

國立臺灣大學工程學院環境工程研究所

碩士論文

Graduate Institute of Environmental Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

以奈米碳管直接生長於基材產空氣負離子之研究

Generation of Negative Air Ions by Carbon Nanotube

Directly Grown on Carbon Cloth by Chemical Vapor

Deposition

曾顯堯

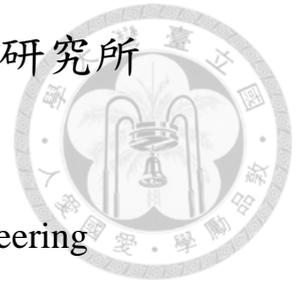
Xian-Yau Tzeng

指導教授：李慧梅 博士

Advisor : Whei-May Lee, Ph.D.

中華民國 103 年 7 月

July, 2014





# 國立臺灣大學碩士學位論文

## 口試委員會審定書

以奈米碳管直接生長於基材產生空氣負離子之研究

Generation Negative Air Ions by Carbon Nanotube Directly

Grown on Carbon Cloth by Chemical Vapor Deposition

本論文係曾顯堯君(學號 r01541118)在國立臺灣大學環境工程學研究所完成之碩士學位論文，於民國 103 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

論文審查委員：

林麗瓊

林麗瓊博士  
台灣大學凝態科學研究中心  
研究員兼主任

曾昭衡

曾昭衡博士  
國立台北科技大學環境工程與管理研究所 副教授

羅金翔

羅金翔博士  
弘光大學環境與安全衛生工程系含環境工程研究所及職業安全與防災研究所  
副教授

指導教授：

李<sup>拜</sup>志<sup>白</sup>

所 長：

馬鴻文



## 謝致



自交通大學機械工程學系進入台灣大學環境工程學系是一個很大的挑戰，然而我並沒有碰上想像的困難，因為我認識了一群好朋友們，他們在我求學碰到困難時主動幫助我，不僅教我課業，更借了許多他們考試用書給我閱讀，我感受到環工所同學們的溫暖，讓我慶幸選擇了台大環工這一條路。

而在所上最感謝的仍是我的指導教授李慧梅老師，我在懵懂無知的情況下進入了環工所，老師不介意我沒有紮實的環工底子，仍然將我收入他的研究室中學習，當我論文碰上瓶頸時給我鼓勵與解決方法，我在尋找材料碰上困難時老師更會帶著我到各個不同的系所與其他教授們討論，我冒失的個性常常令老師皺眉頭，但他總能耐心的告訴我該如何把事情做好，我真的非常感謝老師在我身上下了許多苦心，讓我能在兩年間收穫滿滿。

研究成功要感謝凝態中心林麗瓊主任與其實驗室中的賴孝武博士、yeci 博士的協助，在他們的協助下製備本實驗的放電電極，討論電極製備參數的調整，並抽空教導我奈米碳管電極後續的處理流程，讓我最後可以順利的完成實驗。

另外也要感謝我實驗室的好夥伴奉書、詠勝，他們總是幫我解決實驗上的困難、一同討論，詠勝個性樂觀，在我情緒低落時總願意聽我訴苦，奉書對實驗室的維護與收納有相當重要的貢獻，在奉書的領導下實驗室變得整齊又有秩序，同時他也是實驗室的萬事通，本篇論文能夠完成他巨有相當大的貢獻，在此深深的感謝他。

我覺得我是幸運的，在研究所生涯中受到許多貴人的協助，除了上述所提及的以外還有凝態中心的學長姐們、所上的其他同學、老師等，我真心的感謝各位，期待有朝一日能回報所有幫助過我的人，預祝各為未來事業成功。

顯堯



## 摘要



本研究目的在於製作攜帶型空氣負離子產生器，產生空氣負離子的方法選用電暈放電法，為方便攜帶必須降低產生空氣負離子所需要的電壓，同時要考量產生空氣負離子之數量與其穩定性。本研究嘗試透過更換不同的電極以降低產生空氣負離子所需電壓，實驗選用奈米碳管直接生長於碳布上做為放電電極，奈米碳管直接生長於碳布上相較於將奈米碳管黏著於基材上有較低的電阻，且奈米碳管較不容易脫落導致產生空氣負離子效果降低。為了避免產生之副產物臭氧過多對人體造成危害，實驗最後亦會監控臭氧之濃度。本實驗之奈米碳管選用六種不同的條件，分別為有無摻雜氮元素、生長時間分別為 5 分鐘、10 分鐘、15 分鐘，在相對濕度 0 %、20 %、40 %、60 %、80 % 下測量起始電壓、放電穩定性、負離子穩定濃度等性質。

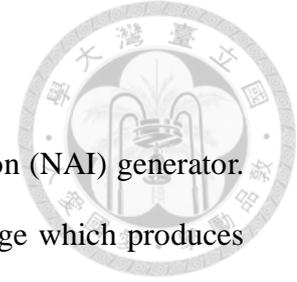
實驗結果顯示摻雜氮的奈米碳管較無摻雜氮的奈米碳管較容易產生叢聚的現象。無摻雜氮的奈米碳管生長時間為 5 分鐘、10 分鐘、15 分鐘時的起始電壓分別為 2.3 kV、1.93 kV、2.06 kV；氮摻雜的奈米碳管生長時間為 5 分鐘、10 分鐘、15 分鐘時的起始電壓分別為 3.23 kV、1.86 kV、2.33 kV，生長時間為 5 分鐘與 15 分鐘下無摻雜氮的碳管有較低的起始電壓，生長時間為 10 分鐘時則是氮摻雜的碳管有較低的起始電壓。在相對濕度為 0 %、20 %、40 %、60 %、80 % 下測量六種不同的碳管，得到的起始電壓平均值分別為  $2.22 \pm 0.43$  kV、 $1.67 \pm 0.38$  kV、 $1.63 \pm 0.38$  kV、 $1.63 \pm 0.36$  kV、 $1.67 \pm 0.37$  kV，顯示在 20 % ~ 60 % 有較低的起始電壓。在中間濕度 40 %、2.5 kV 下進行穩定放電測試，無摻雜氮的奈米碳管生長時間為 5 分鐘、10 分鐘、15 分鐘變異係數分別為 5.50 %、64.98 %、10.75 %，氮摻雜的奈米碳管生長時間為 5 分鐘、10 分鐘、15 分鐘變異係數分別為 20.78 %、63.26 %、8.84 %，顯示生長 5 分鐘與 15 分鐘有較好的穩定性。穩定性較高的四個電極：摻雜氮奈米碳管生長時間 5 分鐘、15 分鐘與無摻雜氮奈米碳管摻雜氮奈米碳管生長時間 5 分鐘、15 分鐘，並從其中選出負離子穩定

濃度高於  $200 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ 、起始電壓最低的電極-無摻雜氮生長 15 分鐘的奈米碳管，進行放電距離、濕度與負離子濃度之關係，結果顯示距離越遠偵測到的空氣負離子濃度越低。且在 2.5 kV 下連續放電 30 分鐘，每五分鐘偵測到的臭氧濃度分別為 1.5 ppb、2.1 ppb、0.8 ppb、1.8 ppb、2.4 ppb、1.6 ppb，低於空氣品質表準法中的 0.06 ppm，過程中產生的臭氧並不足以危害人體健康。

無摻雜氮生長 15 分鐘的奈米碳管起始電壓在 1.9 ~ 2.0 kV，在 2.5 kV 下連續放電的變異係數為 10.75 %、平均濃度約  $773 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ ，為本研究最適合產生空氣負離子之奈米碳管，與林(2009)研究中將奈米碳管沾附於鐵基材上比較，奈米碳管沾附與鐵基材能有較低的起始電壓(0.5 kV)，但連續放電不到 3 分鐘負離子濃度會迅速的衰減至開啟的 10 %，因此在長期使用考量下本研究之碳管能有較好的產生負離子效果。

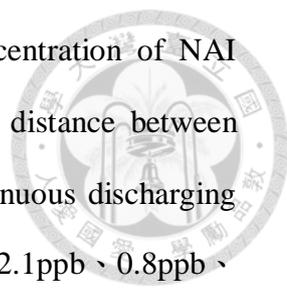
關鍵字：空氣負離子、電暈放電、化學氣象沉積、碳布、奈米碳管

## Abstract



The purpose of this study is to produce a portable negative air ion (NAI) generator. NAI generated by corona discharge. In order to be portable, voltage which produces air ions needed should be reduced. This study attempts to replace the different electrode to reduce the voltage required to produce NAI. In this study chose carbon nanotubes directly (CNTs) grown on carbon cloth as the discharge electrode. It has lower resistance than the CNTs stick to the substrate. In this study, CNT have six terms, they are doped nitrogen (CNT-N) or not (CNT), growing time that is 5min, 10min, 15min. In this study measures starting voltage, stability of discharging and steady concentration of NAI in RH=0%, 20%, 40%, 60%, 80%,.

The result of experiment reveal CNT-N is easier gathering than CNT. Growing time of CNT in 5min, 10min, 15min that their starting voltage is 2.3kV、1.93kV、2.06kV; Growing time of CNT-N in 5min, 10min, 15min that their starting voltage is 3.23 kV、1.86 kV、2.33 kV. It reveals CNT have lower starting voltage in 5min and 15min. CNT-N in 10min have lower starting voltage. Measuring six different CNTs in relative humidity is 0%, 20%, 40%, 60%, 80%, the average value of starting voltage is  $2.22\pm 0.43\text{kV}$ 、 $1.67\pm 0.38\text{kV}$ 、 $1.63\pm 0.38\text{kV}$ 、 $1.63\pm 0.36\text{kV}$ 、 $1.67\pm 0.37\text{kV}$ , showing in 20%~60% has lower starting voltage. Testing in stability with humidity 40% and 2.5kV, growing time of CNTs-blank in 5min, 10min, 15min their coefficient of variation is 5.50%、64.98%、10.75%, growing time of CNT-N 5min, 10min, 15min their coefficient of variation is 20.78%、63.26%、8.84%, they reveal growing in 5min and 15min have better stability. Four electrode with higher stability : growing time of CNTs-N in 5min, 15min and growing time of CNTs-blank in 5min, 15min. Chose the steady concentration of NAI is higher than  $200\times 10^3\text{ions/cm}^3$  and growing time of CNT in 15min (CNT-15) which starting voltage is the lowest electrode as the best



electrode. Observing the relation of distance, humidity and concentration of NAI which generated by CNT-15. The result reveal when the longer distance between detector and generator the lower concentration of NAI. And continuous discharging electricity in 30 min, detecting concentration of ozone is 1.5ppb、2.1ppb、0.8ppb、1.8ppb、2.4ppb、1.6ppb, lower 0.06ppm in air quality law, in the course, producing ozone is not enough to endanger human body.

Starting voltage of CNT-15 between 1.9~2.0kV. Coefficient of variation is 10.75%, average of concentration of NAI is around  $773 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ , while CNT-15 discharge at -2.5kV and R.H.=40%. CNT 15 is most suitable CNTs to producing NAI in this study. Compare CNT-15 with research of 林(2009) stick carbon nanotubes on iron substrate (Fe-CNT), Fe-CNT has lower starting voltage(0.5kV). Fe-CNT can produce NAI only for 3 min. Consider the produce time of NAI, CNT-15 is better than Fe-CNT.

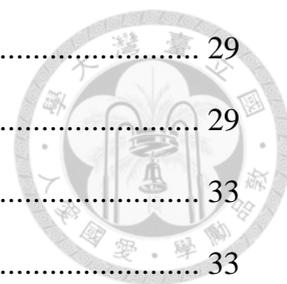
Keywords: Negative air ion, Corona discharge, CVD, carbon cloth, carbon nanotube

# 目錄

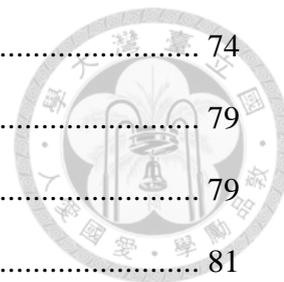


謝致 .....	I
摘要 .....	III
Abstract.....	V
目錄 .....	VII
圖目錄 .....	X
表目錄 .....	XIII
符號說明 .....	XIV
第一章 前言 .....	1
1.1 研究緣起 .....	1
1.2 研究目的 .....	2
1.3 研究內容與方法 .....	2
第二章 文獻回顧 .....	5
2.1 空氣負離子 .....	5
2.1.1 空氣負離子之產生 .....	6
2.1.2 空氣負離子產生影響因子 .....	6
2.1.3 空氣負離子對人體健康之影響 .....	12
2.1.4 空氣負離子對室內空氣品質之影響 .....	15
2.2 奈米碳管 .....	17
2.2.1 奈米碳管的結構 .....	17
2.2.2 奈米碳管基本特性 .....	20
2.2.3 奈米碳管電磁特性、場發射性質 .....	22
2.2.4 奈米碳管的摻雜與改質 .....	23
2.2.5 奈米碳管製備-化學氣相沉積法 .....	24
2.2.6 以奈米碳管產生空氣負離子 .....	27

第三章	實驗設備與方法.....	29
3.1	實驗流程.....	29
3.2	實驗設備與系統.....	33
3.2.1	空氣負離子產生系統.....	33
3.2.2	監測系統.....	35
3.3	實驗方法.....	36
3.3.1	奈米碳管放電電極製備.....	36
3.3.2	起始電壓、負離子濃度計算.....	37
3.3.3	碳布奈米碳管特性.....	39
3.3.4	碳布奈米碳管放電產生臭氧與空氣負離子穩定性.....	39
第四章	結果與討論.....	41
4.1	背景濃度.....	41
4.1.1	以自來水產生濕度.....	41
4.1.2	以去離子水產生濕度.....	42
4.2	不同種類奈米碳管特性.....	45
4.2.1	無摻雜氮之奈米碳管.....	45
4.2.2	氮摻雜之奈米碳管.....	45
4.3	乾燥空氣下起始電壓.....	48
4.3.1	無摻雜氮奈米碳管生長時間與起始電壓關係.....	48
4.3.2	氮摻雜奈米碳管生長時間與起始電壓關係.....	53
4.4	濕度對起始電壓之影響.....	58
4.4.1	不同生長時間無摻雜氮奈米碳管之濕度與起始電壓關係.....	61
4.4.2	不同生長時間摻雜氮奈米碳管之濕度與起始電壓關係.....	64
4.5	碳管種類、濕度對空氣負濃度影響之探討.....	67
4.5.1	不同條件的碳管產生空氣負離子穩定度探討.....	67
4.5.2	固定電壓下不同濕度產生負離子與臭氧.....	73



4.6	放電距離與濃度關係之探討 .....	74
第五章	結論與建議 .....	79
5.1	結論 .....	79
5.2	建議 .....	81
	參考文獻 .....	83
	附錄-口試委員意見 .....	91



## 圖目錄



圖 2.1	以針尖放電產生負離子之反應過程.....	7
圖 2.2	碳的八種同素異形體.....	18
圖 2.3	多壁奈米碳管電子顯微圖.....	19
圖 2.4	三種奈米碳管的示意圖.....	20
圖 2.5	不同含氮量之奈米碳管成長情形.....	23
圖 2.6	化學氣相沉積法原理示意圖.....	24
圖 2.7	熱分解化學氣相沉積法示意圖.....	25
圖 2.8	微波電漿輔助化學氣相沉積系統示意圖.....	26
圖 3.1	實驗流程圖.....	31
圖 3.2	實驗系統圖.....	32
圖 3.3	反應艙實際照片.....	34
圖 3.4	反應艙配置示意圖.....	35
圖 3.5	負離子濃度記錄方法示意圖.....	38
圖 3.6	穩定濃度與起始電壓示意圖.....	39
圖 4.1	曝氣瓶產生負離子之背景濃度.....	41
圖 4.2	不同濕度負離子背景濃度值.....	43
圖 4.3	濕度與背景負離子濃度平均值關係.....	44
圖 4.4	無氮摻雜奈米碳管 SEM 影像圖.....	46
圖 4.5	摻雜氮奈米碳管 SEM 影像圖.....	47
圖 4.6	CNT-5 放電電壓與負離子濃度關係圖.....	50
圖 4.7	CNT-5 放電電壓與負離子濃度關係圖(低濃度區間).....	50
圖 4.8	CNT-10 放電電壓與負離子濃度關係圖.....	51
圖 4.9	CNT-10 放電電壓與負離子濃度關係圖(低濃度區間).....	51
圖 4.10	CNT-15 放電電壓與負離子濃度關係圖.....	52

圖 4.11	CNT-15 放電電壓與負離子濃度關係圖(低濃度區間).....	52
圖 4.12	CNT-N5 放電電壓與負離子濃度關係圖 .....	55
圖 4.13	CNT-N5 放電電壓與負離子濃度關係圖(低濃度區間).....	55
圖 4.14	CNT-N10 放電電壓與負離子濃度關係圖 .....	56
圖 4.15	CNT-N10 放電電壓與負離子濃度關係圖(低濃度區間) .....	56
圖 4.16	CNT-N15 生長放電電壓與負離子濃度關係圖.....	57
圖 4.17	CNT-N15 放電電壓與負離子濃度關係圖(低濃度區間) .....	57
圖 4.18	生長 5 分鐘不同奈米碳管不同濕度起始電壓 .....	60
圖 4.19	生長 10 分鐘不同奈米碳管不同濕度起始電壓 .....	60
圖 4.20	生長 15 分鐘不同奈米碳管不同濕度起始電壓 .....	60
圖 4.21	CNT-5 不同濕度下放電產生負離子濃度 .....	61
圖 4.22	CNT-10 不同濕度下放電產生負離子濃度 .....	62
圖 4.23	CNT-15 不同濕度下放電產生負離子濃度 .....	63
圖 4.24	CNT-N5 不同濕度放電產生負離子濃度 .....	64
圖 4.25	CNT-N5 不同濕度放電產生負離子濃度(低濃度區間) .....	64
圖 4.26	CNT-N10 不同濕度下放電產生負離子濃度 .....	65
圖 4.27	CNT-N15 生長不同濕度下放電產生負離子濃度.....	66
圖 4.28	RH=40%、2.5kV 負離子平均濃度與 RH=0% 穩定濃度關係圖 .....	69
圖 4.29	RH=40%、2.5kV 負離子平均濃度與變異係數關係圖 .....	69
圖 4.30	CNT-5，2.5kV 下放電(RH=40%).....	70
圖 4.31	CNT-10，2.5kV 下放電(RH=40%).....	70
圖 4.32	CNT-15，2.5kV 下放電(RH=40%).....	71
圖 4.33	CNT-N5，2.5kV 下放電(RH=40%).....	71
圖 4.34	CNT-N10，2.5kV 下放電(RH=40%).....	72
圖 4.35	CNT-N15，2.5kV 下放電(RH=40%).....	72
圖 4.36	CNT-15，在不同濕度下產生負離子濃度關係圖.....	73

圖 4.37	CNT-15 連續放電 30 分鐘臭氧濃度值.....	74
圖 4.38	CNT 15 在 2.5kV 下產生空氣負離子濃度與距離之關係.....	77
圖 4.39	CNT 15 在 2.5kV 下產生空負離子濃度與濕度之關係.....	78



## 表目錄



表 2.1	各種負離子之生命週期.....	7
表 2.2	不同條件下針尖放電主要離子.....	10
表 2.3	各種場所之空氣負離子濃度.....	11
表 2.4	負離子濃度對生物體影響.....	14
表 2.5	不同負離子對人體影響.....	14
表 2.6	奈米碳管與其他材質強度比較.....	21
表 4.1	各種奈米碳管放電起始電壓與穩定負離子濃度.....	49
表 4.2	各種奈米碳管放電起始電壓與負離子穩定濃度.....	54
表 4.3	不同種類碳管在不同濕度下的起始電壓(kV).....	58
表 4.4	不同奈米碳管產生空氣負離子的穩定性.....	68
表 4.5	CNT 15 在 2.5kV、不同 R.H.%、距離產生的空氣負離子濃度.....	76

## 符號說明



$C_{O_3}$  : 臭氧的濃度

$\alpha$  : 吸收係數

$I$  : 254 nm UV 穿透樣品所偵測到的強度

$I_0$  : 254 nm UV 穿透空白樣品所偵測到的強度

$\lambda$  : 紫外光穿透石英樣品管的長度

$T$  : 樣品的絕對溫度

$P$  : 樣品的壓力

CNT 5 : 以 Ni 為觸媒，通入氣體甲烷  $30\text{cm}^3/\text{s}$ 、氫氣  $80\text{cm}^3/\text{s}$ ，生長時間為 5 分鐘。

CNT 10 : 以 Ni 為觸媒，通入氣體甲烷  $30\text{cm}^3/\text{s}$ 、氫氣  $80\text{cm}^3/\text{s}$ ，生長時間為 10 分鐘。

CNT 15 : 以 Ni 為觸媒，通入氣體甲烷  $30\text{cm}^3/\text{s}$ 、氫氣  $80\text{cm}^3/\text{s}$ ，生長時間為 15 分鐘。

CNT -N 5 : 以 Ni 為觸媒，通入氣體甲烷  $30\text{cm}^3/\text{s}$ 、氮氣  $40\text{cm}^3/\text{s}$ 、氫氣  $80\text{cm}^3/\text{s}$ ，生長時間為 5 分鐘。

CNT -N 10 : 以 Ni 為觸媒，通入氣體甲烷  $30\text{cm}^3/\text{s}$ 、氮氣  $40\text{cm}^3/\text{s}$ 、氫氣  $80\text{cm}^3/\text{s}$ ，生長時間為 10 分鐘。

CNT -N 15 : 以 Ni 為觸媒，通入氣體甲烷  $30\text{cm}^3/\text{s}$ 、氮氣  $40\text{cm}^3/\text{s}$ 、氫氣  $80\text{cm}^3/\text{s}$ ，生長時間為 15 分鐘。



# 第一章 前言

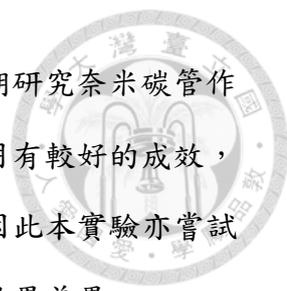
## 1.1 研究緣起

臺灣地狹人稠，汽機車使用頻率高，影響室內與室外之空氣品質，因此空氣污染的處理格外重要。Klepeis et al. (2001)研究指出都市人口活動時間的 87 % 都處於室內，因此室內空氣品質格外重要。市面上出現各種空氣清淨裝置，其中負離子成為主要賣點，負離子被證實能有效控制懸浮微粒(Mayya et al., 2004)，同時也能促進人體身心健康（盧，2009），負離子是良好的控制室內空氣品質的方式。

一般濾淨機產生負離子的方式為高壓放電，為了產生強大的電壓需要一定體積與重量的設備，因此清淨機往往固定在室內的一角，但人類於是內的活動並不單純停留於一個定點，為了能有效使使用者吸入乾淨的空氣，負離子清淨裝備應該要隨身攜帶，第一個需要克服的問題即是電壓，若能以較低的電壓產生充足的負離子，將能發展為隨身攜帶的空氣清淨機，使用範圍也能自是內移動到室外，同時也不需要消耗大量的能源清淨整個房間的空氣，僅需清淨人體周遭空氣即可。

盧（2009）研究各種針尖與負離子產生之特性研究，發現奈米碳管明顯優於其他的電極，且產生臭氧極少，林（2012）控制沾附至極板奈米碳管重量進行研究，發現沾附量逐漸增加能降低起始電壓，但當奈米碳管重量達 1mg 後對起始電壓的影響並不明顯。兩者的研究雖然都能有效的降低起始電壓，但放電 3 分鐘後產生的空氣負離子濃度會迅速的減少，推論可能是奈米碳管在放電過程中剝落，也有可能是因為沾黏的奈米碳管過於密集、雜亂造成的屏蔽效應。

本研究以化學氣相沉積法將奈米碳管直接生長於碳布上，由於無須以導電膠黏著，可以降低電阻、增強碳管與極板的結合力，相較於直接黏著的碳管排列較有規則性，借以解決目前使用奈米碳管碰到的困難。



本實驗所使用的奈米碳管委託凝態中心製作，凝態中心長期研究奈米碳管作為燃料電池之研究，發現摻雜氮的奈米碳管對於燃料電池的應用有較好的成效，且摻雜氮與不摻雜氮的碳管在電阻、氧化性上有不同的特性，因此本實驗亦嘗試使用摻雜氮的奈米碳管研究不同性質的碳管產生空氣負離子的效果差異。

## 1.2 研究目的

本研究探討不同的奈米碳管負極放電(negative electric discharge)產生負離子的效率，進一步的減少所需的電壓。研究目的包括：

1. 探討奈米碳管的生長時間起始電壓之關係。
2. 探討奈米碳管摻雜元素與起始電壓之關係。
3. 探討不同的濕度與起始電壓之關係。
4. 探討穩定放電 30 分鐘下奈米碳管產生負離子的穩定性。
5. 探討穩定放電 30 分鐘下距離、濕度對空氣負離子濃度的影響

## 1.3 研究內容與方法

林 (2012) 曾以奈米碳管為電極以負極放電產生負離子，發現奈米碳管與金屬基板之黏著效果不佳導致奈米碳管剝落，影響放電的穩定性。本實驗為了要加強碳管與基板的黏著性，採化學氣相沉積法直接生長奈米碳管於基材上，直接生長可以增加兩者間的黏著力同時減少電阻，再將基材作為電暈放電法之電極產生空氣負離子。

本研究以電暈放電產生空氣負離子，放電電極使用奈米碳管直接生長於碳布上，每次實驗使用不同特性之奈米碳管以偵測儀偵測負離子濃度變化。本研究觀測在不同的溼度、距離以不同生長條件製成的碳管電極產生空氣負離子之濃度，監測濃度達到  $10^3 \text{ ion/cm}^3$  所需的最低電壓、產生臭氧之濃度，在不同條件製成之奈米碳管電極中選擇最適合生成空氣負離子之碳管電極。



本研究以流入反應艙之乾、濕氣流比例調整相對濕度，在長時間放電後壁面會因負離子吸附於表面導致負電荷累積，因負電荷累積造成的電場使空氣負離子不易產生，因此反應艙室材質選用導電之不鏽鋼，透過外殼接地將過多的負電荷導出，維持反應艙內部電中性，以免過多負電荷的影響實驗的準確性，反應艙室的直徑為四吋，共有四種長度的反應艙，分別為 20 公分、30 公分、40 公分、50 公分，用以測量距離與負離子濃度之關係。



## 第二章 文獻回顧



### 2.1 空氣負離子

德國科學家 Elster and Gitel(1894)光電效應實驗中發現將光線照在金屬上會產生帶負電的粒子；英國科學家 J.Thomson(1897)的陰極射線實驗發現了帶負電的微小粒子，並經由多次實驗證明該粒子具有質量，並且率先以公式表達離子的特性，同時建立正、負離子模型，從此開啟了負離子研究的大門。

負離子(Negative air ion,NAI)廣義的定義為帶負電荷的微小粒子，電移動度大於  $0.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  的負電離子。物質離子化需要足夠的能量，而在三態中使物質離子化所需能量最低的即為氣態。自然界中有相當多種情況可以使物質獲得能量而離子化，亦可以透過人為的方式提供能量產生離子，自然界中產生負離子的方式有：閃電的放電、風與空氣摩擦產生的帶電性、瀑布衝擊水滴造成水滴破碎而帶電、燃燒產生化學反應形成的離子化等。人為產生空氣負離子的方法主要有兩個，分別為電暈放電法(Corona Discharge,CD)與水滴破碎法(Lenard effect)；電暈放電法透過外加強大的電場使氣體經過電場非常高的地方時因足夠的能量而離子化，離子化的分子會與其他穩定的分子反應產生電子轉移或是與其他分子結合，一連串的反应稱為電暈放電。而針尖放電為電暈放電的一種，只使用尖端物體附近的電暈放電。水滴破碎法為 Philip Lenard 於 1894 年出版的一書《Ueber die Electricität der Wasserfälle》中提及當河水經瀑布撞擊岩石破碎成水滴時，許多空氣負離子伴隨產生，並將此效應稱為 Lenard effect。

負離子經過多年的研究證實對人體有正面影響，並能附著於空氣中的懸浮微粒、生物氣膠上，被空氣負離子附著的懸浮微粒會因帶電性而吸附於壁面上，借以達到去除懸浮微粒的效果，負離子的其他相關研究、性質於下列章節說明。



### 2.1.1 空氣負離子之產生

使用高壓放電法產生空氣負離子，放電電極的特性是重要的因素，廖(2007)對放電針尖的材質進行研究。選用銅、銀、石墨、鉛、鐵、鎢、鋁進行比較，發現以銅為針尖可以有較低的起始電壓(-3.1kV)。放電針尖的曲率半徑與直徑越小，產生負離子的需求電壓就越低。為了要有最小的曲率半徑，奈米級的奈米碳管是理想的材料。但在使用奈米碳管作為針尖有許多的困難，使用導電膠黏著奈米碳管於針尖上，在放電的過程中會因為電壓與氣流等因素脫落，造成負離子釋放效果隨時間下降，但已經可以發現使用奈米碳管能有效的降低室放負離子所需要的電壓。

盧(2009)進一步將奈米碳管黏著於長 7cm 直徑 0.1mm 的銅線上可以將啟始電壓降至 0.4kV，但持續放電 3 分鐘負離子濃度將會劇降為開啟瞬間的 0.1 倍，穩定性不佳。使用奈米碳管產生空氣負離子最大的困難在於奈米碳管沾負於針尖、金屬極板未能穩固黏著，電極容易剝落受損。

產生空氣負離子的另一個方法為 Lenard effect，即使用超音波震盪裝置將水霧化為水氣的水滴破碎法，Park et al.(2011)發現水滴破碎法產生的負離子濃度與相對濕度沒有相關性。Lenard effect 產生之空氣負離子濃度比電暈放電少許多，但傳送距離與生命週期普遍大於電暈放電法之空氣負離子，兩者各有優缺，目前在市面上皆有商品使用不同的方法產生空氣負離子。

### 2.1.2 空氣負離子產生影響因子

Sekimoto et al.(2011)蒐集文獻整理以針尖放電由  $O_2$  產生負離子的產物與過程(圖 2.1)， $O_2$  接收能量後會因為接收的能量多寡而形成不同的空氣負離子，當每個  $O_2$  接收電子能量大於 4.5 eV 時會升成  $O^-$  如圖 2.1 中的 a 反應，能量較低時則會產生  $O_2^-$  如圖 2.1 中的 h 反應。若空氣中含有水氣時則會發生圖中的 b、k-1 兩個反應，Sekimoto et al. (2007)發現以直徑 0.2 nm 的不銹鋼針尖於相對濕度 25 %、溫度 24 °C 通入電壓超過 -2.1 kV 後會產生  $NO_2$ ，當 b 反應產生的  $HO^-$  碰上  $NO_2$  後會



產生  $\text{NO}_2^-$ ，為  $\text{NO}_3^-$  的前區產物。而經 k-1 反應後可以直接得到  $\text{NO}_3^-$ ， $\text{NO}_3^-$  的生命週期可以達到 10 秒左右，為針尖放電實驗中測得的主要負離子。Sekimoto et al. (2011) 亦歸納整理各種負離子的生命週期如表 1.1。

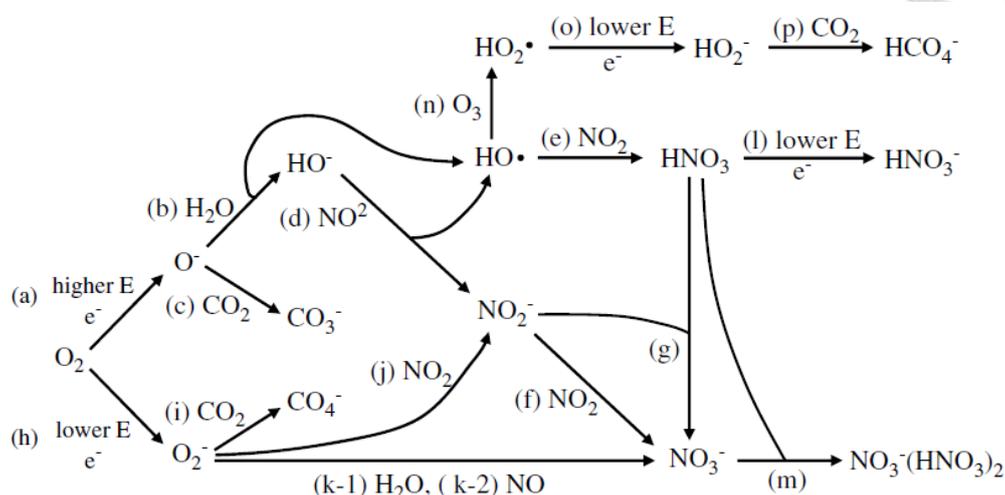


圖2.1 以針尖放電產生負離子之反應過程(Sekimoto et al., 2011)

表2.1 各種負離子之生命週期(Sekimoto et al., 2011)

離子	生命週期(秒)	離子	生命週期(秒)
$\text{NO}_3^-$	~10	$\text{CO}_3^-$	~1
$\text{NO}_2^-$	>1	$\text{HO}_2^-$	$<10^{-3}$
$\text{O}_2^-$	$<10^{-5}$	$\text{HO}^-$	$\sim 10^{-3}$
$\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2$	>10		

空氣負離子之生成與放電時環境的氣體有相當密切的關係，在乾燥的空氣中產生的主要空氣負離子為  $\text{CO}_3^-$ ，通入  $\text{O}_3$  與氮氧化物則會形成  $\text{NO}_3^-$ ，以上兩種化合物在水氣充足時分別會與水團簇，而  $\text{O}_3$  的濃度超過 25 ppm 無論乾濕空氣主要的負離子產物皆為  $\text{O}_2^-$  (Skalny et al., 2004)。Nagato et al. (2006) 指出水為影響針尖放電產生負離子終端產物的重要因子，水為  $\text{HO}\cdot$  與  $\text{OH}^-$  的主要來源， $\text{HO}\cdot$  會形成大量的  $\text{HNO}_3$ ，經針尖放電後會產生  $\text{HNO}_3^-$  離子，而  $\text{OH}^-$  與  $\text{CO}_2$  反應產生  $\text{HCO}_3^-$



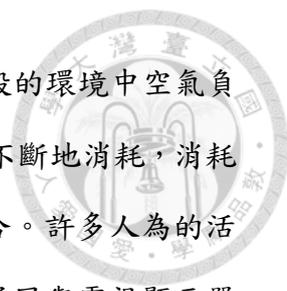
離子。Sabo et al. (2011)通入氧氣與氮氣比 1 : 4 時，可以得到 74 % 的負離子都是  $O_2^-$  以及  $O_2^-$  與水團簇的離子為主。

除了空氣成分的組成外，相對濕度亦是影響空氣負離子濃度的因素之一。相對溼度較高、水氣充足時空氣負離子易與水團簇延長其生命週期，在森林中負離子的濃度與生命週期與濕度有良好的正相關（顏，2004），但超氧陰離子自由基  $O_2^-$  (superoxide radical anion) 碰上水氣產生反應形成過氧化氫( $H_2O_2$ )而降低負離子產生的效率(Challenger et al., 1996; Richardson et al., 2003)，反應式如下：



Sabo et al. (2013)使用離子正交加速飛行時間偵測儀(ion mobility-orthogonal acceleration TOF spectrometry, IMS-oaTOF)觀察以針尖放電法產生的空氣負離子生命週期與種類，進一步並調整濕度、流量等變因了解與負離子產生種類的關係。實驗通入氣體為  $N_2$  與  $O_2$  濕度約 5 ppm，通入氣流有兩個方向，由負離子端流入 IMS 方向的氣流稱為順流，反之稱為逆流。Sabo et al. (2013)認為  $NO_3^-(HNO_3)_2$  是重要的負離子(important)，生命週期約為 1 秒，順流之 IMS 的飄移電場降低時會使  $NO_3^-(HNO_3)_2$  的相對強度下降；溫度對成分的影響極大，溫度從 295 K 提升到 385 K 會使所有的  $NO_3^-(HNO_3)_2$  轉化為  $NO_3^-(HNO_3)$ ，因此整體負離子的生命週期大幅減少；不同的進流量亦會影響負離子的組成，流量小(100 ml/min)的時候全部都會轉換為  $NO_3^-(HNO_3)_n$ ，這證明了在不同的條件主要的空氣負離子成分會隨之改變，表 1.2 為不同的實驗條件主要的空氣離子組成。

在乾淨空氣中負離子的生命中期約 100~1000 秒(Daniels, 2002)，但生命週氣受濕度、溫度、揮發性有機物、懸浮微粒影響，使用電暈放電產生空氣的負離子(electrically generated negative ions, ENI)，與水滴破碎產生空氣的負離子(water generated negative ions, WNI)進行比較，WNI 可維持濃度 1,000 ~ 10,000 ions/cm<sup>3</sup>



約 300 秒，而 ENI 維持時間不到 20 秒(Yamada et al., 2006)。一般的環境中空氣負離子的濃度很少超過  $10^4$  ions/cm<sup>3</sup>，其原因在於負離子產生後會不斷地消耗，消耗的機制包括：與帶電性相反的離子結合、與未帶電的粒狀物結合。許多人為的活動亦會降低空氣中負離子的數量，如：燃燒行為、抽菸、人為通風與電視顯示器都會消耗負離子的數量。本研究蒐集相關文獻將各種環境下的負離子數量彙整於表 1.3，由表 1.3 可以看出都市的空氣負離子量小於自然界中的空氣負離子量，林務局調查整理的資料中可以發現越往都市負離子的數量越低，而人類活動如吸菸、使用汽機車、冷氣都會使負離子下降。

表2.2 不同條件下針尖放電主要離子

method	氣體	條件	主要離子
Positive CD	N.A.	N.A.	$H_3O^+(H_2O), NO^+(H_2O)_n$
Negative CD	Dry air	N.A.	$NO_2^-, NO_3^-$
	Synthetic air (supplied in cylinders by BOC Ltd and containing 0.5% $CO_2$ )	N.A.	$O_3^-, OH^-, NO_3^-, CO_3^-$ (Gravendeel et al., 1987)
		1kPa	$CO_3^-$ (Gardiner et al., 1977)
	Ambient air	N.A.	$CO_3^-$ and its water cluster (Gardiner et al., 1977)
		Reaction time 1ms	$NO_2^-, NO_3^-, CO_3^-, HCO_3^- (HNO_3),$ $NO_3^- (HNO_3)$ (Nagato et al., 2006)
		Reaction time 10ms	$NO_3^- (HNO_3)_n (n=0,1,2)$ (Nagato et al., 2006)
		Low power (-1.9kV)	$OH^-、OH^-(H_2O)_n、O_2H^-(H_2O)_n$ (Sekimoto et al., 2007)
		Higher power (-3.5kV)	$NO_2^-, NO_3^-, CO_3^-, CO_4^-, HNO_3^-, NO_3^-$ (Sekimoto et al., 2007)
		順流	$O_3^-, CO_3^-, NO_3^-$ (Ross et al., 2002)
	逆流	$O_2^-, CO_4^-$ , (Ross et al., 2002)	

註：表中 CD 表示電暈放電(corona discharge)，N.A.表示文獻中無記載。

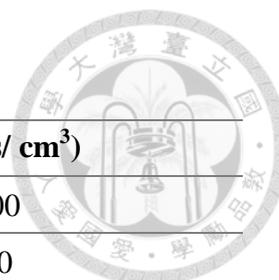


表2.3 各種場所之空氣負離子濃度

場所	濃度(ions/ cm <sup>3</sup> )
天然森林瀑布區 (林務局, 2008)	50,000
高山及海邊 (林務局, 2008)	5,000
郊外、田野 (林務局, 2008)	700 ~ 1,500
都市公園裡 (林務局, 2008)	400 ~ 600
街道綠化地區 (林務局, 2008)	100 ~ 200
都市住宅房間 (林務局, 2008)	40 ~ 50
冷氣空調密閉空間 (林務局, 2008)	0 ~ 25
海平面上(Daniels, 2002)	200 ~ 3,000
閃電打雷引發空氣活化為負離子反應 (Daniels, 2002)	14,000
於室內吸一根菸 (Pontiga et al., 1997)	10 ~ 100
都會區 (顏, 2004)	大安森林公園：970 馬路街口：770 臺北火車站：250 辦公大樓內部：130
瀑布區 (顏, 2004)	9,430 ~ 44,130
森林區 (顏, 2004)	檜木林：22,040 檜木雜林：13,760 竹林：7,430 混合林：7,070 杉木林：2,870

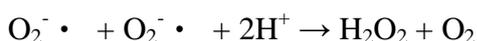


### 2.1.3 空氣負離子對人體健康之影響

空氣中的負離子是維持人體健康的必要因素之一，對健康有正面的影響，而充滿空氣正離子的環境則會使人致病。空氣負離子可以影響人體的血清素，人體在不舒服的狀況下血清素(serotonin)的濃度會減少，吸入空氣負離子則可以增進血清素代謝(Krueger et al., 1976)，改善血清素不足造成的症狀，其中包括精神低靡、疲倦甚至導致憂鬱症。吸入較高濃度的正離子會使人感到精疲力竭，這種生理狀態會因乾燥的熱風所引起，中東國家乾燥且高溫的沙漠地區空氣中充滿高濃度的正離子，長時間處在該環境下會造成此種症狀，在阿拉伯稱為 hamsin 在以色列則被稱為 shraf，嚴重者可能致死，患者可以經由吸入空氣負離子使症狀得到明顯的舒緩(Lighthart et al., 1994)。

Iwama et al. (2002)針對 20 位手術病患進行離子吸入的研究，將病患分隨機分為兩組，一組十人，兩組先後吸入正負兩種離子，第一組處於負離子環境 4 小時再調整為正離子環境 4 小時，第二組相反，先處於正離子環境 4 小時再調整為負離子環境，實驗過程中每一小時測量平均動脈壓、動脈血氧飽和度、動脈氧分壓、動脈二氧化碳分壓、pH 值、心跳率與血乳酸，結果發現在負離子的環境下血乳酸會顯著的降低，其他並無明顯的差異。

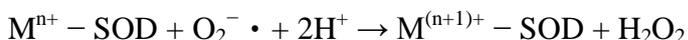
空氣負離子對生物有益的影響最有可能是因為過氧陰離子  $O_2^-$  (superoxide anion radical) 的反應機制所致。1960 年代 Fridovic 發現生物體在不舒服的情況下自行生成過氧陰離子，透過極高的氧化性殺死微生物，但同時也會對自身組織造成傷害，這種氧化性的傷害稱為“oxidative stress”，面對此種傷害生物體會生成超氧化物歧化酶，亦稱為 SOD 酵素(the enzyme of superoxide dismutase)加速過氧陰離子轉化為過氧化氫，過氧化氫雖然仍有相當的氧化性，但已經比過氧陰離子緩和許多。過氧陰離子自由基反應為過氧化氫的反應式與超氧化物歧化酶所催化的超氧化物的歧化反應如下：



式(2.4)



式(2.5)



式(2.6)

其中 M 可以表示為 Cu(n=1)；Mn(n=2)；Fe(n=2)；Ni(n=2)。

Kondrashova et al. (2000) 指出微量的超氧自由基氧化反應主要為化學反應，此反應為空氣負離子的生物效應、醫療效應其中一個要素。雖然負離子中的過氧陰離子自由基、超氧化物與隨後產生的過氧化氫為有害的氧化物質，但這些氧化物質的濃度不高，不足以傷害生物體的組織，且以吸入方式吸入離子化的空氣反而有助於抗氧化防禦的功能，因此整體來說負離子是有益於生物體的。

Tikhonov et al. (2004) 每天給病患吸入 120,000 ions/cm<sup>3</sup> 濃度的空氣負離子一個小時，持續三個星期，觀察對慢性發炎與低免疫患者影響。結果顯示吸入空氣負離子能降低體內的預發炎溶細胞(pro-inflammatory cytokine)、腫瘤壞疽指數(tumor necrosis factor, TNF)與白細胞介素(interleukin-1, IL-1)，並且會將過多的血清素(5-hydroxytryptamin, 5-HT)降低，也能利用吸入空氣負離子的方式治療高腫瘤壞疽指數引起的敗血症與心臟病。

Nakane et al. (2002)將 12 位女學生分為三組，每一組以電腦打字工作 40 分鐘與休息 30 分鐘，第一組工作與休息時段皆開啟負離子，第二組僅在工作時開啟負離子，第三組僅在休息期間開啟負離子。結果發現負離子可以有效降低工作時的唾液似嗜鉻蛋白 A(chromogranin A-like, CgA-like)免疫反應，並使工作中所增加的 CgA-like 免疫反應恢復較快。負離子對於使用電腦打字的人員顯著降低壓力、消除疲勞的功能，同時也會使工作效率提升。實驗亦顯示處在負離子濃度 1000 ions/cm<sup>3</sup> 的環境下，能舒緩緊張的心情與焦慮的狀態。

負離對人體有一定的影響程度，顏 (2004) 整理文獻將負離子濃度與對生物體的影響整離如表 1.4，林務局亦有對相關文獻進行整理如表 1.5。由表 1.4 得知空氣負離子達到每立方公分 1,000 開始對人體有正面的影響，達到每立方公分

3,000,000 個候會傷害天竺鼠、兔子的組織，可見負離子濃度過高時對生物體有可能造成傷害。



表2.4 負離子濃度對生物體影響 (顏, 2004)

離子濃度 (ions/cm <sup>3</sup> )	暴露時間 (minutes)	環境條件	對生物體之影響
1,000	N.A	26.0°C, R.H.=39%	可降低患者緊張之情緒。
3,000	60	N.A	增進好氧性之新陳代謝。
5,500 ~ 7,300	70	25.0°C, R.H.=50%	減低並回復因電腦所造成的壓迫。
8,000 ~ 10,000	30	25.0°C, R.H.=50%	增快運動後之舒張壓恢復、並對增加血清素與多巴胺有所助益。
20,000	10	42.0°C, R.H.=100%	增強蒸汽浴排汗與脈搏速率。
200,000	15~30	N.A	對生物具有療效。
> 3,000,000	N.A	N.A	傷害天竺鼠與兔子的組織。

註：N.A.表示文獻中無記載

表2.5 不同負離子對人體影響 (林務局, 2008)

含量(ions/c.c.)	影響程度
100,000 ~ 500,000	具有自然療效
50,000 ~ 100,000	殺菌作用、脫臭、解毒功能
5,000 ~ 50,000	強化人體免疫力、增加抵抗力
1,000 ~ 2,000	提供維護健康基本需求量
< 50	誘發生理障礙



#### 2.1.4 空氣負離子對室內空氣品質之影響

負離子可以去除多種空氣污染物如：懸浮微粒、揮發性有機物質、懸浮微粒、臭味等(Daniels, 2002)。空氣負離子能去除的污染物多樣化，與以往室內空氣污染處理技術比較負面影響較少，如紫外光可能會造成人體細胞破壞、過量的臭氧亦會對人體造成危害，反觀負離子不僅無上述之副作用，更有多樣研究指出負離子對人體心理與生理皆有正面影響。

負離子能吸附於氣膠上使其具有電荷後吸附於表面移除。而殺菌功能有許多說法，負離子殺菌的機制可能是在產生負離子伴隨產生臭氧，而臭氧已被證實具有殺菌的效果，導致時驗產生負離子時觀測到殺菌的結果。Mendis et al. (2000)認為細菌的細胞膜因為負離子提供大量的負電荷，在細胞膜上產生向外的靜電力，當靜電力超過細胞膜的抗張強度後細胞膜崩解，進而殺死細菌。Fletcher et al. (2007)對七種不同的細菌進行實驗，發現只有 *Mycobacterium parafortuitum* 在負離子開啟時死亡，而負離子開啟始伴隨電場、臭氧的產生，進一步的將條件獨立出來後，發現細胞死亡的主因為臭氧，其次為電場造成的細胞表面電穿孔。Tyagi et al. (2010)選用兩種殺菌的精油，觀察開啟與關閉負離子(-2kV)對 *Pseudomonas fluorescen* 的殺菌效果，發現開起負離子時可以增進精油的殺菌效果。

細菌對負離子的敏感度各有不同，*Escherichia coli* 對空氣負離子較不敏感，在空氣負離子濃度 $>10^6$ ion/ml 時才有可以觀察的抑制效果，而 *Pseudomonas fluorescens* 在空氣負離子濃度 $>10^3$ ion/ml 時就有明顯的抑制效果，兩者穩定生長階段(stationary phase)負離的抑制效率較高；處於營養缺乏(starvation)時對負離子的抵抗能力較強(Tyagi et al., 2008)。

負離子對於去除細小二次有機氣膠(ultrafine secondary organic aerosols, SOA)也有良好的去除效果，相對濕度較高時去除效率隨之增加，顆粒越是細小，空氣負離子的去除因子隨之增加，比起其他自然的沉降包括：重力沉降、布朗運動等負離子是最為主要的去除機制(Yu, 2012)。

負離子去對生物氣膠的控制主要為移除而非去除，空氣負離子會以電場充電(Field charging)與擴散充電(diffusion charging)的方式，使生物氣膠帶電。後續由電極產生的電場提高氣膠電移動度，使生物氣膠移動到牆面(蕭，2012)。

空氣負離移除的效果良好，對粒狀物的沉降與去除有相的效果。負離子的特性更可以使用在去除光煙害、車輛排放廢氣與超音波產生的水霧，在負離子濃度  $2 \times 10^6$  ions/cm<sup>3</sup> 下維持 100 秒去除效率超過 50%，150 秒時水霧的去除效率接近 100%，去除效果的優劣為水霧 > 光煙 > 排放廢氣(Sawant et al., 2012)。

Grabarczyk (2001)於室內的天花板上裝置針尖狀電極，以 1.5 kV 進行負極放電，產生的空氣負離子濃度約  $5 \times 10^3 \sim 12 \times 10^3$  ions/cm<sup>3</sup>，一個小時後對粒徑 0.3 ~ 0.4 μm 的懸浮微粒去除效率約 30%；粒徑 0.4 ~ 2.5 μm 的懸浮微粒去除效率約 20%。Lee et al.,(2004)於室內環境已電暈放電產生空氣負離子濃度  $10^5 \sim 10^6$  ions/cm<sup>3</sup> 對粒徑 0.1 μm 的懸浮微粒去除效率約 97%；對粒徑 1 μm 的懸浮微粒去除效率約 97%，再次應證空氣負離子對粒徑較小的懸浮微粒有較佳的去除效果。



## 2.2 奈米碳管

奈米碳管為碳的同素異形體之一，同素異形體的研究在奈米碳管在正式被發現之前就有一些學者在探討富勒烯管的特性。一些研究者曾研究  $C_{60}$  與  $C_{70}$  (圖 2.2(d)、(f))發現有更大的富勒烯成伸長的橢圓形，其他的同素異形體如圖 2.2 中分別為(a)金剛石(鑽石)、(b)石墨、(c)藍斯黛爾石(Lonsdaleite)、(d)富樂烯( $C_{60}$ )、(e) $C_{540}$ 、(f) $C_{70}$ 、無定形碳、奈米碳管。

在奈米碳管正式發表前就已經被一些研究人員看到甚至被製造出來，但因當時的人類科學知識的侷限，特別是對奈米科技和富勒烯尚不了解，而並未認識到他是碳的一種新的重要型態。早在 19 世紀末可能就已經知道如何製作奈米碳管，例如在 1953 在 CO 和  $Fe_3O_4$  於  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  反應時，就曾發現過類似奈米碳管的線狀結構，但真正發現碳管的仍是屬於 1991 年日本電氣公司(NEC, Nippon Electric Company)的飯島(S. Iijima)博士。飯島博士在使用穿透式電子顯微鏡(TEM, transmission electron microscope)從電弧法生產的碳纖維中發現的，正是由他的發現才真正引發了奈米碳管的研究熱潮。

1991 年飯島所描述的奈米碳管至少含有兩層，1993 年飯島和國際事務機器(IBM, International Business Machine)公司的貝蘇(D. Bethune)分別使用鐵(Fe)和鈷(Co)混在石墨電極中，各自獨立合成了單壁奈米碳管，單壁奈米碳管有更為理想的奈米管狀結構和性能。

### 2.2.1 奈米碳管的結構

奈米碳管的原子由  $sp^2$  與  $sp^3$  組成， $sp^2$  為主混合  $sp^3$  構築而成的結構，大部分會形成六角形的網狀結構。當所有的碳都是  $sp^2$  時會成為片狀石墨，混入  $sp^3$  後會使六角形的網狀結構產生彎曲，混入的  $sp^3$  越多彎曲的程度就越大，由此可知奈米碳管必須同時擁有  $sp^2$  與  $sp^3$  兩種混成方式，直徑越小的奈米碳管會因曲率較大使  $sp^3$  混成比例較高。反之直徑越大曲率較小， $sp^3$  的混成比例會隨之下降，可以知道奈米碳管發生型變時  $sp^2$  與  $sp^3$  混成比例會發生變化(Crespi, 1998)。

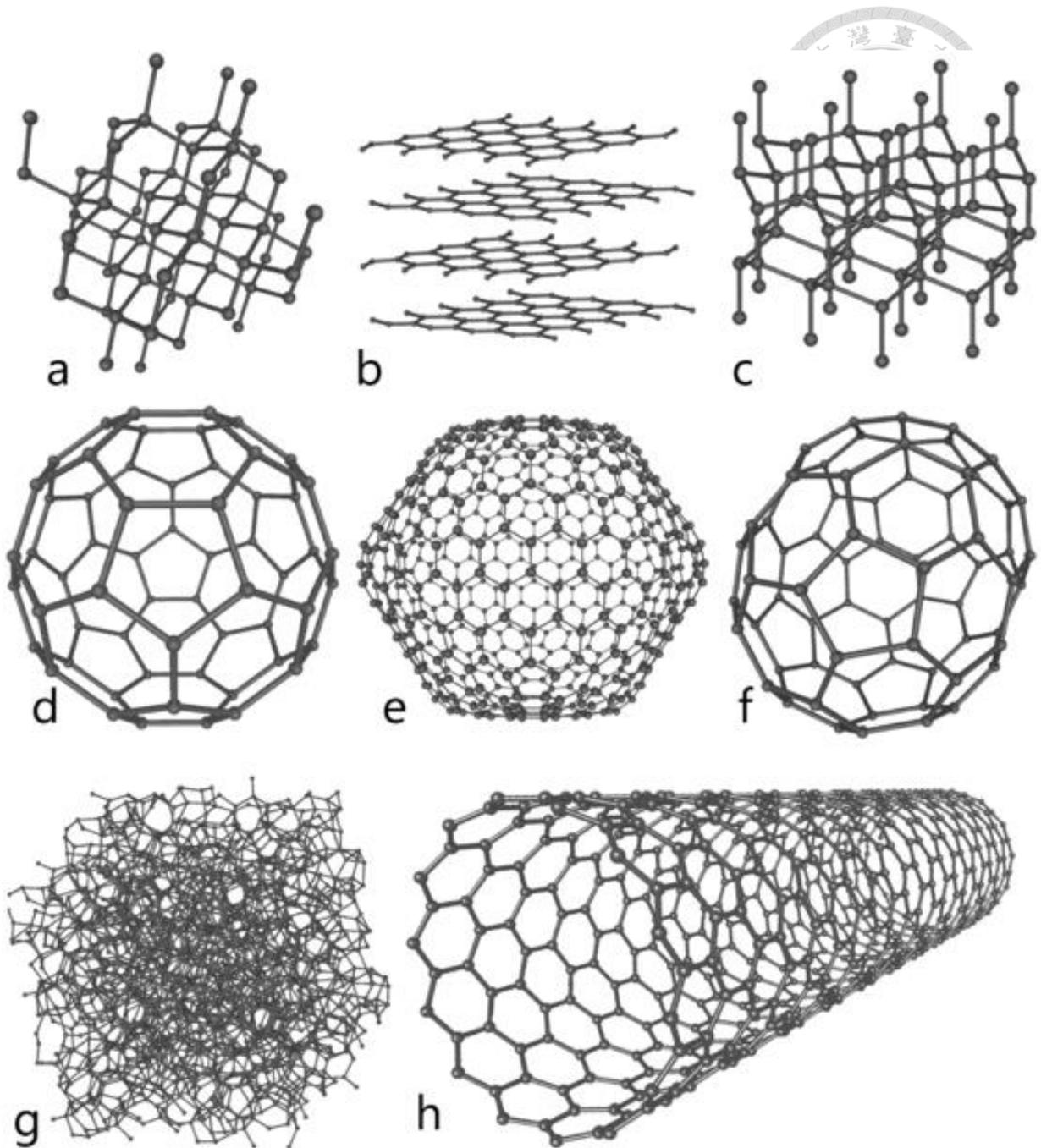


圖2.2 碳的八種同素異形體

資料來源：<http://case.ntu.edu.tw/blog/?p=1439>

單壁奈米碳管直徑通常介於 0.4 ~ 2 nm 之間，可視為捲曲的片狀石墨，捲曲過程保持六角形結構不變，依不同的捲曲方向與捲曲角度捲起形成圓筒狀就能得到不同結構的奈米碳管。依照掌向量可以將碳管分為三種，分別為扶手型 (armchair)、鋸齒型 (zigzag)、對掌型 (chiral)，掌向量即為石墨捲起之方向如圖 2.4 中的 Ch 向量，以下圖為例：沿 Ch 向量方向捲起後 B 點與 B' 重和、O 點與 A 點

重和形成奈米碳管，Ch 以單位向量表示為  $Ch = na_1 + ma_2$ ， $a_1$ 、 $a_2$  為單位向量，分別與六角結構的兩個邊垂直，掌性角  $\theta$  為 Ch 與  $a_1$  的夾角，因此當掌向量與單位向量相同時，捲曲的碳管不具有角度，即  $\theta = 0$ 。整理三類奈米碳管條件如下：

$m = n$ 、 $\theta = 30^\circ$ ，為扶手型奈米碳管（圖 2.4 Ba）

$m = 0$  或  $n = 0$ 、 $\theta = 0^\circ$ ，為螺旋型奈米碳管（圖 2.4 Bb）

$m$ 、 $n$  不相等且皆不為  $0^\circ$ 、 $0 < \theta < 30^\circ$ ，為對掌型奈米碳管（圖 2.4 Bc）

Iijima(1991)以電弧放電法（arc-discharge evaporation method）生成多壁奈米碳管，透過高解析度電子顯微鏡(HREM)觀察生成奈米之外觀與特性，發現多壁奈米碳管為許多單壁奈米碳管包覆而成，奈米碳管層數雖然不同，但每一層的間距相同，約為 0.34 nm，圖 2.3 中為三個層數不同的奈米碳管，(a)有 5 層碳管，直徑為 6.7 nm，中心空心柱直徑約為 3 nm；(b)有 2 層碳管，直徑約為 5.5 nm，中心空心柱直徑約為 3 nm；(c)有 7 層奈米碳管，直徑約為 6.7 nm，中心空心柱直徑約為 2.2 nm，為三者中最小。而各層為互相獨立的單壁奈米碳管，有可能各層擁有不同的螺旋角度。

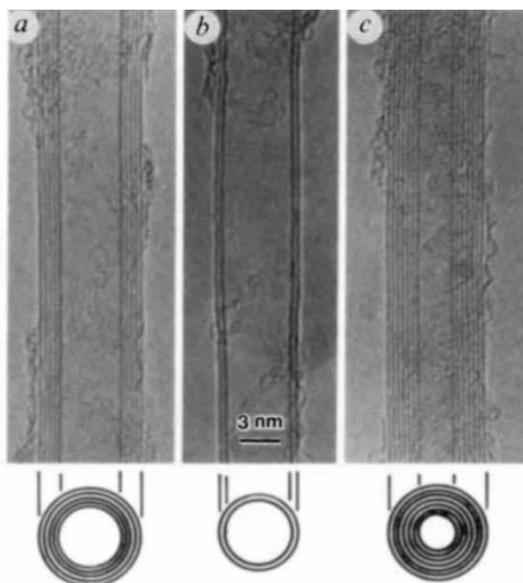


圖2.3 多壁奈米碳管電子顯微圖 (Iijima,1991)

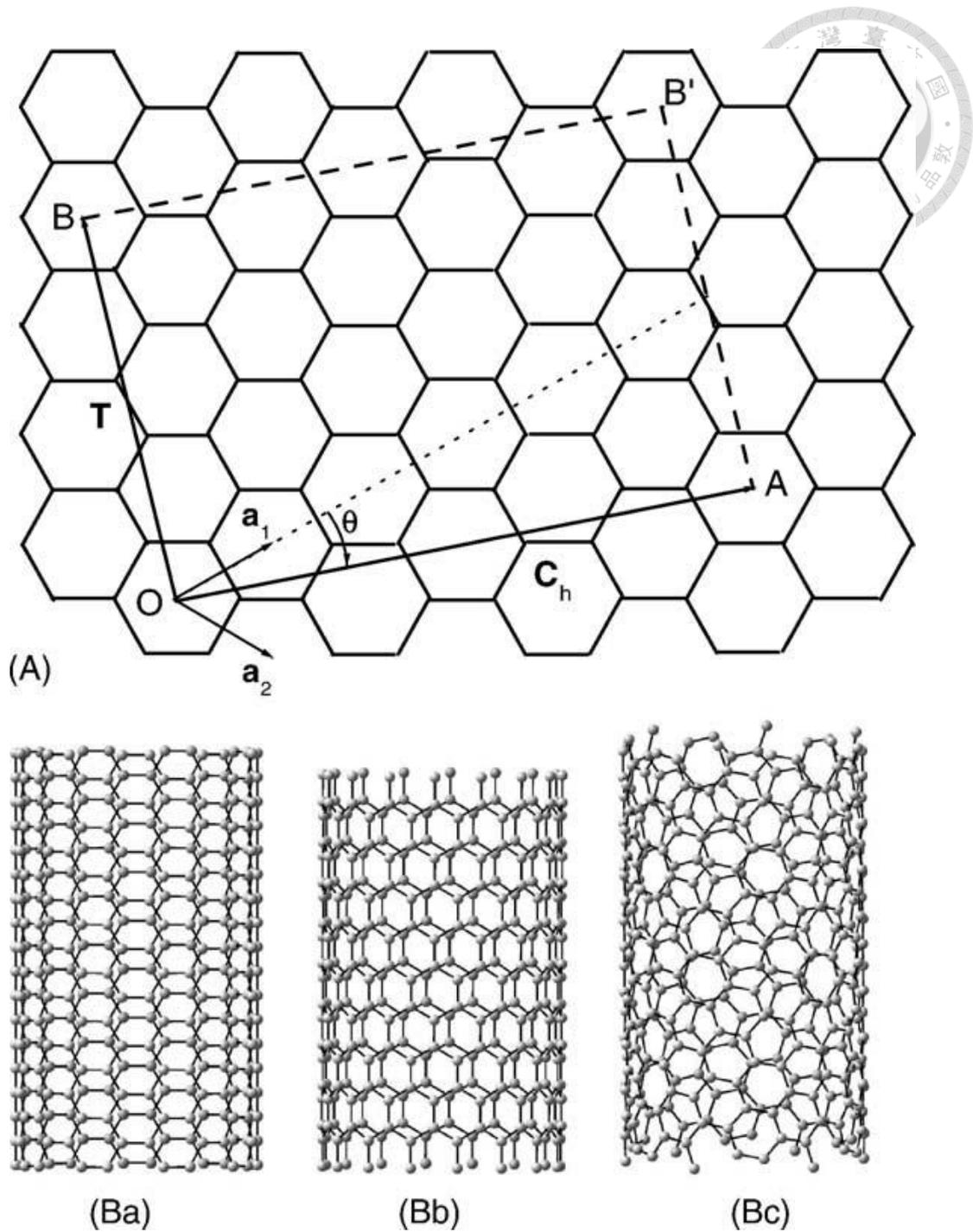


圖2.4 三種奈米碳管的示意圖(A)石磨捲曲角度示意(Ba)扶手型(*armchair*)(Bb)鋸齒型(*zigzag*)(Bc)對掌型(*chiral*) (Popov, 2004)

### 2.2.2 奈米碳管基本特性

奈米碳管可視為捲曲的片狀石墨，因此他擁有石墨的特性如：耐腐蝕、耐熱、耐熱撞擊、導電和導熱性良好、在高溫時有較好的強度、有自潤滑性和生物相容性等多樣特性。長度大於 10 nm 的奈米碳管，其導熱係數(*thermal conductivity*)大

於 2800 W/m · K (成, 2004) 與鑽石、藍寶石有同樣的導熱能力, Bellucci (2005) 對單壁奈米碳管、扶手形單壁奈米碳管、鋸齒型單壁奈米碳管、對掌型單壁奈米碳管、多壁奈米碳管、不銹鋼、克維拉(芳香聚醯胺類合成纖維)其楊氏係數強度、張力等相關物理性質如表 1.6, 觀察抗拉強度(tensile strength)可以發現奈米碳管的抗拉強度遠高於不銹鋼與克維拉, 約為鋼的 30 ~ 150 倍。奈米碳管的延展性(15 % ~ 23 %)相對於不銹鋼的延展性(15 % ~ 50 %)略為遜色

表2.6 奈米碳管與其他材質強度比較 (Bellucci, 2005)

Material	Young's modulus(TPa) (from 1 to 5)	Tensile strength (GPa)	Elongation at break (%)
single-walled carbon nanotubes	~1	13–53	16
Armchair single-walled carbon nanotubes	0.94	126.2	23.1
Zigzag single-walled carbon nanotubes	0.94	94.5	15.6–17.5
Chiral single-walled carbon nanotubes	0.92	N.A.	N.A.
multi-walled carbon nanotubes	0.2–0.9	11–150	N.A.
Stainless steel	0.186–0.214	0.38–1.55	15–50
Kevlar-29&149	0.06–0.18	3.6–3.8	~2

註：N.A.表示文獻中無記載



### 2.2.3 奈米碳管電磁特性、場發射性質

奈米碳管由於其管壁彎曲，會使電荷傳輸速度比在石墨中傳遞快，因此若將奈米碳管做為電極時，會有極大的電荷傳遞速率(charge transfer rate) (Britto et al., 1999)。奈米碳管有著極優秀的電學性質，其中歸納出最具特色的以下五點性質：管的能隙隨螺旋結構或直徑變化、電子會在管中形成彈道(ballistic)運輸、電阻振幅隨磁場變化的(Aharonov-Bohm effect，簡稱 ABA 效應)、低溫下有庫倫阻塞效應(Coulomb blockade effect)、吸附氣體會對能帶結構造成影響。

奈米碳管具有奈米級尺寸的半徑因此其長徑比(aspect ratio)極大，故奈米碳管的場增強係數很大，因此奈米碳管有著絕佳的場發射效果。而較佳的場發射效果會使奈米碳管針尖更容易在低電壓下釋放出電子，經由隧道效應(tunnel effect)穿透到真空中(Wei, 2006)。Sveningsson et al. (2004)利用長度 170  $\mu\text{m}$  的奈米碳管測試其開啟電場(turn-on field)可達到 1 V/ $\mu\text{m}$ 。

Kayastha et al. (2007)認為奈米碳管有優良的場發射性質，但是市面上奈米碳管的相關的商品卻無大放光彩，其主要原因在於長時間缺乏穩定性，並在實驗中發現奈米碳管的場發射性不能被認為是一種理想的量子隧道效應，奈米碳管的電子輸運效應必須加以考慮。

當環境中的氣體與場發射電子作用形成電離(ionization)，電離後的正離子會朝陰極運動並撞及在陰極表面上，此作用即為離子轟擊(ion bombardment)。奈米碳管的場發射性除了受本身特性影響外也會受離子轟擊影響，離子轟擊會使場發射的電流下降。要減少離子轟擊必須移除環境中會被電離的原子、分子，在真空的環境下離子轟擊效應較小(Wei, 2006)。



## 2.2.4 奈米碳管的摻雜與改質

奈米碳管本身具有許多良好的特性，通過摻雜不同的元素如：氮、硼、氧等都能改變碳管的放電特性。摻雜低濃度的氮可以增加表面的活性與碳管的導電度，摻雜氮並不會造成奈米碳管的機械性質變差(Sen et al., 1998)，摻雜濃度低，性質的變化就更加不明顯。Ionescu et al. (2012)使用熱分解化學氣相沉積法以乙腈作為氮源製作奈米碳管，發現調整摻雜之碳氮比可以影響碳管的結構，圖 2.5 通入氣流乙腈的濃度由左至右分別為 50 %、75 %、100 % (Ionescu et al., 2012)，通入的乙腈濃度越高，碳管的半徑隨之上升、奈米碳管會逐漸的自長直狀成為竹子形狀如並減慢生長的速率，而碳管中摻雜的氮比例越高，碳管的導電性也會別得更好。摻雜氮的奈米碳管的還原性亦會隨氮含量增加而增加(Maldonado et al., 2006)。

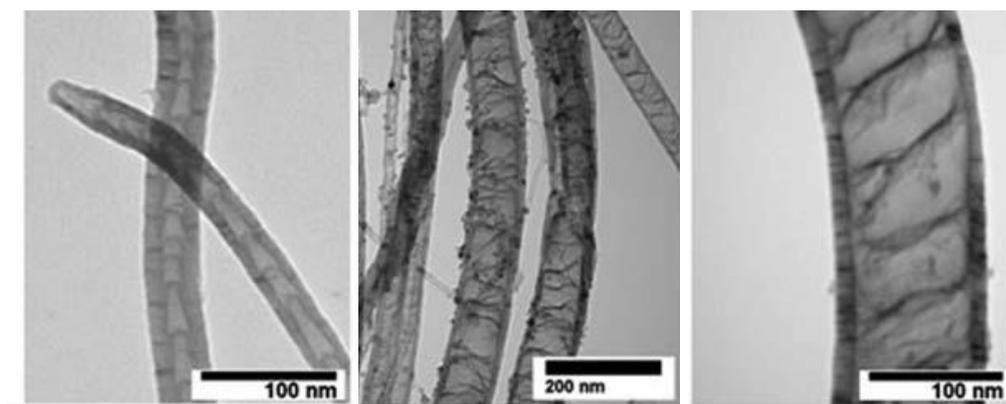


圖2.5 不同含氮量之奈米碳管成長情形

在成長奈米碳管時加入氮的前驅物可以使碳管無法形成平面的  $sp^2$  網狀鍵結，使奈米碳管形成竹節狀結構。摻雜氮的區域會形成缺陷，在缺陷附近會因為碳原子的高正電性使其他的濺鍍金屬不易聚集到碳管上，進一步的增加觸媒的分散性，使奈米碳管有較好的甲醇氧化能力（王等，2009）。

Kim et al. (2008) 將  $O_2$  吸附在奈米碳管上會降低其場發射的能力，包含會降低場發射密度、使起始電壓值增高並會侵蝕奈米碳管的尖端。若不考慮這些負面的效應，此實驗發現可把  $O_2$  想像成剪刀來修整較突出的奈米碳管，而使整體的均一性和場發射位址的密度升高，最終得到一個穩定的場發射電流。

## 2.2.5 奈米碳管製備-化學氣相沉積法(Chemical Vapor Deposition, CVD)

化學氣相沉積法之定義為：以化學反應方式於反應器內將反應物升成固態生成物於基材上，與物理氣相沉積(Physical Vapor Deposition, PVD)最大的不同在於化學氣相沉積在真空度與電能供給上的要求較不嚴苛。因此可以沉積出多樣的薄膜、半導體、金屬與有機無機之鍵結。

化學氣相沉積示意圖見圖 2.6，其原理為：通入主氣流進入反應器，主氣流在反應器中裂解並產生化學反應，經過基材表面時以擴散方式通過介面邊界層如圖(a)，進入邊界層的分、原子與離子部分吸附於基材表面上如圖(b)，基材由加溫裝置控制在固定溫度，吸附在基材表面的物質透過基材獲得足夠的能量後產生沉積反應如圖(c)，逐漸生成固態生成物，未能反應的物質、副產物、部分生成物會再度通過介面邊界層如圖(d)，最後被主氣流帶出反應器如圖(e)，此反應重複進行即能在基材上生成需要的生成物，奈米碳管即是這樣生成的。

以化學氣相沉積法製作奈米碳管時，只要改變催化金屬與其濃度、前處理時間、生長溫度就能有效的影響在奈米碳管生長於積材上的密度，以 Si/SiO<sub>2</sub> 為基材、FeCl<sub>3</sub> 為觸媒金屬時，隨溫度增加、觸媒濃度降低能得到較高密度的奈米碳管(An et al., 2014)

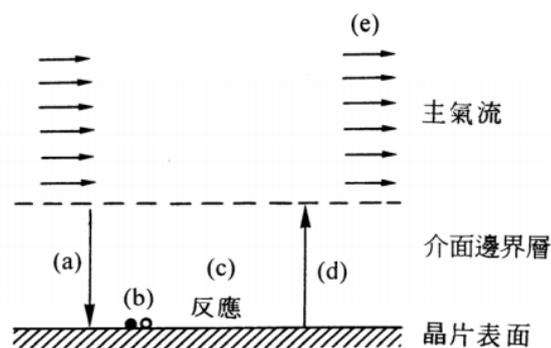


圖2.6 化學氣相沉積法原理示意圖 (蘇, 2004)

化學氣相沉積又分為許多種類，根據裂解氣體的方式將其分類可以分為：  
(1)PECVD 電漿輔助化學氣相沉積法 (plasma enhanced CVD) (2)TCVD 熱分解化

學氣相沉積法 (Thermal CVD) (3)RTCVD 快速熱分解化學氣相沉積法 (Rapid Thermal CVD) (4)雷射輔助化學氣相沉積法 LECVD (Laser enhanced CVD)。

化學氣相沉積種類眾多，分類方法也各有依據，根據壓力分類的又有常壓化學氣相沉積法 (Atmosphere pressure CVD, APCVD)、低壓化學氣相沉積法 (Low pressure CVD, LPCVD) 等，本研究使用的方法為微波輔助化學氣相沉積法 (microwave plasma enhanced chemical vapor deposition, MPECVD)，以下介紹常見的 CVD。

#### (1)熱分解化學氣相沉積法(TCVD)

典型的熱分解化學氣相沉積法由一高溫爐組成，高溫爐為一只經高溫回火後的石英管，管外配置加熱裝置(如圖 2.7)。將基材置於氧化鋁晶舟上，送入石英管後開始加熱，待基材表面達到指定溫度後，自進氣口通入主要氣體，以生長奈米碳管為例通常通入乙烯、甲烷等含碳物質，氣體進入管內後因高溫裂解接著產生沉積反應。

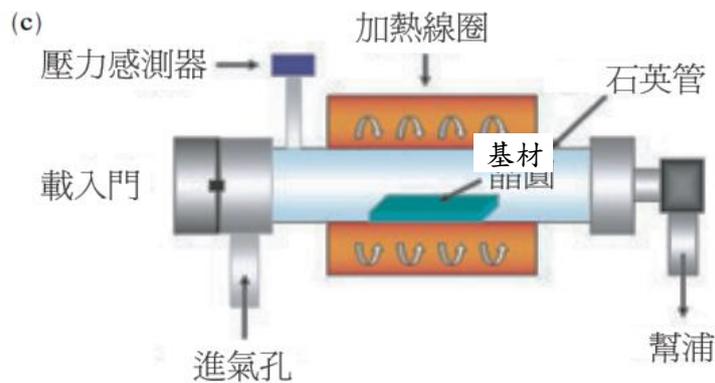


圖2.7 熱分解化學氣相沉積法示意圖



## (2)微波電漿輔助化學氣相沉積法(MPECVD)

電漿以自由電子與帶電離子為主要成分的物質，通常被認為是物質的四態，也被稱為「超氣態」由 I. Langmuir 與 Tonks 於 1928 年首次將電漿「Plasma」這詞引入物理學中。

電漿中活性物種可藉由反應物與電子碰撞而生成，而這些反應包括反應物的游離化、激發、分解等等。反應後的產物比原反應物更具活性，化學活性的增強也就是電漿輔助化學氣相沉積法的關鍵。除此之外這些活性物種具有相當長的壽命，可使其有足夠的時間來進行沈積。

一般的電漿輔助法(如圖 2.8)以外加電場使氣體解離產生電子、離子，微波產生後經微波引導裝置引導到反應室後碰撞氣體產生更多的電子、離子，重複上述反映後即能得到穩定的電漿。而微波輔助法應用電子迴轉共振微波電漿源，氣體分子可以被加速得到更高的能量、增加離子束的束流密度，使電漿能處理的基材面積更大，在大尺寸的半導體製程元件、光電材料、高分子材料表面改質都扮演了重要的角色。

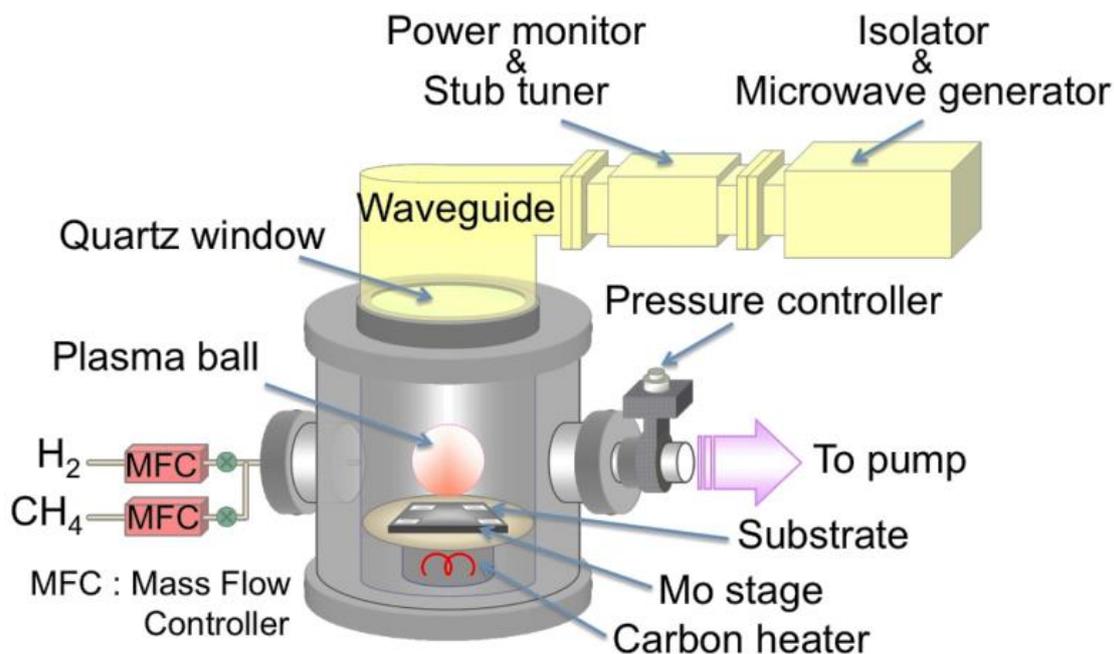


圖2.8 微波電漿輔助化學氣相沉積系統示意圖(Yellampalli, 2011)



## 2.2.6 以奈米碳管產生空氣負離子

廖 (2007) 研究不同材質、不同曲率直徑作為電暈放電針尖時所需要之起始電壓值，發現針尖材質為銅時能有最低的起始電壓，而曲率直徑越小越好，因此以銅尖端沾附單壁奈米碳管約 10  $\mu\text{g}$  產生空氣負離子，起始電壓僅需 0.5 kV，遠低於一般金屬，產生空氣負離子濃度約為  $100 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ ，連續放電 200 秒後下降至  $10 \times 10^3 \sim 40 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$  之間，放電時間超過 200 秒後濃度減少趨緩，達 1800 秒後濃度約為  $20 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ ，認為造成此種現象的原因為離子轟擊，造成針尖變形，也有可能是因為碳管的純度不足造成，顯示奈米碳管雖然能降低起始電壓，但負離子的產生卻相當不穩定。

徐 (2008) 探討多壁奈米碳管在一維與二維金屬基體上、奈米碳管長徑比、針尖曲率對起始電壓的影響，發現一維陣列奈米碳管較二維陣列有較低的起始電壓，主要原因為二維陣列會有屏蔽效應(screening effect)影響，長徑比越大的奈米碳管放電的穩定性越好，主要因為針尖尖端可使電性集中到一個位置，容易激發電子進行有效放電，然而持續產生空氣負離子的穩定性仍然不高，當電壓在 0.7 kV 下長徑比 333.33  $\sim$  1333.33 的奈米碳管放電能維持約 500 秒的有效負離子濃度，而長徑比 33.33  $\sim$  166.66 的奈米碳管僅能維持 10 秒左右。

盧 (2009) 訂製排列整齊的奈米碳管陣列生長於矽基體試圖要減少屏蔽效應的發生，然而矽本身屬於二極體材料，因此起始電壓超過 5 kV，而高密度的碳管陣列( $2 \times 10^9 \text{ CNTs/cm}^2$ )又較低的起始電壓；為了克服奈米碳管產生負離子穩定性不佳的情況常識間歇性的開關電壓，發現使奈米碳管產生有效空氣負離子的時間延長，其原因為重新開啟外加電廠能回復奈米碳管場發射的電流密度，關閉電壓的時間越久，場發射穩定性會越好，是因為頻繁的開關電壓會使奈米碳管容易損毀，使用間歇性放電法在 30 分鐘內負離子濃度減少約 60 %，比起以往的放電方式能有更好的穩定性。



## 第三章 實驗設備與方法



### 3.1 實驗流程

，初期蒐集奈米碳管與電暈放電產生空氣負離子之相關文獻，實驗設計完成後開始製作奈米碳管電極，奈米碳管電極以微波輔助化學氣相沉積法(MECVD)生成六種不同條件的奈米碳管，分別為生長時摻雜氮(N)元素與沒有摻雜氮元素兩大類，各類又分為三種生長時間分別為 5 分鐘、10 分鐘、15 分鐘。接著進行兩階段之實驗：第一階段實驗研究最適合產生空氣負離子之電極，分別以起始電壓、負離子穩定濃度、放電穩定度等三個項目進行選擇，產生負離子濃度高於 1000 ion/cm<sup>3</sup> 之電壓作為起始電壓，測試起始電壓時通入氣流 2.5LPM，以乾濕空氣流量比例調整 5 個相對濕度值分別為 0 %、20 %、40 %、60 %、80 %，溫度控制在 24 ± 2 °C，自 0 kV 開啟電源，每 70 秒增加 0.1 kV，一次實驗進行 30 分鐘，電壓變動後 10 秒負離子濃度會劇烈上下震盪因此不記錄，其餘 60 秒取平均作為該電壓產生負離子之濃度。達起始電壓時負離子濃度會劇烈攀升，約在起始電壓增加 0.2 kV 後增幅趨緩，因此取起始電壓增加 0.2 kV 下負離子濃度為負離子穩定濃度，穩定度為在固定電壓下連續放電 30 分鐘，記錄負離子的平均濃度與標準差用以計算變異係數，變異係數高的則為放電較不穩定。

第二階段實驗選用第一階段有最佳放電效果之電壓進行環境條件實驗，控制在固定電壓(2.5 kV)後在不同的溼度、距離下測量負離子濃度多寡與穩定狀況，同時偵測臭氧濃度以討論其是否符合室內空氣品質標準值。

實驗完整系統圖如圖 3.2，由空氣壓縮機提供高壓空氣，經 HEPA 去除微粒、乾燥管去除水分後得到乾淨的乾空氣，將乾空氣分為兩道氣流，一道直接進入反應艙，另外一道則經過曝氣瓶，由流量控制裝置將總空氣流量設定為 2.5 LPM 流入反應艙，並以兩道空氣流量比例調整氣流濕度，反應艙以電線接地，高壓放電裝置接一電纜至艙室中，電纜於艙室中連接奈米碳管電極，通電後於艙室產生空

氣負離子，負離子隨空氣流至反應艙尾端，再由負離子偵測儀偵測其濃度。反應艙內徑為 9.7 公分，長度可調整的空心不鏽鋼管。



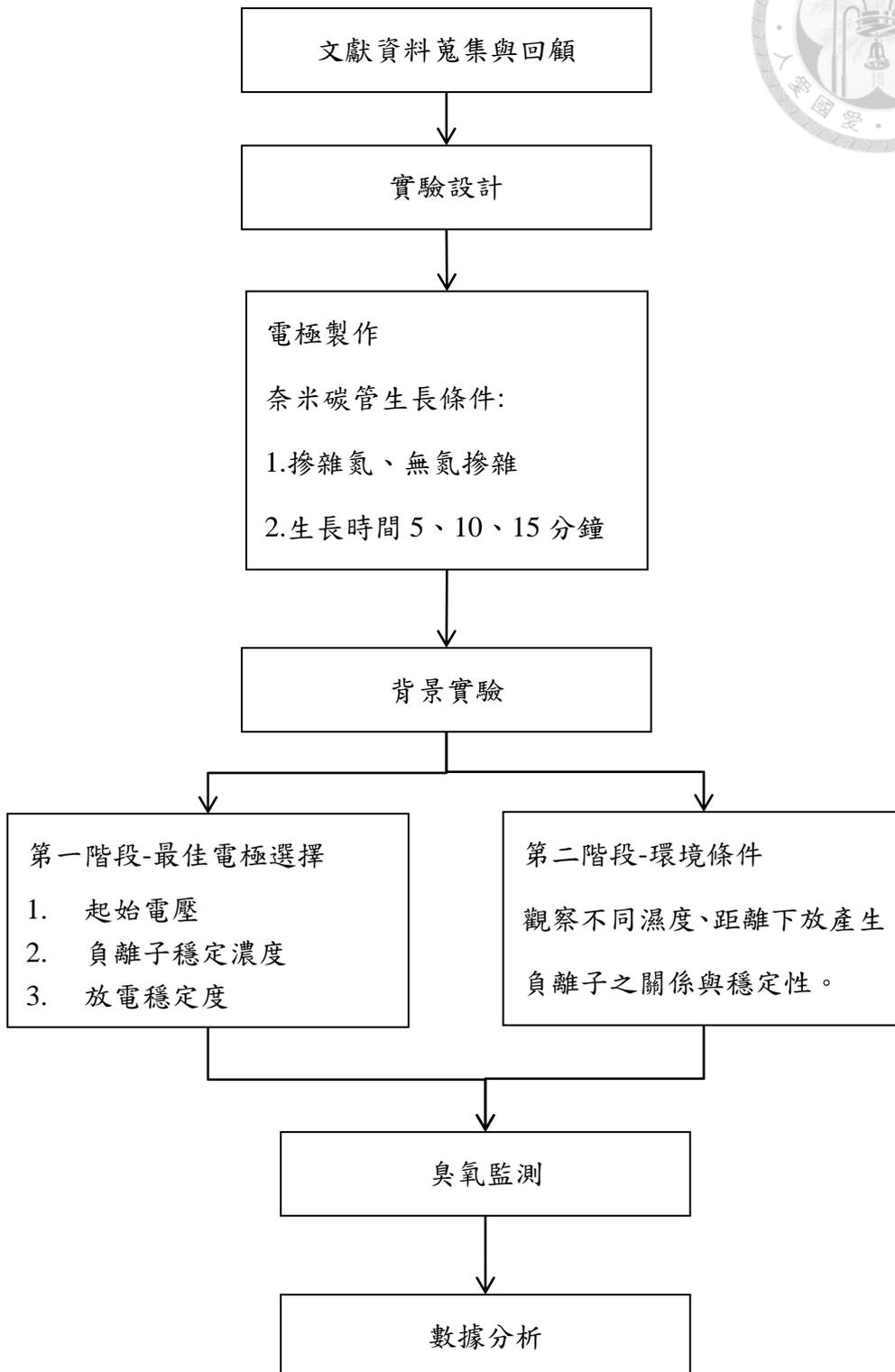


圖3.1 實驗流程圖

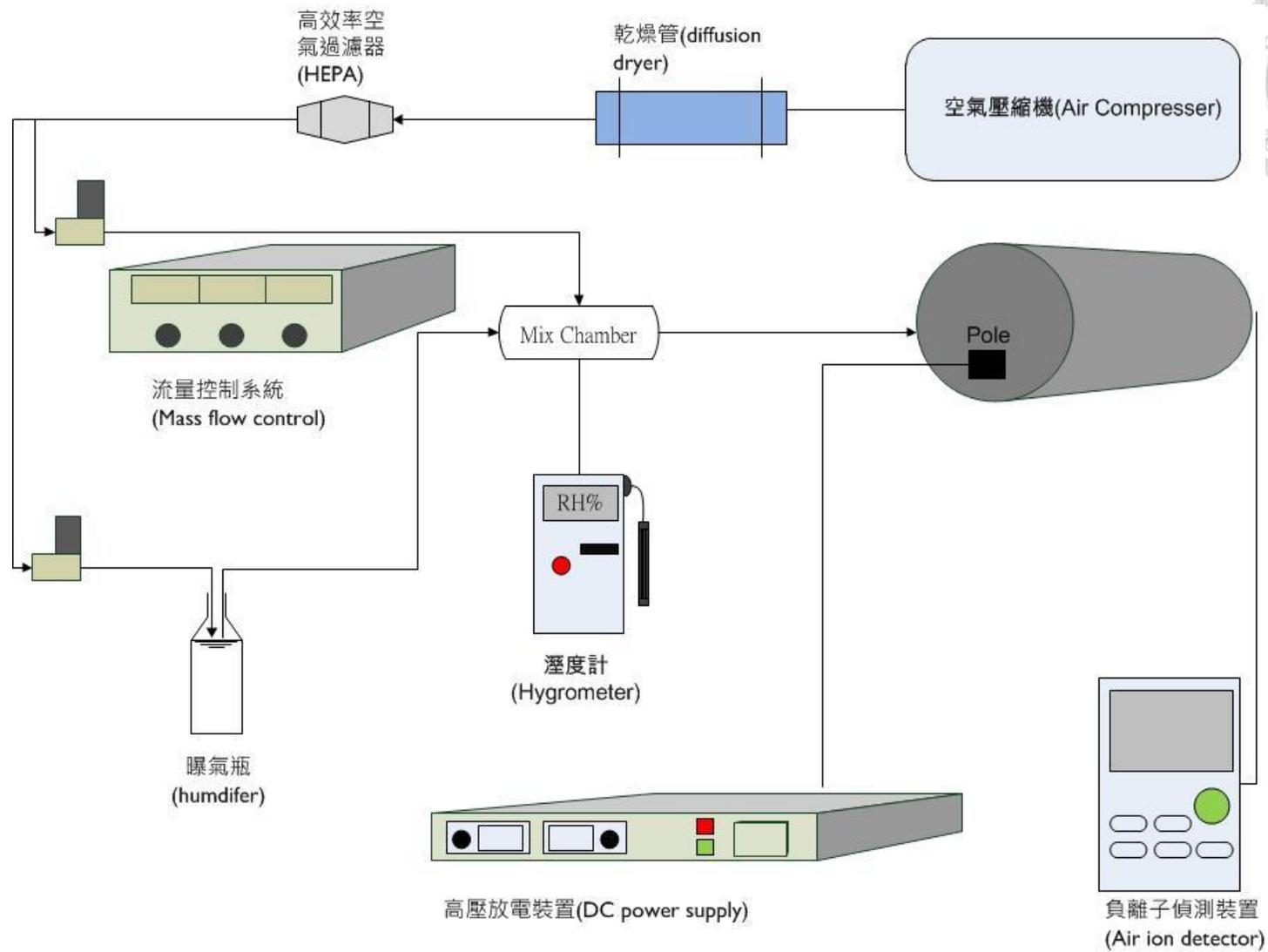


圖3.2 實驗系統圖



## 3.2 實驗設備與系統

本研究主要的設備為空氣負離子產生系統與各項實驗參數偵測儀器。空氣負離子產生系統包括：乾淨空氣供應系統、高壓電源供應器、放電系統、反應艙室。實驗偵測儀包括：空氣負離子偵測器、臭氧偵測器。各項說明如下：

### 3.2.1 空氣負離子產生系統

乾淨空氣供應系統產生之氣體流入艙室後與放電系統之電極接觸，游離成為空氣負離子後由氣流帶出。空氣負離子產生系統主要組成包括：乾淨空氣供應系統、高壓電源供應器、放電系統、反應艙室。

#### 1. 乾淨空氣供應系統

空氣來源選用空氣壓縮機，相較於高壓鋼瓶更能貼近生活中空氣成分的組成。因溼度會影響偵測負離子的數量(Richardson et al., 2003)，因此先將空氣通過長度約 50 公分之乾燥管吸收水分；空氣負離子亦會吸附懸浮微粒並沾黏於壁面上，因此必須經高效率 HEPA 去除懸浮微粒。最後得到乾淨的空氣分為兩道，一道流入曝氣瓶增加濕度後進入混合艙，另一道乾空氣直接進入混和艙，透過兩者流量的比例控制流入反應艙中空氣的濕度，總空氣流量控制在 2.5 LPM。

反應艙的截面積約為  $73.9 \text{ cm}^3$ ，反應艙內的平均空氣流速僅約  $1.13 \text{ cm/s}$ ，產生的負離子會和放電電極所帶負電荷互相排斥而增加其移動速率，因此負離子自產生直致被偵測儀偵測的時間小於反應艙長度(cm)/空氣流速(cm/s)。

#### 2. 高壓電源供應器

本實驗所使用的高壓電源供應器為 Model SL300, SPELLMAN, USA，最高電壓可達 30 kV，電壓調整最小刻度為 0.1 kV，隨時間調整電源供應器之電壓，配合空氣負離子偵測儀觀測電壓與負離子產生關係；最大電流微 10 mA，無法改變供應器電流大小，供應器可選用正、負電兩種供電模式，本實驗使用暗放電法產生負離子，因此選用負極放電模組作為放電電源。DC 高壓電源供應器可達 30

kV，所以應連接高壓電源供應器的電線必須以良好的絕緣材料包覆，電源供應器應接地，並且應在電源關閉時才能移動線路，操作時應穿著絕緣手套、雨鞋。



### 3. 放電電極

本實驗利用類似電暈放電(corona discharge)，以負極放電的方式在暗放電(dark discharge)下進行放電產生空氣負離子。放電之電極選用奈米碳管生長於碳纖維布料上，以化學氣相沉積法生成奈米碳管，生成的過程中摻雜不同的元素，如:氮、磷...等元素。此外，並控制生長時間，生長時間越長，奈米碳管的長度越長，由於過長的奈米碳管會捲曲所以也不宜過長，生長時間控制為5分鐘、10分鐘、15分鐘。碳纖維布面積為1 cm × 1 cm 以銀膠黏著導線作為電極。

### 4. 反應艙

反應艙為流入氣體與放電電極接觸之空間，同時避免放電電極與艙外空氣接觸而錯估濕度與溫度之條件。反應艙為內徑 9.7 cm，長度分別為 20、30、50cm 的空心圓管，照片如圖 3.3：



圖3.3 反應艙實際照片

每種長度的反應艙各有兩個，透過不同方式的組合可以調整實驗艙長度自 20 cm 逐步增加 10 cm 直至 200 cm (190 cm 除外)，兩接合艙室以 O ring 與夾具接合，



確保沒有空氣外洩，頭尾各有兩片圓形蓋板，一蓋板有方形的孔以便負離子偵測儀偵測，另一蓋板有四道入流孔。

壁面若選用不導電材質，負離子將會累積於表面上，使壁面產生負電位面，導致放電電極與周遭無電位差而無法正常產生空氣負離子。為了不產生這種誤差，艙室材質選用不鏽鋼，在實驗進行時必須將不鏽鋼壁面接地，將多餘的副電荷導入地面，並且避免短路造成的漏電危害到操作人員。

圖 3.4 為反應艙與奈米碳管電極與反應艙配置示意圖，奈米碳管放置於空氣進流端，距離反應艙壁面最近距離約 1.5 cm ~ 2.5 cm，奈米碳管朝向上方，艙室後端可以連接不同長度的反應艙增加長度，偵測器放置於氣流出口處。

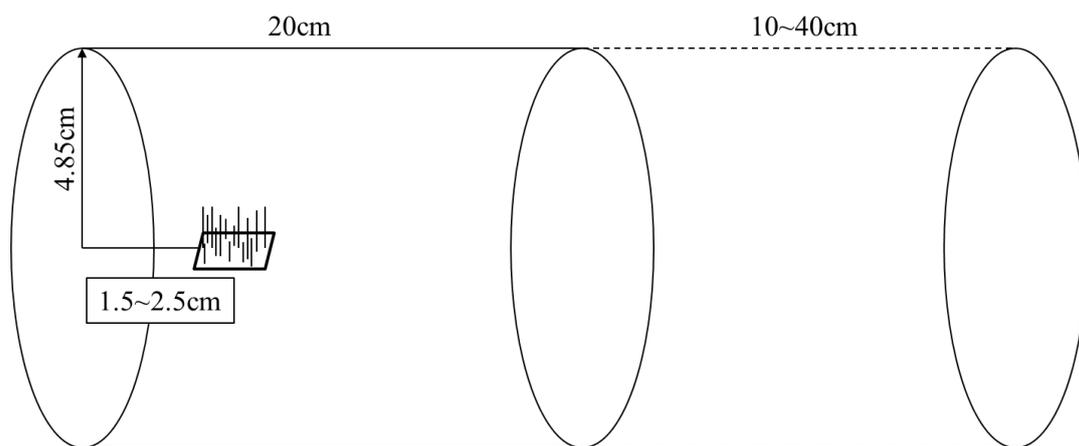


圖3.4 反應艙配置示意圖

### 3.2.2 監測系統

#### 1. 空氣負離子偵測器

本研究所選用之空氣負離子偵測器為 Model ITC-201A, ANDES, Japan，偵測儀入口處有兩平行極化電極，儀器啟動後會以 1.76LPM 速率吸入空氣，空氣離子經過電極後會因本身帶有正、負電荷而在經過偵測儀入口朝向某一電極移動，而質量越大的離子移動的速度就越慢，藉此偵測期電移動度來測量空氣負離子的數量。其可量測到電移動度大於  $0.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  之空氣正負離子，量測範圍為  $10 \sim 1.236 \times 10^6 \text{ ions/cm}^3$ ，解析度為  $\pm 10 \text{ ions/cm}^3$ ，每 0.5 秒記錄一次離子濃度，亦可同時量測環境的溫度與溼度。



## 2. 臭氧偵測器

以電暈放電法產生空氣負離子時，通入高壓電產生強大的電場，除了將空氣離子化以外也會使氧分子生成氧離子或是自由基，氧離子或是自由基會與空氣中的氧分子結合成為臭氧。臭氧具有殺菌的效果，但當臭氧濃度過高亦會對人體造成傷害，因此實驗過程要監控臭氧產生的濃度，了解直接生長奈米碳管於碳布上產生臭氧的情況。

臭氧偵測器透過臭氧會吸收紫外光的特性測量臭氧濃度，待測氣流流入臭氧偵測儀後會分為兩道均勻的氣流，一道進入觸媒反應系統，利用銅金屬濾網負載氧化錳之金屬氧化物觸媒，將空氣中的臭氧反應成氧氣，以此空氣作為參考氣流。另一道氣流則進入 254 nm UV 的石英吸收管（盧，2009），以 Beer-Lambert 公式計算臭氧的濃度，Beer-Lambert 計算式如下所示：

$$C_{O_3} = \frac{10^9}{\alpha \times \lambda} \times \frac{T}{273^\circ K} \times \frac{29.92 \text{ inHg}}{P} \times \lambda n \frac{I}{I_0} \quad \text{式(3.1)}$$

其中  $C_{O_3}$  為臭氧的濃度， $\alpha$  為吸收係數， $I$  為 254 nm UV 穿透樣品所偵測到的強度， $I_0$  為 254 nm UV 穿透空白樣品所偵測到的強度， $\lambda$  為紫外光穿透石英樣品管的長度， $T$  為樣品的絕對溫度， $P$  為樣品的壓力 (inch Hg)。本研究所使用之臭氧偵測器 (Model 400A, API, USA)，其最低偵測極限(lower detectable limit)小於 0.6 ppb，儀器之校正需送回原廠進行校正。

## 3.3 實驗方法

### 3.3.1 奈米碳管放電電極製備

本實驗使用之奈米碳管委託臺灣大學凝態中心以微波電漿輔助化學氣相沉積法(MPECVD)製作，使用儀器為 AsTex 5 kW 微波電漿化學氣相沉積(microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition)系統，原理為使用波導裝置引導由磁控管(magnetron)產生的微波進入反應腔體中，腔體注入反應氣體，氣體吸收微波後



因解離而成為電漿，此時混合的氣體因劇烈的化學反應，其形成的分子、原子、離子沉積至生長基板，透過此效應不斷重複發生生成奈米碳管於基板上，通入腔室的氣體成分種類、通入流量差異會使生成的碳管有不同的性質。本系統的微波功率範圍為 500 ~ 5000 W。高功率的微波化學氣相沉積法比起熱分解化學氣相沉積法有較佳的解離作用，有較高的碳管產率。

## 1. 成長基板處理

以氫氣電漿離子去除成長基板(碳布)表面的水分或雜質，清理時功率為 0.5 kW 持續 5 分鐘，並提供能量使金屬觸媒能在碳布上進行表面遷移(migration)或成核(nucleation)，形成利於碳管生成的活性點(active site)，觸媒塗布使用-離子束濺鍍沉積法(Ion Beam Sputtering Deposition, IBSD)先將碳布與靶材放置於真空腔體中，待真空體之壓力達到  $10^{-6}$  torr 後通入  $2 \text{ cm}^3/\text{s}$  之氫氣直到壓力增加到  $10^{-4}$  torr，氣體通入真空腔體後加入電壓產生電場，此時氫氣會解離而撞擊靶材，靶材上的金屬離子因撞擊而產生金屬離子，經沉積作用沉積於碳布表面即完成觸媒的塗佈，本次實驗所選用的觸媒為鎳金屬。

## 2. 基板上奈米碳管成長

將處理完成的碳布纖維放置於腔室內，通入氣體甲烷、氮氣、氫氣，流量分別為  $30 \text{ cm}^3/\text{s}$ 、 $40 \text{ cm}^3/\text{s}$ 、 $80 \text{ cm}^3/\text{s}$ ，在環境條件控制微波功率 1kW、腔室控制壓力為 25torr 時電漿有較好的穩定性，基板(碳布)溫度控制在  $650\sim 700^\circ\text{C}$  之間。生長時間分別為 5 分鐘、10 分鐘、15 分鐘，隨生長時間增加，碳管的長度也隨之增加。未摻雜氮的奈米碳管製作方法相同，差異在於通入氣體中，氮的流量為  $0 \text{ cm}^3/\text{s}$ ，碳纖維布面積為  $3 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ ，經手工切割為  $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$  後以銀膠黏著導線作為電極。

### 3.3.2 起始電壓、負離子濃度計算

本實驗所使用之負離子偵測器每 0.5 秒記錄一筆數據，偵測時間最長為 30 分鐘，電源供應器電壓調節最小單位為 0.1 kV，實驗每 70 秒增加 0.1 kV，前 10 秒

因電壓尚未穩定，負離子濃度隨之劇烈跳動，因此記錄負離子濃度時將前 10 秒資料忽略，其餘 60 秒取平均值記錄為一個數值，當濃度記錄超過  $10^3 \text{ ions/cm}^3$  時將該電壓記錄為起始電壓，繼續進行實驗至 30 分鐘。圖 3.4 為實驗原始資料，圈起來的部分為電壓調節後 10 秒，負離子濃度會迅速攀升、震盪，在數據紀錄終將會被排除。

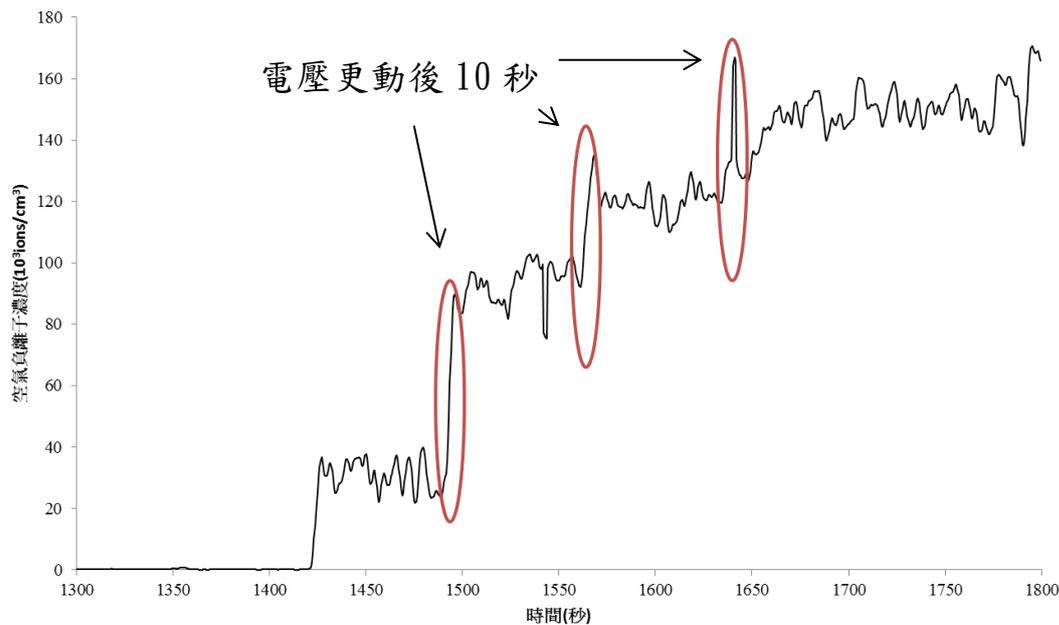


圖3.5 負離子濃度記錄方法示意圖

不同的負離子濃度對人體造成的影響不一，盧（2009）彙整多項對人體影響之研究，對人體有益之最低濃度為  $10^3 \text{ ions/cm}^3$  此濃度稱為負離子有效濃度。在沒有放電產生負離子時背景濃度約  $0\sim 200 \text{ ions/cm}^3$ ，實驗增加電壓過程中，負離子濃度會隨之增加，當負離子濃度達到有效濃度時之電壓稱為起始電壓；當達到起始電壓後隨電壓濃度增加，在起始電壓增加  $0.2 \text{ kV}$  後負離子的濃度成長趨於平緩，因此定義起始電壓再增加  $0.2 \text{ kV}$  時的負離子濃度定義為負離子穩定濃度，作為各種不同電極產生空氣負離子的指標。圖 3.5 為負離子濃度 60 秒平均值與電壓之關係，當電壓增加到  $1.9 \text{ kV}$  時空氣負離子濃度尚未超過  $1000 \text{ ion/cm}^3$ ，當電壓增加到  $2.0 \text{ kV}$  時負離子濃度首次超過  $1000 \text{ ion/cm}^3$  因此稱起始電壓為  $2.0 \text{ kV}$ ，起始電

壓增加 0.2 kV 達到 2.2 kV 時負離子濃度達到  $118 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$  此濃度及為負離子穩定濃度。

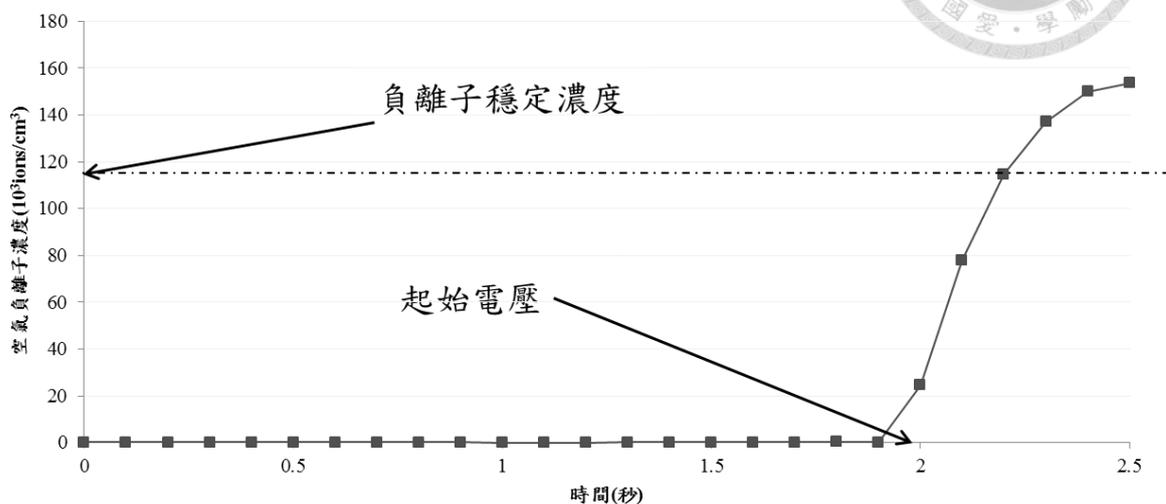


圖3.6 穩定濃度與起始電壓示意圖

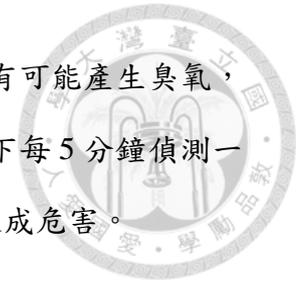
### 3.3.3 碳布奈米碳管特性

為了解奈米碳管生長結構與特性，將製作好的六種電極(分別為無摻雜氮奈米碳管生長時間 5 分鐘、10 分鐘、15 分鐘與氮摻雜奈米碳管生長時間 5 分鐘、10 分鐘、15 分鐘)裁減成 1 平方公分，委託清華大學貴重儀器中心操作場發射掃描式電子顯微鏡(Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy JSM-6330F, JEOL Ltd., Japan.)觀察其特性，電子顯微鏡使用步驟為固定、鍍金、抽真空，待測物品黏著於基板上後須以氣槍將未被固定於基材上之粉末吹除，以避免異物進入 SEM 真空腔是造成儀器故障或損毀，接著對待測物品鍍金，以確保材質能導電，若待測材質本身具有導電性，則鍍金時間可以較短，本次奈米碳管鍍金時間為 30 秒，最後放入 SEM 腔室中靜待腔室達到真空後即可以開始測量。

### 3.3.4 碳布奈米碳管放電產生臭氧與空氣負離子穩定性

本實驗欲了解以直接生長奈米碳管於碳布上長時間放電時，產生空氣負離子濃度的變化以及是否能長時間有效的產生空氣負離子，在電壓 2.5kV、溫度  $24 \pm 2^\circ\text{C}$  下連續放電 30 分鐘，每 60 秒之數據取平均紀錄為一個數值，觀察 30 分鐘內負離

子的濃度變化，並以平均濃度與標準差觀察之。長時間的放電亦有可能產生臭氧，將於實驗最後選擇之最佳奈米碳管在電壓 2.5kV、溫度  $24\pm 2^{\circ}\text{C}$  下每 5 分鐘偵測一次臭氧濃度，連續偵測 30 分鐘，以確認產生臭氧是否對人體造成危害。



## 第四章 結果與討論



### 4.1 背景濃度

為了確認負離子的產生與放電有關，偵測不同濕度下未放電時反應艙室之負離子濃度，並觀察曝氣瓶內不同水體(自來水、去離子水)對背景濃度的影響。

#### 4.1.1 以自來水產生濕度

通入相對濕度為 80 %、流量為 2.5 LPM 之氣流連續偵測 90 分鐘，將 60 秒內數據取一平均值紀錄結果如圖 4.1，由圖表發現通入氣流後背景濃度隨時間上升，直至濃度  $13 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$  後增加幅度逐漸減緩，初步進行放電測試發現負離子會與電暈放電產生之負離子抵消，造成後續研究濕度與放電產生負離子數量結果受到干擾。由於相同的負離子並不會互相反應、結合，因此推測與電暈放電產生的負離子種類不相同。

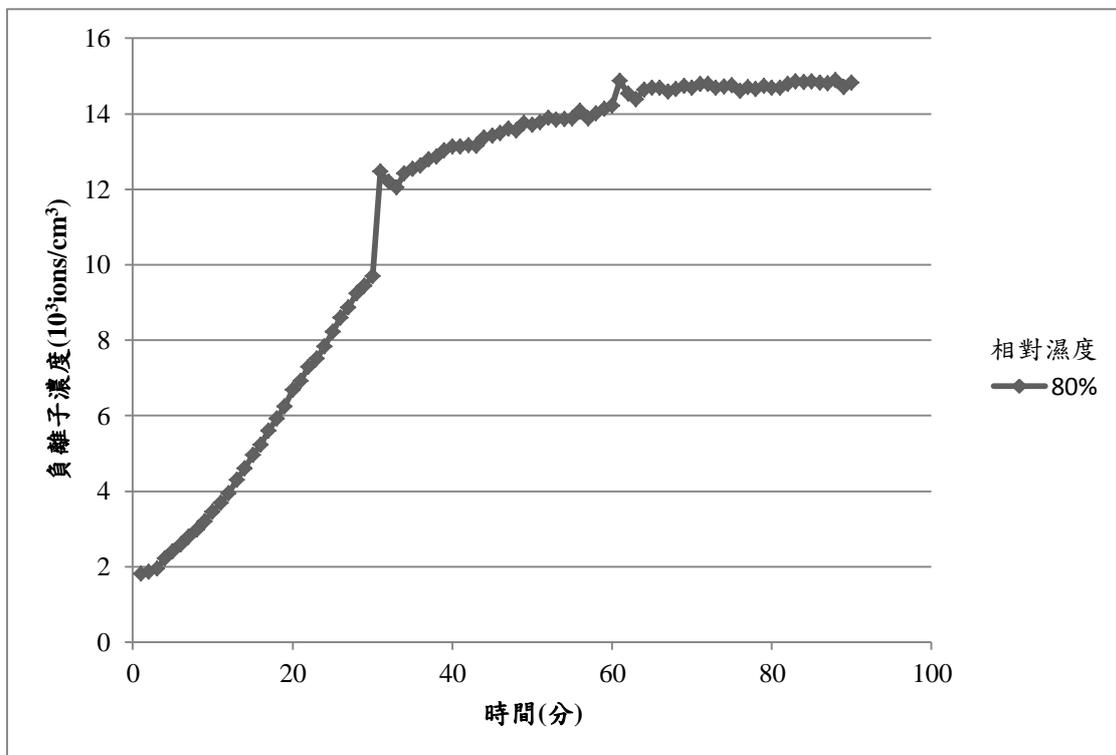


圖4.1 曝氣瓶產生負離子之背景濃度



為了降低此種負離子之產量可以增加曝其瓶後方的管線，使氣體再傳輸到反應艙所需時間延長，當時間超過水滴破碎產生之負離子生命週期時，負離子會自然消散；亦可以在曝氣瓶後之管線彎接頭使氣流產生 90 度轉向亦能有效的降低曝氣瓶產生的負離子進入艙室中。

#### 4.1.2 以去離子水產生濕度

通入相對濕度分別為 0 %、20 %、40 %、60 %、80 %、流量為 2.5 LPM 之氣流連續偵測 30 分鐘，將 60 秒內數據取一平均值紀錄結果如圖 4.2。

實驗結果顯示在同樣的管線配置下負離子濃度並不會隨之增加，表示去離子水的萊納德效應比起一般自來水減少許多，且相關研究顯示在水中有添加物(精油)會增進水滴破碎產生負離子的殺菌效果(Tyagi et al., 2010)，但其很有可能是因為水中的添加物增進了萊納德效應產生的負離子。

再將各濕度 30 分鐘內的負離子濃度取平均值，繪製成負離子背景濃度與相對濕度的關係如圖 4.3，濕度自 60 % 上升至 80 % 時因為空氣中水氣增加，負離子容易與其他水分子結合，始空氣負離子電負度下降，減少負離子的數量，與文獻研究一致 Wu et al. (2006)，亦符合 Richardson et al. (2003) 描述水氣充足時過氧陰離子自由基( $O_2^-$ )易反應為過氧化氫( $H_2O_2$ )，而濕度低時負離子濃度下降主要因為經曝氣瓶至反應艙的氣流減小，始空氣負離子的數量減少了。後續實驗曝氣瓶水樣使用去離子水，去離子水樣在任一濕度下背景濃度都低於  $10^3$  ions/cm<sup>3</sup>，所以在後續的實驗忽略負離子的背景濃度。

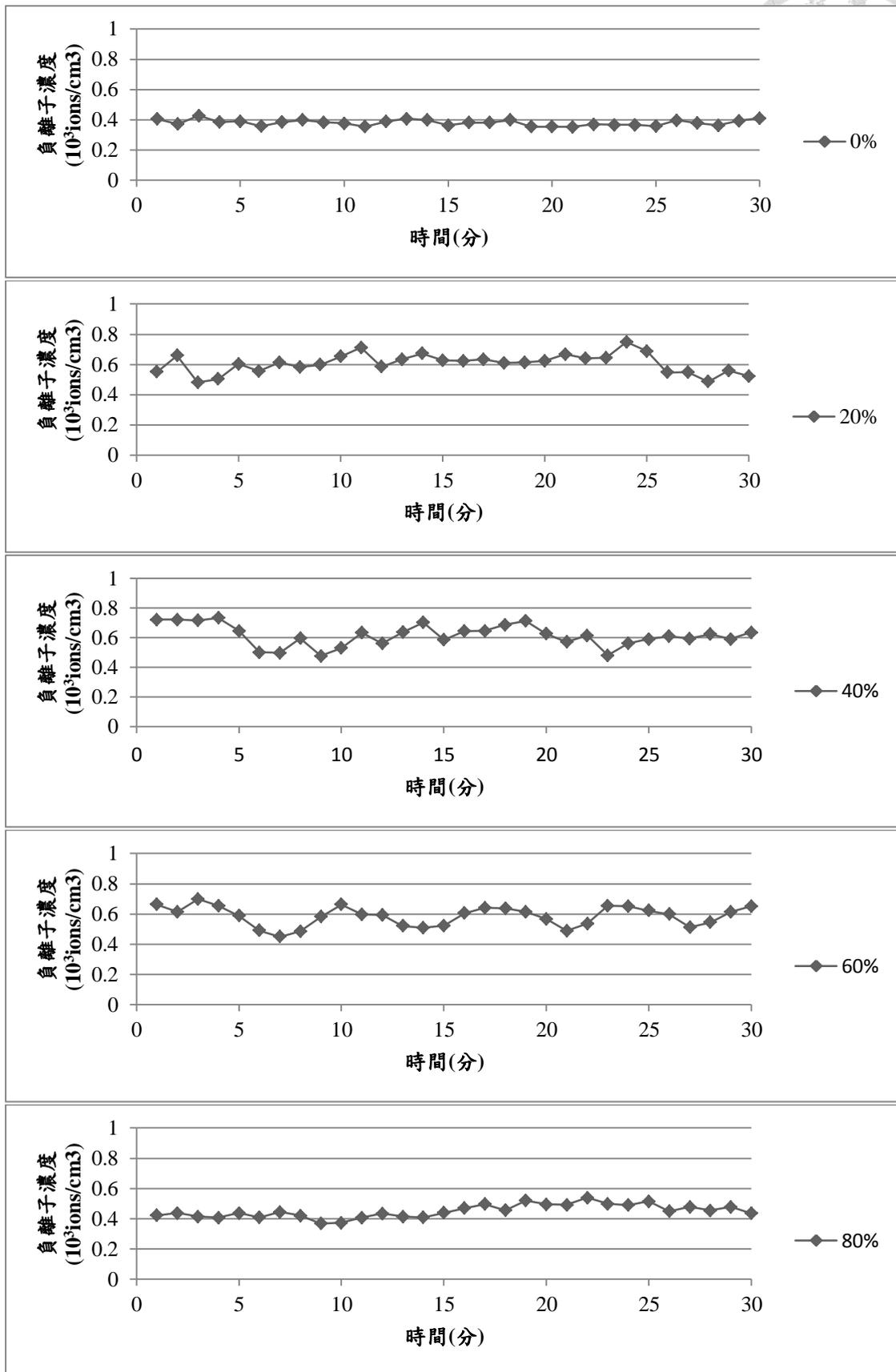


圖4.2 不同濕度負離子背景濃度值

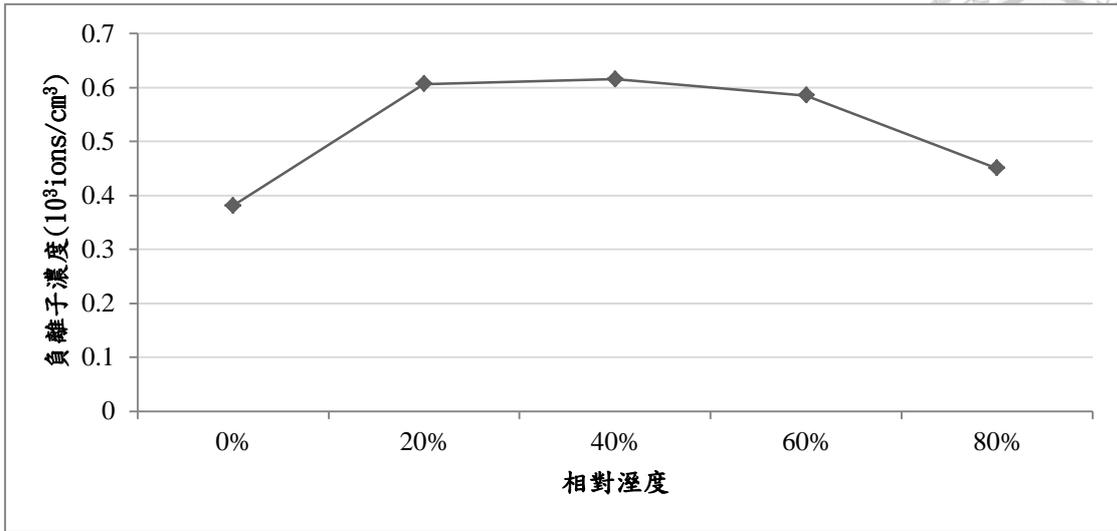


圖4.3 濕度與背景負離子濃度平均值關係



## 4.2 不同種類奈米碳管特性

為了要進一步了解奈米碳管的特性，將碳管透過掃描試電子顯微鏡觀測其生長密度、外觀、長度等物理特性。

### 4.2.1 無摻雜氮之奈米碳管

圖 4.4 為未摻雜氮之奈米碳管 SEM 圖，圖 4.4 中(a)、(c)、(e)以低倍率拍攝，圖中圓柱狀的物體為碳布之纖維，其直徑介於 10 ~ 15  $\mu\text{m}$ ，圓柱狀物體表面類似纖毛物體為奈米碳管。圖中(b)、(d)、(f)以高倍率拍攝。

由圖 4.4 (a)、(c)、(e)可以發現無摻雜氮之奈米碳管生長均勻，生長時間達到 15 分鐘時奈米碳管會團聚，在圖 4.4(e)中可以看到白色的奈米碳管團聚形成的顆粒。在高倍率觀察下奈米碳並不會因為生長時間而有明顯的差異，透過 SEM 圖片測量，生長時間 5 分鐘奈米碳管的直徑介於 55 ~ 75 nm、生長時間 10 分鐘奈米碳管的直徑介於 20 ~ 60 nm、生長時間 15 分鐘奈米碳管的直徑介於 35 ~ 70 nm。

### 4.2.2 氮摻雜之奈米碳管

圖 4.5 為無摻雜氮之奈米碳管 SEM 圖，圖 4.5 中(a)、(c)、(e)以低倍率(3,000x ~ 4,000x)拍攝，圖中圓柱狀的物體為碳布之纖維，其直徑介於 10 ~ 15 $\mu\text{m}$ ，圓柱狀物體表面類似纖毛物體為奈米碳管。圖中(b)、(d)、(f)以高倍率拍攝(20,000x ~ 40,000x)。

由圖 4.5 (a)、(c)發現奈米碳管的叢聚現象相當明顯，(a)、(c)兩者在碳布纖維的縫隙都叢聚成較大的結構，而(e)圖叢聚的現象較少，推測是因為氮摻雜時的成分若是過多或是過少都會造成觸媒叢聚(王等，2009)，導致叢聚現象的產生，而生長時間達 15 分鐘後無叢聚可能是因為奈米碳管長度過常導致斷裂。

透過 SEM 圖片測量，生長時間 5 分鐘奈米碳管的直徑介於 20 ~ 80 nm、生長時間 10 分鐘奈米碳管的直徑介於 40 ~ 100 nm、生長時間 15 分鐘奈米碳管的直徑介於 100 ~ 120 nm。

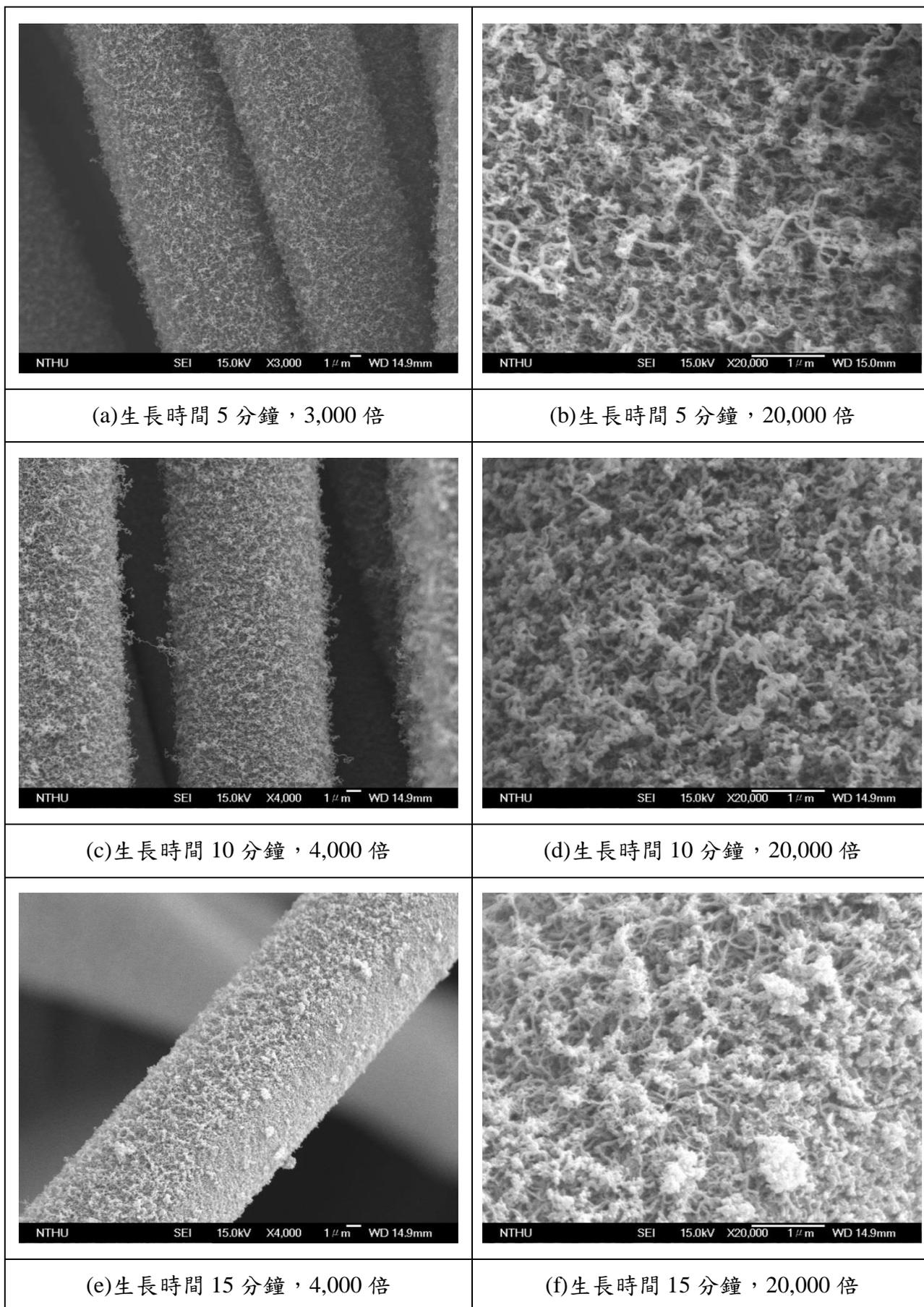


圖4.4 無氮摻雜奈米碳管 SEM 影像圖

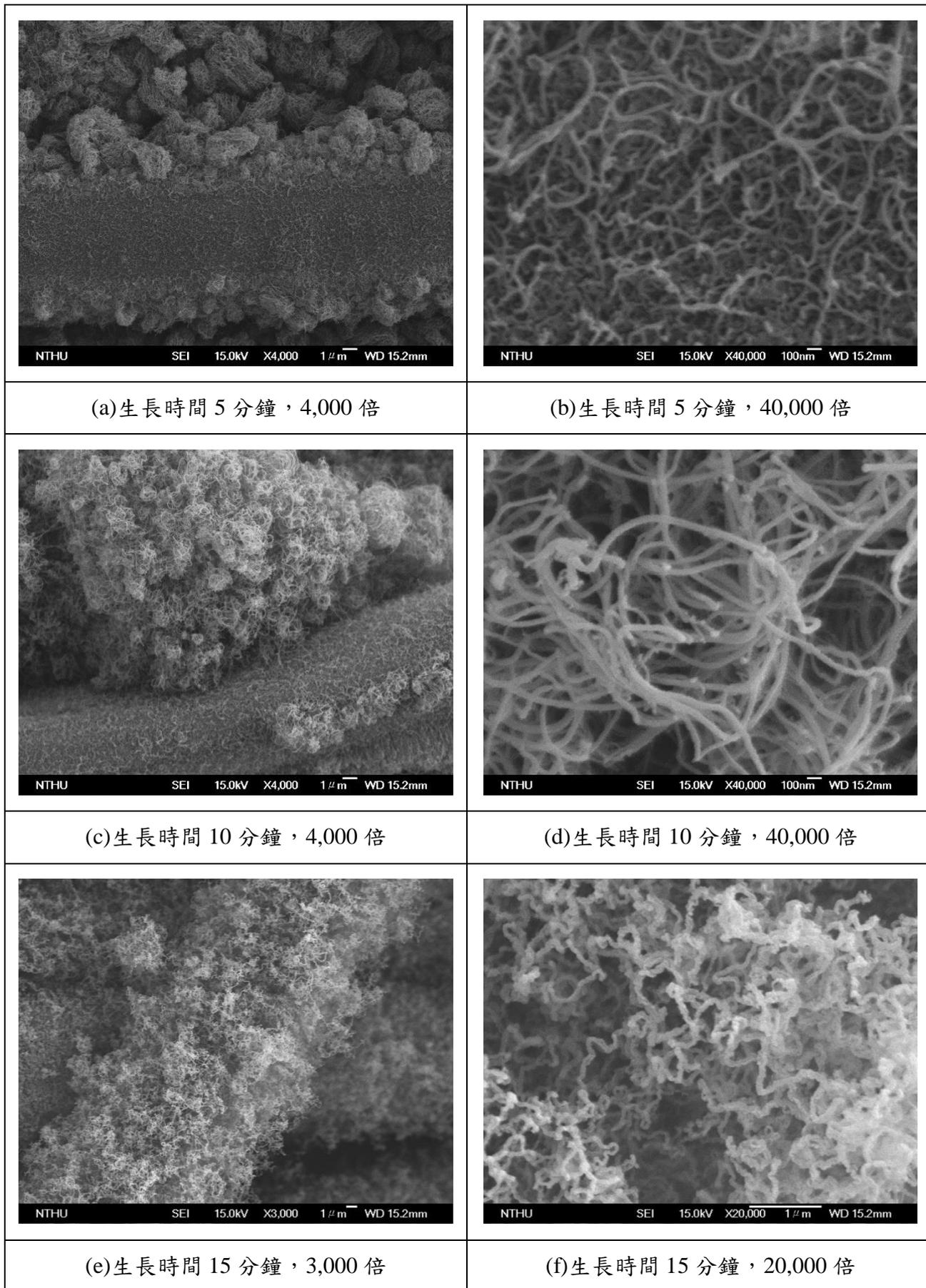


圖4.5 摻雜氮奈米碳管 SEM 影像圖



### 4.3 乾燥空氣下起始電壓

本次實驗比較不同的奈米碳管產生空氣負離子的起始電壓，選用六種不同生成條件的奈米碳管，分別為生長時摻雜氮(N)元素與沒有摻雜氮元素兩大類，各類又分為三種生長時間分別為 5 分鐘、10 分鐘、15 分鐘。實驗通入氣流 2.5 LPM 的乾空氣(相對濕度介於 0 ~ 1.5 % 之間)，溫度控制在  $24 \pm 2^\circ\text{C}$ ，實驗進行三重複。

起始電壓的定義為：在該電壓下負離子濃度自低於  $10^3 \text{ ions/cm}^3$  攀升至  $10^3 \text{ ions/cm}^3$  以上，且電壓持續增加負離子濃度不會再度低於  $10^3 \text{ ions/cm}^3$ ，此電壓稱為起始電壓。由表 1.5 知道負離子濃度達  $10^3 \text{ ions/cm}^3$  為對人有影響之最小濃度，所以以此濃度為分界定義起始電壓。負離子穩定濃度之定義為：當電壓為起始電壓增加 0.2 kV 時，負離子濃度成長會趨於平緩，本研究取該電壓下負離子濃度值定義為負離子穩定濃度進行比較。

實驗連續進行 30 分鐘，自高壓電源供應器自 0 kV 開始逐步增加電壓，每 70 秒增加 0.1 kV，電壓改變瞬間負離子濃度會劇烈的上下震盪，為避免此現象造成之誤差，電壓調動的前 10 秒不紀錄，其餘 60 秒記錄取平均以利觀察趨勢，完整實驗結果於 4.3.1、4.3.2 小節詳述。

#### 4.3.1 無摻雜氮奈米碳管生長時間與起始電壓關係

無摻雜氮之奈米碳管於碳布纖維上生長 5 分鐘製成的電極，高壓電源供應器自 0 kV 開始逐步增加電壓，每 70 秒增加 0.1 kV，電壓調動的前 10 秒不紀錄，其餘 60 秒取平均，放電時空氣負離子濃度與電壓之關係圖 4.6，圖 4.7 為圖 4.6 局部放大圖，以利於觀察起始電壓，三次實驗中分別在 2.2 kV、2.3 kV、2.4 kV 達到負離子濃度  $104.301 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ 、 $309.955 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ 、 $52.049 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$  平均起始放電電壓為 2.3 kV，在達起始電壓前負離子濃度皆不超過  $1.000 \text{ ions/cm}^3$ ，負離子穩定濃度分別為  $452.391 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ 、 $396.663 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ 、 $545.213 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ ，負離子穩定濃度平均值為  $464.756 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ 。

無摻雜氮之奈米碳管於碳布纖維上生長 10 分鐘製成的電極，自高壓電源供應器自 0 kV 開始逐步增加電壓，每 70 秒增加 0.1 kV，電壓調動的前 10 秒不紀錄，其餘 60 秒取平均，放電時空氣負離子濃度與電壓之關係圖 4.8，圖 4.9 為圖 4.8 局部放大圖，以利於觀察起始電壓，三次實驗中分別在 1.9 kV、1.9 kV、2.0 kV 達到負離子濃度  $117.033 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ 、 $31.059 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ 、 $45.645 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$  平均起始放電電壓為 1.93 kV，在達起始電壓前負離子濃度皆不超過  $10^3 \text{ ions/cm}^3$ 。負離子穩定濃度分別為  $104.310 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ 、 $54.321 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ 、 $57.468 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ ，負離子穩定濃度平均值為  $72.033 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ 。

無摻雜氮之奈米碳管於碳布纖維上生長 15 分鐘製成的電極，自高壓電源供應器自 0 kV 開始逐步增加電壓，每 70 秒增加 0.1 kV，電壓調動的前 10 秒不紀錄，其餘 60 秒取平均，放電時空氣負離子濃度與電壓之關係圖 4.10，圖 4.11 為圖 4.10 局部放大圖，以利於觀察起始電壓，三次實驗中分別在 2.0 kV、2.0 kV、2.2 kV 達到負離子濃度  $57.749 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ 、 $355.620 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ 、 $337.743 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$  平均起始電壓為 2.06 kV，在達起始電壓前負離子濃度皆不超過  $10^3 \text{ ions/cm}^3$ 。負離子穩定濃度分別為  $663.699 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ 、 $776.997 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ 、 $769.749 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ ，負離子穩定濃度平均值為  $736.815 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ 。

將無摻雜氮的奈米碳管放電數據整理如表 4.1，生長 10 分鐘的奈米碳管比起生長 5 分鐘與 15 分鐘的奈米碳管有較優良的起始電壓。生長時間自 5 分鐘增長到 10 分鐘時起始電壓自 2.3 kV 減少到 1.93 kV 能降低 0.37 kV 的起始電壓；生長 10 分鐘與 15 分鐘影響起始電壓的差異較小，僅影響 0.13 kV 的起始電壓。

**表 4.1 各種奈米碳管放電起始電壓與穩定負離子濃度**

無摻雜氮碳管生長時間	5 分鐘	10 分鐘	15 分鐘
起始電壓平均值(kV)	2.3(2.2~2.4)	1.93(1.9~2.0)	2.06(2.0~2.2)
穩定負離子濃度平均值( $\times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ )	464(396~545)	72(54~104)	736(663~776)

註: ( )內為實際範圍值

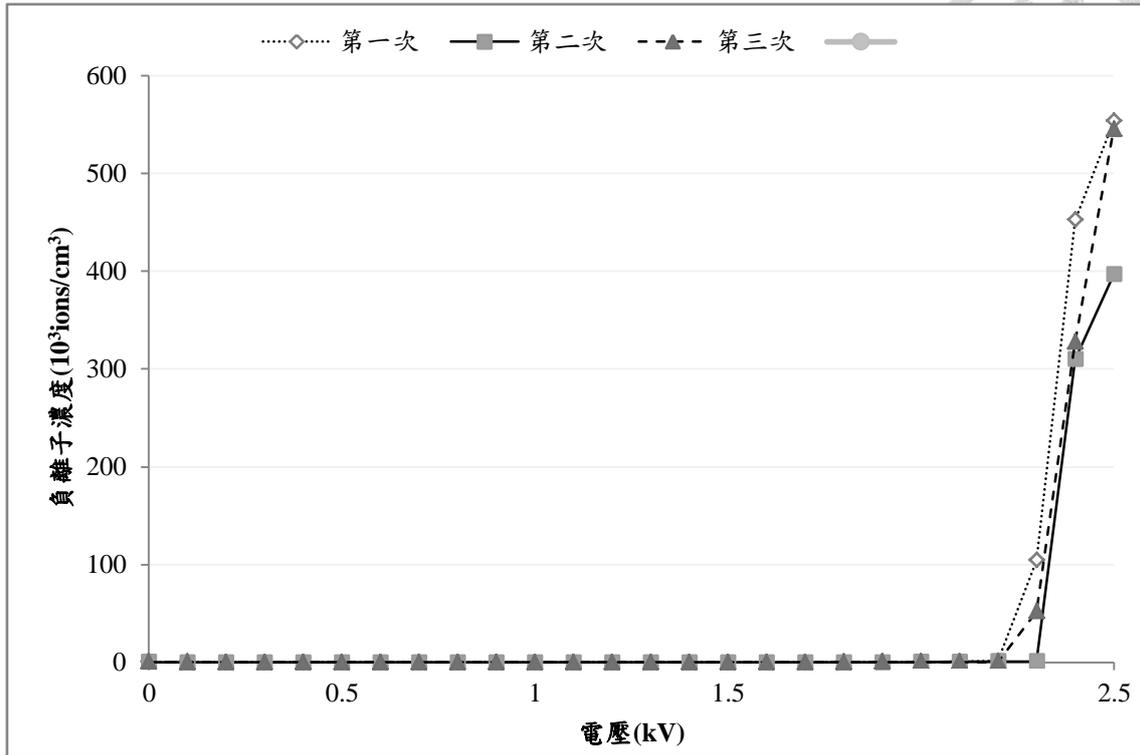


圖4.6 CNT-5 放電電壓與負離子濃度關係圖

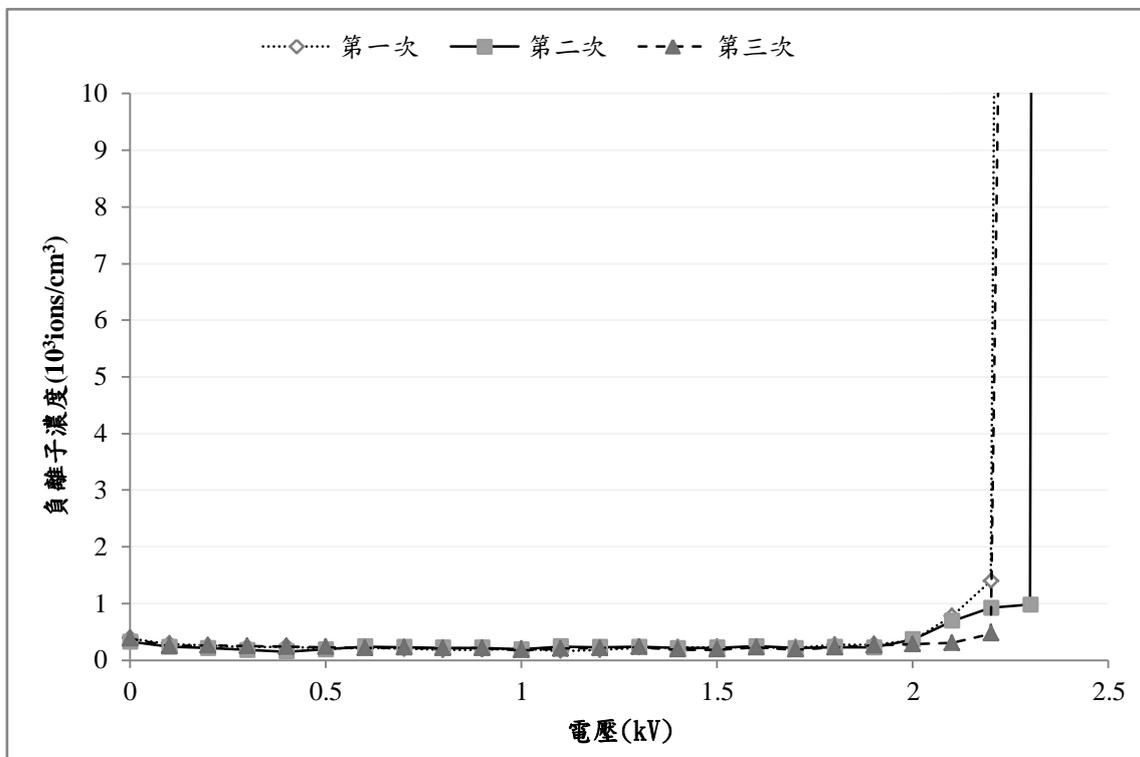


圖4.7 CNT-5 放電電壓與負離子濃度關係圖(低濃度區間)

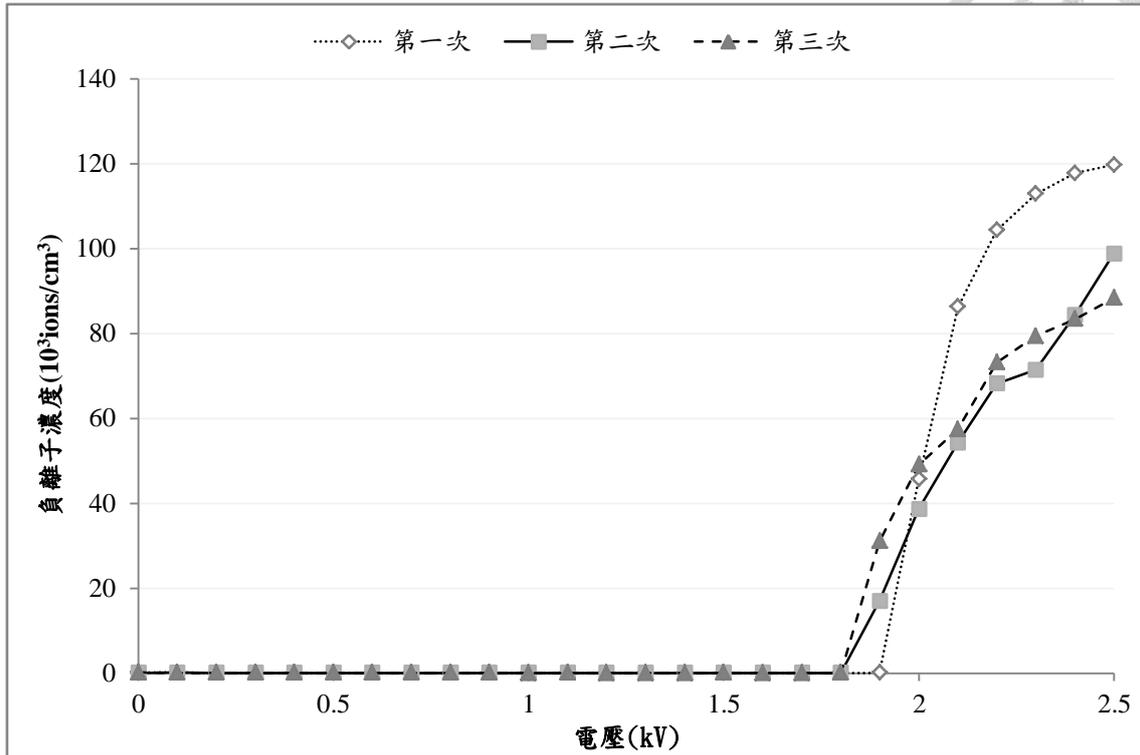


圖4.8 CNT-10 放電電壓與負離子濃度關係圖

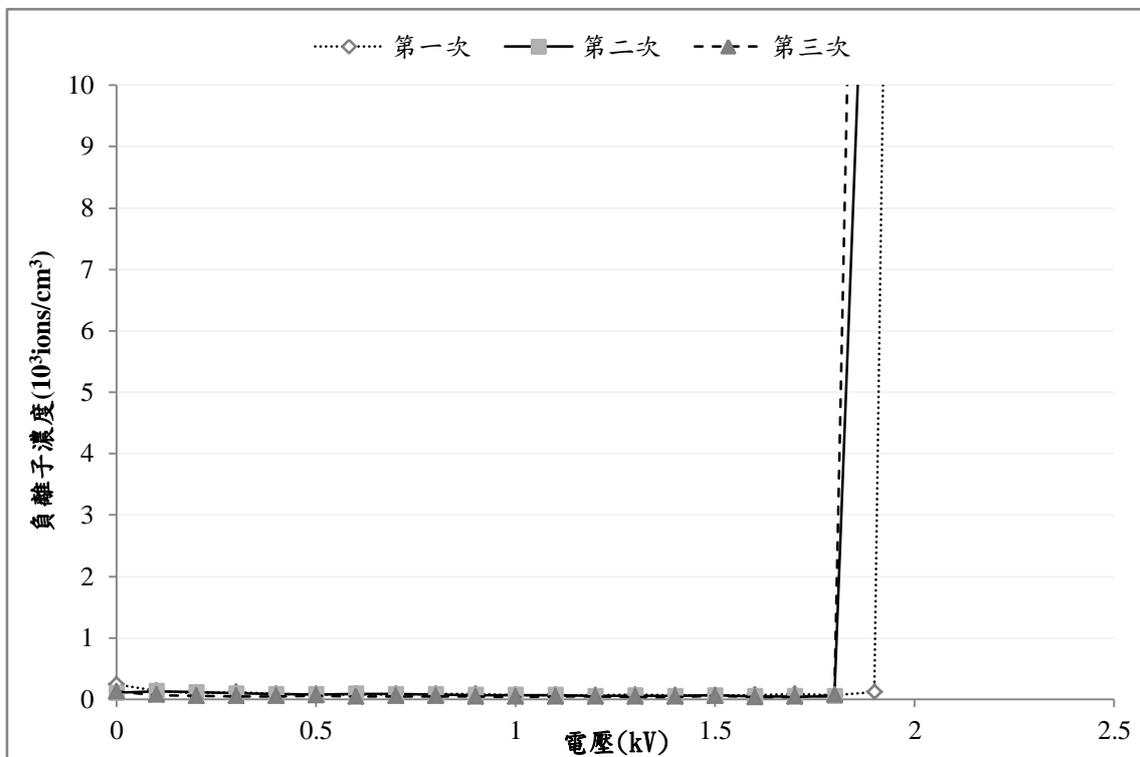


圖4.9 CNT-10 放電電壓與負離子濃度關係圖(低濃度區間)

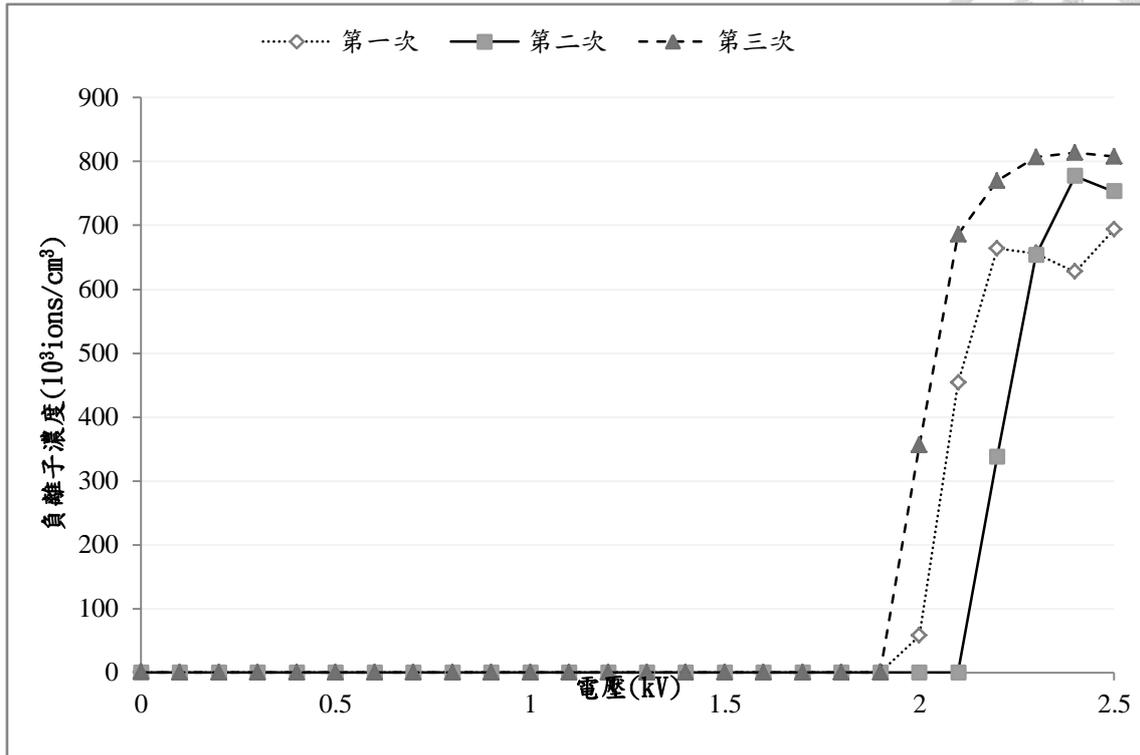


圖4.10 CNT-15 放電電壓與負離子濃度關係圖

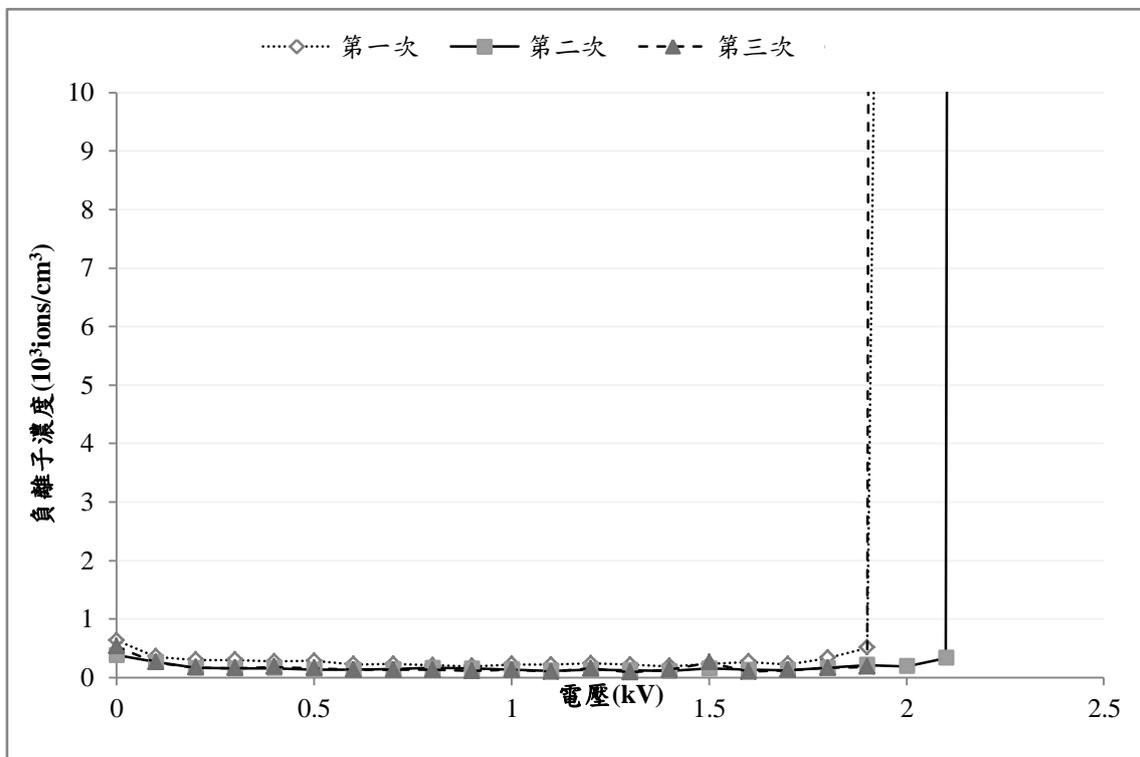


圖4.11 CNT-15 放電電壓與負離子濃度關係圖(低濃度區間)



#### 4.3.2 氮摻雜奈米碳管生長時間與起始電壓關係

摻雜氮之奈米碳管於碳布纖維上生長 5 分鐘製成的電極，自高壓電源供應器自 0 kV 開始逐步增加電壓，每 70 秒增加 0.1 kV，電壓調動的前 10 秒不紀錄，其餘 60 秒記錄取平均，放電時空氣負離子濃度與電壓之關係圖 4.12，圖 4.13 為圖 4.12 局部放大圖，以利於觀察起始電壓，三次實驗中分別在 2.8 kV、3.0 kV、3.3 kV 負離子濃度超過有效值  $1.000 \text{ ions/cm}^3$ ，隨後濃度又下降至有效值以下，未能有效的產生空氣負離子，有可能受到氣流內的雜質或電壓變化之干擾產生的誤差，因此真正的起始電壓應該分別為 3.0 kV、3.3 kV、3.4 kV，負離子濃度分別為  $3.629 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ 、 $12.242 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ 、 $19.990 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$  平均起始電壓為 3.23 kV，負離子穩定濃度分別為  $65.371 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ 、 $40.600 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ 、 $44.256 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ ，負離子穩定濃度平均值為  $50.075 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ 。

摻雜氮之奈米碳管於碳布纖維上生長 10 分鐘製成的電極，自高壓電源供應器自 0 kV 開始逐步增加電壓，每 70 秒增加 0.1 kV，電壓調動的前 10 秒不紀錄，其餘 60 秒記錄取平均，放電時空氣負離子濃度與電壓之關係圖 4.14，圖 4.15 為圖 4.14 局部放大圖，以利於觀察起始電壓，三次實驗中分別在 1.8 kV、1.8 kV、2.0 kV 達到負離子濃度  $2.685 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ 、 $24.520 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ 、 $22.761 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$  平均起始放電電壓為 1.86 kV，在達起始電壓前負離子濃度有超過  $10^3 \text{ ions/cm}^3$  之情況發生，但隨後又迅速的降下，應為其他因素干擾，不列入起始電壓計算。負離子穩定濃度分別為  $93.656 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ 、 $114.778 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ 、 $102.764 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ ，負離子穩定濃度平均值為  $103.733 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ 。

雜氮之奈米碳管於碳布纖維上生長 15 分鐘製成的電極，自高壓電源供應器自 0 kV 開始逐步增加電壓，每 70 秒增加 0.1 kV，電壓調動的前 10 秒不紀錄，其餘 60 秒記錄取平均，放電時空氣負離子濃度與電壓之關係圖 4.16，圖 4.17 為圖 4.16 局部放大圖，以利於觀察起始電壓，三次實驗中分別在 2.3 kV、2.3 kV、2.4 kV 達到負離子濃度  $174.831 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ 、 $552.136 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ 、 $567.096 \times 10^3$

ions/cm<sup>3</sup> 平均起始放電電壓 2.33 kV，在達起始電壓前負離子濃度曾超過 10<sup>3</sup> ions/cm<sup>3</sup>，但僅有一次實驗發生，無再現性，應為其他干擾因素造成，不作為起始電壓考慮。負離子穩定濃度分別為 498.449 × 10<sup>3</sup> ions/cm<sup>3</sup>、701.697 × 10<sup>3</sup> ions/cm<sup>3</sup>、731.176 × 10<sup>3</sup> ions/cm<sup>3</sup>，負離子穩定濃度為平均值 643.565 × 10<sup>3</sup> ions/cm<sup>3</sup>。

將摻雜氮的奈米碳管放電數據整理如表 4.2，生長 10 分鐘的奈米碳管比起生長 5 分鐘與 15 分鐘的奈米碳管有較優良的起始電壓。生長時間自 5 分鐘增長到 10 分鐘時起始電壓自 3.23 kV 減少到 1.86 kV，降低了 1.37 kV 之多；生長 10 分鐘與 15 分鐘影響起始電壓的差異較小，對摻雜氮的碳管影響 0.47 kV。

生長時間為 5 分鐘與 15 分鐘時含氮的奈米碳管有較高的起始電壓，生長時間為 10 分鐘時差異並不明顯，這可能是因為摻雜氮的奈米碳管具有較好的甲醇氧化性。比較摻雜與未摻雜氮的奈米碳管起始電壓，摻雜氮的奈米碳管生長時間為 10 分鐘時有最低的起始電壓 1.86 kV。

**表 4.2 各種奈米碳管放電起始電壓與負離子穩定濃度**

氮摻雜碳管生長時間	5 分鐘	10 分鐘	15 分鐘
起始電壓平均值(kV)	3.23(2.8~3.3)	1.86(1.8~2.0)	2.33(2.3~2.4)
負離子穩定濃度平均值(×10 <sup>3</sup> ions/cm <sup>3</sup> )	50(40~65)	104(93~114)	644(498~731)

註：( )內為實際範圍值

使用奈米碳管極板作為電極放電，通過起始電壓後負離子濃度會急遽的上升，達到特定濃度後上生會逐漸趨緩。生長 10 分鐘之奈米碳管雖然有最低的起始電壓，但放電後穩定產生負離子濃度卻是所有生長時間中最低的；無摻雜生長 15 分鐘起始電壓雖略比 10 分鐘高一些，但其負離子穩定濃度約 736.816 × 10<sup>3</sup> ions/cm<sup>3</sup> 而生長時間 10 分鐘的僅 72.034 × 10<sup>3</sup> ions/cm<sup>3</sup>；摻雜氮的碳管有相同的趨勢，生長 15 分鐘起始電壓略比 10 分鐘高一些，但其負離子穩定濃度約 643.565 × 10<sup>3</sup> ions/cm<sup>3</sup> 遠高於生長 10 分鐘的 103.733 × 10<sup>3</sup> ions/cm<sup>3</sup>。

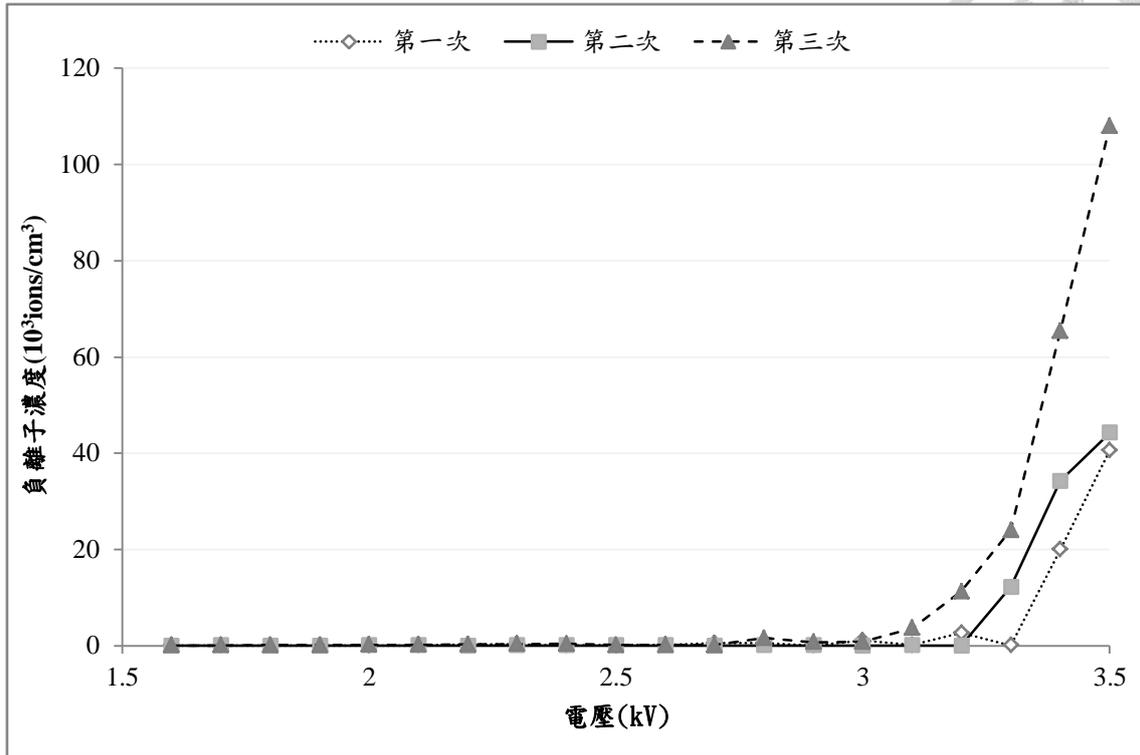


圖4.12 CNT-N5 放電電壓與負離子濃度關係圖

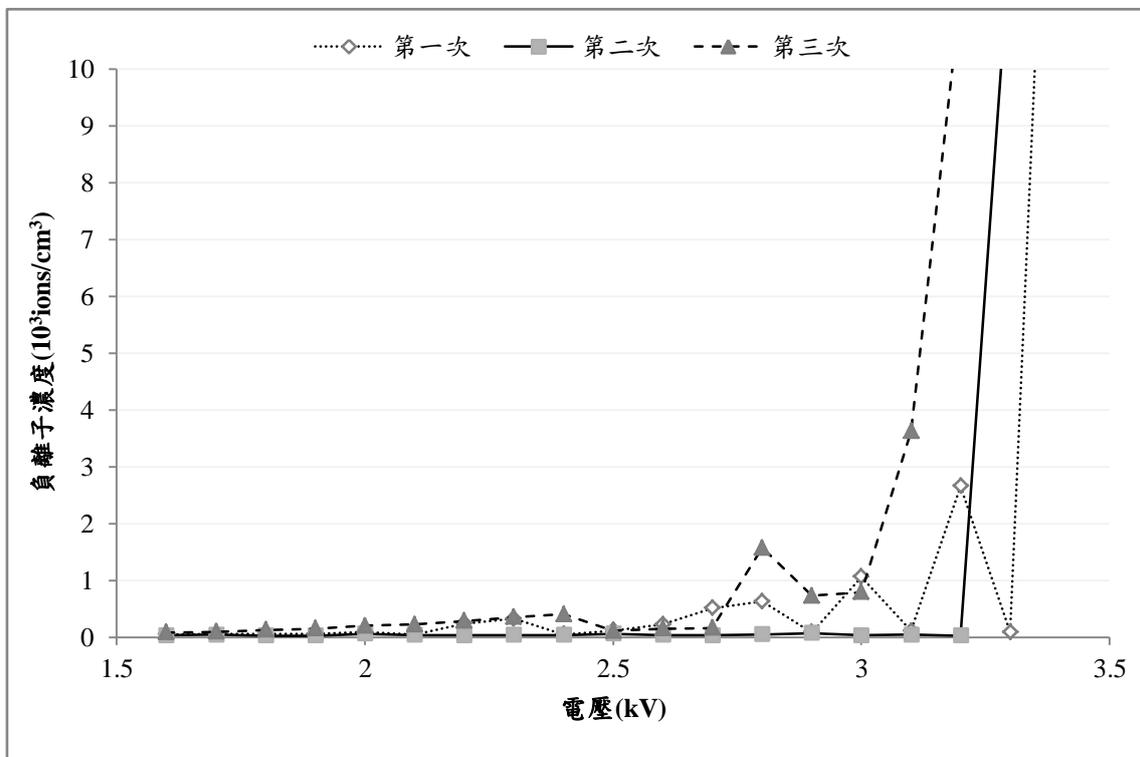


圖4.13 CNT-N5 放電電壓與負離子濃度關係圖(低濃度區間)

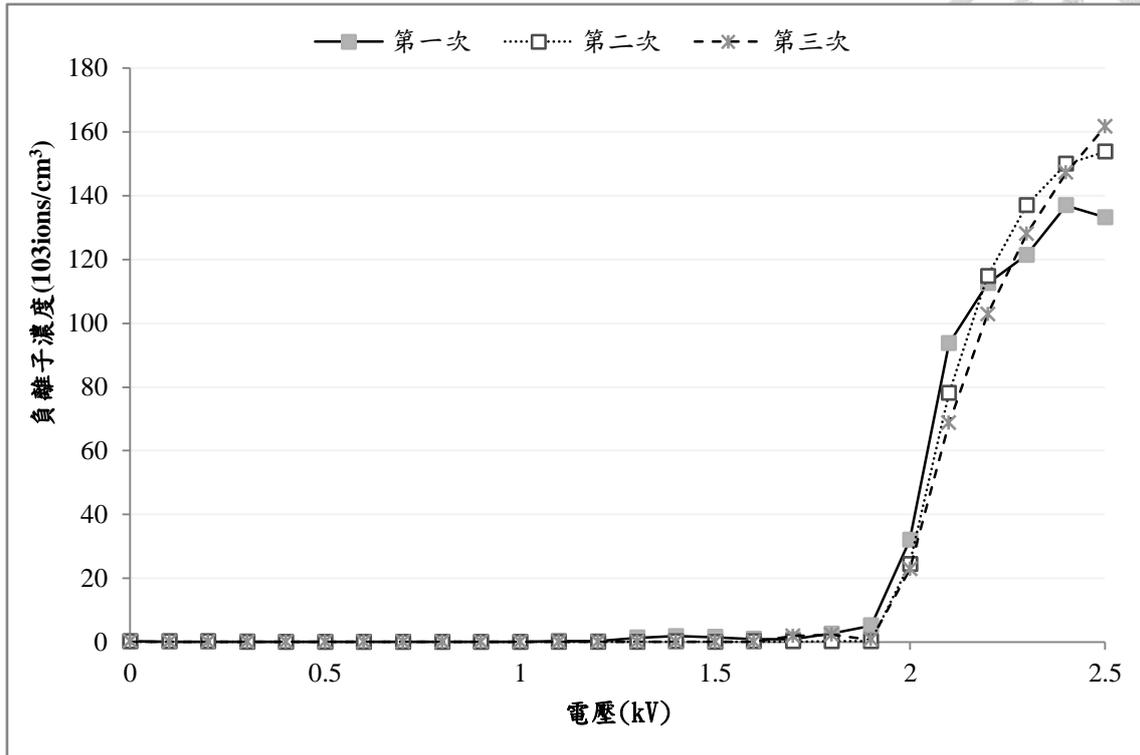


圖4.14 CNT-N10 放電電壓與負離子濃度關係圖

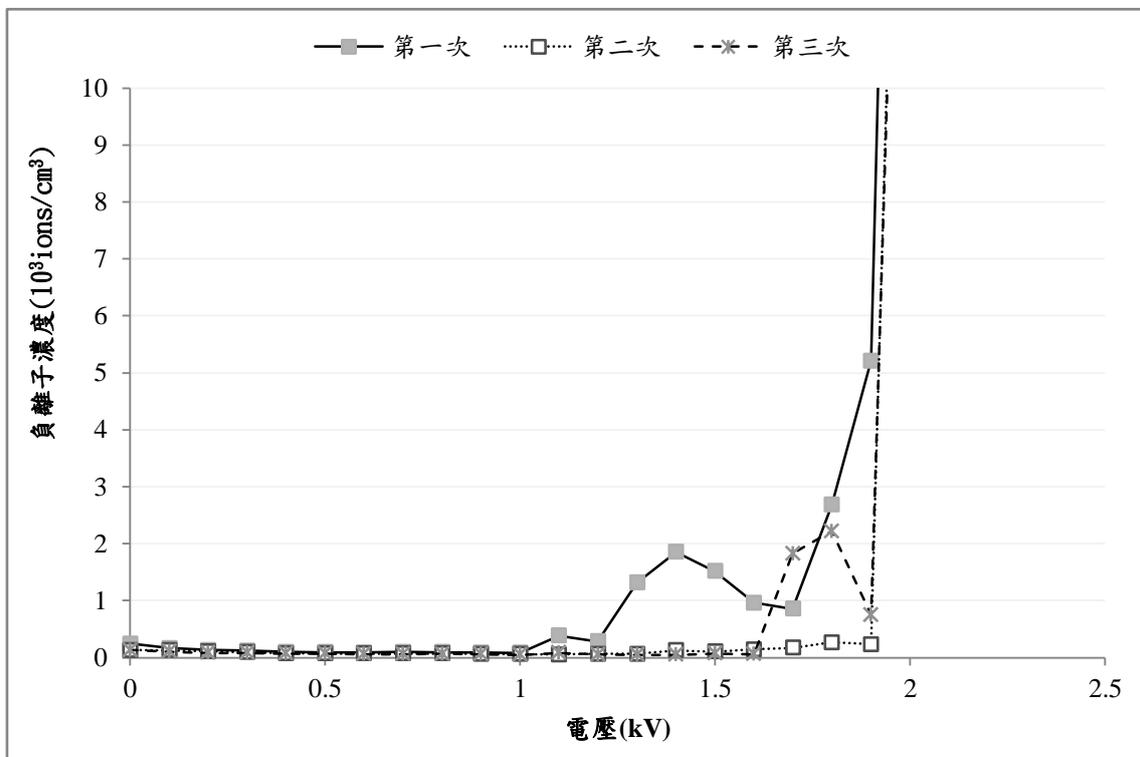


圖4.15 CNT-N10 放電電壓與負離子濃度關係圖(低濃度區間)

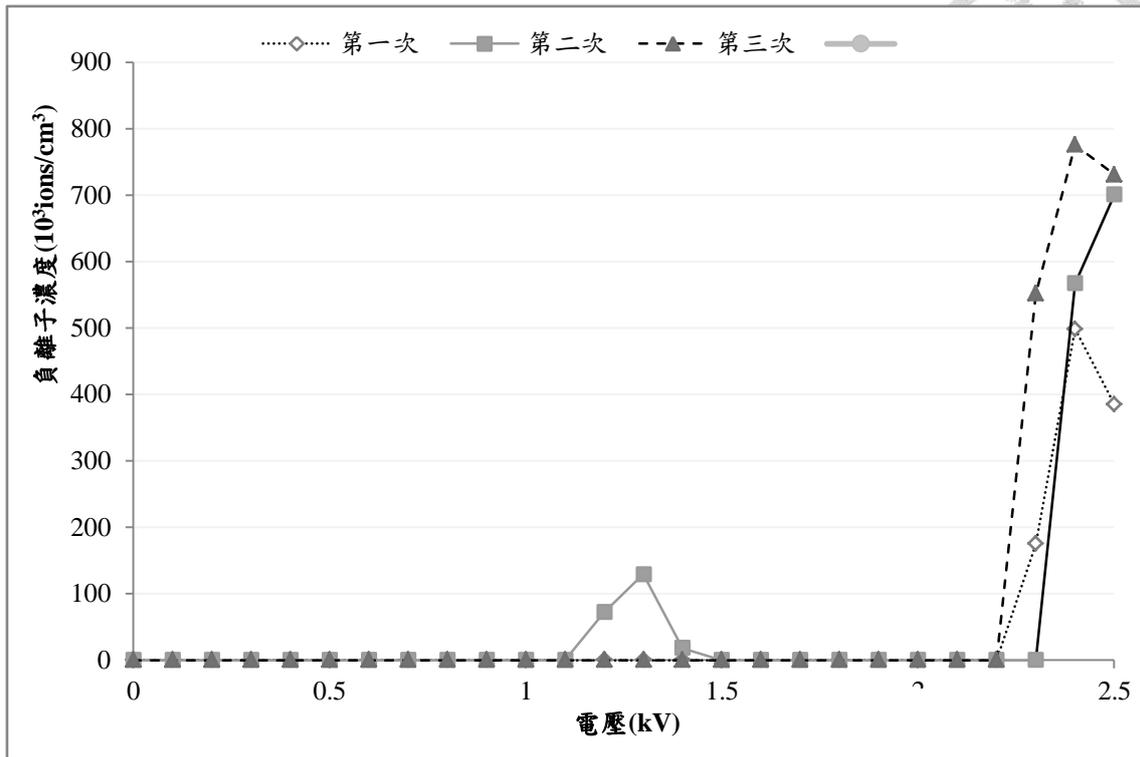


圖4.16 CNT-N15 生長放電電壓與負離子濃度關係圖

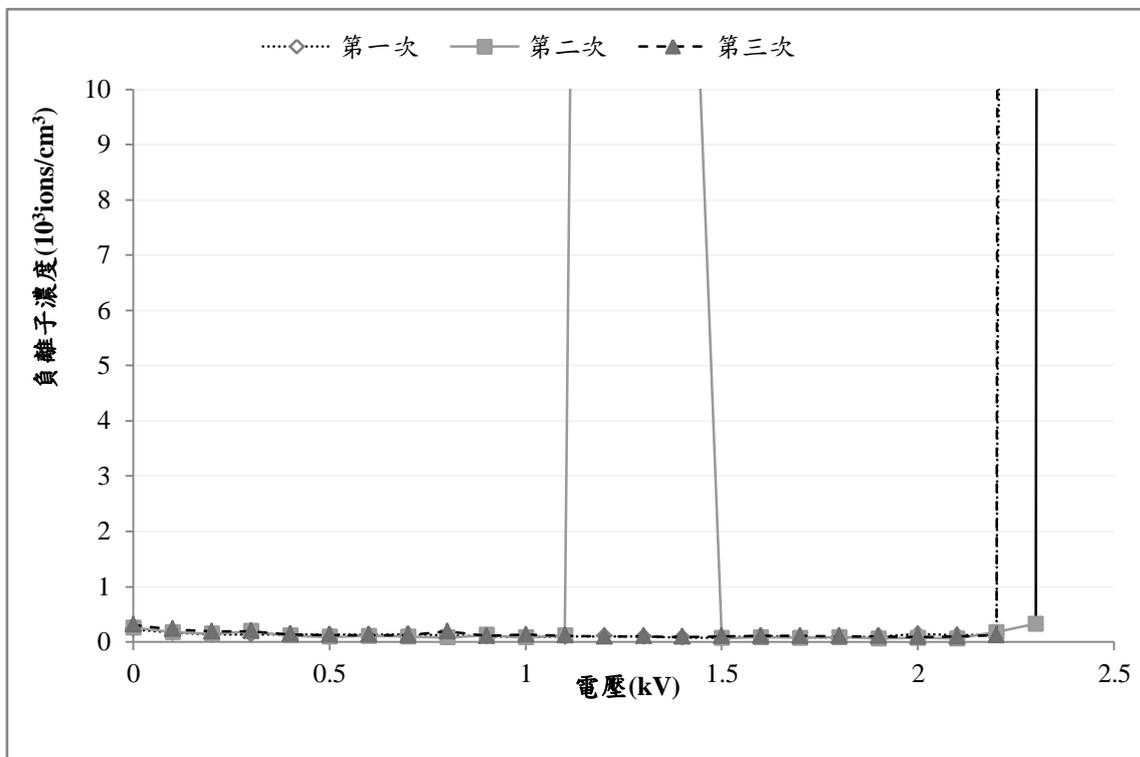


圖4.17 CNT-N15 放電電壓與負離子濃度關係圖(低濃度區間)



#### 4.4 濕度對起始電壓之影響

本次實驗比較不同濕度下的起始電壓，選用六種不同生成條件的奈米碳管，分別為生長時摻雜氮(N)元素與沒有摻雜氮元素兩大類，各類又分為三種生長時間分別為 5 分鐘、10 分鐘、15 分鐘。實驗通入氣流 2.5LPM，以乾濕空氣流量比例調整 5 個相對濕度值分別為 0 %、20 %、40 %、60 %、80 %，溫度控制在  $24 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

實驗連續進行 30 分鐘，自高壓電源供應器自 0 kV 開始逐步增加電壓，每 70 秒增加 0.1 kV，電壓改變瞬間負離子濃度會劇烈的上下震盪，為避免此現象造成之誤差，電壓調動的前 10 秒不記錄，其餘 60 秒記錄取平均以利觀察趨勢。整理實驗數據得到表 4.3

表4.3 不同種類碳管在不同濕度下的起始電壓(kV)

無摻雜氮碳管	0 %	20 %	40 %	60 %	80 %
5 分鐘	2.2	1.6	1.5	1.3	1.6
10 分鐘	1.9	1.3	1.4	1.5	1.1
15 分鐘	2.0	1.3	1.8	1.8	2.0
氮摻雜碳管	0 %	20 %	40 %	60 %	80 %
5 分鐘	3.1	1.1	1	1.1	1.3
10 分鐘	1.8	2.2	2	2	1.9
15 分鐘	2.3	2.0	2.1	2.1	2.1

當濕度自 0 % 上升至 20 %，除了生長時間為 10 分鐘摻雜氮的奈米碳管外，其他的碳管都能明顯的減少起始電壓，推測是因為水氣影響負離子生成機制(圖 2-1)。若環境中無任何的水分子，則產生的負離子僅有可能為  $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{CO}_4^-$ 、 $\text{O}_2^-$ ，其中除了  $\text{NO}_3^-$  生命週期接近 10 秒外，其餘負離子之生命週期都遠低於 1 秒 (Sekimoto et al., 2011)。實驗流量為 2.5 LPM，反應艙的截面積約為  $73.9 \text{ cm}^3$ ，反應艙內的平均空氣流速僅約  $1.13 \text{ cm/s}$ ，負離子自電極產生至偵測器約 18 秒，產生的負離子會和放電電極所帶負電荷互相排斥而增加其移動速率，但要在 1 秒內



達到感測器仍有一定的困難，因此推測感測器偵測到的負離子種類應以  $\text{NO}_3^-$  為主。當有水分子時產生  $\text{NO}_3^-$  的數量增加，會產生  $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)$ 、 $\text{HCO}_3^-(\text{HNO}_3)$  與其他負離子水合物，平均生命週期皆大於 1 秒，可能為濕度自 0 % 上升到 20 % 時所需電壓下降的原因之一。

濕度介於 20 % ~ 60 % 區間並無明顯的趨勢，在 60 % 提升至 80 % 時起始電壓隨之上升，主因為濕度達到定值後，空氣負離子與水反應產生過氧化氫，Richardson et al. (2003) 在實驗中發現濕度達 96 % 時過氧化氫大量產生 (約  $10^{-3}$  g/L)，在 40 % 產生之過氧化氫不足  $10^{-6}$  g/L，表示濕度必須達到定值才會發生此反應。

為了更進一步了解摻雜氮對負離子的效應，將相同生長時間的奈米碳管放在同一張圖比較，圖 4.18 ~ 圖 4.20 依序為生長時間 5 分鐘、10 分鐘、15 分鐘，可以明顯的看出生長時間 10 分鐘與 5 分鐘摻雜氮的奈米碳管在各濕度下起始電壓都高於無摻雜之奈米碳管，生長時間 5 分鐘條件下，摻雜氮奈米碳管的起始電壓小於未摻雜氮奈米碳管的起始電壓，但是從圖 4.24、圖 4.25 可以發現在相對濕度 20 % 生長時間為 5 分鐘摻雜氮的碳管起始電壓為 1.1 kV，實際上負離子濃度快速爬升的電壓為 2 kV 左右，在相對濕度 40 %、60 % 有類似的情況，若比較迅速攀升的電壓，未摻雜的奈米碳管仍較有優勢，因此整體上來說無摻雜氮的奈米碳管在迅速產生負離子的電壓相對需求較低。

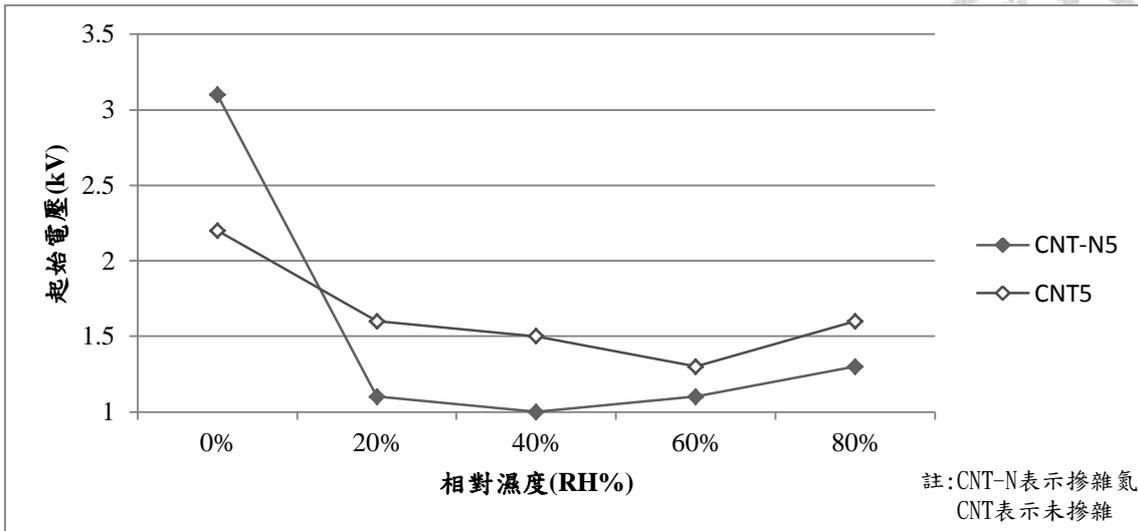


圖4.18 生長 5 分鐘不同奈米碳管不同濕度起始電壓

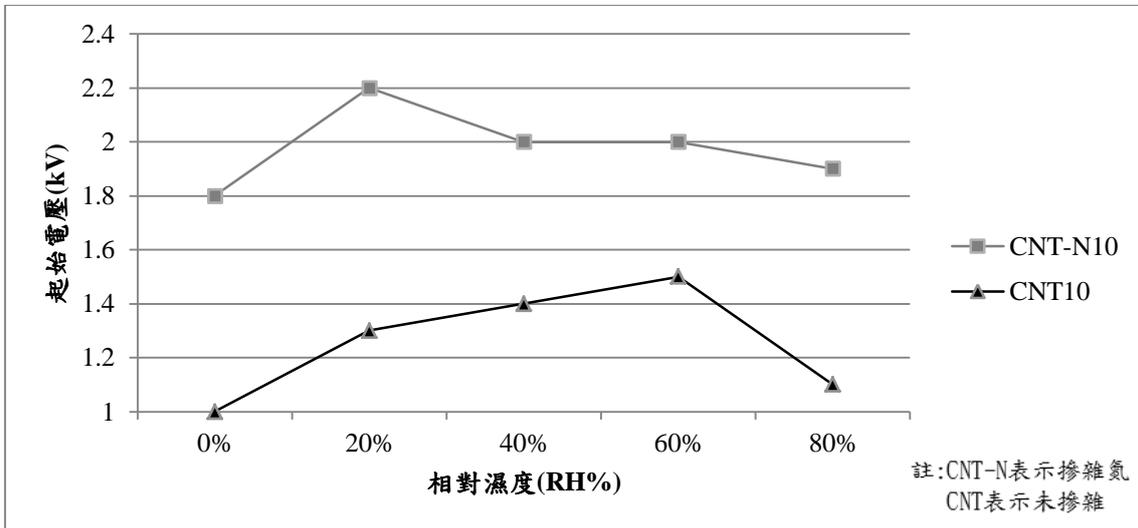


圖4.19 生長 10 分鐘不同奈米碳管不同濕度起始電壓

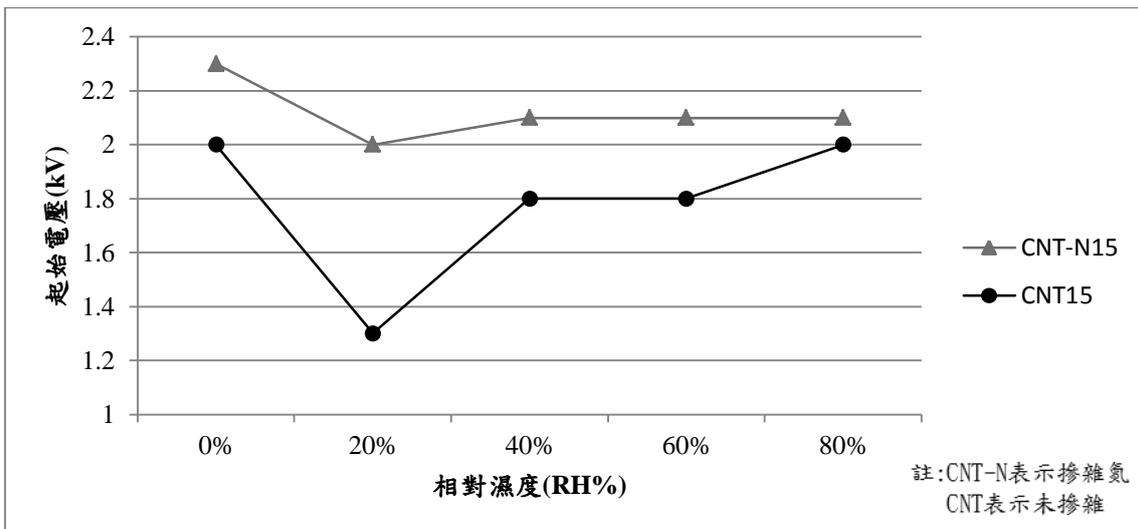


圖4.20 生長 15 分鐘不同奈米碳管不同濕度起始電壓



#### 4.4.1 不同生長時間無摻雜氮奈米碳管之濕度與起始電壓關係

圖 4.21 為無摻雜氮生長 5 min 的奈米碳管在相對濕度 0 %、20 %、40 %、60 %、80 %，起始電壓分別為 2.3 kV、1.6 kV、1.5 kV、1.3 kV、1.6 kV，起始電壓下負離子濃度分別為  $52.442 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ 、 $273.688 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ 、 $406.370 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ 、 $1.211 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ 、 $58.019 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$  不論在何種相對濕度下在 2.3 kV ~ 2.4 kV 間都有負離子濃度下降的趨勢，但下降最明顯的是相對濕度 80 % 時，最低的負離子濃度在 2.2 kV 時達到  $1.945 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$  但仍高於對人體有效值。相對濕度 0 % 在 2.2 kV 前未能有效的產生空氣負離子，相對濕度 20 % 以上電壓介於 1.4 kV ~ 1.8 kV 產生的空氣負離子濃度遠超過  $10^3 \text{ ions/cm}^3$ ，由此可確定濕度的增加有利於降低起始電壓。

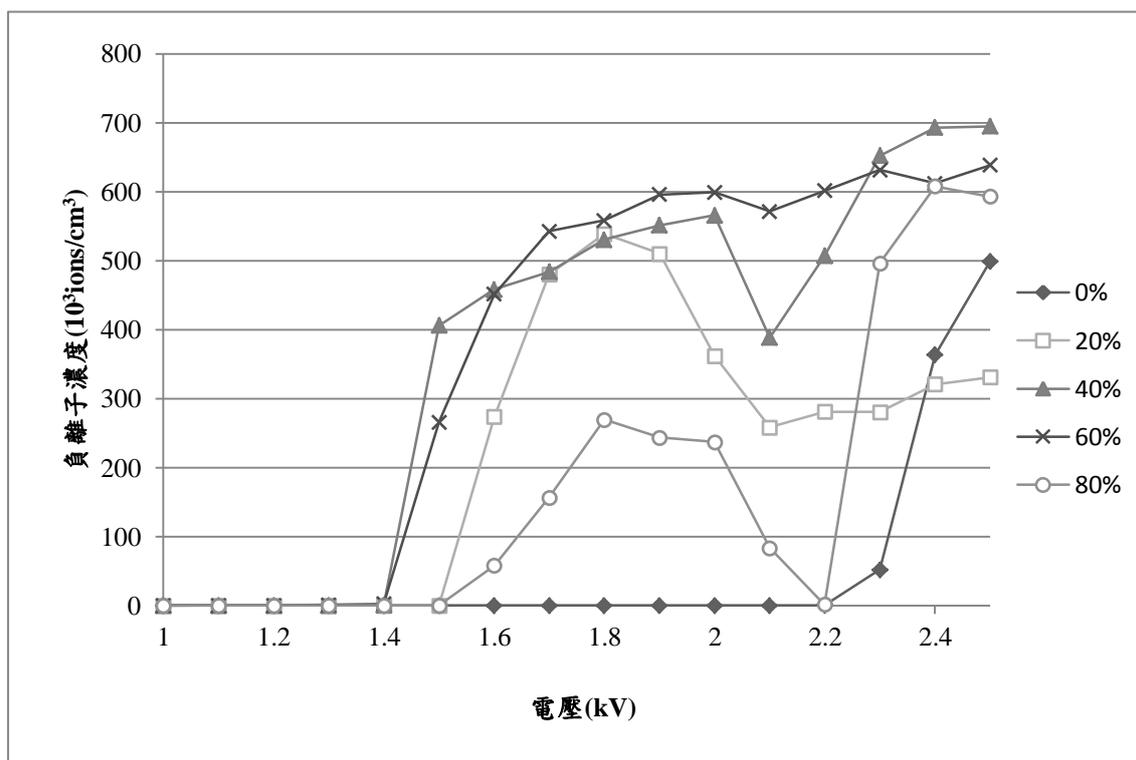


圖4.21 CNT-5 不同濕度下放電產生負離子濃度

圖 4.22 為無摻雜氮生長 10min 的奈米碳管在相對濕度 0 %、20 %、40 %、60 %、80 %，起始電壓分別為 1.9 kV、1.3 kV、1.4 kV、1.5 kV、1.1 kV，起始電壓下負離子濃度分別為  $16.069 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ 、 $1.415 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ 、 $1.720 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ 、 $11.259 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ 、 $3.267 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ 、在溼度自 0 % 到 20 % 可以明顯的減少起始電壓，且在 0 % 時 1.3 kV ~ 1.8 kV 間無法有效的產生空氣負離子，當濕度為 20 % 以上時 1.3 kV ~ 1.9 kV 卻能有效的產生空氣負離子，亦能推測期間產生的負離子與相對濕度 0 % 時產生的空氣負離子可能是不同類型；在相對濕度大於 0 % 通過起始電壓後負離子濃度會緩慢增加，接近 0 % 的起始電壓 1.8 kV 後會迅速的攀升，此時增加的負離子種類與 0 % 可能為同種負離子；濕度 20 ~ 60 % 中隨濕度上生起始電壓逐漸增加。觀察可以發現濕度對低電壓負離子濃度影響較為明顯，1.9 kV 後除了濕度為 0 % 以外，其餘的負離子濃度差異性不大。

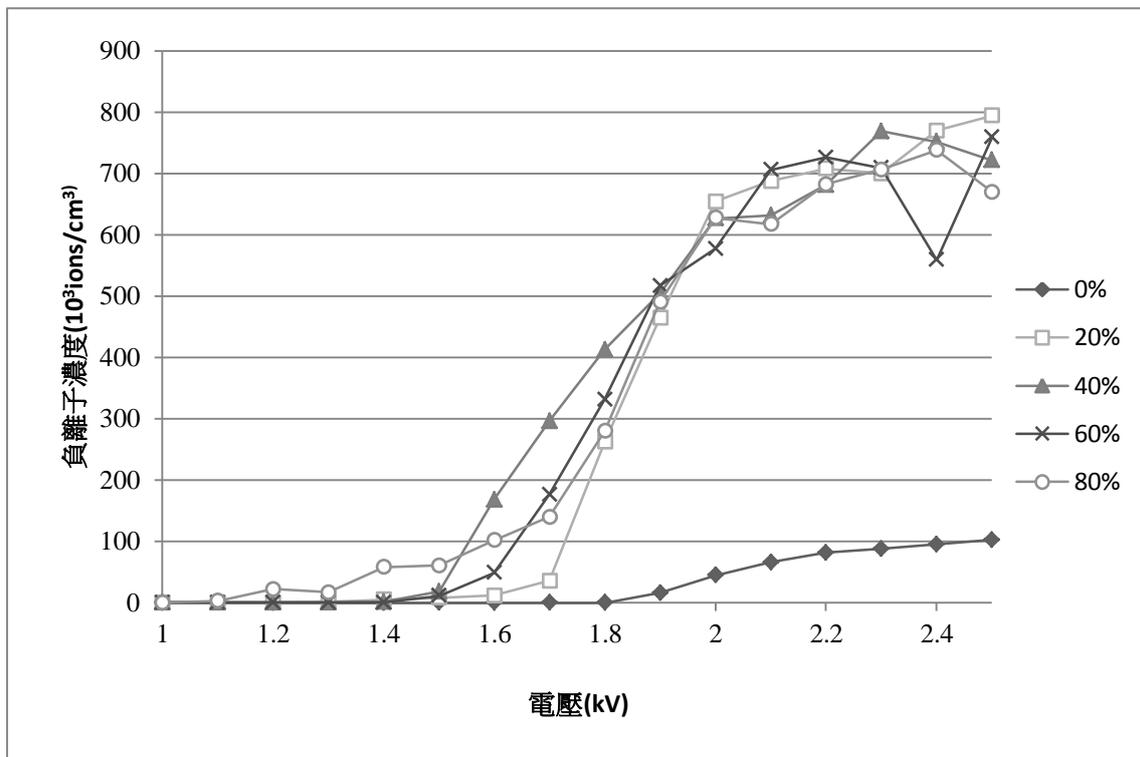


圖4.22 CNT-10 不同濕度下放電產生負離子濃度

圖 4.23 為無摻雜氮生長 15 min 的奈米碳管，在相對濕度 0 %、20 %、40 %、60 %、80 %，起始電壓分別為 2.0 kV、1.3 kV、1.8 kV、1.8 kV、2.0 kV 時，起始電壓下負離子濃度分別為  $137.854 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ 、 $16.987 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ 、 $7.074 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ 、 $1.235 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ 、 $203.814 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ ，濕度為 20 % 時所需的起始電壓最低，但在達到 1.9 kV 前濃度增幅不大；濕度自 0 % 提升到 20 % 時起始電壓會急遽減少，但未達 1.9 kV 前空氣負離子濃度增幅緩慢。約在 2.2 kV 時放電產生負離子濃度逐漸穩定，在 2.4 kV 穩定負離子濃度大小排序為 0 % > 80 % > 60 % > 40 % > 20 %，可以看出除了 0 % 以外其他濕度越高產生負離子濃度越多。

在未摻雜氮的碳管中，相對濕度 0 % 時需要最高起始電壓，其次為相對濕度 80 %，在相對濕度 20 % ~ 60 % 之間無穩定的趨勢，生長時間 5 分鐘時隨濕度增加起始電壓逐漸降低；生長時間為 10 分鐘時隨相對濕度增加起始電壓逐漸增加；生長時間為 15 分鐘時在相對濕度 20 % ~ 60 % 起始電壓無明顯影響。本研究結果顯示過高與過低的相對濕度不利於負離子的生成，適當的相對濕度範圍為 20 % ~ 60 % 之間。

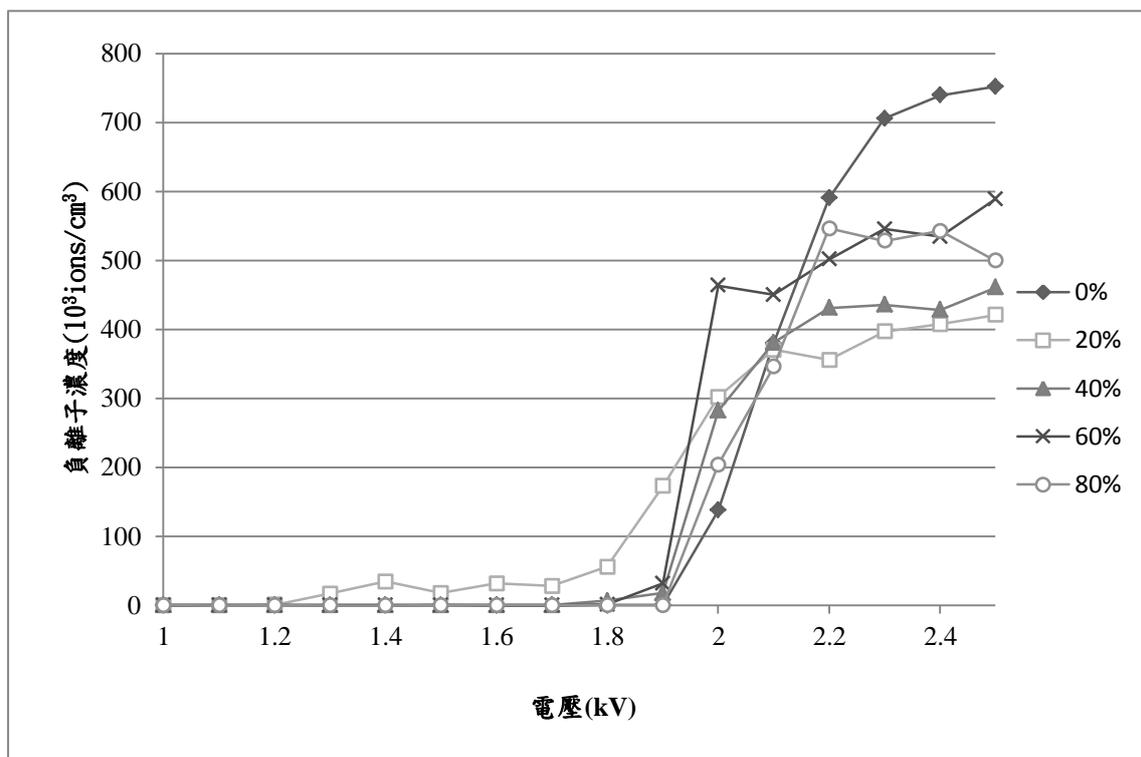


圖 4.23 CNT-15 不同濕度下放電產生負離子濃度



#### 4.4.2 不同生長時間摻雜氮奈米碳管之濕度與起始電壓關係

圖 4.24 為無摻雜氮生長 5 min 的奈米碳管在相對濕度 0 %、20 %、40 %、60 %、80 %，電壓分別達到 3.1 kV、1.1 kV、1.0 kV、1.1 kV、1.3 kV 時，負離子濃度提升至  $1.266 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ 、 $3.012 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ 、 $1.113 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ 、 $1.889 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ 、 $1.478 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ ，自起始電壓開始負離子濃度增幅緩慢，至 2.0 kV 才陸續有明顯的增幅，在 2.0 kV ~ 3.0 kV 範圍內負離子濃度的大小為 80 % > 60 % > 40 % > 20 % > 0 %，如圖 4.25。

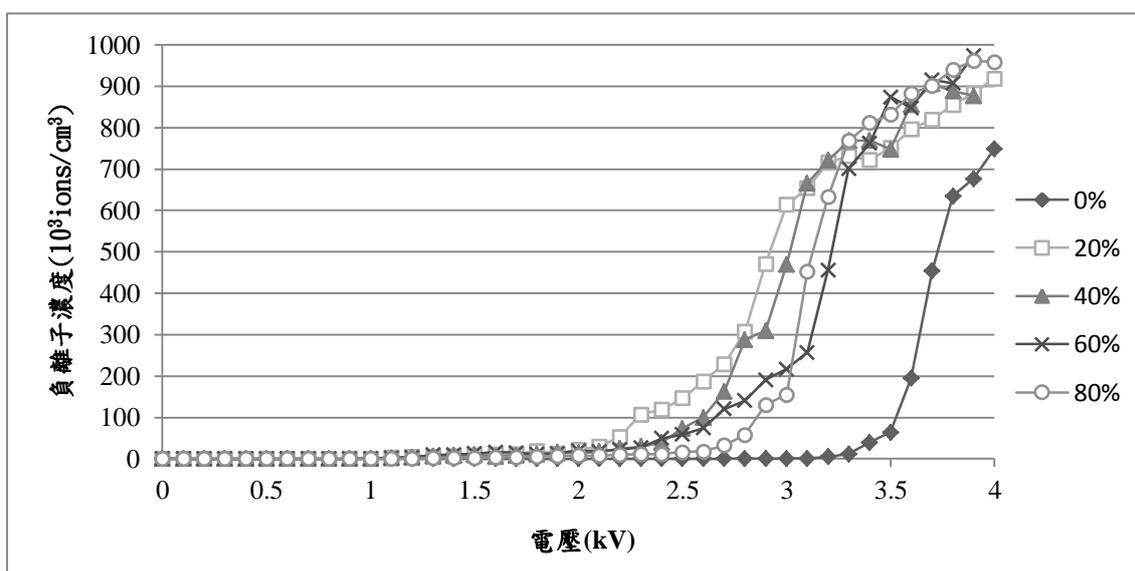


圖4.24 CNT-N5 不同濕度放電產生負離子濃度

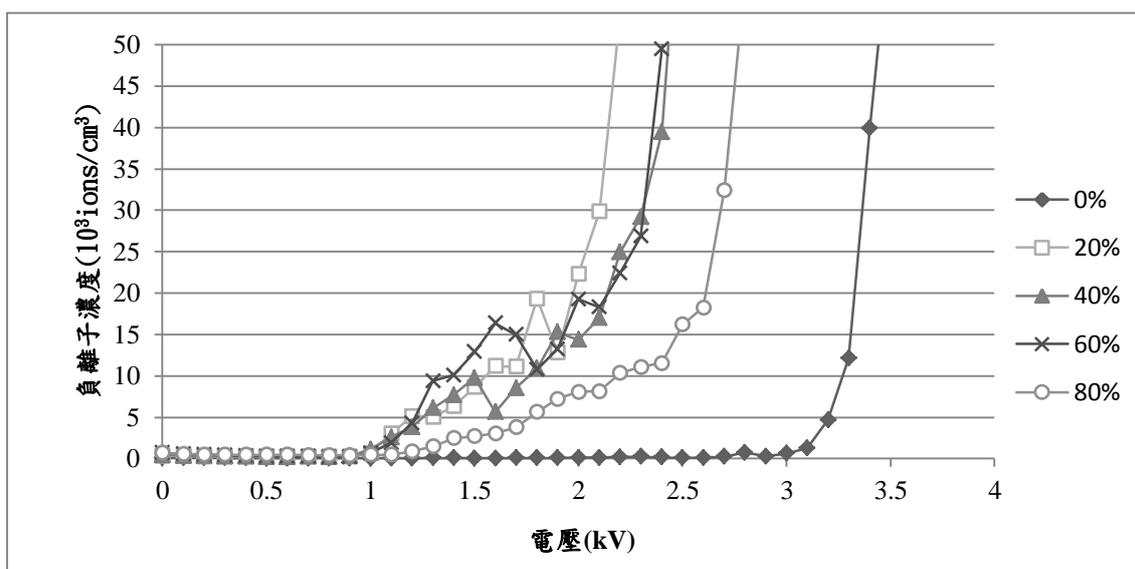


圖4.25 CNT-N5 不同濕度放電產生負離子濃度(低濃度區間)

圖 4.26 為無摻雜氮生長 5 min 的奈米碳管在相對濕度 0 %、20 %、40 %、60 %、80 %，起始電壓分別為 1.8 kV、2.2 kV、2.0 kV、2.0 kV、1.9 kV，起始電壓下負離子濃度分別為  $1.585 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ 、 $1.298 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ 、 $2.683 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ 、 $1.469 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ 、 $2.470 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ ，起始電壓在各種濃度下差異不大，負離子濃度迅速爬升之位置也相當雷同，明顯差異在於 2.5 kV 後負離子濃度下降後二度爬升的電壓，相對溼度 60 % 在 2.7 kV 負離子濃度回升至  $600 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$  左右；相對溼度 40 % 在 2.9 kV 負離子濃度回升至  $580 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$  左右；相對溼度 40 % 在 2.9 kV 負離子濃度回升至  $580 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$  左右；相對溼度 20 % 在 2.9 kV 負離子濃度回升至  $350 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$  左右，而濕度 80 % 與 0 % 並不會有突降與突升的情況發生，負離子濃度下降最劇烈的是相對濕度 40 % 的條件，最低濃度為  $87 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$  並明顯無低於相對濕度 0 %。在 2.5 kV 負離子濃度的排序為 80 % > 60 % > 40 % > 20 % > 0 %。

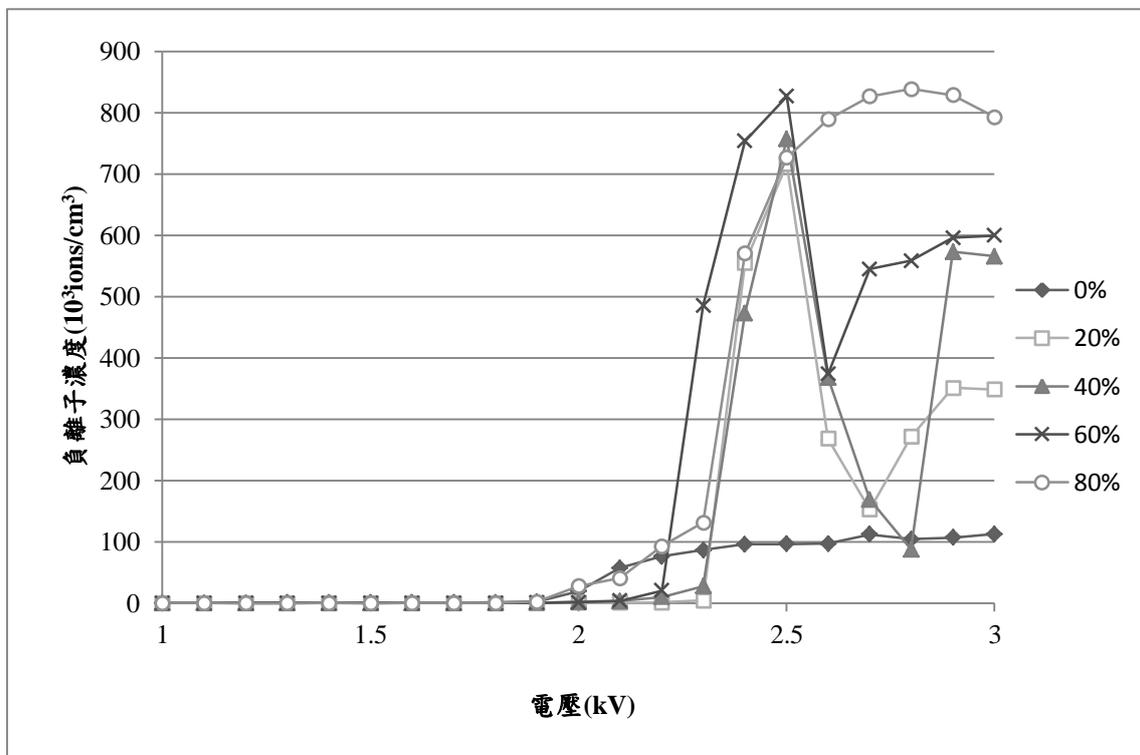


圖4.26 CNT-N10 不同濕度下放電產生負離子濃度

圖為無摻雜氮生長 5 min 的奈米碳管在相對濕度 0 %、20 %、40 %、60 %、80 %，電壓分別達到 2.3 kV、2.0 kV、2.1 kV、2.1 kV、2.1 kV 時，負離子濃度提升至  $242432 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ 、 $1.022 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ 、 $38.056 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ 、 $1.350 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ 、 $1.079 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ ，所以此電壓即為起始電壓，相對溼度 0 % 時起始電壓最高，可以說明濕度對起始電壓有正面的影響，相對濕度在 20 % ~ 80 % 之間空氣負離子濃度並無明顯差異。

本研究結果顯示，摻雜氮的奈米碳管結果與未摻雜氮的碳管類似，相對濕度 0 % 與 80 % 時所需要的起始電壓較高，在 20 % ~ 60 % 區間能有較低的起始電壓。

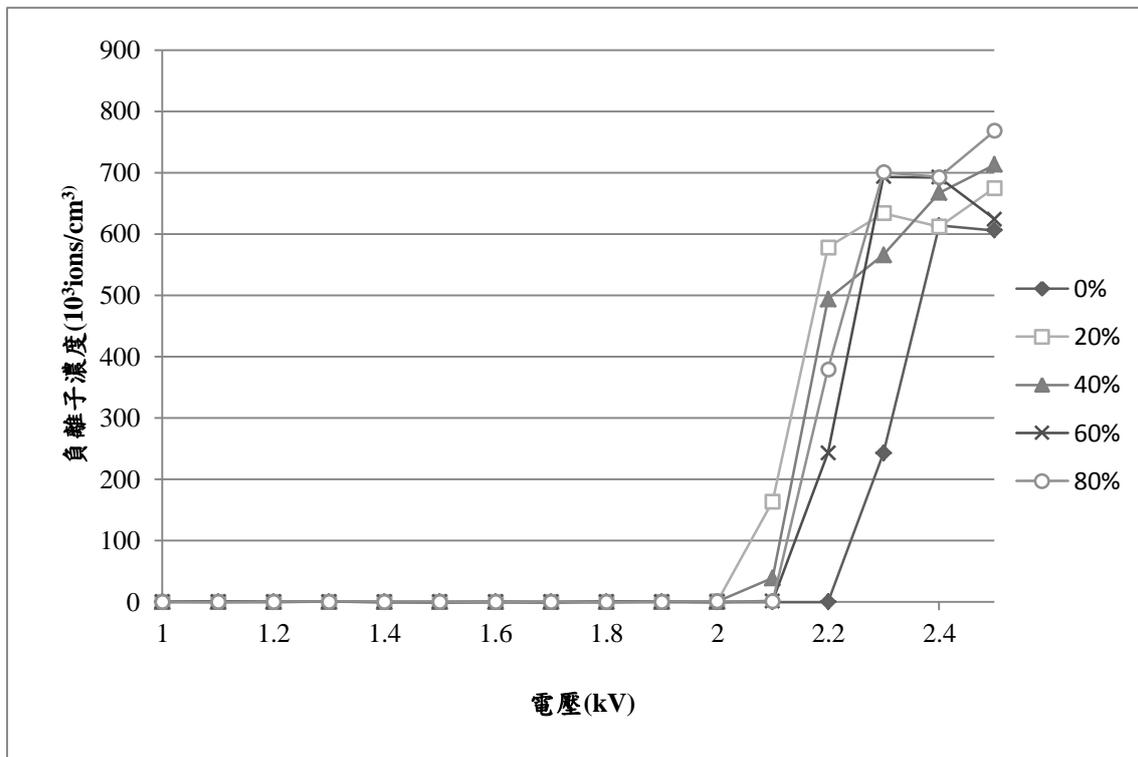


圖4.27 CNT-N15 生長不同濕度下放電產生負離子濃度



## 4.5 碳管種類、濕度對空氣負濃度影響之探討

在 4.4 章節中可以知道相對濕度在 20 ~ 60 % 間有較好的放電效果，在此濕度區間中不同的奈米碳管起始電壓與濕度的關係有正相關也有負相關，為了方便不同的奈米碳管進行比較，因而選相對濕度 20 % ~ 60 % 區間的中間值 40 % 進行各種碳管的穩定度試驗，在電壓 2.5 kV、溫度  $24 \pm 2$  °C 下連續放電 30 分鐘，每 60 秒之數據取平均紀錄為一個數值，觀察 30 分鐘內負離子的濃度變化。數據整理如表 4.4。

### 4.5.1 不同條件的碳管產生空氣負離子穩定度探討

無摻雜氮生長 5 分鐘的碳管放電 30 分鐘平均濃度約為  $865.393 \times 10^3$  ions/cm<sup>3</sup>，標準差為  $47.618 \times 10^3$  ions/cm<sup>3</sup>，變異係數 5.50 %，；生長 10 分鐘之碳管放電 30 分鐘平均濃度約為  $187.478 \times 10^3$  ions/cm<sup>3</sup>，標準差為  $121.827 \times 10^3$  ions/cm<sup>3</sup>，變異係數 64.98 %；生長 15 分鐘之碳管放電 30 分鐘平均濃度約為  $773.806 \times 10^3$  ions/cm<sup>3</sup>，標準差為  $83.163 \times 10^3$  ions/cm<sup>3</sup>，變異係數 10.75 %。

摻雜氮生長 5 分鐘之碳管放電 30 分鐘平均濃度約為  $446.458 \times 10^3$  ions/cm<sup>3</sup>，標準差為  $92.773 \times 10^3$  ions/cm<sup>3</sup>，變異係數 20.78 %；生長 10 分鐘之碳管放電 30 分鐘平均濃度約為  $125.627 \times 10^3$  ions/cm<sup>3</sup>，標準差為  $79.469 \times 10^3$  ions/cm<sup>3</sup>，變異係數 63.26 %；生長 15 分鐘之碳管放電 30 分鐘平均濃度約為  $661.356 \times 10^3$  ions/cm<sup>3</sup>，標準差為  $58.474 \times 10^3$  ions/cm<sup>3</sup>，變異係數 8.84 %。

無摻雜之奈米碳管生長 5 分鐘與 15 分鐘放電產生的負離子濃度相當穩定，10 分鐘之碳管產生負離子濃度在 10 分鐘後劇烈下降，約到 20 分鐘後又再度回升，其餘放電過程濃度的變化也相當的大，變異係數更達到 64.98 % 之多。

表4.4 不同奈米碳管產生空氣負離子的穩定性

無摻雜氮碳管生長時間	5 分鐘	10 分鐘	15 分鐘
平均負離子濃度(ions/cm <sup>3</sup> )	865,393	187,478	773,806
標準差(ions/cm <sup>3</sup> )	47,618	121,827	83,163
變異係數(%)	5.50	64.98	10.75
氮摻雜碳管生長時間	5 分鐘	10 分鐘	15 分鐘
平均負離子濃度(ions/cm <sup>3</sup> )	446,458	125,627	661,356
標準差(ions/cm <sup>3</sup> )	92,773	79,469	58,474
變異係數(%)	20.78	63.26	8.84

氮摻雜的奈米碳管生長 5 分鐘與 10 分鐘放電一開始產生較多的負離子，在 5 分鐘後濃度明顯下降，5 分鐘以後的濃度趨於穩定，而生長 15 分鐘的奈米碳管放電產生的負離子濃度無太大的變化，變異最大的為生長 10 分鐘的奈米碳管，變異係數為 63.26 %。林（2012）曾於實驗終將奈米碳管沾附於金屬板上進行穩定度的試驗，在 3 分鐘內負離子濃度迅速的衰減了 90 %，且負離子濃度不會再度增加，推論原因為奈米碳管在放電過程中回逐漸地脫落。而本實驗的濃度並沒有急遽下降，下降後也有回升的趨勢，因此可以推論本次使用的電極奈米碳管並不會因為放電而脫落。

由表 4.4 可以發現生長時間相同的奈米碳管有較接近的趨勢，生長 10 分鐘無論是否摻雜氮元素的奈米碳管在固定電壓下產生空氣負離子的變異係數都在 60 % 左右，而生長 5 分鐘、15 分鐘的奈米碳管無論是否摻雜氮變異係數都低於 20 %。將 4.3 節實驗中的相對濕度 0 % 的負離子穩定濃度與本章節之平均負離子濃度、變異係數比較發現有相當的關係，負離子穩定濃度與 2.5 kV 濕度 40 % 下的平均濃度有高度的相關( $R^2 = 0.67$ )(圖 4.28)，與變異係數亦有負相關性( $R^2 = 0.90$ ) (圖 4.29)，表示放電產生負離子穩定濃度越高的碳管持續放電的穩定性就越佳。

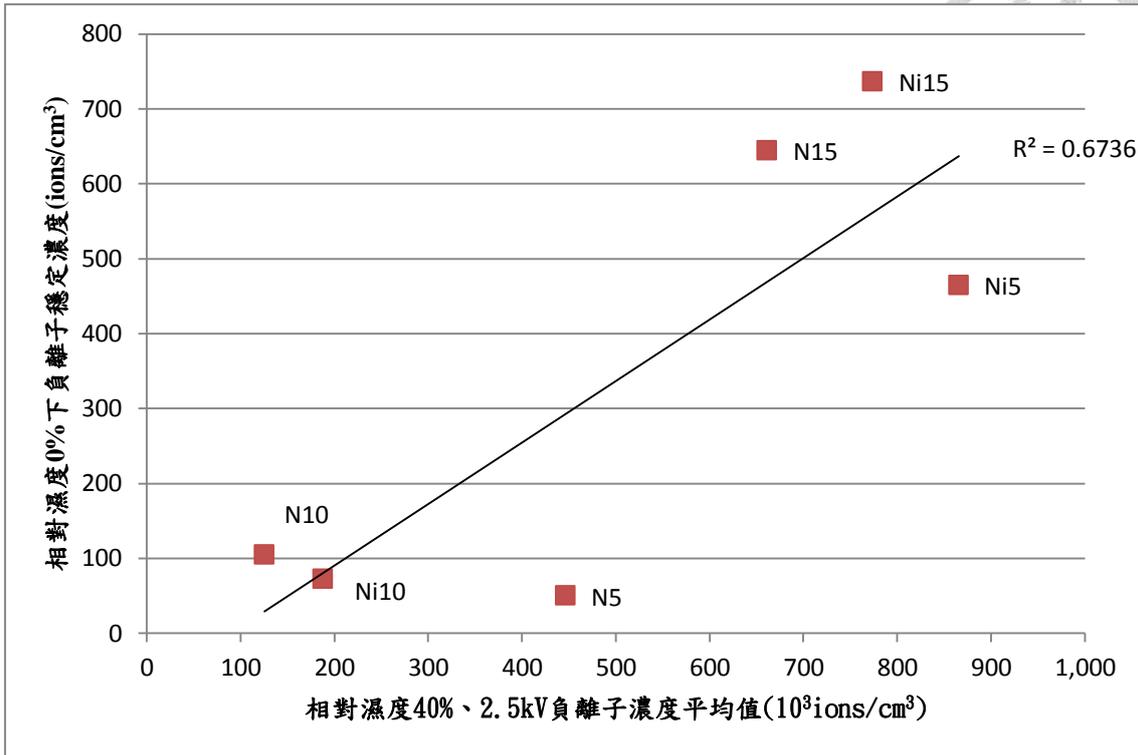


圖4.28 RH=40%、2.5kV 負離子平均濃度與 RH=0%穩定濃度關係圖

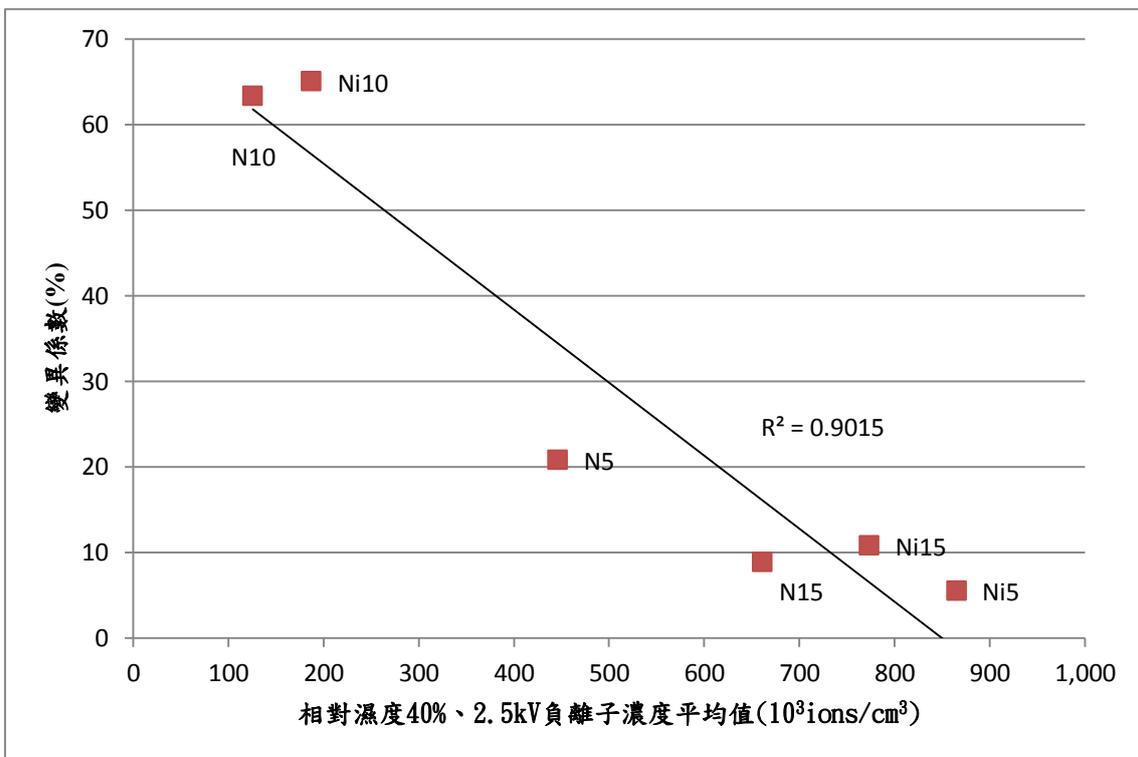


圖4.29 RH=40%、2.5kV 負離子平均濃度與變異係數關係圖

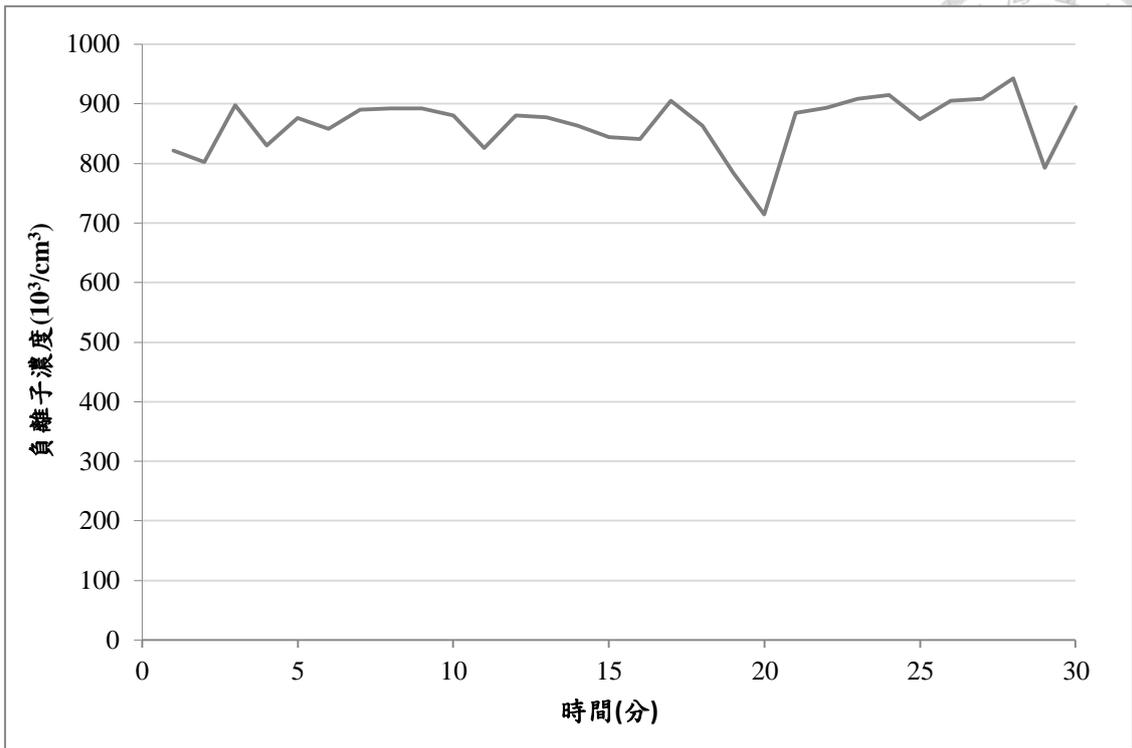


圖4.30 CNT-5，2.5kV 下放電(RH=40%)

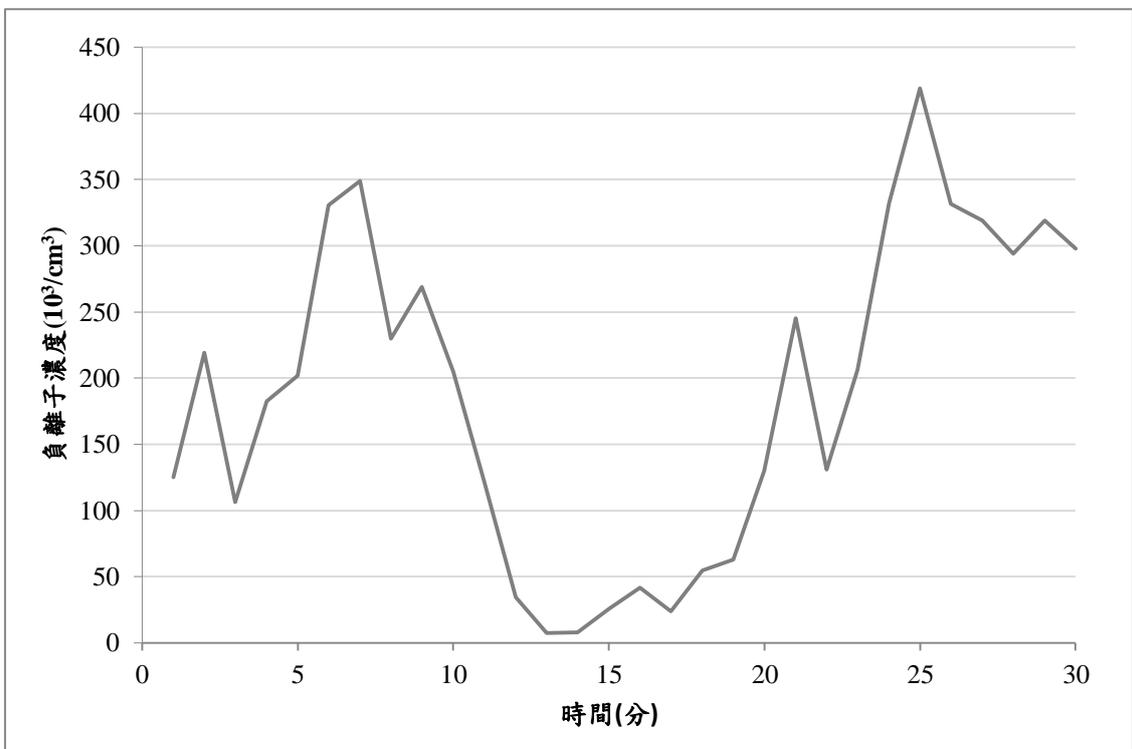


圖4.31 CNT-10，2.5kV 下放電(RH=40%)

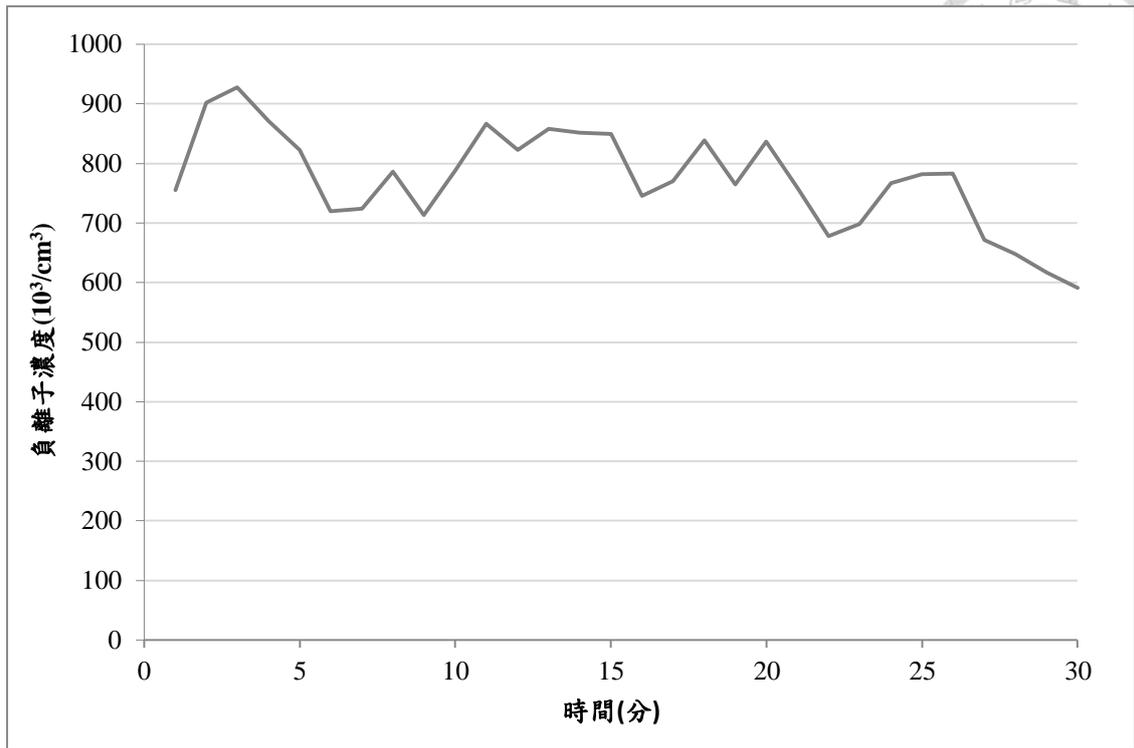


圖4.32 CNT-15，2.5kV 下放電(RH=40%)

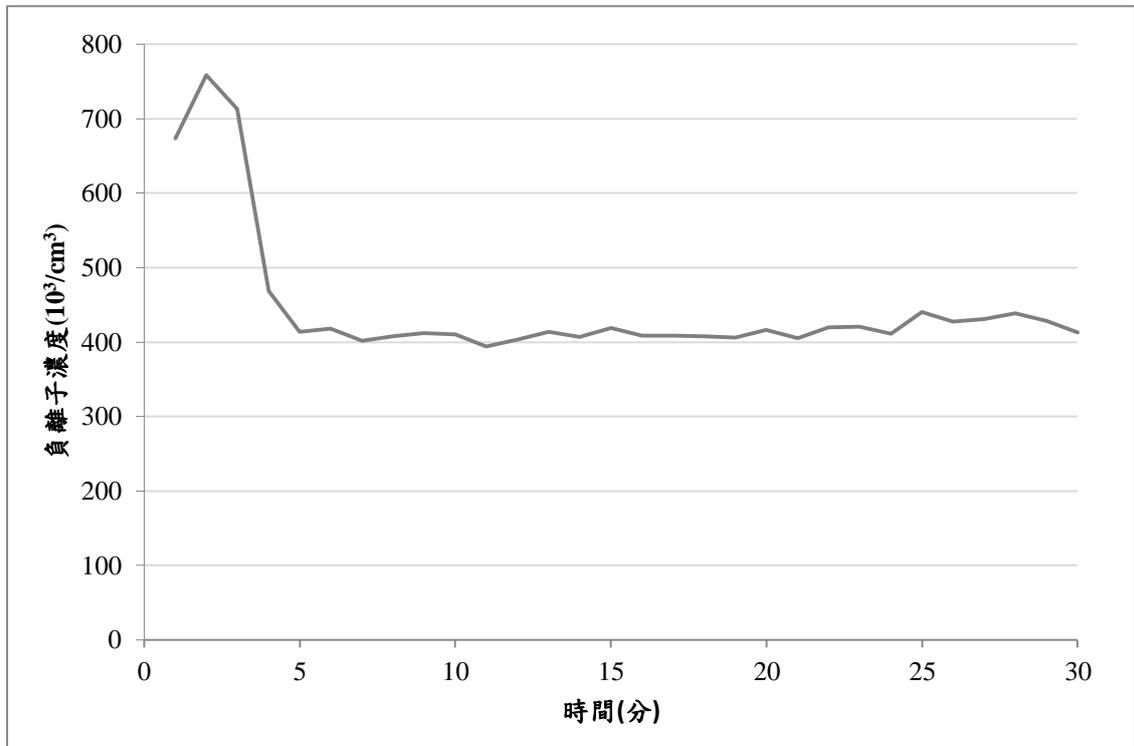


圖4.33 CNT-N5，2.5kV 下放電(RH=40%)

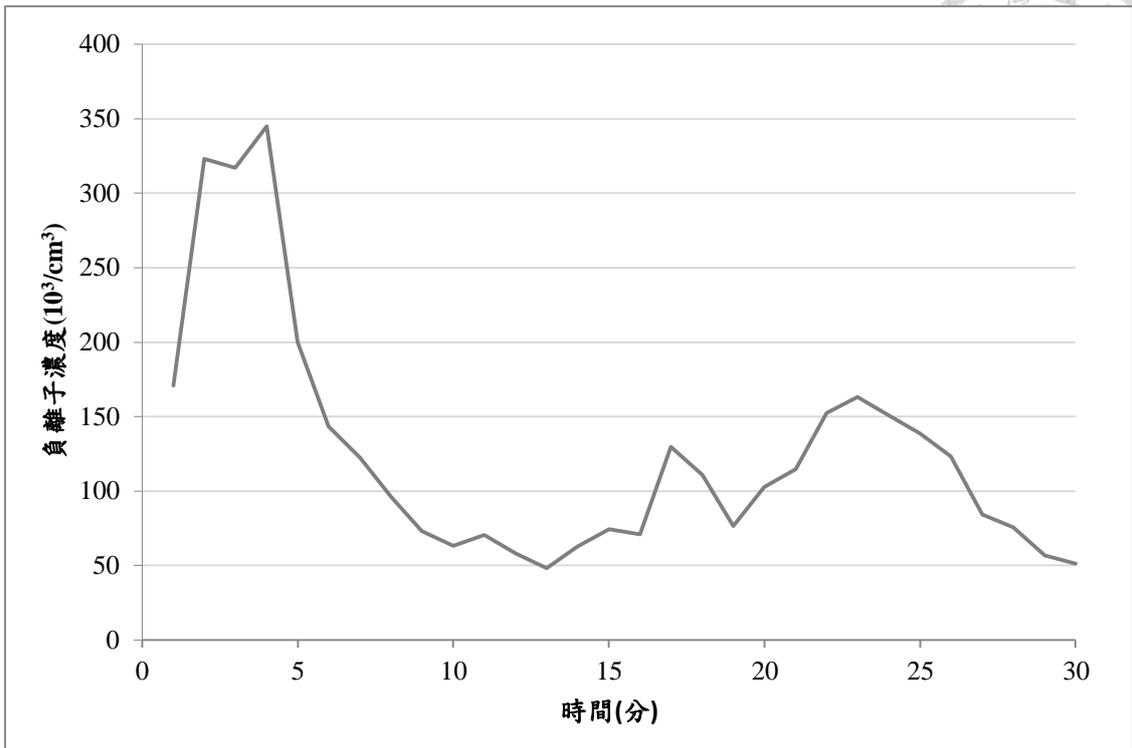


圖4.34 CNT-N10，2.5kV 下放電(RH=40%)

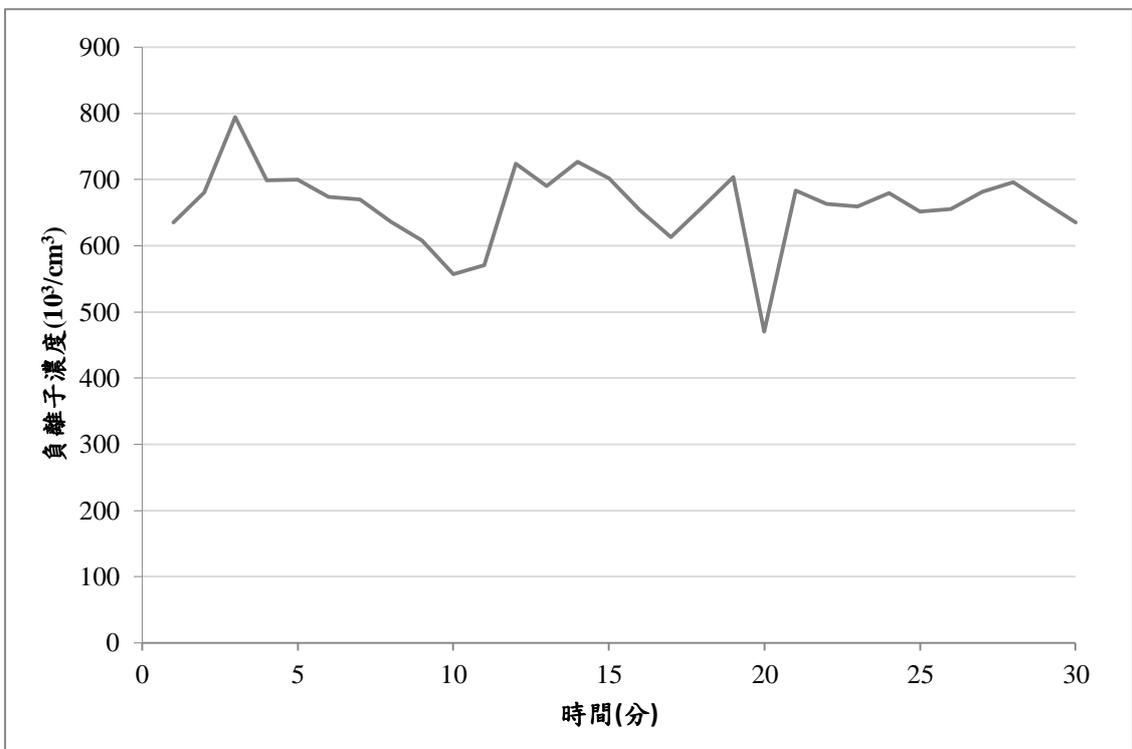


圖4.35 CNT-N15，2.5kV 下放電(RH=40%)



#### 4.5.2 固定電壓下不同濕度產生負離子與臭氧

由前 4.4 章節知道無論在何種狀態下無摻雜氮的奈米碳管比摻雜氮但奈米碳管具有優勢，而由前 4.3 章節知道生長 15 分鐘產生負離子的濃度最高，因此選用生長 15 分鐘無摻雜之奈米碳管，電壓固定在 2.5 kV、溫度  $24 \pm 2$  °C 之間，分別在相對濕度 0 %、20 %、40 %、60 %、80 % 連續放電 30 分鐘，並將 30 分鐘內的 3600 筆負離子濃度資料取平均值如圖 4.36，各點以其平均值加上標準差表示。

相對濕度自 0 % 到 80 % 的平均負離子濃度分別為  $664.178 \times 10^3$  ions/cm<sup>3</sup>、 $774.388 \times 10^3$  ions/cm<sup>3</sup>、 $773.806 \times 10^3$  ions/cm<sup>3</sup>、 $740.779 \times 10^3$  ions/cm<sup>3</sup>、 $645.026 \times 10^3$  ions/cm<sup>3</sup>。相同電壓下空氣分子所接受的能量相同，而產生負離子總量差異代表不同濕度下進行的反應機制、最終產物不同，表示濕度卻時會影響反應機制與主要負離子種類，在低濕度與高濕度的環境下並不利於負離子的生成，並且比對圖 4.3 之趨勢相同，推測濕度會直接影響空氣負離子組成，而非放電電壓之高低。

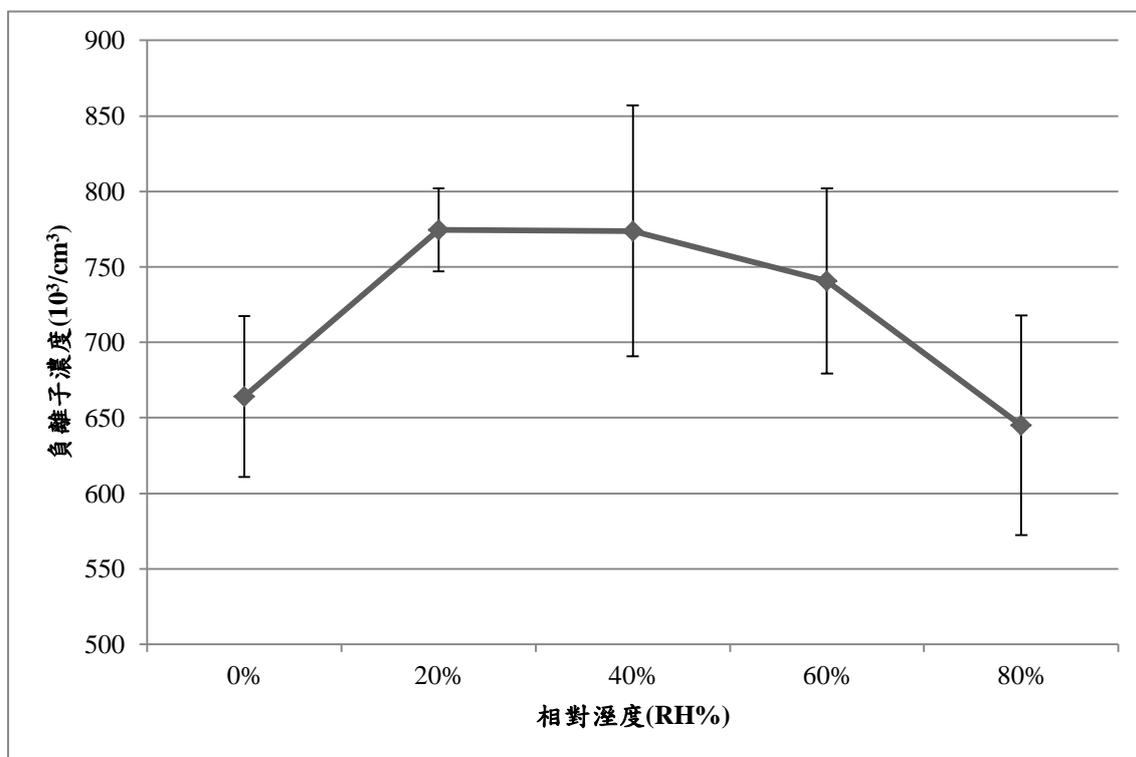


圖4.36 CNT-15，在不同濕度下產生負離子濃度關係圖

在負離子產生最佳的條件為相對濕度 40 % 時，在相對濕度 40 %、電壓 2.5 kV 下每五分鐘偵測一次臭氧濃度，濃度分別為 1.5 ppb、2.1 ppb、0.8 ppb、1.8 ppb、2.4 ppb、1.6 ppb，相對於目前室內空氣品質標準法規定 0.06 ppm(八小時內)低的許多，將臭氧濃度隨時間記錄為圖 4.7，其臭氧濃度於 30 分鐘內變化不大，且並沒有逐漸增加的趨勢，合理推測持續八小時仍能維持在規範值內，由上述可知連續放電 30 分鐘內並不會產生足以危害人體之臭氧濃度。

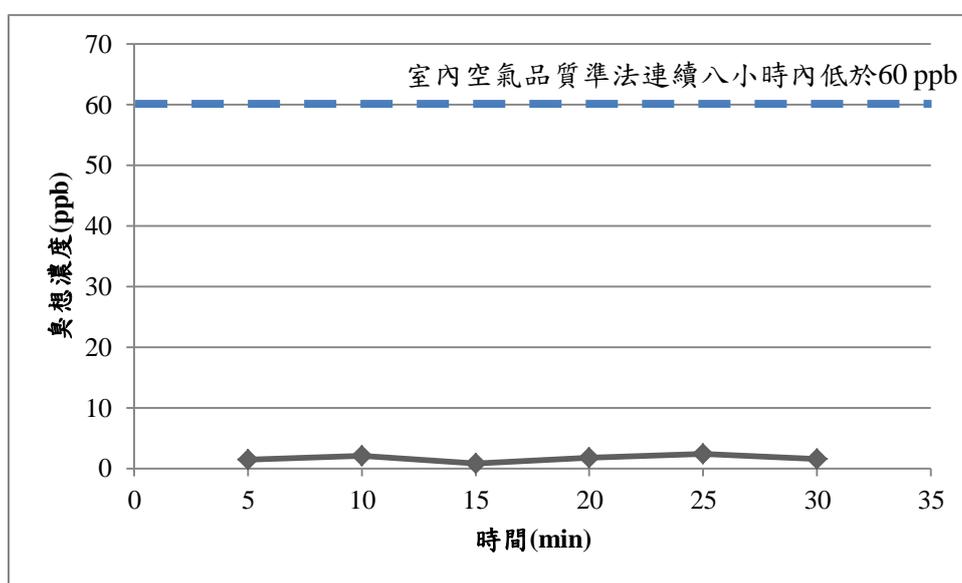


圖4.37 CNT-15 連續放電 30 分鐘臭氧濃度值

## 4.6 放電距離與濃度關係之探討

由前 4.4 章節知道無論在何種狀態下無摻雜氮的奈米碳管比摻雜氮但奈米碳管具有優勢，而由前 4.3 章節知道生長 15 分鐘產生負離子的濃度最高，因此選用生長 15 分鐘無摻雜氮之奈米碳管，反應艙之長度調整為 20 公分、30 公分、40 公分、50 公分、60 公分，每一長度調整相對濕度分別為 0 %、20 %、40 %、60 %、80 %，固定放電電壓 2.5 kV 下連續放電 30 分鐘，並將三十分鐘內之 3600 筆負離子濃度取平均值記錄之。



結果如表 4.4、圖 4.38 ~ 圖 4.39，在距離 20 公分時空氣負離子濃度超過偵測儀之偵測極限  $1.236 \times 10^6 \text{ ions/cm}^3$  記錄為偵測極限值，在 30 公分時負離子濃度約在  $7 \times 10^5 \text{ ions/cm}^3$  上下，距離增加到 40 公分時負離子濃度驟減，僅剩下  $5 \times 10^4 \text{ ions/cm}^3$  上下，但再增加到 50 公分時負離子濃度無明顯減少，到 60 公分時負離子濃度約僅剩下  $1.5 \times 10^4 \text{ ions/cm}^3$ 。

由圖 4.37 可以發現負離子濃度之指數與距離高度相關( $R^2 > 0.95$ )，負離子濃度隨距離增加而減少，相較於距離對負離子的影響，濕度對負離子的影響較小，低濕度時幾乎無影響，可能是因為距離過於接近電極使空氣負離子主要為初級空氣負離子( $\text{O}_2^-$ )，尚未有充足的時間反應成其他空氣負離子，使濕度造成的濃度差異性降低，距離達到 70 公分以上濕度對負離子濃度的影響會逐漸變得顯著(吳，2006)。30 公分到 40 公分負離子濃度減少十分顯著，可能是因為介於初級負離子生命週期的交界點，偵測距離超過 30 公分時初級負離子因生命週期過短而消失實是轉化為其他離子、化合物，40 公分所偵測到的可能是後續產生的水合負離子與其他物種，導致負離子濃度驟減。

圖 4.38 顯示在相同距離下濕度造成的影響，由圖可知除了距離 60 公分以外，在相對濕度 40 % 時產生之空氣負離子濃度最高，距離 60 cm 時相對濕度 0 % 與 20 % 無明顯差異，表示在 60 公分之距離時負離子生成的種類不會因為水氣而受影響。4.3 章節曾討論水氣有無會影響生成的負離子種類，但隨距離越遠、反應時間越長結果發現無論有無水氣最終負離子濃度接近，表是最終真測到的空氣負離子生命週期接近，極有可能是同一種空氣負離子，由圖 2.1 中無論有無水氣都能產生的空氣負離子中，僅有  $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2$  的生命週期較長可能被真測，推測最終真測到的負離子產物可能為  $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2$ 。

表4.5 CNT 15 在 2.5kV、不同 R.H.%、距離產生的空氣負離子濃度( $10^3 \text{ ions/cm}^3$ )

相對濕度(%)\距離(公分)	20	30	40	50	60
0	1236	664	50	44	17
20	1236	774	55	48	17
40	1236	774	61	50	11
60	1236	740	58	41	11
80	1236	645	59	35	12

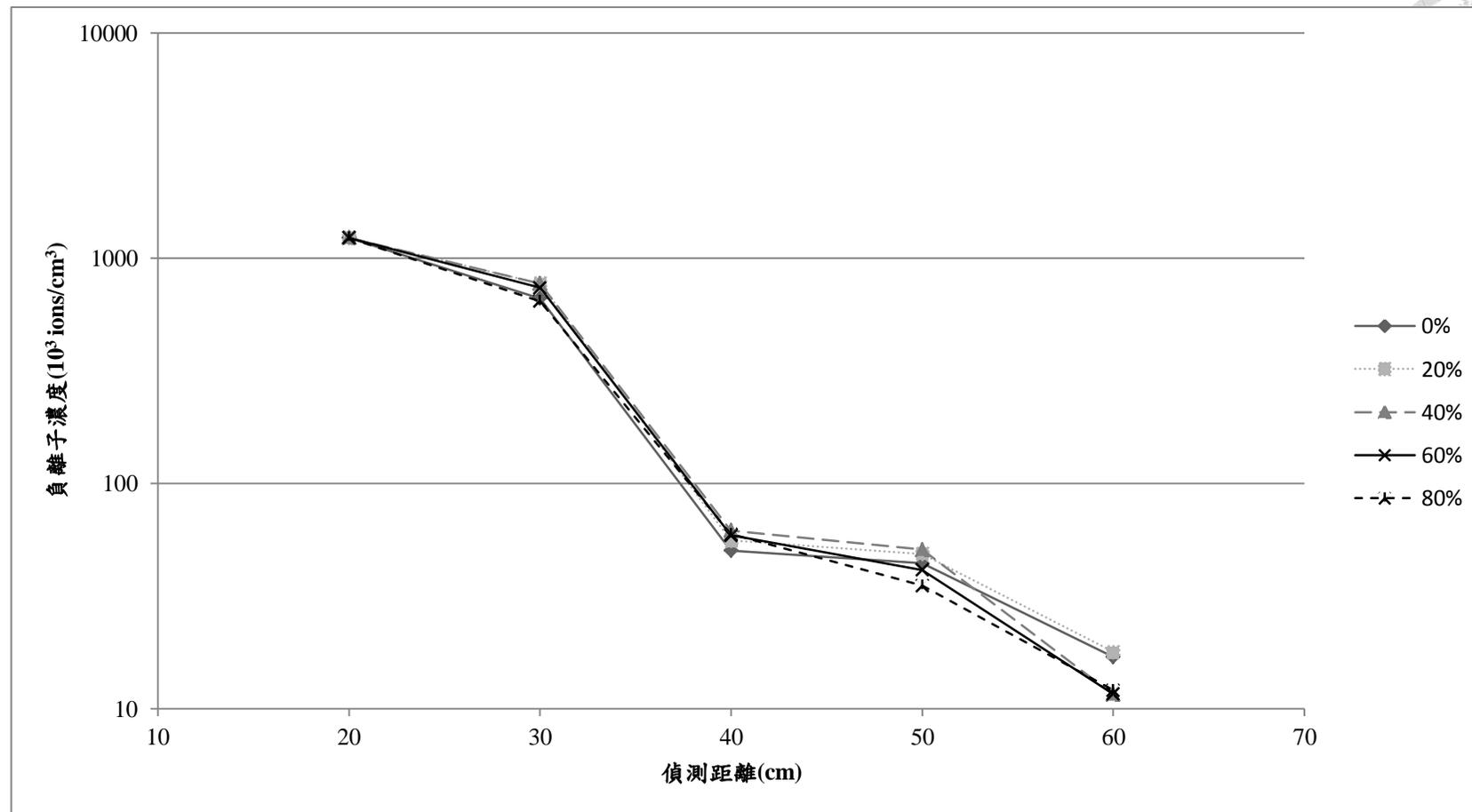


圖4.38 CNT 15 在 2.5kV 下產生空氣負離子濃度與距離之關係

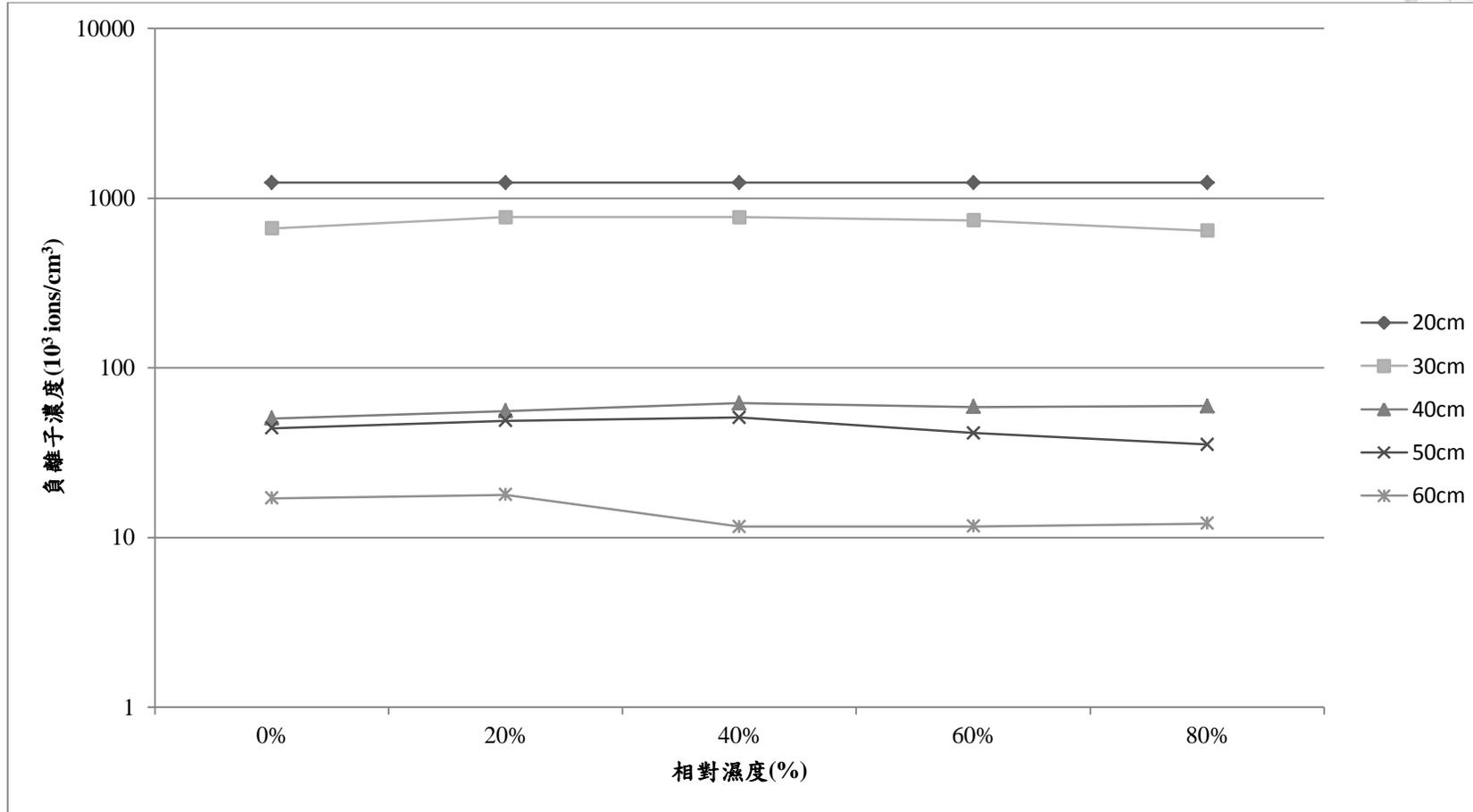


圖4.39 CNT 15 在 2.5kV 下產生空負離子濃度與濕度之關係

## 第五章 結論與建議



### 5.1 結論

- 1、 測試背景濃度時以自來水產生濕度同時會產生空氣負離子，在相對濕度 80 % 下約能產生  $13 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$  的空氣負離子，此種負離子產生的主要原因為曝氣瓶內空氣流經水產生氣泡與水花造成了萊納德效應(Lenard effect)。經實驗發現其產生的空氣負離子與電暈放電產生的空氣負離子會相互抵消的，若兩者產生的空氣負離子之離子種類相同則負離子的濃度應不會有劇烈的變化，因此推測此種空氣負離子與電暈放電產生的負離子種類不相同。
- 2、 無摻雜氮奈米碳管所需的平均起始電壓順序為生長時間 10 分鐘(1.93 kV) < 15 分鐘(2.06 kV) < 5 分鐘(2.3 kV)，平均負離子穩定濃度順序為 10 分鐘( $72 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ ) < 5 分鐘( $464 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ ) < 15 分鐘( $736 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ )
- 3、 氮摻雜奈米碳管所需的平均起始電壓順序為生長時間 10 分鐘(1.86 kV) < 15 分鐘(2.33 kV) < 5 分鐘(3.23 kV)，平均負離子穩定濃度順序為 5 分鐘( $50 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ ) < 10 分鐘( $104 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ ) < 15 分鐘( $644 \times 10^3 \text{ ions/cm}^3$ )
- 4、 奈米碳管直接生長於極板上產生空氣負離子連續三十分鐘，除了生長時間為 10 分鐘的碳管外，產生之空氣負離子濃度變異係數接低於 20 %，林 (2012)；盧 (2009) 以銀膠將奈米碳管黏著於金屬板上製成的電極僅能維持 3 分鐘有效產生空氣負離子，結果顯示以奈米碳管直接生長於碳布上作為電極能克服碳管剝落與過於凌亂的碳管排列造成的屏蔽效應。
- 5、 實驗中生長時間為 10 分鐘的奈米碳管與其他碳管有迥然不同的結果，其原因可能是碳管製作時黏著的銀線長度較其他電極長，差異約為 1 cm 左

右，增加電極與艙室壁面距離，使有效電場下降，導致結果較生長時間 5 分鐘與 15 分鐘電極差。

- 6、相對濕度影響負離子的產生的機制，低濕度時以  $O_2$  生成的空氣負離子將減少兩種生成主要空氣負離子  $NO_3^-$  的主要途徑(圖 2.1(b)、圖 2.1(k-1))；高濕度時會因為負離子會與水氣產生過氧化氫，當水分子數量增加時，空氣負離子易與水結合而增加質量，使空離子電負度下降而無法偵測。相對濕度自 0 % 增加到 20 % 時除了生長 10 分鐘氮摻雜奈米碳管外，其餘的電極都能降低起始電壓(0.3 kV ~ 2.0 kV)；濕度自 60 % 增加至 80 % 時除了生長時間為 10 分鐘的兩種碳管外，其餘電極都會增加起始電壓(0 kV ~ 0.3 kV)，較適合以高壓放電產生空氣負離子的濕度介於 20 % ~ 60 %。
- 7、無摻雜生長 15 分鐘的奈米碳管最適合生成空氣負離子，其產生負離子的穩定性高(變異係數 10.75 %)、起始電壓較低(2.06 kV)；摻雜氮的奈米碳管較未摻雜的奈米碳管，有著較高的放電電壓，較不適合產生空氣負離子，其原因可能是因為奈米碳管有較好的甲醇氧化性(蘇，2004)，當氧化性高偏向取得電子，使產生負離子較不容易。
- 8、生長 15 分鐘無摻雜氮的奈米碳管在相對濕度 40 %、電壓 2.5 kV 下連續放電 30 分鐘，過程中產生的臭氧濃度分別為 1.5 ppb、2.1 ppb、0.8 ppb、1.8 ppb、2.4 ppb、1.6 ppb，低於空氣品質標準法規定八小時 0.06 ppm，可知連續放電 30 分鐘內並不會產生足以危害人體之臭氧濃度。
- 9、空氣負離子濃度隨距離增加而減少，在 40 公分內偵測濃度變化極大，20 公分至 30 公分濃度下降約 40 %，而 30 公分到 40 公分偵測負離子濃度下降 90%，40 公分至 60 公分偵測到的濃度值差異不大，顯示在近距離空氣負離子仍快速的反應，直至 40 公分後負離子的反應趨於穩定。

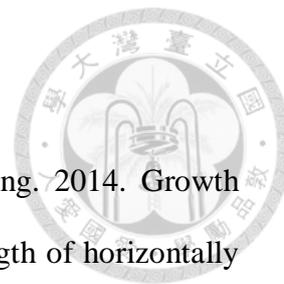


## 5.2 建議

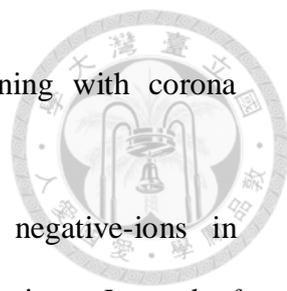
- 1、由實驗可以發現產生濕度的氣流經過曝氣瓶後會因為 Lenard effect 產生空氣負離子，且產生負離子的數量與曝氣瓶中的水體有關，建議在曝氣瓶添加不同的溶質或是更換溶液如：乙醇、精油等。
- 2、奈米碳管除了氮以外仍有其他可以摻雜的元素如：硼，透過不同元素摻雜改變奈米碳管的特性，將各種奈米碳管特性交互比較，以了解主要影響空氣負離子生成的電極特性。
- 3、本研究奈米碳管生長時間為 5 分鐘至 15 分鐘，建議可以增加生長時間之條件，借以了解生長時間與空氣負離子濃度之趨勢。
- 4、影響空氣負離子產生的因素可能是有效電場的強度，可以嘗試縮小電極與零位面的距離觀察負離子產生現象，但距離不能使其產生電壓崩潰與電弧現象。以起始有效電場取代以往的起始電壓進行比較、測量。
- 5、偵測距離可以持續提升至負離子濃度低於  $1000 \text{ ion/cm}^3$  為止，以測量其奈米碳管產生空氣負離子的有效距離，並訂定商品化之目標有效距離、起始電壓。
- 6、測量放電穩定性前應先放電 5 ~ 10 分鐘，等待奈米碳管吸脫附反應完全結束後進行穩定性測驗能得到更客觀的結果。

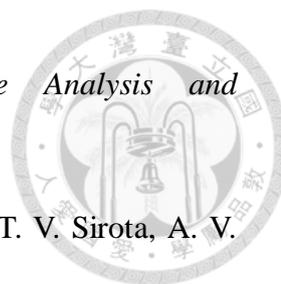


## 參考文獻



1. An, J. N., Z. Y. Zhan, S. V. H. Krishna and L. X. Zheng. 2014. Growth condition mediated catalyst effects on the density and length of horizontally aligned single-walled carbon nanotube arrays. *Chemical Engineering Journal* **237**: 16-22.
2. Bellucci, S. 2005. Carbon nanotubes: physics and applications. *physica status solidi (c)* **2**(1): 34-47.
3. Britto, P. J., K. S. V. Santhanam, A. Rubio, J. A. Alonso and P. M. Ajayan. 1999. Improved charge transfer at carbon nanotube electrodes. *Advanced Materials* **11**(2): 154-157.
4. Challenger, O., J. Braven, D. Harwood, K. Rosen and G. Richardson. 1996. Indoor air quality. Negative air ionisation and the generation of hydrogen peroxide. *Science of the Total Environment* **177**: 215-219.
5. Crespi, V. H. 1998. Relations between global and local topology in multiple nanotube junctions. *Physical Review B* **58**(19): 12671-12671.
6. Daniels, S. L. 2002. "On the ionization of air for removal of noxious effluvia" (Air ionization of indoor environments for control of volatile and particulate contaminants with nonthermal plasmas generated by dielectric-barrier discharge). *Ieee Transactions on Plasma Science* **30**(4): 1471-1481.
7. Fletcher, L. A., L. F. Gaunt, C. B. Beggs, S. J. Shepherd, P. A. Sleight, C. J. Noakes and K. G. Kerr. 2007. Bactericidal action of positive and negative ions in air. *Bmc Microbiology* **7**: 9.
8. Gardiner, P. S. and J. D. Craggs. 1977. Negative-ions in trichel corona in air. *Journal of Physics D-Applied Physics* **10**(7): 1003-1009.

- 
9. Grabarczyk, Z. 2001. Effectiveness of indoor air cleaning with corona ionizers. *Journal of Electrostatics* **51**: 278-283.
  10. Gravendeel, B. and F. J. Dehoog. 1987. Clustered negative-ions in atmospheric negative corona discharges in the trichel regime. *Journal of Physics B-Atomic Molecular and Optical Physics* **20**(23): 6337-6361.
  11. Iijima, S. 1991. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **354**(6348): 56-58.
  12. Ionescu, M. I., Y. Zhang, R. Y. Li, H. Abou-Rachid and X. L. Sun. 2012. Nitrogen-doping effects on the growth, structure and electrical performance of carbon nanotubes obtained by spray pyrolysis method. *Applied Surface Science* **258**(10): 4563-4568.
  13. Iwama, H., H. Ohmizo, S. Furuta, S. Ohmori, K. Watanabe, T. Kaneko and K. Tsutsumi. 2002. Inspired superoxide anions attenuate blood lactate concentrations in postoperative patients. *Critical Care Medicine* **30**(6): 1246-1249.
  14. Kayastha, V. K., B. Ulmen and Y. K. Yap. 2007. Effect of graphitic order on field emission stability of carbon nanotubes. *Nanotechnology* **18**(3).
  15. Kim, Y. C., J. W. Nam, M. I. Hwang, I. H. Kim, C. S. Lee, Y. C. Choi, J. H. Park, H. S. Kim and J. M. Kim. 2008. Uniform and stable field emission from printed carbon nanotubes through oxygen trimming. *Applied Physics Letters* **92**(26): 3.
  16. Klepeis, N. E., W. C. Nelson, W. R. Ott, J. P. Robinson, A. M. Tsang, P. Switzer, J. V. Behar, S. C. Hern and W. H. Engelmann. 2001. The National Human Activity Pattern Survey (NHAPS): a resource for assessing exposure

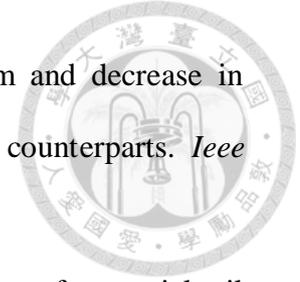


- to environmental pollutants. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology* **11**(3): 231-252.
17. Kondrashova, M. N., E. V. Grigorenko, A. N. Tikhonov, T. V. Sirota, A. V. Temnov, I. G. Stavrovskaja, N. I. Kosyakova, N. V. Lange and V. P. Tikhonov. 2000. The primary physico-chemical mechanism for the beneficial biological/medical effects of negative air ions. *Ieee Transactions on Plasma Science* **28**(1): 230-237.
  18. Krueger, A. P. and E. J. Reed. 1976. Biological impact of small air ions. *Science* **193**(4259): 1209-1213.
  19. Lee, B. U., M. Yermakov and S. A. Grinshpun. 2004. Removal of fine and ultrafine particles from indoor air environments by the unipolar ion emission. *Atmospheric Environment* **38**(29): 4815-4823.
  20. Lighthart, B. and A. J. Mohr (1994). *Atmospheric Microbial Aerosols: Theory and Applications*, Chapman & Hall.
  21. Maldonado, S., S. Morin and K. J. Stevenson. 2006. Structure, composition, and chemical reactivity of carbon nanotubes by selective nitrogen doping. *Carbon* **44**(8): 1429-1437.
  22. Mayya, Y. S., B. K. Sapra, A. Khan and F. Sunny. 2004. Aerosol removal by unipolar ionization in indoor environments. *Journal of Aerosol Science* **35**(8): 923-941.
  23. Mendis, D. A., M. Rosenberg and F. Azam. 2000. A note on the possible electrostatic disruption of bacteria. *Ieee Transactions on Plasma Science* **28**(4): 1304-1306.

- 
24. Nagato, K., Y. Matsui, T. Miyata and T. Yamauchi. 2006. An analysis of the evolution of negative ions produced by a corona ionizer in air. *International Journal of Mass Spectrometry* **248**(3): 142-147.
25. Nakane, H., O. Asami, Y. Yamada and H. Ohira. 2002. Effect of negative air ions on computer operation, anxiety and salivary chromogranin A-like immunoreactivity. *International Journal of Psychophysiology* **46**(1): 85-89.
26. Park, B. S. and S. M. Kang. 2011. Spatial distribution of negative air ions produced by an ultrasonic mist maker. *Journal of the Korean Physical Society* **58**(6): 1618-1621.
27. Pontiga, F., C. Soria and A. Castellanos. 1997. Electrical and chemical model of negative corona in oxygen at atmospheric pressure. *Journal of Electrostatics* **40-1**: 115-120.
28. Popov, V. N. 2004. Carbon nanotubes: properties and application. *Materials Science & Engineering R-Reports* **43**(3): 61-102.
29. Richardson, G., S. A. Eick, D. J. Harwood, K. G. Rosen and F. Dobbs. 2003. Negative air ionisation and the production of hydrogen peroxide. *Atmospheric Environment* **37**(26): 3701-3706.
30. Ross, S. K. and A. J. Bell. 2002. Reverse flow continuous corona discharge ionisation applied to ion mobility spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry* **218**(2): L1-L6.
31. Sabo, M., J. Matuska and S. Matejcik. 2011. Specific O<sub>2</sub>(-) generation in corona discharge for ion mobility spectrometry. *Talanta* **85**(1): 400-405.
32. Sabo, M., Y. Okuyama, M. Kucera and S. Matejcik. 2013. Transport and stability of negative ions generated by negative corona discharge in air



- studied using ion mobility-oaTOF spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry* **334**: 19-26.
33. Sawant, V. S., G. S. Meena and D. B. Jadhav. 2012. Effect of negative air ions on fog and smoke. *Aerosol and Air Quality Research* **12**(5): 1007-1015.
34. Sekimoto, K. and M. Takayama. 2007. Influence of needle voltage on the formation of negative core ions using atmospheric pressure corona discharge in air. *International Journal of Mass Spectrometry* **261**(1): 38-44.
35. Sekimoto, K. and M. Takayama. 2011. Observations of different core water cluster ions Y-(H<sub>2</sub>O)(n) (Y = O-2, HO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, CO<sub>x</sub>) and magic number in atmospheric pressure negative corona discharge mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry* **46**(1): 50-60.
36. Sen, R., B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, K. R. Harikumar, G. Raina, J. P. Zhang, A. K. Cheetham and C. N. R. Rao. 1998. B-C-N, C-N and B-N nanotubes produced by the pyrolysis of precursor molecules over Co catalysts. *Chemical Physics Letters* **287**(5-6): 671-676.
37. Skalny, J. D., T. Mikoviny, S. Matejcik and N. J. Mason. 2004. An analysis of mass spectrometric study of negative ions extracted from negative corona discharge in air. *International Journal of Mass Spectrometry* **233**(1-3): 317-324.
38. Sveningsson, M., R. E. Morjan, O. A. Nerushev, E. E. B. Campbell, D. Malsch and J. A. Schaefer. 2004. Highly efficient electron field emission from decorated multiwalled carbon nanotube films. *Applied Physics Letters* **85**(19): 4487-4489.
39. Tikhonov, V. P., A. A. Temnov, V. A. Kushnir, T. V. Sirota, E. G. Litvinova, M. V. Zakharchenko and M. N. Kondrashova. 2004. Complex therapeutical



- effect of ionized air: Stimulation of the immune system and decrease in excessive serotonin. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as a link between the two counterparts. *Ieee Transactions on Plasma Science* **32**(4): 1661-1667.
40. Tyagi, A. K. and A. Malik. 2010. Antimicrobial action of essential oil vapours and negative air ions against *Pseudomonas fluorescens*. *International Journal of Food Microbiology* **143**(3): 205-210.
41. Tyagi, A. K., B. K. Nirala, A. Malik and K. Singh. 2008. The effect of negative air ion exposure on *Escherichia coli* and *Pseudomonas fluorescens*. *Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering* **43**(7): 694-699.
42. Wei, G. 2006. Emission property of carbon nanotube with defects. *Applied Physics Letters* **89**(14): 3.
43. Wu, C. C., G. W. M. Lee, S. Yang, K. P. Yu and C. L. Lou. 2006. Influence of air humidity and the distance from the source on negative air ion concentration in indoor air. *Science of the Total Environment* **370**(1): 245-253.
44. Yamada, R., S. Yanoma, M. Akaike, A. Tsuburaya, Y. Sugimasa, S. Takemiya, H. Motohashi, Y. Rino, Y. Takanashi and T. Imada. 2006. Water-generated negative air ions activate NK cell and inhibit carcinogenesis in mice. *Cancer Letters* **239**(2): 190-197.
45. Yellampalli, S. (2011). Carbon Nanotubes: Synthesis, Characterization and Applications, InTech, Chapters published.
46. Yu, K. P. 2012. Enhancement of the deposition of ultrafine secondary organic aerosols by the negative air ion and the effect of relative humidity. *Journal of the Air & Waste Management Association* **62**(11): 1296-1304.

- 
47. 王丞浩、杜鶴芸、林麗瓊、陳貴賢。2009. 奈米碳管直接成長在氣體擴散層作為電極觸媒基材. 化工 56(5): 76-86.
48. 成會明 2004. 奈米碳管 Carbon Nanotubes. 五南圖書出版股份有限公司。
49. 吳致呈。2006。空氣負離子控制室內空氣污染物之研究。博士論文。臺北：臺灣大學。
50. 林瑾杰。2012。奈米碳管重量對放電產生空氣負離子影響之研究。碩士論文。臺北：臺灣大學。
51. 徐孟琮。2008。奈米碳管特性對放電產生空氣負離子影響之研究。碩士論文。臺北：臺灣大學。
52. 廖弓普。2007。奈米碳管放電產生空氣負離子微型裝置之研究。碩士論文。臺北：臺灣大學。
53. 盧宣任 (2009). 奈米碳管場發射特性對放電產生空氣負離子影響之研究, 臺灣大學。
54. 蕭儀禎 (2012). 壁面貼附材料與空氣負離子對室內生物氣膠控制效率的影響, 臺灣大學。
55. 顏麗凰。2004。利用水滴破碎產生空氣負離子之研究。碩士論文。臺北：臺灣大學。
56. 蘇銘傳。2004。直接成長奈米碳管在碳布上作為甲醇燃料電池電極之研究。臺北：臺灣科技大學。
57. 行政院農委會林務局。2008。農林航空測量所。臺北：行政院農委會林務局。網址：<http://www.afasi.gov.tw/ct.asp?xItem=28016&ctNode=232&mp=390>。上網日期：2008-04-23。

58. 教育部。數位教學資源入口網-臺灣地區臭氧觀測。臺北：教育部。網址：  
[http://content.edu.tw/senior/earth/tp\\_ml/ozone1/Html/web/taiwan%20%20ozene.htm](http://content.edu.tw/senior/earth/tp_ml/ozone1/Html/web/taiwan%20%20ozene.htm)。



## 附錄-口試委員意見



### 林麗瓊教授

1. 有效電場為：電壓差/距離，因此碳管長度增加就能減少兩電位間的距離，增加有效電場強度，以此著手或許能有效的降低起始電壓，另外在通電後奈米碳管應該會隨電場伸直，因此叢聚現象的影響可能沒想像中的大。

回答：在建議中添加未來可以改變電極與零位面距離比較與測試，並可以使用起始有效電場取代以往使用的起始電壓。

2. 艙式設計應當表示的明顯一點，並標註電極放置位置、距離最近零位面的距離。

回答：於章節 3.2.1(P.34~35)增加反應艙照片、配置示意圖與其敘述。

3. 使用奈米碳管放電時在一開始會有吸附、脫附的反應，會導致放電的效果較不穩定，建議可以放電一陣子後再進行測量。

回答：實驗多為連續進行，在穩定濃度實驗前有進行多次實驗，在建議中增加穩定濃度測試前應先連續放電固定時間後再測試。

4. 氧氣、氮氣通入的比例不同時是否會有差異？最佳比例值為和？

回答： $O_2^-$ 是目前被推測對人體健康影響最有效的負離子，Sabo et al. (2011) 調整流入針尖放電中空氣的成分，希望能得到最高濃度的  $O_2^-$ ，在僅通入氮氣與氧氣比例 4:1 時能得到最高濃度的  $O_2^-$ ，其組成接近空氣的成分，因此本研究直接使用一般空氣進行實驗。

### 曾昭衡副教授

5. 在起始電壓、負離子穩定濃度的說明中，僅使用文字敘述不能使讀者有效的了解其定義，建議配合圖例、示意圖解釋。

回答：於 3.3.2 章節添增示意圖說明、解釋。



6. 以往使用奈米碳管產生空氣負離子的文獻應於論文中呈現，方便與論文結果比較。

回答：添增 2.2.6 章節論述以往使用奈米碳管產生空氣負離子之研究。

7. 奈米碳管摻雜氮的原因為何？

回答：本實驗所使用的奈米碳管委託凝態中心製作，凝態中心長期研究奈米碳管作為燃料電池之研究，發現摻雜氮的奈米碳管對於燃料電池的應用有較好的成效，且摻雜氮與不摻雜氮的碳管在電阻、氧化性上有不同的特性，因此本實驗亦嘗試使用摻雜氮的奈米碳管研究不同性質的碳管產生空氣負離子的效果差異。

8. 生成  $\text{NO}_3^-$  一定要有  $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ ，其來源為何？

回答：Sekimoto et al. (2007) 發現以直徑 0.2nm 的不銹鋼針尖於相對濕度 25%、溫度  $24^\circ\text{C}$  通入電壓超過 -2.1kV 後會產生  $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ ，推測達到 -2.1kV 後因電場給予足夠的電能轉換為動能，使氮氣與氧氣有足夠的能量進行反應生成  $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 。

9. 氣流量、風速為何？

回答：總空氣流量控制在 2.5LPM，反應艙的截面積約為  $73.9\text{cm}^3$ ，反應艙內的平均空氣流速僅約 1.13cm/s，產生的負離子會和放電電極所帶負電荷互相排斥而增加其移動速率，負離子自產生直致被偵測儀偵測的時間為： $< \text{反應艙長度} / 1.13$ 。(於 3.2 章節有論述)

10. 奈米碳管數量會影響摻生臭氧之濃度，實驗是否有記錄奈米碳管用量多寡？

回答：本實驗委託凝態中心製作奈米碳管電極，將奈米碳管生長於面積為  $3\text{cm} \times 3\text{cm}$  之碳纖維布，經手工切割為  $1\text{cm} \times 1\text{cm}$  後以銀膠黏著導線作為電極，由於碳管生長前後無測量重量，因此無法記錄碳管使用量。



## 羅金翔副教授

11. 關於空氣負離子與距離測量中 20cm 所偵測到的濃度值相同是否是巧合？  
回答：於 4.6 章節提及，空氣負離子偵測儀偵測濃度上限為 1,236,000ion/cm<sup>3</sup>，因距離過近，負離子濃度過高使偵測儀顯示數值皆為上限值。
12. 建議可以偵測空氣負離子有效範圍，了解此種方法產生空氣負離子能使多少範圍內的人受益。  
回答：將此點增加於建議中。
13. 商用規格需要多低的電壓？多遠的有效距離？應當定義一個明確的改善值後朝此目標前進。  
回答：增列於建議中。
14. 論文代號引用不清楚，縮寫應在後方加註說明。  
回答：已於論文中修正。
15. 建議臭氧比較濃度可以使用一般空氣中臭氧濃度進行比較，因空氣品質管理法提及的臭氧標準為連續偵測八小時，與實驗連續偵測三十分鐘不符合。  
回答：偵測臭氧濃度相對於目前室內空氣品質標準法規定 0.06ppm(八小時內) 低的許多，將臭氧濃度隨時間記錄為圖 4.7，其臭氧濃度於 30 分鐘內變化不大，且並沒有逐漸增加的趨勢，合理推測持續八小時仍能維持在規範值內，由上述可知連續放電 30 分鐘內並不會產生足以危害人體之臭氧濃度。