式必須於材料中具有六圓環結構存在時才會產生。另外 Casiraghi⁴² 等學者的文獻中提及當一碳膜中的氫元素含量增加時，若使用可見光(波長為 514 nm 的入射光)作為拉曼光譜的激發光時，則會有一光激發螢光 (photoluminescence, PL) 的背景值，如圖所示，若是碳膜中含氫量達 50 at%，則所得拉曼光譜圖幾乎只能看到 PL 背景值的訊號；此外，PL 背景值也可用來估計碳膜中的含氫量，如圖所示，將 PL 背景值的斜率除以 G peak 的強度所得的數值越大，表示碳膜中的含氫量越高，兩者之間為正相關。



圖 2.28 光子非彈性碰撞示意圖

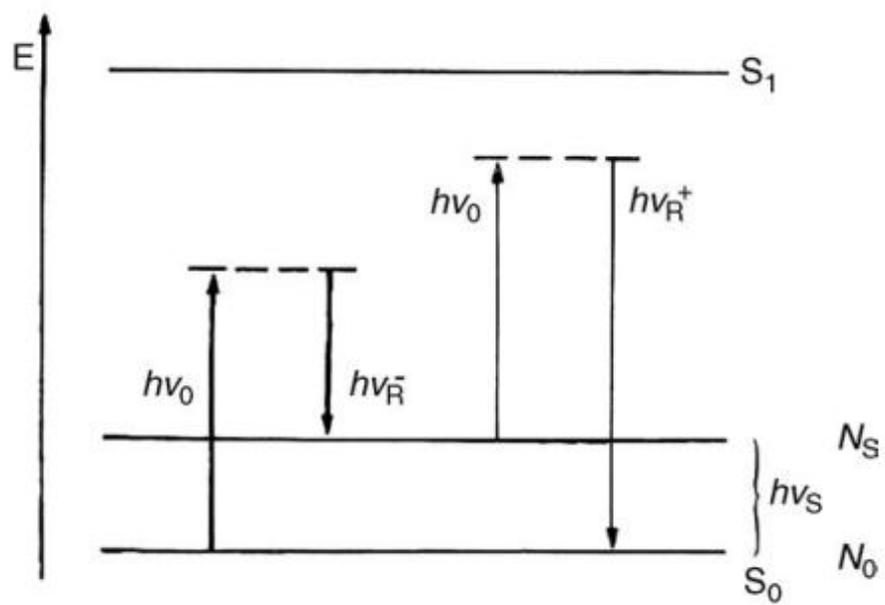


圖 2.29 拉曼光譜能階示意圖

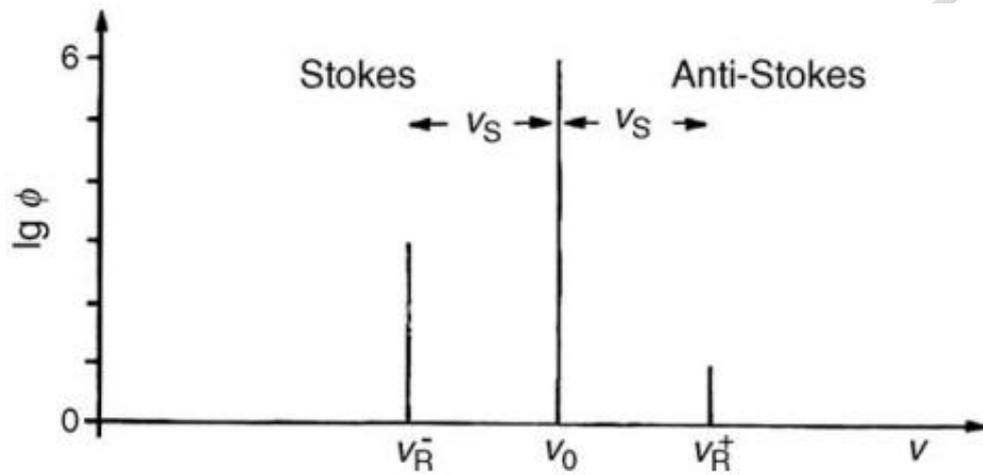


圖 2.30 史托克碰撞與反史托克碰撞訊號示意圖

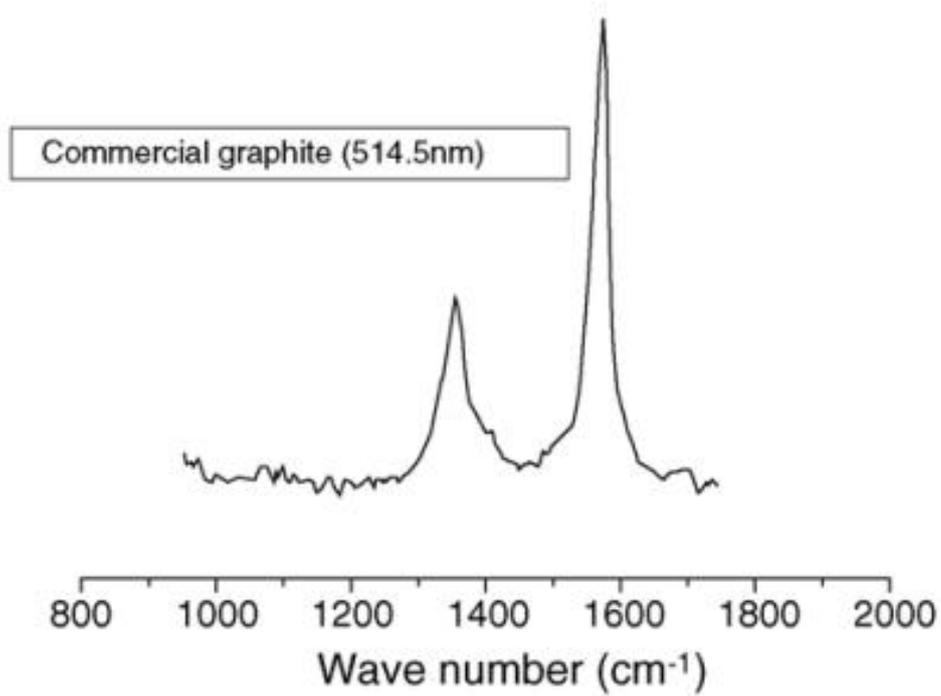


圖 2.31 石墨的拉曼光譜圖



第三章 實驗設備與架構

3.1 實驗設備之演進

3.1.1 噴動式流體化床常壓介電質放電系統裝置

本實驗裝置由兩段玻璃管所組成，反應器部分為一由細管（長度 40 mm）逐漸增加其截面積後相接一粗管（長度 150 mm）之玻璃管製成，而於反應器下方，則為含有一截多孔性玻璃（長度 3 mm）且同樣截面積之細玻璃管，此段多孔性玻璃為用以防止粉體向下掉落至氣體管線所設置；將此兩根玻璃管以一矽膠管相聯結，並以止洩帶包裹連結處頭尾，下方再以矽膠管連結氣體管線，並同樣以止洩帶包裹連結處，其所組成的裝置稱為噴動式流體化床反應器。如圖 3.1 所示，反應器之細管最上端則黏貼一層銅膠帶（寬 7.5 mm）作為接地電極，而玻璃管內以一段鎢絲金屬線作為高壓電極，其針尖放置於銅膠帶下方 2 mm 處。由於反應器之玻璃管內徑之改變，使得氣體於反應器之粗管部份因內徑增加而造成流速下降，使得粉體留置於此區，進而使粉體能夠於此區域中循環流動，此即為近似噴動床（spouted bed）之流體化系統，將此玻璃管所組成之噴動式流體化床反應器以金屬夾子與搖篩機（retsch, AS 200）相連接，藉由搖篩機之振動能量以及氣體輸送使得欲處理之粉體能夠於反應區循環流動。含有前驅物之工作氣體由下方通入本反應器，當流經高壓電極與低壓電極交會處時會產生崩潰現象而形成電漿，前驅物之氣體分子因受到電子轟擊而產生裂解反應，並可於粉體表面進行成膜作用。

3.1.2 上方進氣式噴動式流體化床常壓介電質放電系統



當使用噴動式流體化床常壓介電質放電系統進行粉體披覆實驗時，由於氣體管線上方之多孔性玻璃之可流經孔徑細小，氣體於流經該段多孔性玻璃時可流動之管線截面積縮小，造成管線壓力升高，會造成多孔性玻璃前端氣體流經系統因壓力過大造成漏氣甚至管線鬆脫，於流量加大時對操作參數如氣體流量等造成諸多限制，因此將進料氣體入口改至粉體上方；實驗中的反應器部分由一偏心玻璃雙套管組成，外管以一下方封口之細玻璃管逐漸增加截面積接至一粗玻璃管，設計目的同樣為使粉體於反應器內呈現噴動式流體化床的流動型態，內管則為一細管放置於外管內偏心處作為氣體進料口，上方則以油封環(O-ring)密封，使腔體內氣氛得以控制，如圖 3.2 所示以銅膠帶黏貼於內管外側作為上電極，外管外側之距離內管距離最遠之位置同樣黏貼一層，以確保上電極與下電極之距離不會因為電場太強而造成介電質崩潰(dielectric breakdown)，且能有較大的反應區間，將此玻璃管所組成之噴動式流體化床反應器以金屬夾子與搖篩機(retsch, AS 200)相連接，粉體會因為搖篩機之能量而於管內呈現震盪的狀態，因此由上方進料之氣體能夠輕易地將粉體吹起，含有前驅物之工作氣體進入本區時，能夠輕易將呈現震盪狀態之粉體吹起，並且於反應器內呈現噴動式的流體化狀態，前驅物進入電漿反應區時，氣體分子會受到電漿作用而產生裂解反應，並且期望能在粉體表面進行膜沉積。本研究使用之工作氣體皆為 99.999% 之氫氣。

3.1.3 上方進氣式噴動式流體化床粉體輔助常壓放電系統



在前文的介電質放電系統當中，皆是利用提高電壓，當電壓足夠使氣體崩潰時，電漿會產生於上電極與下電極之間，電漿之電阻會小於一般空氣，因此電流會以電漿區作為傳導路徑，並且持續使電漿產生，再以非導電性之粉體作為批覆之目標時，粉體對電漿之形成並無較大的影響。但是在導電性粉體(例如石墨)的情況下，雖然具有較強之電流，但是因為石墨之導電性良好，因此電流會以粉體作為傳導路徑，並且在傳導的過程中產生放光或放熱，使得電源供應系統提供之能量無法用做於形成電漿之上。因此改變其電極設計，如圖 3.3 所示，將上電極以銅線放置於內管管內，以銅膠帶黏貼於內管外側上方作為下電極，此系統之電漿會形成於兩個區域，當氣體進入上電極與下方粉體之間，其電場會使其氣體崩潰，並且於此區形成類似電弧之放電。而當電流進入下方粉體後會藉由粉體之流體化將電流向上傳至下電極，在傳遞的過程因此區粉體不易呈現連續之傳導路徑，因此亦會於此區產生電漿，是為粉體輔助放電之電漿系統。

3.1.4 脈衝模式 (pulse mode)

當以前述系統進行粉體之披覆時，可以藉由調控電漿生成與消失之時間來控制粉體於反應器內的流動，本系統之電源供應器具有可調控之脈衝模式，其所調控之行是如圖 3.4 所示，藉由調整電漿生成時間 (T_{on}) 與電漿消失時間 (T_{off}) 之比例 ($t = T_{on}/(T_{on} + T_{off})$) 來進行電漿之控制。電漿生成時間之比例可由 0.1 調至 1。



3.1.5 電漿之性質檢測

流體化床式電漿輔助化學氣象沉積之光學方面的檢測，是利用當電漿生成區通入不同之工作氣體與前驅物時，其電漿放電系統內之生成物質也會隨之改變，我們可以利用量測電漿放電系統中產生之原子或是分子的發射光譜來得知本電漿系統中具有哪些物質。本研究利用一凸透鏡將電漿所放之光轉換為平行光，再利用一凸透鏡使之聚焦於光纖入口，再以光纖將電漿系統之放光訊號傳送至光學放射光譜儀器，已進行光譜之分析。另外本研究以一高速攝影機來進行粉體於反應器內之循環流動狀況及電漿生成位置之紀錄。本研究所使用之光學放射光譜儀器為 Ocean USB4000 及 Princeton Instrument SpectroPro[®] 2500i，高速攝影機則為 CASIO EX F-1。

接著介紹本系統之電性檢測，本研究利用一被動式探棒跨接於電漿系統之上電極及下電極，並接至示波器，可得知電源供應器施加於系統上之電壓，另外將一電阻接於下電極與電源供應器之地端之間，並且將一被動式電壓探棒跨接於此電阻之上下端，並接回示波器當中，以其顯示之電壓及其電阻相除可得知電漿系統之電流。本系統用於量測系統電壓之電壓探棒為 Pintex HVP-18HF，用於量測電流之電壓探棒則為 Tektronix P2221。

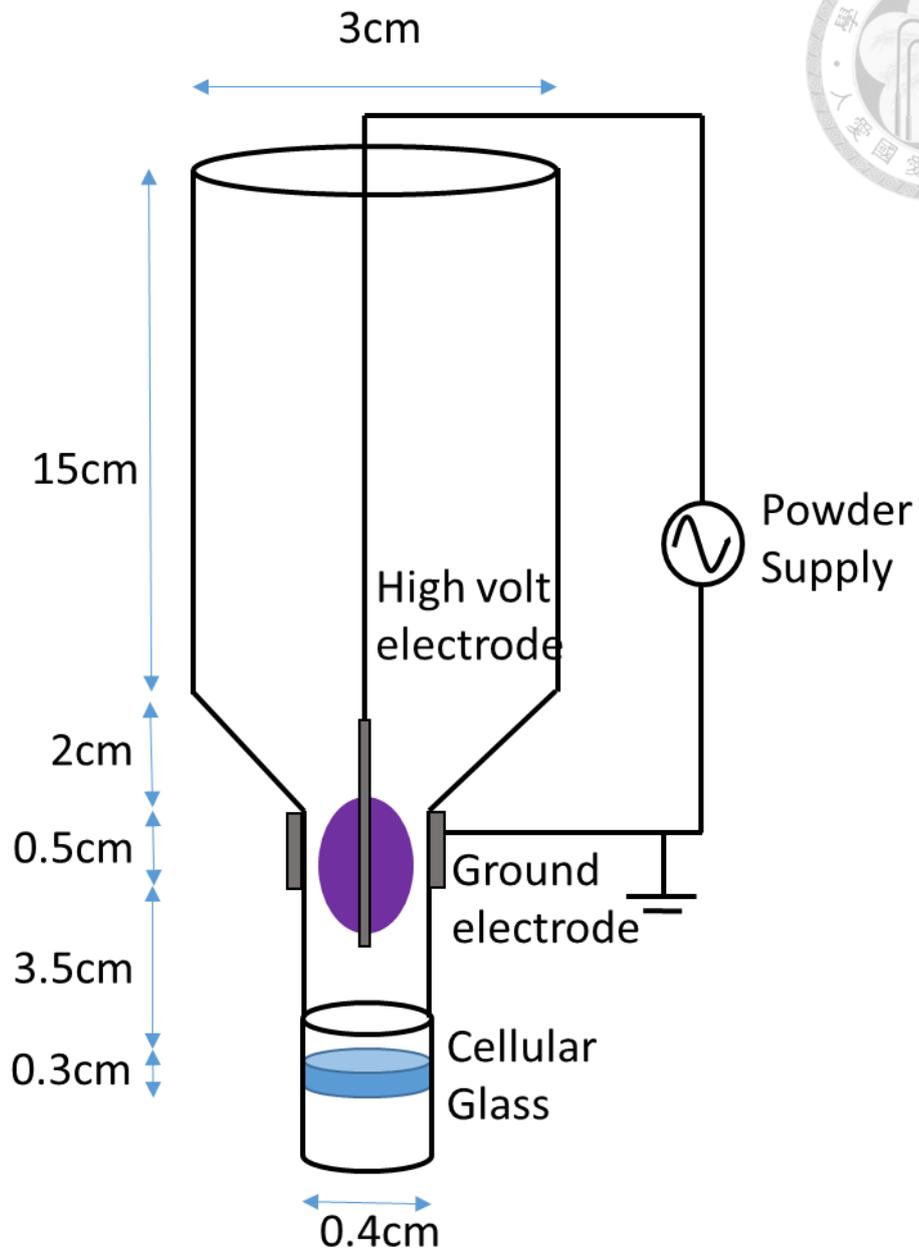


圖 3.1 噴動式流體化床形式的電漿輔助化學氣相沉積裝置圖

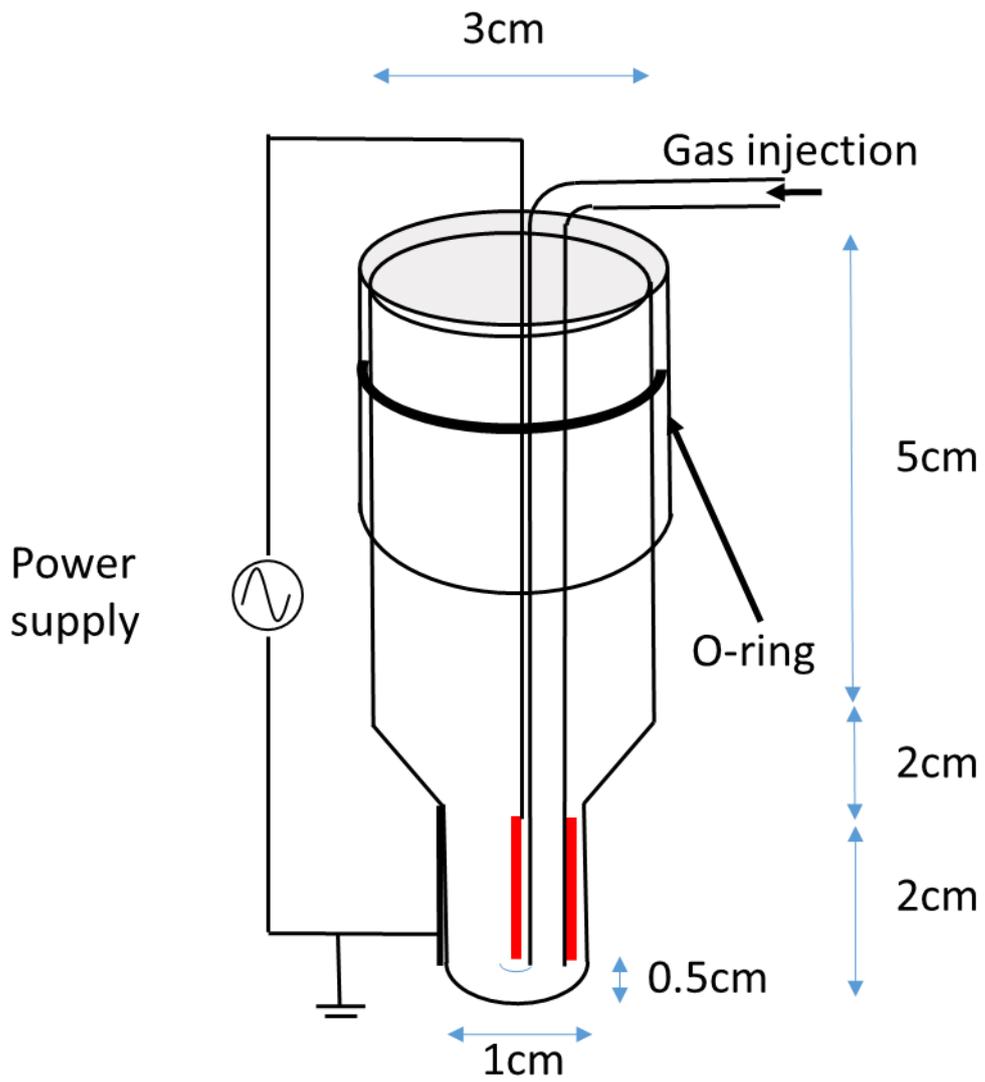


圖 3.2 上方進氣式噴動式流體化床常壓介電質放電系統裝置圖

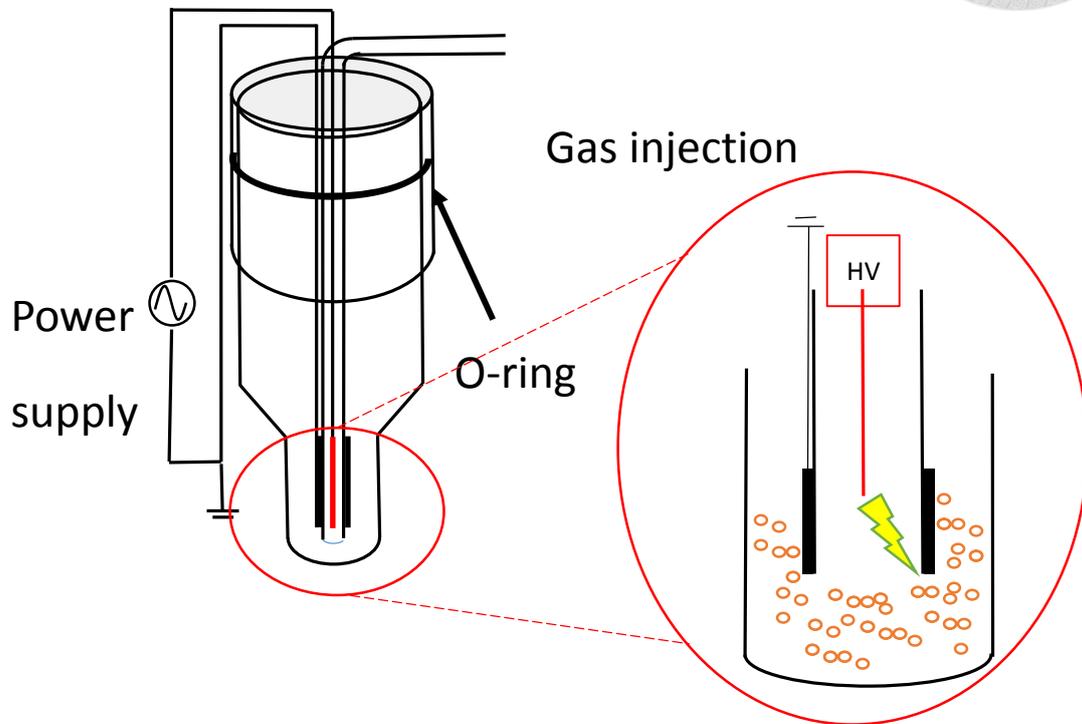


圖 3.3 上方進氣式噴動式流體化床粉體輔助常壓放電系統裝置圖

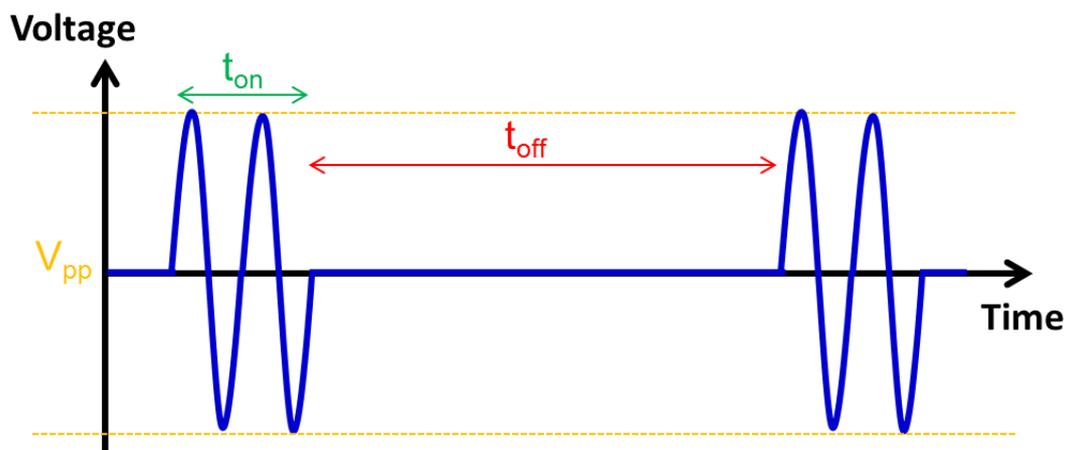


圖 3.4 脈衝模式示意圖



3.2 粉體披覆之檢測分析設備

掃描式電子顯微鏡 (Scanning electron microscope)

本實驗所得粉體樣品之微結構分析以掃描式電子顯微鏡為主，所使用機台為台大化工粉粒體實驗室 NOVA FEI 30 Field Emission Scanning electron microscope 以及其所附加之 Energy Dispersive Spectrometer 進行檢測分析。

拉曼光譜儀 (Raman scattering spectrometer)

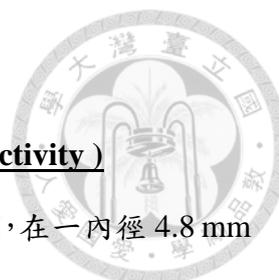
進行此分析之機台為台大化工系拉曼光譜儀，使用之雷射光波長為 532 nm，其可進行檢測之波數範圍在 150-3000 cm^{-1} 區間。

X-ray 繞射儀 (X-ray diffraction spectrometer)

進行此分析之機台為台大化工系共同儀器中心所屬之 X'PERT 5000 X-ray 繞射儀，該儀器以銅靶為靶材，其波長 $K\alpha$ 為 1.541838Å，操作條件為電壓 45 kV 以及電流 40 mA。

傅立葉轉換紅外線光譜儀 (Fourier transform infrared spectrometer, FTIR)

進行此分析之機台主要為台大化工系 FTIR 光譜儀 (Thermo Nicolet Nexus 470，台大奈米中心)，利用散射反射(diffuse reflection)模組進行此檢測，設定的 resolution 值為 4，掃描的波數範圍為 4000~650 cm^{-1} 。



粉體導電度量測儀器 (Device for measurement of powder conductivity)

本研究中利用如圖 3.4 所示的裝置圖進行粉體導電度的量測，在一內徑 4.8 mm 的壓克力圓管上下方均放入外徑與壓克力管內徑極為接近的金屬銅，在本研究中固定取 0.12 g 粉體於兩金屬間，並以三用電表 (FLUKE 179) 量測兩金屬間的電阻值，藉此得知粉體導電度的差異，並於上方的銅金屬上放置不同的重量以改變施加於粉體間的壓力，可以得到壓力與粉體導電度之間的關係。

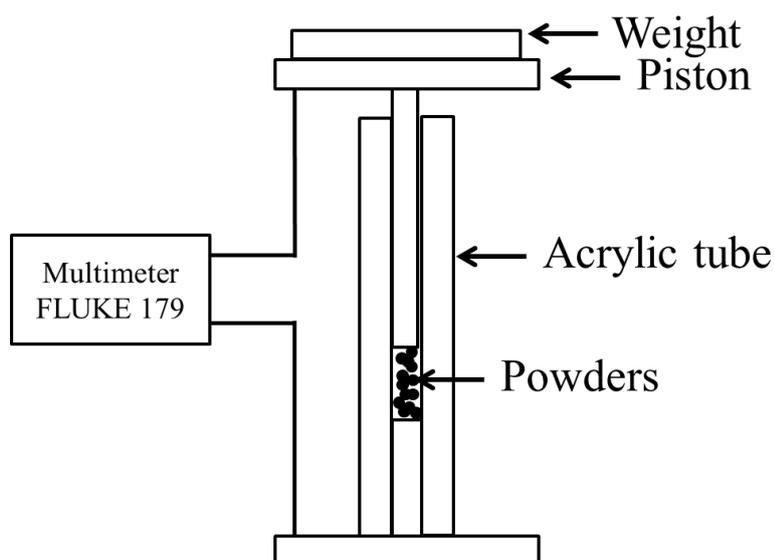


圖 3.4 粉體導電度量測儀器。

紫外光/可見光光譜儀 (UV-Vis Spectrophotometer)

本研究利用紫外光-可見光-近紅外光光譜儀 (100nc, CARY, 台大化工系共同儀器中心) 對粉體進行吸光量的分析。此光譜分析範圍在 200-800 nm 區間。掃描速度為 120 nm/min。



螢光光譜儀 (Vis-NIR Fluorescet Spectrometer)

本研究使用之螢光光譜儀為台大奈米中心所屬之 Vis-NIR Fluorescet Spectrometer (FP-6300, Jasco)。此螢光光譜儀之分析範圍為 220nm~750nm，使用之光源為 150W 的 Xe 燈，本研究所設定之掃描速度為 200nm 並於室溫下進行掃描。



第四章 實驗結果與討論

4.1 利用噴動式流體化床進行氧化鋅之碳披覆

本系統所使用之裝置為圖 3.1 所示之噴動式電漿輔助化學氣相沉積系統進行碳披覆於氧化鋅粉體之實驗。本實驗以氧化鋅作為披覆之主粉體 (host powder) ，放入 1 公克置於反應器之多孔性玻璃上方，再利用含有 0.5% 甲炔之氬氣進行碳披覆之實驗。圖 4.1 為其拉曼光譜圖。在圖中首先可以看到進行碳披覆後，可以注意到於有大量的光激發螢光背景值 (photoluminescence background) ，於本文中簡稱 PL 背景值。此背景值來自於披覆後其碳膜具有的大量氫鍵。因為前驅物為乙炔，故於披覆後會有此一背景值。於此定義一數值 Y (單位為微米, μm) ，用以表示 PL 背景值大小，如式一所示，m 值為拉曼光譜中波數在 2000 cm^{-1} 與波數在 800 cm^{-1} 兩點之間的斜率，如式二所示，而 I(G) 則是 G peak 位置的訊號強度，由 Buijnsters 等學者⁶⁷ 的文獻中可知，Y 值與碳膜中的氫元素含量成正相關，即碳膜中氫元素含量增加時，Y 值也隨之增加；

$$Y=m/I(G) \quad (1)$$

$$m=I(2000\text{ cm}^{-1})- I(800\text{ cm}^{-1})/1200\text{ cm}^{-1} \quad (2)$$

由圖中可以看見氧化鋅粉體於披覆後產生大量的 PL 背景值，其 Y 值也大量上升，由此可以看出我們所披覆之碳膜為含有大量氫的有機碳膜。我們可以利用高溫熱退火來達成碳膜的去氫。將粉體置於高溫爐後，在一大氣壓氬氣環境下以 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高溫熱處理後，可以由拉曼光譜儀圖譜中看到粉體之 PL 背景值大量的減

少，且經過計算後其 Y 值由 7.7×10^{-4} 下降至 9.9×10^{-5} ，表示在經過高溫熱處理後，粉體表面有機膜的氫能夠依靠高溫熱裂解去除。並且在高溫熱處理後，由圖中可以看出在 1600cm^{-1} 及 1350cm^{-1} 的位置有出現 G-peak 及 D-peak，G-peak 代表碳膜為石墨結構，D-peak 則是表示我們所批覆之石墨並非完美石墨，因為 D-peak 的產生是來自於 A_{1g} 呼吸模式 (breathing mode)，此模式在完美的石墨結構並不存在，必須於結構內有缺陷存在才能得到 D-peak 訊號。石墨乙炔於電漿作用下確實裂解並且披覆於氧化鋅之表面。將石墨粉體放入電阻量測裝置中進行電阻值的量測，其電阻測量結果如圖 4.2 所示，進行碳批覆後，二氧化鈦粉體表面產生一層碳膜，由拉曼光譜一圖譜可以看見碳膜為非完美石墨結構，能夠提升粉體之導電度，因此二氧化鈦粉體之電阻於批覆後及高溫除氫後皆有明顯下降。

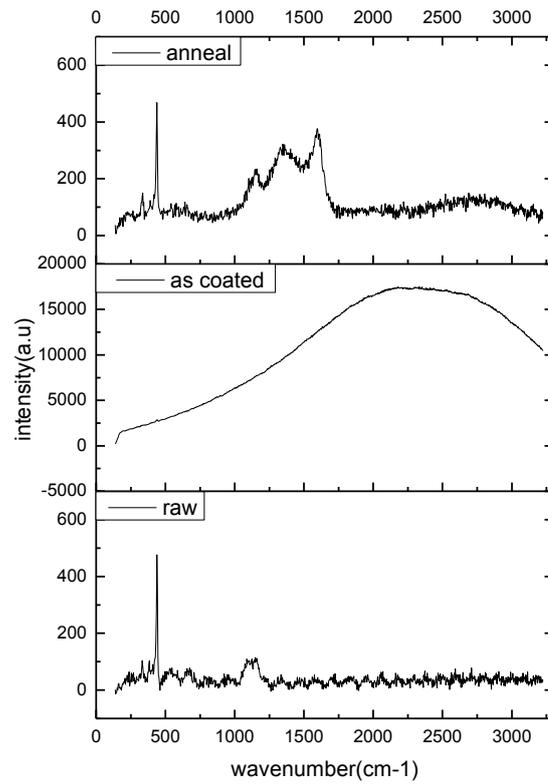


圖 4.1 未處理與碳批覆之二氧化鈦拉曼光譜儀分析圖譜。

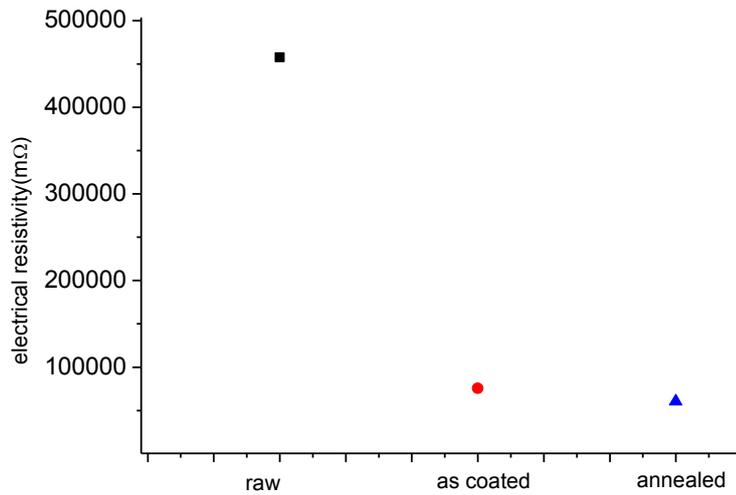


圖 4.2 未處理、二氧化矽批覆與熱退火之氧化鋅電阻分布。



(a)



(b)



(c)



圖 4.3 未處理(a)、碳披覆(b)及熱退火(c)二氧化鈦影像圖

4.2 利用噴動流體化床形式的電漿輔助化學氣相沉積進行鋰錳鎳氧之碳披覆



本實驗利用噴動式電漿輔助化學氣相沉積進行鋰錳鎳氧粉體之碳披覆。同樣將粉體放置於反應器之多孔玻璃上，將含有 0.25% 乙炔之氫氣通入反應器內，電漿操作之電壓設定在 11kVpp 與 25kHz，於粉體流體化的情下況將其處理 10 分鐘。圖 4.3 為其拉曼圖譜，在進行碳披覆後具有明顯的 PL 背景值，但是並沒有明顯的 G-peak 及 D-peak，推測是因為其背景值太強，使得其 G-peak 及 D-peak 較不明顯，因為高溫會使鋰錳鎳氧產生晶相變化，使其作為電池材料之電性下降，因此無法以高溫進行後處理，但是由表 4.1 可看出，其處理後粉體之電阻值下降，由此可以看出雖然沒有經過除氫，但是碳膜當中仍然有相當多的石墨可供其導電。圖 4.4 為其 XRD 圖譜，於 $0^{\circ}\sim 30^{\circ}$ 之隆起是來自於碳披覆所產生的背景值，此外並沒有額外的峰值產生，表示反應器內之電漿並沒有使鋰錳鎳氧產生相變化，亦沒有產生額外的化合物。圖 4.4 為其 SEM 影像。在圖 4.4(d) 中，可以明顯地看到有點狀之碳膜披覆於鋰錳鎳氧的表面之上。

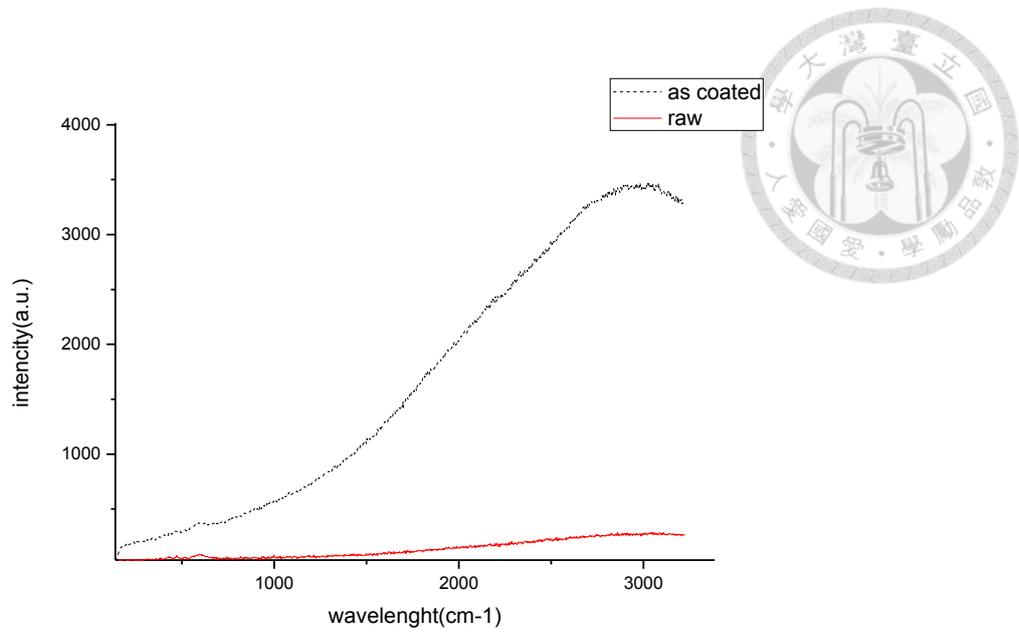


圖 4.3 未處理及碳披覆鋰錳鎳氧之拉曼光譜圖譜

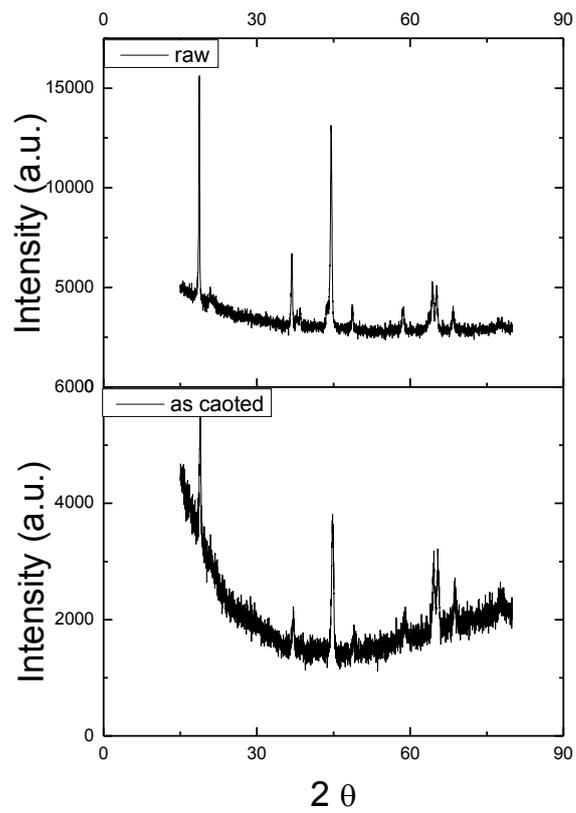
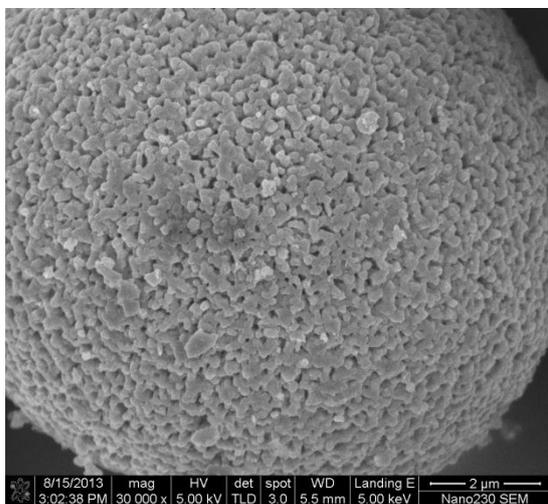


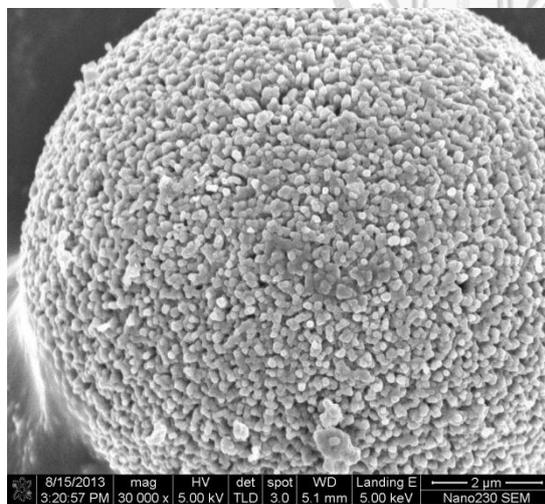
圖 4.4 未處理及碳披覆鋰錳鎳氧之 XRD 繞射分析圖譜



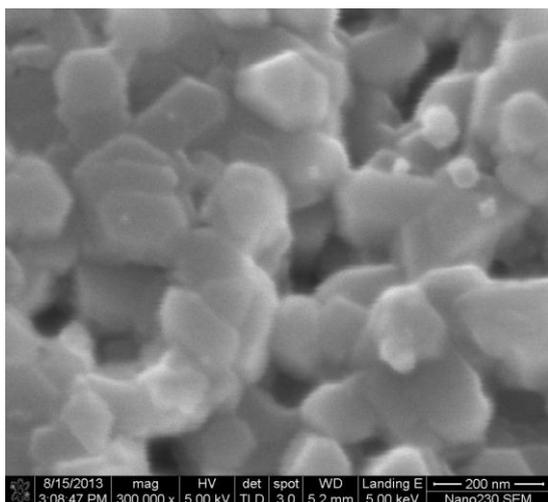
(a)



(b)



(c)



(d)

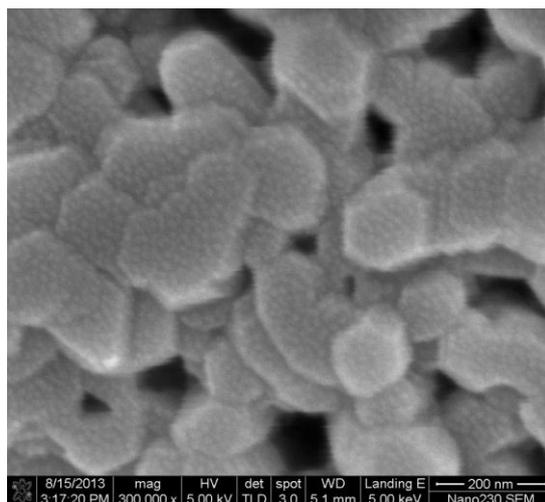


圖 4.5 未處理(a)及碳披覆(b)之鋰錳鎳氧於 3 萬倍率下之 SEM 影像，未處理(c)及碳披覆(d)之鋰錳鎳氧於 30 萬倍率下之 SEM 影像

表 4.1 未處理及碳披覆鋰錳鎳氧之電阻

Sample	Resistivity(mΩ)
Raw powder	5.26
As coated	0.85

4.3 利用噴動式流體化床形式的電漿輔助化學氣相沉積進行二氧化鈦的二氧化矽披覆

本系統利用噴動式流體化床形式的電漿輔助化學氣相沉積進行二氧化矽於二氧化鈦表面的薄膜沉積，將前驅物四乙基矽氧烷(TEOS)置入泡化器，利用水浴法將其溫度加熱至設定溫度，再以氫氣(99.999%)將泡化器內的前驅物蒸氣帶入系統內，管線利用加熱帶包覆以避免前驅物於氣體管線內凝結。電漿之操作電壓及頻率分別為 11kVpp 及 25kHz，待前驅物進入電漿區後，會因電漿影響而裂解並且於粉體表面形成二氧化矽之薄膜。

首先利用 FTIR 的分析，如圖 4.6 為使用傅里葉轉換紅外線光譜在波數 650 cm^{-1} 至 3500 cm^{-1} 的吸收圖譜，由圖譜中我們可以觀察出其薄膜在 2978 cm^{-1} 及 2932 cm^{-1} 的 C-H₃、C-H₂ 吸收峰、 1068 cm^{-1} 的 Si-O-S 吸收峰和 934 cm^{-1} 的 Si-OH 吸收峰，我們觀察到此薄膜沒有 Si-C 的吸收峰 (722 cm^{-1} 、 817 cm^{-1})，表示此薄膜應為無機的類二氧化矽沉積薄膜。且其 Si-O-Si 之吸收代強度很明顯，表示此薄膜應為類二氧化矽的沉積薄膜。但此沉積含有相對強的 Si-OH (934 cm^{-1})，說明此二氧化矽薄膜沉積中並非所有的氧都是用於與矽交聯，因此其為一富含氧的薄膜沉積。在此檢測三種不同前驅物分壓下進行的表面披覆。圖 4.7 為其傅里葉紅外線光譜圖，光譜的變化不大，最大的差別在於 Si-O-S 吸收峰及 C=O 吸收峰之強度差異。我們認為在前驅物分壓越高的情況下，前驅物會有越多被打斷的 Si-O 鍵，因此可以在表面披覆形成類二氧化矽的薄膜，並且在前驅物增加的情況，前驅物內的 C-H 鍵有機會被打斷並且與氧結合形成 C=O 的鍵結型態。

另外我們利用不同的水浴溫度來改變前驅物的蒸氣壓，圖 4.9 為不同水浴溫度下披覆前後的 SEM 影像，由圖中並沒有辦法看到其粒徑增大或成膜影像。但是若



將水浴溫度增加，可以發現其顆粒外層產生一層膜狀物，無法清楚分辨顆粒與顆粒。因為 SEM 的主要工作原理為電子鎗透過熱游離或是場發射原理產生高能電子束，經過電磁透鏡組後，可以將電子束聚焦至試片上，利用掃瞄線圈偏折電子束，在試片表面上做二度空間的掃瞄。當電子束與試片作用時，會產生各種不同的訊號。在一般掃瞄式電子顯微鏡偵測系統上，主要為偵測二次電子及背向散射電子成像。因此在進行 SEM 的檢測之前，樣品會利用真空濺鍍機鍍上一層鉑來幫助二次電子的發射，但是其顯影仍然與樣品本身的導電度有相當的關係。當樣品深度較深或是樣品較為不導電時，成像便會顯示較深的顏色。而本研究於粉體表面所沉積的二氧化矽薄膜會造成樣品本身的導電度降低，因此粉體表面無法利用顏色深淺準確表達樣品表面的狀態。

我們將粉體於不同之前驅物分壓下進行二氧化矽之披覆，並將之利用高阻計進行電阻值量測，結果如圖 4.8 所示，可以發現其電阻值確實因為二氧化矽的披覆，而使電阻值隨前驅物分壓上升而上升，在分壓超過 0.14torr 後，披覆後粉體之電阻值便超過高阻計的量測範圍，由此可見確實有類二氧化矽的薄膜沉積於粉體表面，且隨分壓之上升其披覆的二氧化矽量也隨著上升。由表 4.2 可以看見粉體於披覆後表為拍攝圖之 SEM 時使用其附加設備微區元素分析 (EDS) 檢測結果，因為粉體鍍上的膜非常薄，所以只能看到非常少量的矽出現在微區元素分析中，另外於分析結果當中出現大量的碳，是來自於用來沾黏樣品之碳膠帶所造成的背景值訊號。

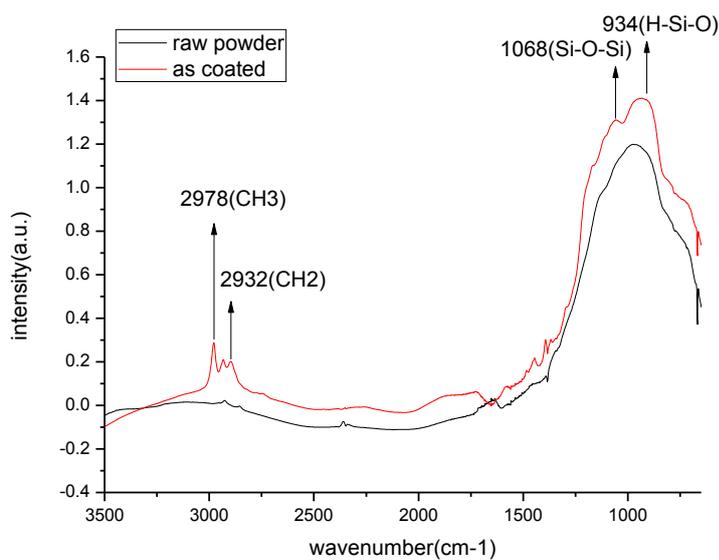


圖 4.6 未處理及二氧化矽批覆之二氧化鈦 FT-IR 分析圖譜

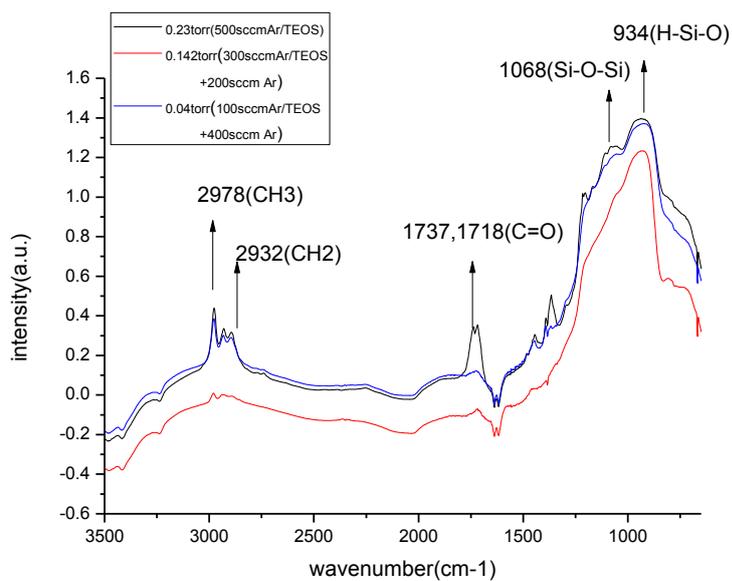


圖 4.7 於不同前驅物分壓下進行批覆之二氧化矽披覆二氧化鈦粉體 FT-IR 分析光譜

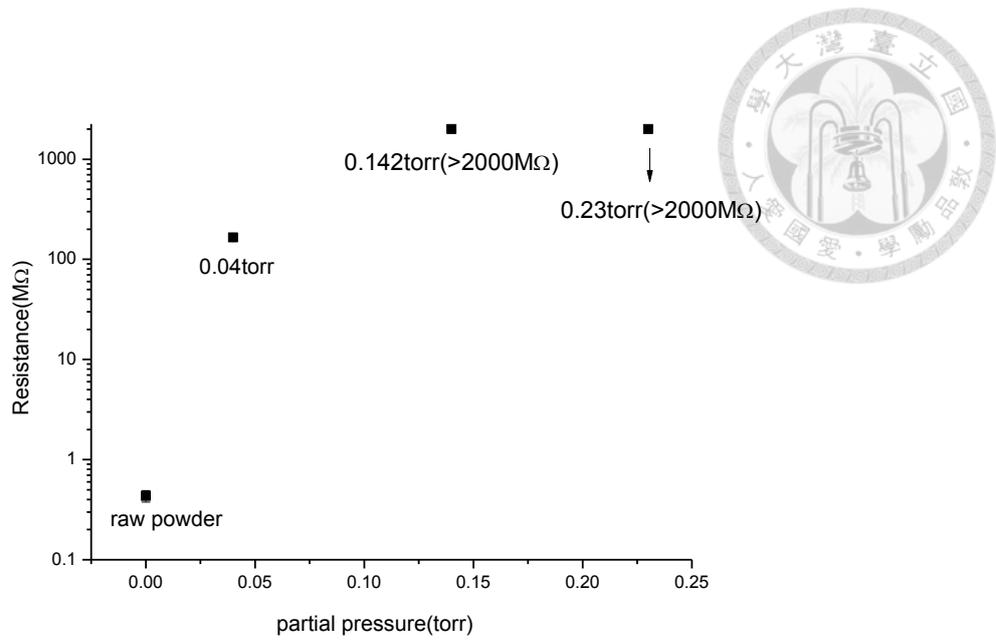
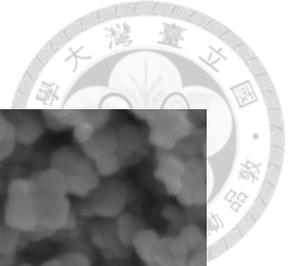
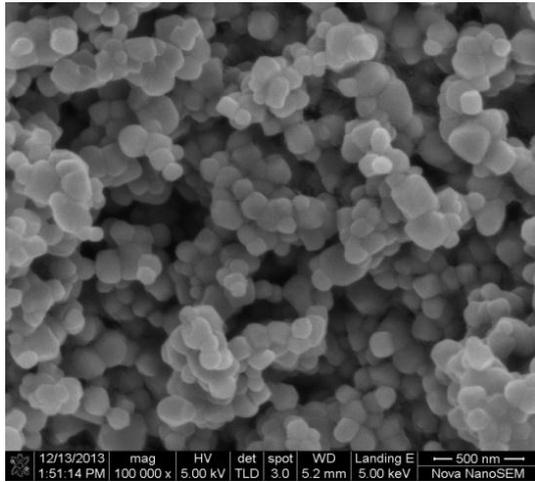


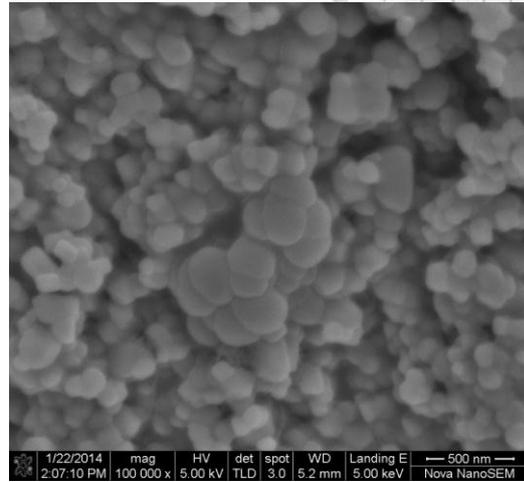
圖 4.8 於不同分壓下進行批覆之二氧化系披覆二氧化鈦粉體電阻分布



(a)



(b)



(c)

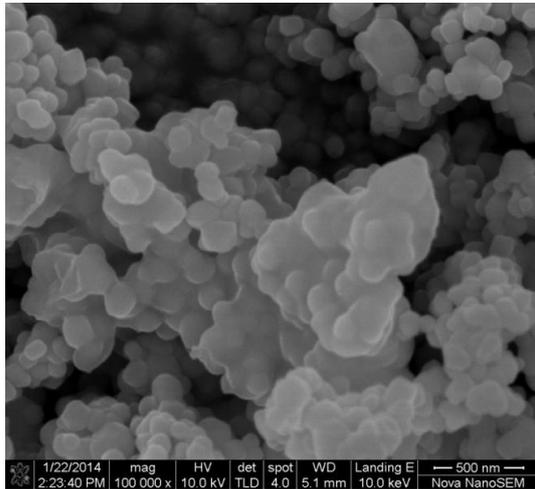


圖 4.9 未處理之二氧化鈦 SEM 影像，前驅物水浴溫度 50°C(a)及 70°C(b)下二氧化矽披覆二氧化鈦粉體

表 4.2 二氧化矽披覆二氧化鈦粉體微量元素分析

Element	Weight%	Atomic%
C	16.19	32.33
O	26.87	40.27
Si	0.69	0.59
Ti	50.59	25.33

4.4 利用噴動式流體化床形式的電漿輔助化學氣相沉積進行氧化鋅之二氧化矽披覆

圖 4.10 是未處理、熱退火後及二氧化矽批覆後之 XRD 繞射圖譜，未處理之粉體所對應到的鋒值為(100)、(002)、(101)、(102)、(110) 及(103)，表示其為處理之氧化鋅粉體為六角纖鋅礦型結構之氧化鋅[JCPDS 79-0205]。在進行二氧化矽的表面沉積以後，並沒有出現其他的鋒值，表示並沒有出現其他如矽酸鋅 ($ZnSiO_2$) 的化合物。因為二氧化矽是非晶相的化合物，所以在 XRD 繞射光譜當中並不會發現任何鋒值，在二氧化矽的批覆之後， $15\sim 50^\circ$ 之間有明顯的突起，是因為二氧化矽的本質對 XRD 造成的干擾，二氧化矽短距離的分子排列使得其對背景值有影響，Babu²⁴ 等學者也曾經在以氧化鋅進行二氧化矽的批覆時發現。

未處理及二氧化矽批覆的氧化鋅之銀光光譜儀圖譜如圖 4.13(a)所示，比起未處理的氧化鋅粉體，進行二氧化矽批覆之粉體在 385 nm 處有明顯的增益，這樣的增益是來自於氧化鋅及二氧化矽的界面增加，因為介面能階比起像是氧空缺或是鋅原子中的間隙鋅原子之類的缺陷要來的淺，被激發的載子會被二氧化矽及氧化鋅的介面能階所捕捉，使得非輻射激發減少並且增加放光效率。原本氧化鋅在 395 nm 的放光波長會位移至 395 nm 並且進行發光。雖然 Fu²⁵ 等學者已經發現氧化鋅及二氧化矽的複合材料能夠使得發光訊號變強。但是在我們的研究當中，UV 段的螢光具有接近十倍的增益。這樣的增益是來自於奈米顆粒的大量比表面積。二氧化矽表面的懸鍵是非輻射激發的主要原因，這樣的懸鍵會使得發光效率大量的下降。在以二氧化矽進行批覆之後，使得表面的懸鍵大量減少，並且如前文所說的，也會減少如缺陷捕捉等非輻射激發的路徑進而增加發光效率，另一方面，因為奈米顆粒是零維的材料，其比表面積會較一般的氧化鋅材料如一維的氧化鋅奈米線及



二維的氧化鋅薄膜要大許多，因而造成其發光效率比起其他兩種材料要來的更好。於 385 nm 波長之訊號強度與前驅物汽化系統之溫度關係如圖 4.13(b)，當前驅物於 50 °C 之蒸氣壓具有最佳的訊號強度。我們認為這個趨勢是因為在 50 °C 之前，系統內的反應速率是由前驅物之濃度所控制的，因此在 50 °C 之前，前驅物有越高的蒸氣壓可以使系統之批覆速率更快，但是在 50 °C 之後，系統之反應速率便是由電漿系統之電子密度所控制，如果前驅物之蒸氣壓繼續升高，過量的 TEOS 會在系統內凝結，進而影響系統內的粉體流體化程度，使得粉體無法被均勻的處理，進而降低粉體處理的效果。樣品 B 的螢光光譜儀圖譜於圖 4.13(c)，在圖中可以發現氧化鋅粉體之 UV 段訊號減少，原因來自於當氧化鋅粉體在進行熱退火之後，其缺陷如鋅空缺會變多，進而造成載子被這些缺陷所捕捉而進行非輻射激發²⁶。當熱退火過後的粉體進行二氧化矽的批覆之後，其可見光區段的訊號增強，因為二氧化矽及氧化鋅的介面能階造成 550nm 處的訊號增強 3~4 倍，雖然 UV 段的放光在二氧化矽的批覆之後也同樣增強了，但是因為在進行熱退火之後會造成氧化鋅中的間隙鋅原子短缺，進而限制了其在 UV 段的放光能力，並且放光波長位移至可見光部分。

圖 4.14 顯示未處理、Ar 電漿處理及二氧化矽批覆後之氧化鋅粉體之粒徑分佈，Ar 電漿處理之後的粉體粒徑小於未處理的粉體粒徑。Deb¹⁹ 等學者曾經發現電漿輔助流體化床反應器能夠破壞粉體的聚集，因為粉體之間的剪切力在流體化的時候能夠造成聚集的破壞。在我們的研究當中，在二氧化矽批覆之後，表面能會因為其表面官能基化而上升，可以阻止粉體的再聚集，而使得我們得到的粉體性質可以接近真的奈米顆粒。然後螢光的發光效率可以進一步地隨著粒徑變小造成的表面積增加而增加。

我們發現電漿處理及粉體批覆之後，會更容易使用超音波震盪進行分散。圖 4.15 為處理前、Ar 電漿處理後及二氧化矽批覆後之分散性比較，未處理的氧化鋅粉體會震盪後八小時開始沉澱，並且在兩天之後完全沉澱，而以二氧化矽進行批



覆的粉體則能維持兩天以上而不會沉澱。表 4.3 為其未處理、Ar 電漿處理及二氧化矽批覆後之氧化鋅其 ζ 電位，電漿處理後之氧化鋅其 ζ 電位維持在正的並且會大於未處理之氧化鋅，因為當電漿處理之後，部分的聚集被破壞而使得其表面積上升，粉體有更多的比表面積能夠與溶液進行接觸粉體，進而使其 ζ 電位上升。當 ζ 電位電位越大時，其越容易進行分散，但是電漿處理後也無法讓 ζ 電位大至足夠為持其分散於溶液當中。在以二氧化矽進行批覆之後，其 ζ 電位變為負電位，並且其 ζ 電位能夠使該粉體穩定維持分散於溶液中。José²⁷等學者曾經發現二氧化矽會表現負電位在鹼性溶液當中，並且在酸性分散劑當中會維持正電位。由進行批覆之後的粉體呈現 ζ 電位也可以看出二氧化矽是有確實的批覆於粉體表面。

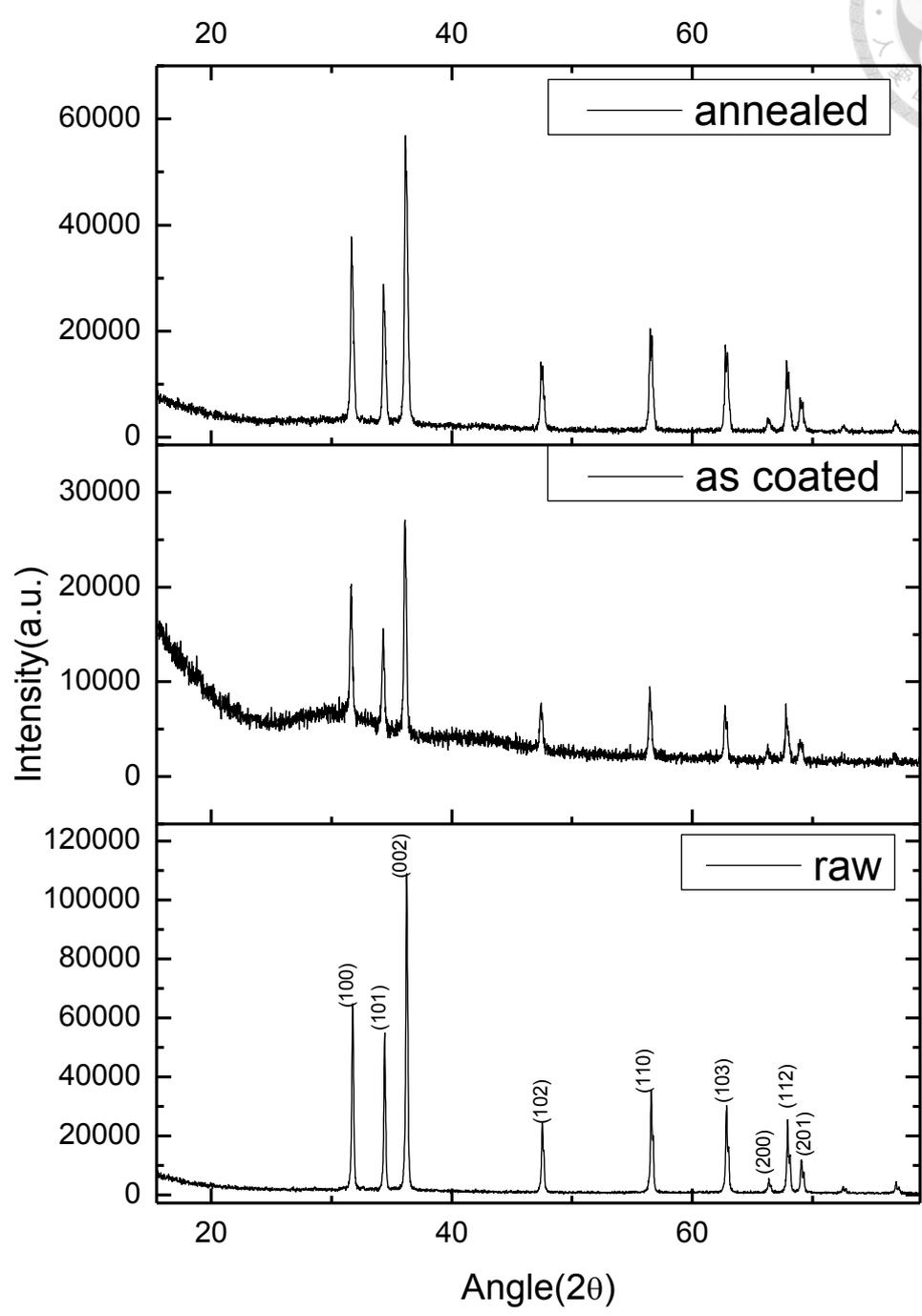


圖 4.10 未處理、熱退火及二氧化矽披覆之氧化鋅 XRD 繞射分析結果。

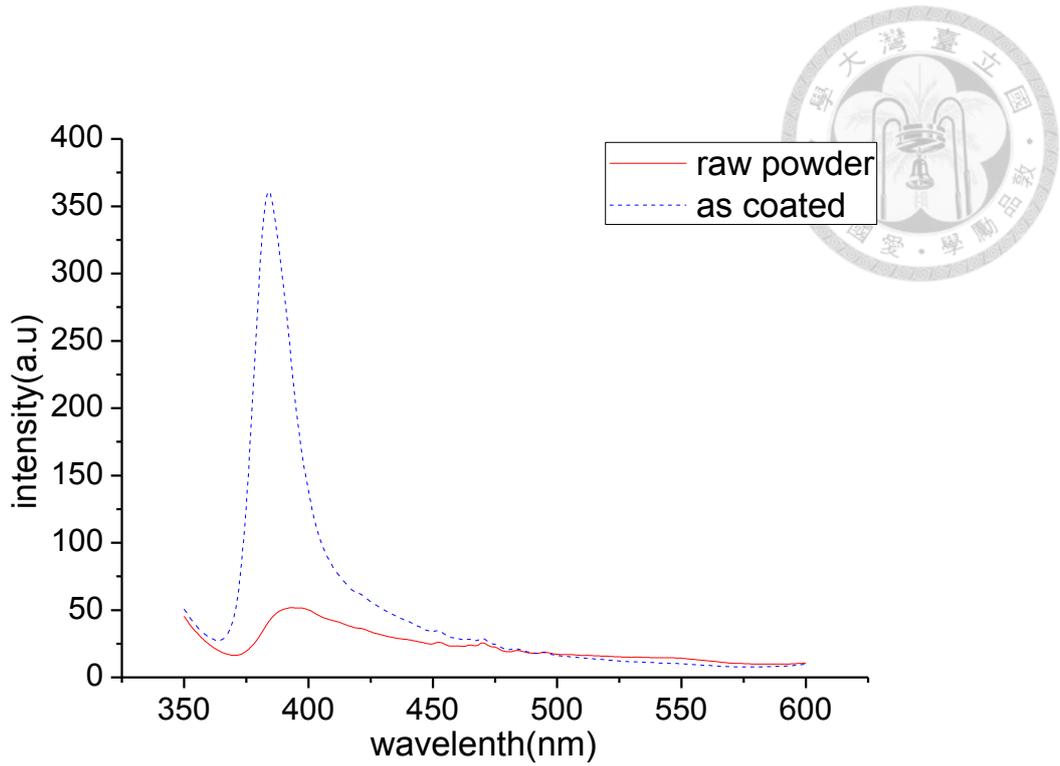


圖 4.11 未處理及二氧化矽批覆之氧化鋅粉體螢光光譜儀分析圖譜

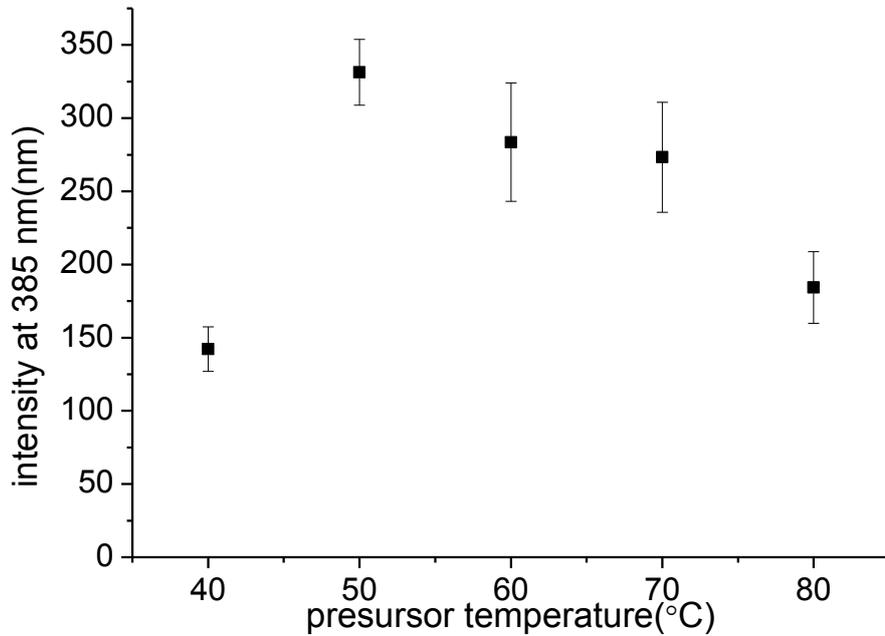


圖 4.12 於不同水浴溫度下進行批覆之氧化鋅粉體之特定波長 PL 訊號強度

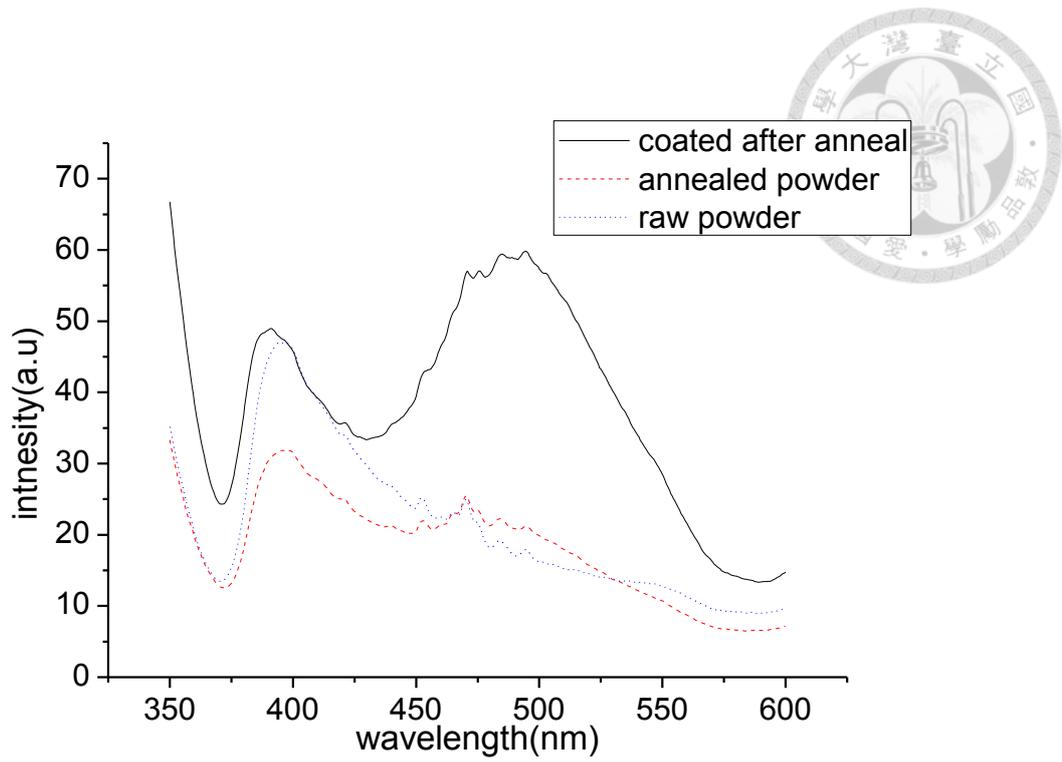


圖 4.13 未處理、熱退火及製程 A 處理後氧化鋅粉體之螢光光譜儀分析圖譜

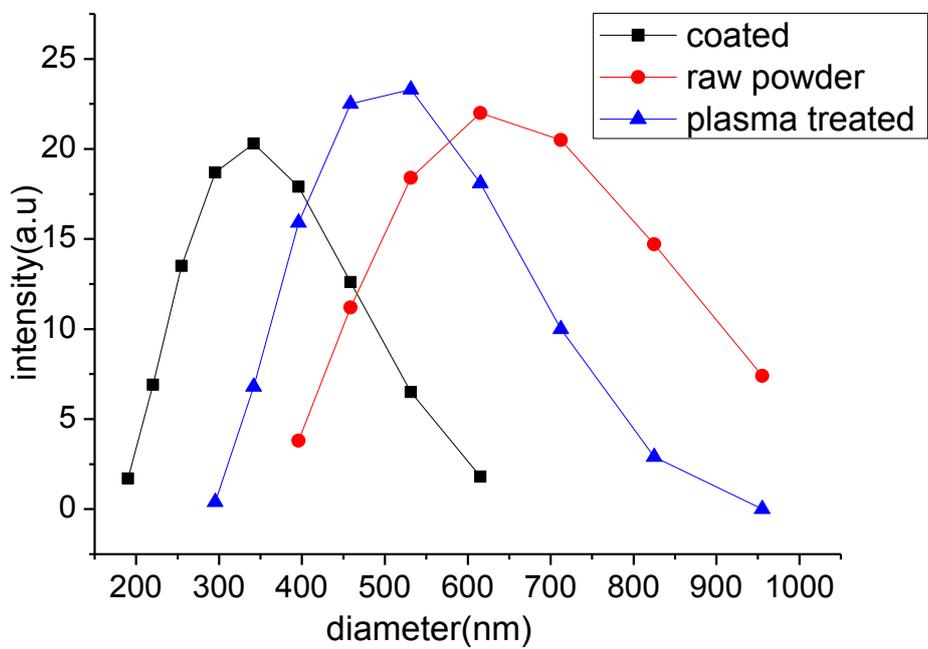


圖 4.14 未處理、氬氣電漿處理及二氧化矽披覆後氧化鋅粉體之粒徑分布圖

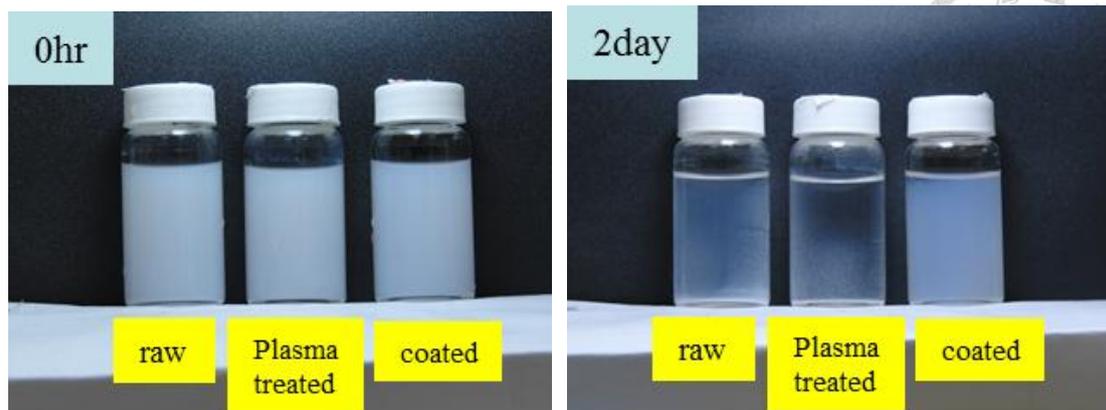


圖 4.15 未處理、氬氣電漿處理及二氧化矽披覆氧化鋅之分散情形

表 4.3 未處理、氬氣電漿處理及二氧化矽披覆氧化鋅的 ζ 電位及 PH 值

Table 1. Zeta potential data for sample A

	Zeta potential(mV)	PH
raw	20.5	7.46
Plasma treated	29.1	7.3
As coated	-33.8	7.3

4.5 利用上方進氣的噴動式流體化床形式的電漿輔助化學氣相沉積進行氧化鋅之二氧化矽披覆



本實驗利用上方進氣的噴動流體化床形式電漿輔助化學氣相沉積系統進行二氧化矽粉體的氟碳高分子膜披覆，實驗裝置如圖 3.2 所示，上方利用油封環隔絕空氣，並將排氣管線接於水中以增加氧氣擴散所需的距離，避免氧氣進入系統當中。本系統之電將操作條件設定在電壓 11kVpp 及頻率 25kHz，將 0.5 克之粉體放入實驗系統當中，將氫氣與八氟環丁烷混和進入系統當中，八氟環丁烷的濃度設定在 0.5%，處理 5 分鐘。當前驅物進入電漿區當中，前驅物會受到電漿影響而裂解進而披覆於二氧化矽粉體表面，使粉體具有疏水性，圖為披覆前後之親屬水性測試圖，粉體平鋪於玻璃表面後，將 5 μ L 之去離子水滴上粉體表面。披覆前之二氧化矽粉體，因為其為親水粉體，故去離子水滴上其表面後會滲入粉體當中。而披覆後之粉體如圖 4.16 所示，因為其表面為疏水，水與粉體之間的表面張力會使去離子水於粉體表面形成水滴而不會滲入。

將粉體換成二氧化鈦後進行披覆，處理 20 分鐘後，進行親疏水性的測試，可以圖 4.17(a)中看到未披覆之粉體放入水中，因為二氧化鈦的粉體本表面是親水的，因此會沒入水中，在輕微搖晃之後會均勻的分散於水中。而披覆後之二氧化鈦粉體其表面呈疏水性，如圖 4.17(b)所示，披覆後之粉體與水之表面張力會使得該粉體漂浮在水面上。圖 4.17(c)中同樣利用 5 μ l 去離子水滴於該粉體之上，同樣會形成水珠而不會滲透進入粉體當中。圖 4.18 為披覆前後二氧化矽粉體的 FT-IR 圖譜，因為披覆上去的類鐵氟龍薄膜很薄，因此並沒有看見披覆前後的差異。

(a)



(b)



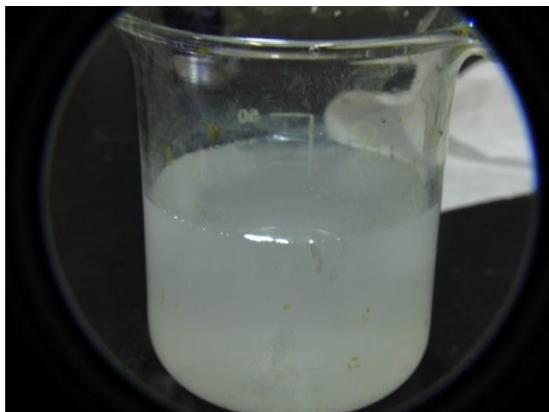
(c)



圖 4.16 未處理(a)、碳氟高分子膜披覆(b)(c)二氧化矽粉體親疏水性測試影像



(a)



(b)



(c)



圖 4.17 未處理(a)、類鐵氟龍薄膜披覆(b)(c)二氧化鈦粉體親疏水性測試影像

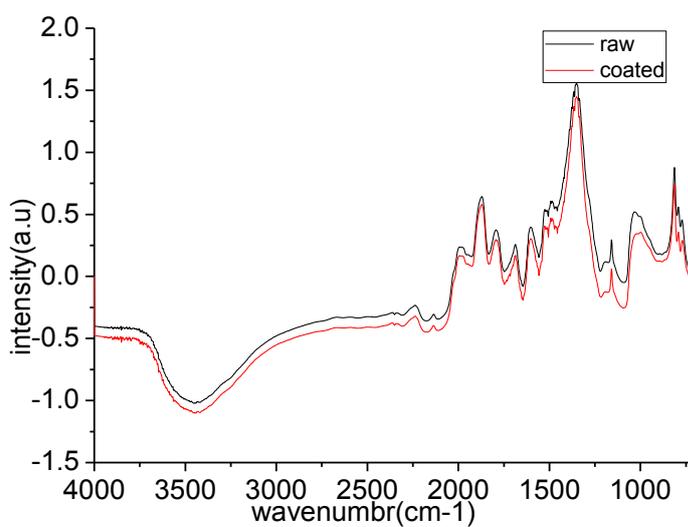


圖 4.18 未披覆及類鐵氟龍批覆二氧化矽粉體之傅立葉轉換紅外線光譜儀圖譜

4.6 不同粉體與前驅物於本裝置中進行批覆的可適性



在進行粉體的批覆時，前驅物會因本身之性質而對批覆的狀況產生影響，進而影響批覆之完整性。在本實驗當中我們分別以液相及氣相的前驅物進行粉體之披覆，雖然都已成功地進行披覆，但是於進行粉體披覆時之難易度仍然有相當的差異。當我們在利用氣相 (C_4F_8 、 C_2H_2) 的前驅物進行處理時，氣相之前驅物可直接導入系統並且利用工作流體(Ar)進行稀釋，於本實驗當中能夠成功地對粉體進行披覆並且別會對粉體的流體化情形造成影響。但是當本系統使用液相的前驅物(TEOS)進行處理時，需先利用泡化器使前驅物之蒸氣能夠有效的帶入反應器當中，並且須注意在進入電漿出之前的管線都必須利用加熱帶保溫，使其蒸氣不易凝結於管線當中。即使如此，當前驅物之濃度過高的時候，也會有部分的前驅物於反應器當中凝結，並造成粉體容易沾黏於管壁當中或是形成聚集。因此在本裝置中氣相的前驅物會比液相的前驅物來的容易處理。

因為不同粉體在本質上會有很大的差異，再利用此裝置進行批覆的時候也會有很明顯地可適性差異。以下我們分別從幾個方向進行討論。

粒徑

在進行粉體之流體化時，由於粉體之粒徑微小，凡德瓦力及毛細力的影響會較為顯著，由於我們假設粉體皆是在乾燥且無水氣的情況下進行處理，因此我們先著重於凡德瓦力的部分進行討論，Butt⁶⁷ 等人曾經發研究出粉體在氣相環境下與其粉體間作用力會比液相環境下要來的大。因此粉體在氣相環境下會較容易產生聚集等現象進而影響粉體於反應器當中的流體化行為。而粉體之粒徑越小，其越容易產生聚集，並且引響粉體的流體化行為進而影響粉體批覆之完整性。於進行鐵氟龍鍍膜之實驗時，我們以二氧化鈦粉體 ($d_p=500\text{nm}$) 及二氧化矽粉體 ($d_p=10\mu\text{m}$) 進行披覆。發現在進行二氧化鈦之粉體鍍膜時，所需時間較二氧化矽粉體要多，我們

推測原因有二，首先我認為二氧化鈦粉體之粒徑較小，因此單位體積下二氧化鈦粉體之表面積會比二氧化矽之表面積要來的大，另外我們認為由於粒徑較小之粉體容易產生聚集進而影響其流體化行為，因此在披覆容易產生披覆不完全的現象。所以完整披覆所需的時間較長。而我們的系統能夠輕易的處理微米級的粉體，奈米級的粉則需要加常處理時間或是增加氣體流速以增進其流體化行為。

密度

由於我們的系統是噴動式的流體化床，與傳統的流體化床相比我們的氣體流速大於終端速度 (terminal velocity) 因此在處理粉體時，密度較小之粉體容易會有被吹離反應器的情形，當粉體被吹離反應器，不僅會造成產量降低，且會使粉體產生粒徑篩選的現象，即粉體當中粒徑較小者會容易被吹飛，而會於下粒徑較大者於反應器當中，當出現粒徑篩選的情況時，會影響後續樣品檢測之結果。因此在我們的反應器當中，密度較大的粉體是比較有利的，但是我們仍然可以依靠調節起體流速及震動頻率等使得粉體較能進行完整的批覆。

導電度

因為在我們的反應器當中，粉體會直接與電漿區產生接觸，因粉體的電性會直接影響電漿的生成並且進而影響粉體的批覆完整性。在本實驗當中首先利用二氧化矽粉體作為主粉體進行披覆。因為二氧化矽並不是導體，因此並不會對電漿生成造成太大的影響，但是當粉體改成氧化鋅進行批覆的時候，由於氧化鋅屬於半導體，而在我們的系統當中電壓較高，在處理過程中容易造成上電極與下電擊的直接導通如圖 4.20，當電子選擇流經氧化鋅粉體而非利用電漿之氣體進行導通時，電漿團中的離子化現象就會降低，造成電子密度急遽降低，進而使得披覆不完全。在氧化鋅的實驗當中我們改變電極之設置以避免粉體直接造成電路導通。但是在進行石墨之鐵氟龍披覆時，由於石墨是導體，因此仍然形成了通路，而電漿在該反應器中便沒辦法生成。因此我們改變了反應器的電極設置如圖 4.21，使得粉體不會直接接觸高壓端及低壓端，進而避免導通的狀況，但是這種型態的電極設計並沒有辦法使

電將均勻的生成於反應器當中，因此需要更長的處理時間以確保完整披覆。因此在我們系統當中非導體的粉體具有較佳的可適性，而導體則較不易處理，但我們仍然可以利用改變電極的設計來進行導電粉體的披覆。

另外我們在不同的實驗當中，皆會有不同的檢測方式如表 4.4。由於我們所披覆之薄膜厚度約為奈米尺度，在某些檢測方式如傅立葉紅外線光譜儀或是 EDX 時，入射深度為微米尺度，檢測深度遠大於薄膜厚度，因此無法看見薄膜訊號。未來在相同材料的披覆上可以選擇用其他的檢測方式進行檢測。

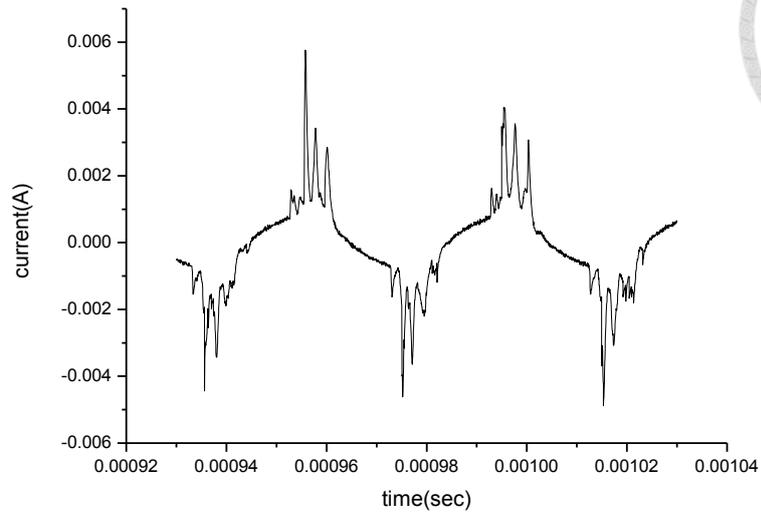


圖 4.18 電流未利用粉體導通之電流隨時間關係圖

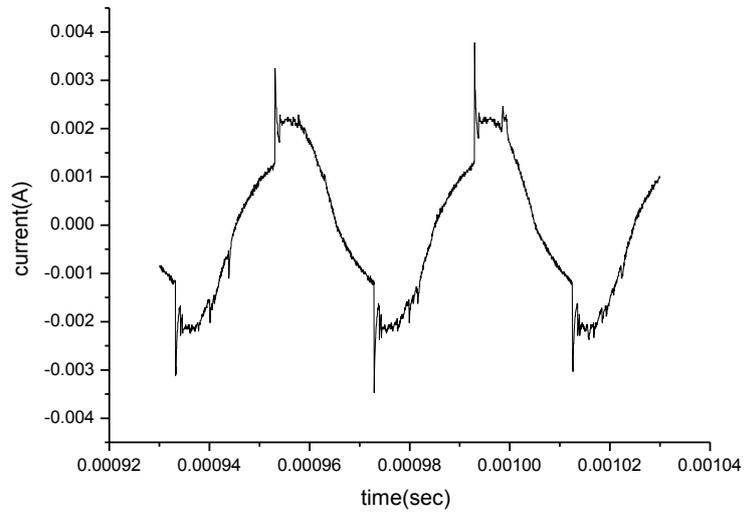


圖 4.19 利用粉體導通之電流與時間關係圖

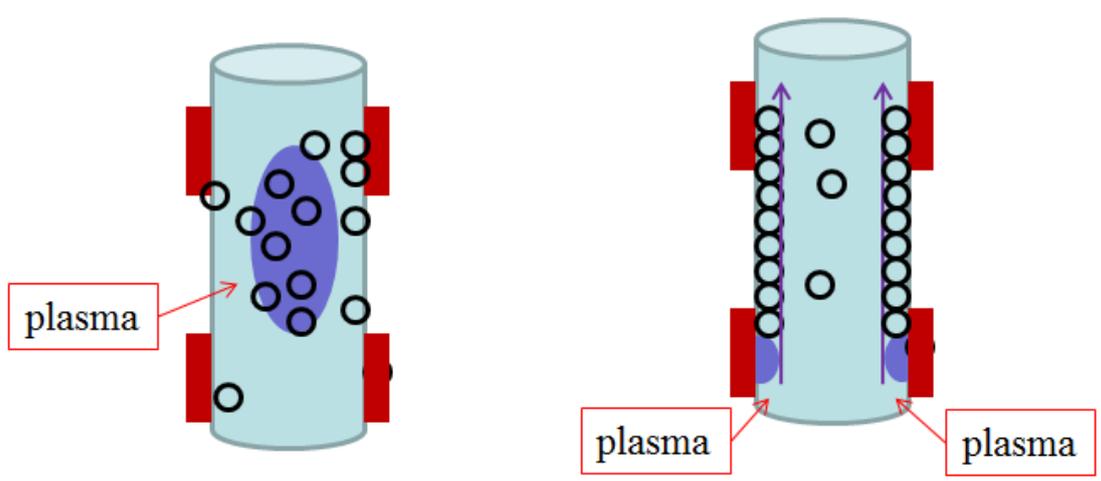


圖 4.20 因粉體造成電流導通之示意圖

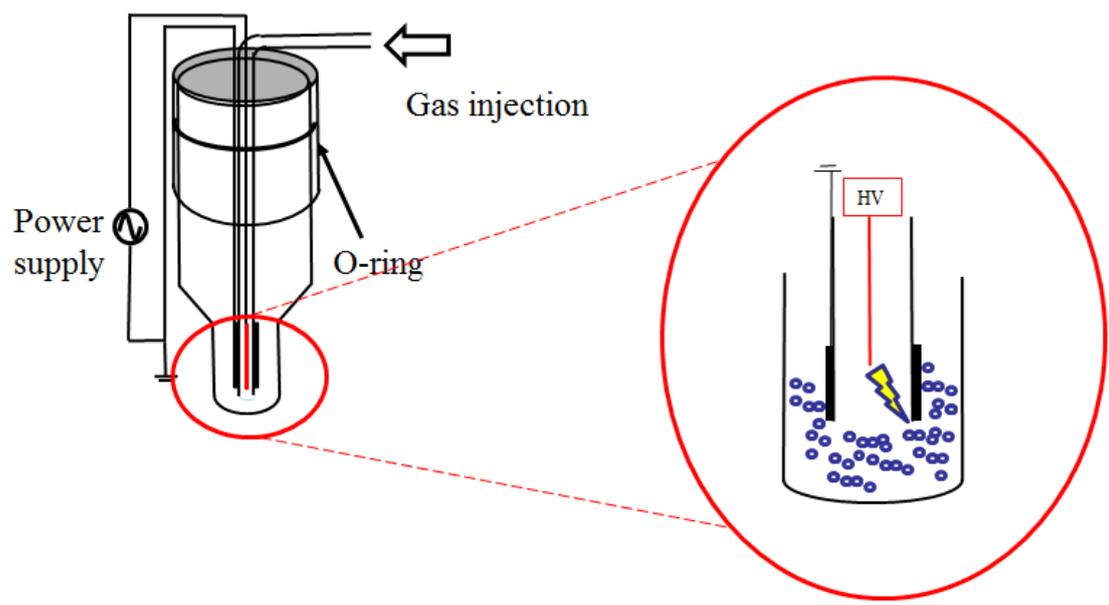


圖 4.21 石墨披覆裝置圖



表 4.4 複合材料檢測方式結果比較

(O=可檢測，X=實驗中未檢測，△=不適用該項檢測)

Precursor	Carbon		SiO ₂		C ₄ F ₈	
	SiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	ZnO	SiO ₂	TiO ₂
Particle						
Conductivity	O	O	O	X	X	X
Raman	O	O	X	X	△	X
FT-IR	O	X	O	O	△	△
SEM	O	X	O	O	△	△
EDX	△	△	O	O	△	△
XRD	X	X	O	O	X	X
PL	X	X	X	O	X	X
Hydrophilicity	X	X	X	X	O	O
Nanosizer	X	X	X	O	X	X
Zeta potential	X	X	O	O	X	X



particle	Density(g/cm ³)	Particle size(μm)	conductivity	Minimum fluidize velocity
LiMnNiO		0.2 (SEM)	non-conductive	
SiO ₂	2.15~2.67	5~10 (SEM)	non-conductive	4.7*10 ⁻⁵ m/s
TiO ₂	4.23	0.05~0.1 (SEM)	semi-conductive	3.7*10 ⁻⁸ m/s
ZnO	5.06	0.3 (nano-size)	semi-conductive	4*10 ⁻⁷ m/s
graphite	2.23	50 (SEM)	conductive	4.8*10 ⁻³ m/s
CuO	6.9	10 (CAS)	conductive	6*10 ⁻⁴ m/s

表 4.5 主粉體性質表



第五章 結論與未來展望

本研究將常壓介電質放電系統與噴動式的流體化床結合，期望使前驅物能夠於電漿區受到高能粒子作用而裂解，並且能夠披覆於流體化床中的粉體表面，進而達到粉體的表面改質，可以改變粉體的各项性質如親疏水性、電性及光學性質等等。

本研究首先利用乙炔作為前驅物，於二氧化鈦及鋰錳鎳氧等粉體表面進行碳膜之披覆，由拉曼光譜儀分析圖譜可以看見我們所披覆之碳膜為含有大量氫的有機碳膜，在利用高溫熱處理之後，能夠有效使有機碳膜當中的氫熱裂解，達到高溫除氫的目的。由拉曼光譜儀圖譜的 G-peak 與 D-peak 可以得知，於除氫後我們所獲得之碳膜為非完美的石墨結構。利用粉體之電阻測量裝置進行測量，其電阻由於表面之碳膜影響，使得其導電度順利的下降。因此我們可以利用此一製程於一粉體上進行碳膜之披覆，並且幫助該粉體之導電度上升。

其後我們利用 TEOS 作為前驅物，於二氧化鈦及氧化鋅等粉體表面進行類氧化矽膜之披覆，由傅里葉轉換紅外線光譜可以看見二氧化鈦及氧化鋅於披覆後其表面皆為無機類的氧化矽沉積薄膜，並且由電阻值之量測結果可以發現因為二氧化矽之電阻值較高，進而影響粉體的電阻值升高。並且將氧化鋅粉體進行二氧化矽之表面披覆之後，由於氧化鋅與二氧化矽之表面位能使得其於 UV 段之放光訊號增強，而在與退火的情況下進行二氧化矽之披覆則能將放光波段轉移至可將光區段。在進行二氧化矽披覆之後，由於粉體之聚集於流體化床中受到粉體之剪切力而破壞，並且在披覆後較難再聚集，因此其粉體粒徑縮小。且因為二氧化矽之披覆能夠使得該粉體之 ζ 電位絕對值上升，進而使得該粉體於溶液中分散的穩定性上升。

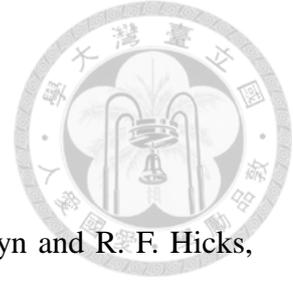
最後我們使用八氟環丁烷作為前驅物，於二氧化矽粉體表面進行類鐵氟龍薄膜沉積，以改變粉體的親疏水性，進行類鐵氟龍薄膜沉積後之粉體表面性質由親水變為疏水，水珠能夠於粉體之表面形成水珠兒不會滲入粉體。其後利用二氧化鈦作

為主粉體進行披覆，同樣能夠使粉體表面變為親水。

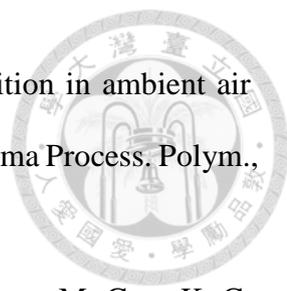
未來的研究可嘗試增加粉體的處理量以或是進行連續式的粉體處理，重力式的電漿輔助化學氣象沉積系統或是循環式的流體化床都是一種可能的選擇。另外液相的前驅物以蒸氣壓的形式進入系統的時候，會有一部份的前驅物凝結並造成粉體難以流體化，因此未來可以嘗試以其他方式讓液相的前驅物進入系統。

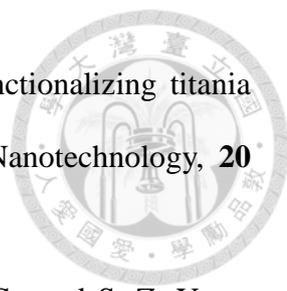


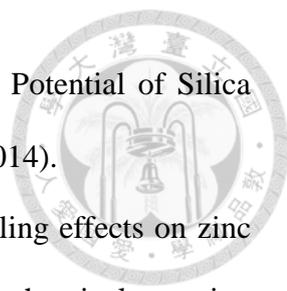
第六章 參考文獻

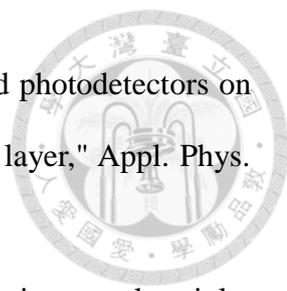


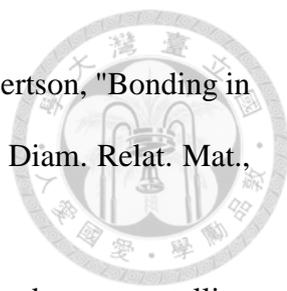
1. A. Schutze, J. Y. Jeong, S. E. Babayan, J. Park, G. S. Selwyn and R. F. Hicks, "The atmospheric-pressure plasma jet: A review and comparison to other plasma sources.," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **26** (6), 1685-1694 (1998).
2. M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, "Principles of Plasma Discharges and Materials Processing," New York: Wiley, (1994).
3. A. L. Thomann, J. P. Salvétat, Y. Breton, C. Andreazza-Vignolle and P. Brault, "Thermal stability of metal nanoclusters formed by low-pressure plasma sputtering," *Thin Solid Films*, **428** (1-2), 242-247 (2003).
4. P. Fauchais and A. Vardelle, "Thermal plasmas," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **25** (6), 1258-1280 (1997).
5. R.W.Smith., D.Wei. and D.Apelian., "Thermal plasma materials processing—Applications and opportunities," *Plasma Chem. Plasma Process.* , **vol.9,no. 1**, p.135S-165S (1989).
6. M. Goldman and R. S. Sigmond, "Corona and insulation," *Ieee Transactions on Electrical Insulation*, **17** (2), 90-105 (1982).
7. B. Eliasson and U. Kogelschatz, "Nonequilibrium volume okasma chemical-process," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **19** (6), 1063-1077 (1991).
8. J. Y. Jeong, S. E. Babayan, V. J. Tu, J. Park, I. Henins, R. F. Hicks and G. S. Selwyn, "Etching materials with an atmospheric-pressure plasma jet," *Plasma Sources Sci. Technol.*, **7** (3), 282-285 (1998).
9. J. Salge, "Plasma-assisted depositon at atmospheric pressure," *Surf. Coat.Technol*, **80**, 1-7 (1996).

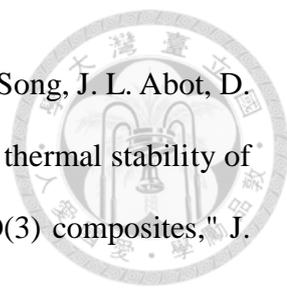
- 
10. T. C. Tsai and D. Staack, "Low-temperature polymer deposition in ambient air using a floating-electrode dielectric barrier discharge jet," *Plasma Process. Polym.*, **8** (6), 523-534 (2011).
 11. J. Huang, W. Chen, H. Li, X. Q. Wang, G. H. Lv, M. L. Khosa, M. Guo, K. C. Feng, P. Y. Wang and S. Z. Yang, "Deactivation of A549 cancer cells in vitro by a dielectric barrier discharge plasma needle," *J. Appl. Phys.*, **109** (5), 053305 (2011).
 12. V. Gupta, T. Nakajima, Y. Ohzawa and H. Iwata, "Electrochemical characteristics and structures of surface-fluorinated graphites with different particle sizes for lithium ion secondary batteries," *Journal of Fluorine Chemistry*, **112** (2), 233-240 (2001).
 13. T. Nakajima, V. Gupta, Y. Ohzawa, M. Koh, R. N. Singh, A. Tressaud and E. Durand, "Electrochemical behavior of plasma-fluorinated graphite for lithium ion batteries," *J. Power Sources*, **104** (1), 108-114 (2002).
 14. H. Q. Li and H. S. Zhou, "Enhancing the performances of Li-ion batteries by carbon-coating: present and future," *Chem. Commun.*, **48** (9), 1201-1217 (2012).
 15. W. C. Lai, J. T. Chen and Y. Y. Yang, "Optoelectrical and low-frequency noise characteristics of flexible ZnO-SiO₂ photodetectors with organosilicon buffer layer," *Opt. Express*, **21** (8), 9643-9651 (2013).
 16. E. Sun, F. H. Su, Y. T. Shih, H. L. Tsai, C. H. Chen, M. K. Wu, J. R. Yang and M. J. Chen, "An efficient Si light-emitting diode based on an n-ZnO/SiO₂-Si nanocrystals-SiO₂/p-Si heterostructure," *Nanotechnology*, **20** (44)(2009).
 17. J. S. Jie, G. Z. Wang, Y. M. Chen, X. H. Han, Q. T. Wang, B. Xu and J. G. Hou, "Synthesis and optical properties of well-aligned ZnO nanorod array on an undoped ZnO film," *Appl. Phys. Lett.*, **86** (3)(2005).

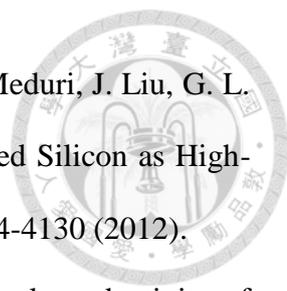
- 
18. B. Deb, V. Kumar, T. L. Druffel and M. K. Sunkara, "Functionalizing titania nanoparticle surfaces in a fluidized bed plasma reactor," *Nanotechnology*, **20** (46)(2009).
 19. G. L. Chen, S. H. Chen, M. Y. Zhou, W. R. Feng, W. C. Gu and S. Z. Yang, "Application of a novel atmospheric pressure plasma fluidized bed in the powder surface modification," *J. Phys. D-Appl. Phys.*, **39** (24), 5211-5215 (2006).
 20. L. H. Song, S. H. Park, S. H. Jung, S. D. Kim and S. B. Park, "Synthesis of polyethylene glycol-polystyrene core-shell structure particles in a plasma-fluidized bed reactor," *Korean J. Chem. Eng.*, **28** (2), 627-632 (2011).
 21. G. L. Chen, S. H. Chen, W. R. Feng, W. X. Chen and S. Z. Yang, "Surface modification of the nanoparticles by an atmospheric room-temperature plasma fluidized bed," *Appl. Surf. Sci.*, **254** (13), 3915-3920 (2008).
 22. G. L. Chen, M. Y. Zhou, S. H. Chen, G. H. Lv and J. M. Yao, "Nanolayer biofilm coated on magnetic nanoparticles by using a dielectric barrier discharge glow plasma fluidized bed for immobilizing an antimicrobial peptide," *Nanotechnology*, **20** (46)(2009).
 23. K. S. Babu, A. R. Reddy, C. Sujatha and K. V. Reddy, "Optimization of UV emission intensity of ZnO nanoparticles by changing the excitation wavelength," *Mater. Lett.*, **99**, 97-100 (2013).
 24. Z. P. Fu, B. F. Yang, L. Li, W. W. Dong, C. Jia and W. Wu, "An intense ultraviolet photoluminescence in sol-gel ZnO-SiO₂ nanocomposites," *J. Phys.-Condes. Matter*, **15** (17), 2867-2873 (2003).
 25. S. Panigrahi and D. Basak, "Core-shell TiO₂@ZnO nanorods for efficient ultraviolet photodetection," *Nanoscale*, **3** (5), 2336-2341 (2011).

- 
26. J. B. B. José Antonio Alves Júnior, "The Behavior of Zeta Potential of Silica Suspensions," *new journal of glass and ceramics*, **4**, 29-37 (2014).
27. A. M. Ali, A. A. Ismail, R. Najmy and A. Al-Hajry, "Annealing effects on zinc oxide-silica films prepared by sol-gel technique for chemical sensing applications," *Thin Solid Films*, **558**, 378-384 (2014).
28. A. Rahm, G. W. Yang, M. Lorenz, T. Nobis, J. Lenzner, G. Wagner and M. Grundmann, "Two-dimensional ZnO : Al nanosheets and nanowalls obtained by Al₂O₃-assisted carbothermal evaporation," *Thin Solid Films*, **486** (1-2), 191-194 (2005).
29. R. C. Wang, C. P. Liu, J. L. Huang and S. J. Chen, "Single-crystalline AlZnO nanowires/nanotubes synthesized at low temperature," *Appl. Phys. Lett.*, **88** (2)(2006).
30. L. W. Yang, X. L. Wu, G. S. Huang, T. Qiu and Y. M. Yang, "In situ synthesis of Mn-doped ZnO multileg nanostructures and Mn-related Raman vibration," *J. Appl. Phys.*, **97** (1)(2005).
31. A. M. Ali, A. A. Ismail, R. Najmy and A. Al-Hajry, "Preparation and characterization of ZnO-SiO₂ thin films as highly efficient photocatalyst," *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, **275**, 37-46 (2014).
32. T. J. Hsueh, Y. W. Chen, S. J. Chang, S. F. Wang, C. L. Hsu, Y. R. Lin, T. S. Lin and I. C. Chen, "ZnO nanowire-based CO sensors prepared on patterned ZnO : Ga/SiO₂/Si templates," *Sens. Actuator B-Chem.*, **125** (2), 498-503 (2007).
33. S. Krishnamoorthy, A. A. Iliadis, T. Bei and G. P. Chrousos, "An interleukin-6 ZnO/SiO₂/Si surface acoustic wave biosensor," *Biosens. Bioelectron.*, **24** (2), 313-318 (2008).

- 
34. W. C. Lai, J. T. Chen and Y. Y. Yang, "ZnO-SiO₂ solar-blind photodetectors on flexible polyethersulfone substrate with organosilicon buffer layer," *Appl. Phys. Lett.*, **102** (19),093502(2013).
35. Z. P. Fu, B. F. Yang, L. Li, W. W. Dong, C. Jia and W. Wu, "An intense ultraviolet photoluminescence in sol-gel ZnO-SiO₂ nanocomposite," *J. Phys.-Condes. Matter*, **15** (17), 2867-2873 (2003).
36. P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang and V. L. Colvin, "Single-crystal colloidal multilayers of controlled thickness," *Chem. Mat.*, **11** (8), 2132-2140 (1999).
37. L. Spanhel. and M. A. Anderson., "Semiconductor clusters in the sol-gel process: quantized aggregation, gelation, and crystal growth in concentrated zinc oxide colloids," *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (8), 2826-2833 (1991).
38. M. N. Mohammadi, J. L. Leuenberger and J. Amouroux, "Desulfurization study of hydrocarbon molecules by plasma process for gasoil applications," *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.*, **211**, 148-full(1996).
39. S. Weber, C. Briens, F. Berruti, E. Chan and M. Gray, "Effect of agglomerate properties on agglomerate stability in fluidized beds," *Chem. Eng. Sci.*, **63** (17), 4245-4256 (2008).
40. J. G. Buijnsters, R. Gago, I. Jimenez, M. Camero, F. Agullo-Rueda and C. Gomez-Aleixandre, "Hydrogen quantification in hydrogenated amorphous carbon films by infrared, Raman, and x-ray absorption near edge spectroscopies," *J. Appl. Phys.*, **105** (9), 093510 (2009).
41. C. Casiraghi, A. C. Ferrari and J. Robertson, "Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons," *Phys. Rev. B*, **72** (8), 085401 (2005).

- 
42. C. Casiraghi, F. Piazza, A. C. Ferrari, D. Grambole and J. Robertson, "Bonding in hydrogenated diamond-like carbon by Raman spectroscopy," *Diam. Relat. Mat.*, **14** (3-7), 1098-1102 (2005).
43. P. K. Chu and L. H. Li, "Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films," *Mater. Chem. Phys.*, **96** (2-3), 253-277 (2006).
44. A. C. Ferrari and J. Robertson, "Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon," *Phys. Rev. B*, **61** (20), 14095-14107 (2000).
45. S. M. Lee, J. Won, S. Yim, S. J. Park, J. Choi, J. Kim, H. Lee and D. Byun, "Effect of deposition temperature and thermal annealing on the dry etch rate of a-C: H films for the dry etch hard process of semiconductor devices," *Thin Solid Films*, **520** (16), 5284-5288 (2012).
46. A. Schutze, J. Y. Jeong, S. E. Babayan, J. Park, G. S. Selwyn and R. F. Hicks, "The atmospheric-pressure plasma jet: A review and comparison to other plasma sources," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **26** (6), 1685-1694 (1998).
47. T. Sharda, M. Umeno, T. Soga and T. Jimbo, "Growth of nanocrystalline diamond films by biased enhanced microwave plasma chemical vapor deposition: A different regime of growth," *Appl. Phys. Lett.*, **77** (26), 4304-4306 (2000).
48. F. Tuinstra and J. L. Koenig, "Raman spectrum of graphite," *J. Chem. Phys.*, **53** (3), 1126-1130 (1970).
49. A. Calzolari and R. Di Felice, "Surface functionalization through adsorption of organic molecules," *J. Phys.-Condes. Matter*, **19** (30)(2007).
50. H. Mahfuz, M. Hasan, V. Dhanak, G. Beamson, J. Stewart, V. Rangari, X. Wei, V. Khabashesku and S. Jeelani, "Reinforcement of nylon 6 with functionalized silica nanoparticles for enhanced tensile strength and modulus," *Nanotechnology*, **19** (44)(2008).

- 
51. H. S. Cho, D. L. Shi, Y. Guo, J. Lian, Z. F. Ren, B. Poudel, Y. Song, J. L. Abot, D. Singh, J. Routbort, L. M. Wang and R. C. Ewing, "Enhanced thermal stability of carbon nanotubes by plasma surface modification in Al₂O₃ composites," *J. Appl. Phys.*, **104** (7)(2008).
52. R. Y. Hong, J. H. Li, L. L. Chen, D. Q. Liu, H. Z. Li, Y. Zheng and J. Ding, "Synthesis, surface modification and photocatalytic property of ZnO nanoparticles," *Powder Technol.*, **189** (3), 426-432 (2009).
53. F. F. Shi, "Recent advances in polymer thin films prepared by plasma polymerization Synthesis, structural characterization, properties and applications," *Surf. Coat. Technol.*, **82** (1-2), 1-15 (1996).
54. L. Kolodziejczyk, D. Martinez-Martinez, T. C. Rojas, A. Fernandez and J. C. Sanchez-Lopez, "Surface-modified Pd nanoparticles as a superior additive for lubrication," *J. Nanopart. Res.*, **9** (4), 639-645 (2007).
55. N. Kossovsky, A. Gelman, H. J. Hnatyszyn, S. Rajguru, R. L. Garrell, S. Torbati, S. S. F. Freitas and G. M. Chow, "surface-modified diamond nanoparticles as antigen delivery vehicles," *Bioconjugate Chem.*, **6** (5), 507-511 (1995).
56. S. Liu, H. L. Zhang, T. C. Liu, B. Liu, Y. C. Cao, Z. L. Huang, Y. D. Zhao and Q. M. Luo, "Optimization of the methods for introduction of amine groups onto the silica nanoparticle surface," *J. Biomed. Mater. Res. Part A*, **80A** (3), 752-757 (2007).
57. R. Narain, M. Gonzales, A. S. Hoffman, P. S. Stayton and K. M. Krishnan, "Synthesis of monodisperse biotinylated p(NIPAAm)-coated iron oxide magnetic nanoparticles and their bioconjugation to streptavidin," *Langmuir*, **23** (11), 6299-6304 (2007).

- 
58. X. L. Chen, X. L. Li, F. Ding, W. Xu, J. Xiao, Y. L. Cao, P. Meduri, J. Liu, G. L. Graff and J. G. Zhang, "Conductive Rigid Skeleton Supported Silicon as High-Performance Li-Ion Battery Anodes," *Nano Lett.*, **12** (8), 4124-4130 (2012).
59. A. Celzard, J. F. Mareche, F. Payot and G. Furdin, "Electrical conductivity of carbonaceous powders," *Carbon*, **40** (15), 2801-2815 (2002).