華 岡 工 程 學 報 第二十七期

目 錄

一、材料及奈米科技

1. 邀請回顧論文-高熵合金的發展
葉均蔚 ……1
2. 不同緩釋劑對幾丁聚醣微膠囊包覆檸檬精油之界面性質及其緩釋性探討
高韻棽、黃國雄、曹春暉、張志鵬 ……19
3. 導電性複合材料之三維結構立體效應對電磁波吸收效果之影響
李貴琪、游輝仁 ……27
4. $Mg_2Ni_{1-x}Cu_x$ 儲氫合金(x=0.0,0.4,1.0)在 6M 氫氧化鉀水溶液中的電化學吸、放氫行為與循環伏安法研究
林景崎、曾群安、鄭書安、李勝隆、許哲瑋 ……34
5. 多重色彩搭配服飾意象之研究Ⅰ－以灰色系列為例
林依葶、陳巧妤、郭文貴 ……43
6. 六方晶$(Ba,Sr)Ti_{0.9}Ga_{0.1}O_3$合成與研究
雷健明、羅誼珺 ……49
7. 氮化對 TiCrZrNb 合金薄膜特性之影響
范馨壬、張雨欣、曹春暉 ……55
8. 以膠體法製備 PtRu/C 陽極觸媒之電催化特性分析
何佩紋、徐沛紳、施信民、林仁斌 ……61
9. 在 Nafion 與 Pt/C 觸媒混合製備電極上的氫氣氧化反應動力學分析
徐瑞甫、謝宗達、施信民、林仁斌 ……71
10. 熱致變色材料製成 PVA 薄膜摻雜 ZnO 對 UV/Vis 光譜性質之探討
李貴琪、游輝仁、曾軍凱、劉介正 ……77
11. 偏壓電路在多孔矽電化學蝕刻之應用與設計
林嘉淦、陳家國 ……83

中華民國臺北市士林區陽明山華岡路 55 號

中 國 文 化 大 學 工 學 院 印 行

中 華 民 國 100 年 1 月 出 版

華 岡 工 程 學 報 第二十七期

目 錄

二、數位及機電科技

12. 越障車之設計與研究
溫松誠、廖彥翔、蕭睦融、曾敏烈 ……88
13. 結合物體偵測技術及模擬退火演算法於智慧型空調之研究
胡光宗、張耀鴻、游張松、林永疆 ……96
14. 垂懸液滴形狀的量測與分析
張鴻明、許家豐……105
15. 手機滑蓋彈簧及連接器端子之結構分析
江毅成、劉奕廷……110
16. 異質資安設備協同防禦機制之研究
劉彥志、孫振東、李志仁 ……116
17. 使用 ITA 演算法和休眠檢測模擬 MOSFET 加上連接線之大型電路
陳俊榮、蔡昌隆、孫振東、李志仁、張耀鴻、周立平、楊泰寧 ……125
18. 基於 ZigBee 技術之校園照明設備遠端監控系統設計與實作
陳炳男、林世崧、洪敏雄、蔡昌隆 ……132
19. 鋰電池之累積充電能量的二次高斯函數模型
林庭笙、翁志祁……141
20. CANbus 用於生理資訊的擷取與應用
許甫浩、劉宗慶……148
21. Android 手機於燈光與電腦音樂的控制應用
謝宇軒、劉宗慶、陳義揚 ……154

中華民國臺北市士林區陽明山華岡路 55 號
中 國 文 化 大 學 工 學 院 印 行
中 華 民 國 100 年 1 月 出 版

CHINESE CULTURE UNIVERSITY

Hwa Kang Journal of Engineering

Volume 27 **Jan 2011**

CONTENTS

I. Materials Science and Nanotechnologies

1. Invited Review Paper-The Development of High-Entropy Alloys
J. W. Yeh ····· 1
2. Interfacial Properties and Controlled Release Effect of Chitosan Microcapsules Containing Lemon Oil Added Various Release Agents
Y. L. Gao, K. S. Huang, C. H Tsau and C. P. Chang ····· 19
3. The Effect of Three-Dimensional Structure of Electrically Conductive Composite Materials on Electromagnetic Wave Absorption Efficiency
K. C. Lee and H. J. Yu ····· 27
4. On the Electrochemical Hydrogenation and Dehydrogenation of $Mg_2Ni_{1-x}Cu_x$ (x = 0.0, 0.4, 1.0) Alloys in 6M KOH Solution by Cyclic Voltammetry
J. C. Lin, C. A. Tseng, S. A. Cheng, S. L. Lee and C. W. Hsu ····· 34
5. Investigating the Apparel Image with Multi-Color Combination - Part I in Gray Series
I. T. Lin, C. Y. Chen and W. G. Kuo ····· 43
6. Synthesis and Characterization of Hexagonal $(Ba,Sr)Ti_{0.9}Ga_{0.1}O_3$
C. M. Lei and Y. J. Luo ····· 49
7. The Effect of Nitriding on Properties of the TiCrZrNb Alloy Thin Film
S. R. Fan, Y. H. Chang and C. H. Tsau ····· 55
8. Electrocatalytic Characterization of PtRu/C Anode Catalysts Prepared by Colloidal Technique
P. W. Ho, P. S. Hsu, S. M. Shih and R. B. Lin ····· 61
9. Kinetics of Hydrogen Oxidation Reaction on Electrodes Prepared with Nafion and Pt/C Catalysts
R. F. Hsu, T. D. Shie, S. M. Shih and R. B. Lin ····· 71
10. Thermochromic Materials Made of PVA Film Doped ZnO on the UV/Vis Spectral of Properties
K. C. Lee, H. J. Yu,C. K. Tseng ,C.C. Liu ····· 77
11. The Design of Bias Circuit on Electrochemical Anodization
J. C. Lin and C. K. Chen ····· 83

PUBLISHED BY

COLLEGE OF ENGINEERING, CHINESE CULTURE UNIVERSITY

HWA KANG, YANG MING SHAN,

TAIPEI, TAIWAN, REPUBLIC OF CHINA

CHINESE CULTURE UNIVERSITY
Hwa Kang Journal of Engineering
Volume 27 **Jan 2011**

CONTENTS

II. Digital and Mechatronic Technologies

12. Design of an Adaptive Configuration Vehicle
S. S. Wun, Y. S. Liao, M. R. Siao and M. L. Tseng ····· 88
13. Combination of Object Detection Technology and Simulated Annealing Algorithm in Smart Air Conditioning
K. T. Hu, Allen Y. Chang, C. S. Yu and Y. C. Lin ····· 96
14. Measurement and Analysis of a pendant drop contour
H. M. Jang and C.F. Shu ····· 105
15. Structural Analysis for Slide-Hinge Spring of Cellular Phone and Connector Pin
Y. C. Chiang and Y. T. Liu ····· 110
16. A Study on Cooperative Defense Mechanism Using Heterogeneous Information Security Devices
I. J. Liu, J. D. Sun and C. J. Lee ····· 116
17. Large-Scale Circuit Simulation for MOSFET Circuits with Interconnects Using Iterated Timing Analysis and Latency-checking Method
C. J. Chen, C. L. Tsai, J. D. Sun, C. J. Lee, Allen Y. Chang, L. P. Chou, T. N. Yang ··· 125
18. Design and Implementation of a ZigBee-based Remote Monitoring and Control System for Campus Lighting Facilities
P. N. Chen, S. S. Lin, M. H. Hung and C. L. Tsai ····· 132
19. Using a Quadratic Gaussian Function to Describe the Accumulated Charging Energy of a Lithium-Ion Battery
T. S. Ling and C. C. Weng ····· 141
20. The Use of CANbus for Biological Signal Sensing and Applications
F. H. Hsu and T. C. Liu ····· 148
21. The Control of Lighting and Computer Music Using Android Phone
Y. S. Hsieh, T. C. Liu and Y. Y. Chen ····· 154

PUBLISHED BY
COLLEGE OF ENGINEERING, CHINESE CULTURE UNIVERSITY
HWA KANG, YANG MING SHAN,
TAIPEI, TAIWAN, REPUBLIC OF CHINA

華岡工程學報第 27 期 民國一百年一月 中國文化大學工學院
Hua Kang Journal of Engineering Chinese Culture University 27 (2011) 1-18

高熵合金的發展

葉均蔚
國立清華大學材料科學工程研究所
Email: jwyeh@mx.nthu.edu.tw

摘要

高熵合金觀念起源於 1995 年，利用多主元素的高熵效應來設計合金，希望能引發更多新合金的研究開發，以發現更多元的材料特性、現象及應用。由開始探索至目前，至少有 20 個國家 30 個以上的實驗室進入研究，自 2003 年起發表的期刊論文達 130 篇以上，再再顯示這是一個嶄新而充滿機會的新領域，值得更多人投入研究。本文主要是介紹高熵合金的觀念、多主元素效應、已開發的合金系統其微結構、機械性質、電化學性質及物理性質，可作為進入此領域的基礎。

關鍵詞：高熵合金、機械性質、微結構、腐蝕、極化曲線、電性

The Development of High-Entropy Alloys

Jien-Wei Yeh
Department of Materials Science and Engineering, National Tsing Hua University

Abstract

High-entropy alloys were begun in 1995. They are designed based on high entropy effect arising from multi-principal elements contained in each composition. The new alloy concept was intended to activate the development of more and more new alloys having different properties, phenomena, and applications. Heretofore, at least 20 countries and more than 30 groups have engaged in this new field. Over 130 SCI papers have been published. All these demonstrate that high-entropy alloys are full of opportunities. They deserve more manpower and resource to invest research. This article introduces the alloy design concept, multi-principal-element effect, and reported alloy systems with their structure, microstructure, and mechanical, electrochemical, and physical properties. This could provide a basis for entering the field.

Keywords：High-entropy alloys, Mechanical properties, Microstructures, Corrosion, Polarization curve, Electric properties

一、高熵合金的概念

一直以來我們所熟悉的各種合金系統，幾乎以一個主要元素爲主，再添加若干次要元素以改進其性質。例如鋼以鐵爲主元素，Al 合金以 Al 爲主元素。但畢竟週期表中的常見元素數量有限，以傳統的方式設計出的合金系統，數目自然受到限制，以致常用的合金系統約 30 種而已。如果我們不受傳統方式的拘束，以更多種元素同時作爲主要元素，例如以 Al、Co、Cr、Cu、Ni 五種元素等莫耳混成合金，如同綜合果汁一樣，結果又會如何呢？有鑑於此，作者於 1995 年提出新的合金設計理念，將其命名爲『高熵合金』，以突破傳統觀念的限制[1-2]。

所謂高熵合金，強調的是高熵效應，利用高熵來創造更多具應用潛力的合金材料。爲達到高熵的效果，作者定義高熵合金須具有五個以上主要元素[2-3]，且每個主元素原子百分比應介於 5% 至 35%，而每個次要元素則小於 5%。在這樣的組成下，可預期該合金在液態或高溫的固溶態下具有高的混合熵，甚高於傳統合金，因而熵的效應，甚大於傳統合金。根據傳統物理冶金的認知以及二元、三元相圖的觀察，一個具有如此多種元素的合金，應該會產生很多相以及介金屬化合物，而使其微結構相當複雜，難以分析與應用。然而事實非如此，因爲高熵效應反而化繁爲簡，有促進各元素混合爲固溶相的效果，使高熵合金在高溫下先形成一或數個簡單固溶相，因而使高溫至低溫的相變化及所得的相比想像單純，不但較容易分析，且更具應用性。這是以往所未注意的一個效應。

爲何高熵效應能促進各元素混合爲固溶相呢？根據 Boltzmann 熵和系統的複雜度的關連公式，可求出由元素態形成 n 元等莫耳比固溶體時，每莫耳的組態熵(configurational entropy) 變化$\triangle S_{conf}$可以計算如下式所示：

$$\begin{aligned}\Delta S_{config} &= -R\ ln\ \Omega \\ &= -R(\frac{1}{n}ln\frac{1}{n}+\frac{1}{n}ln\frac{1}{n}+\cdots+\frac{1}{n}ln\frac{1}{n}) \\ &= -R\ ln\ \frac{1}{n} \\ &= R\ ln\ n\end{aligned}$$

其中 k 爲 Boltzmann 常數，Ω是混合方式的數目，R 是氣體常數(即 8.314 J/K・mole)。舉例來說，由 3、5、6、9 及 13 元所組成的等莫耳合金，其$\triangle S_{conf}$分別是 1.10R、1.61R、1.79R、2.20R 和 2.57R。

由 Richard's Rule，大部分金屬在熔點 T_m 熔化時一莫耳的熵值變化約是一個 R（≒$\triangle H_{fusion}/T_m$，其中$\triangle H_{fusion}$爲熔解熱)。以三元等莫耳合金來說，其$\triangle S_{conf}$ = 1.10R，即大於金屬熔化的熵值，更遑論五元以上的等莫耳合金，在 1.61R 以上。若再考慮其他因素如原子震動、電偶矩、磁偶矩等亂度效應的正向貢獻，等莫耳合金的混合熵比$\triangle S_{conf}$還高，多元的混合熵相較於鍵結能是不容忽略的。由於合金中的相可分爲固溶相及介金屬相兩大類，每個相的混合自由能（相對於未混合的元素態）可寫爲$\triangle G_{mix}$ =$\triangle H_{mix}$ -T$\triangle S_{mix}$，所以兩狀態的競爭可做$\triangle G_{mix}$定性的比較，一個多元固溶相的特色是較大的混合熵 $\triangle S_{mix}$，較小的$\triangle H_{mix}$，一個介金屬化合物相的特色是小$\triangle S_{mix}$，但較負的$\triangle H_{mix}$，兩種相的競爭也可看成 - T $\triangle S_{mix}$與$\triangle H_{mix}$的競爭，除非鍵結很強($\triangle H_{mix}$很負）而主導形成介金屬，否則在高溫下多元固溶相的混合熵將主導，具有較介金屬相低的自由能，也就是混亂排列固溶相較安定。當然如果$\triangle H_{mix}$更小時，則低溫下 - T$\triangle S_{mix}$也很能夠主導，而在低溫下形成固溶相。

那麼，爲何要定義高熵合金的元素數目要大於等於五呢？這可由混合熵 (mixing entropy)與元素數目的關聯來瞭解。依前述方程式可將 n 元莫耳合金的混合熵與元素數目 n 的關係畫成曲線如圖 1 所示，可發現元素數目越大，混合熵增加的速度逐漸減緩。相對於以一個元素爲主的傳統合金，元素數目大於五元時，混合熵顯然十分顯著的增加，而較能發揮高熵的效應。不過元素太多對高熵效應的增強效益不大，只是增加元素的複雜性而已，例如由五元至六元，混合熵增加 11%，但由 12 元增加到 13 元，混合熵只增加 3%。所以建議最多約以 13 元爲限。

高熵合金的概念爲合金設計帶來新的維度，使可能的合金系統因而呈現爆炸性的增長。例如我們若由週期表中選出十三種常用元素，利用這十三個元素來配製高熵合金，那麼可得到的等莫耳合金系統數目如下式所示：

$$C_5^{13}+C_6^{13}+C_7^{13}+C_8^{13}+C_9^{13}+C_{10}^{13}+C_{11}^{13}+C_{12}^{13}+C_{13}^{13}=7099$$

也就是說，僅以十三種元素來配置高熵合金，就能得到超過七千種新的合金系統。若將週期表上的數十種常用元素都列入考慮，則可能的高熵系統數目顯然就是天文數字！

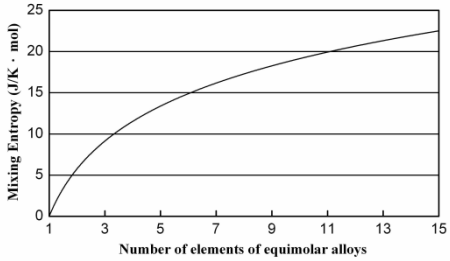


圖 1 形成 n 元等莫耳合金的混合熵隨元素數目 n 的變化曲線

二、高熵合金中的四大效應[3]

經由長期的研究與觀察，我們發現高熵合金多主元素的特點就是傳統合金所沒有的多主元素效應，此效應可歸納爲熱力學上的高熵效應、結晶學上的晶格扭曲效應、動力學上的緩慢擴散效應以及性質上的雞尾酒效應，分述如下：

(一) 高熵效應：前面已經簡略的說明混合熵爲何能夠簡化高熵合金的相，在此做更進一步的說明。圖2說明八元等莫耳合金ABCDEFGH可能相的自由能在 1200℃的比較，此一圖形是以金屬元素間相異原子對的平均混合焓ΔH_{ij} (mixing enthalpy) -23 kJ/mol 作爲計算（除鹼金屬、鹼土金屬外，其他金屬及類金屬間的ΔH_{ij}大部分都是負值）[4]，對於八元固溶相而言：

（1）ΔS_{mix}

$$\Delta S_{mix} = \Delta S_{configuration} = -k\ln\omega = -R(\tfrac{1}{8}\ln\tfrac{1}{8} + \ldots + \tfrac{1}{8}\ln\tfrac{1}{8}) = R\ln 8$$

$$\Rightarrow \Delta S_{mix} = 3R\ln 2 \approx 2.08R$$

因爲 T= 1473 K，所以- $T\Delta S_{mix}$ = -25.5 kJ/mole

（2）ΔH_{mix}（共 28 對相異原子）

因平均值ΔH_{ij}= -23 kJ/mole，

故Ω_{ij}=4ΔH_{ij}= -92 kJ/mole

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i<j}^{8}\Omega_{ij}C_iC_j = \sum_{i<j}^{8}\Omega_{ij}(\tfrac{1}{8}\times\tfrac{1}{8})$$

$$\Rightarrow \Delta H_{mix} = \frac{28}{64}\overline{\Omega}_{ij} \approx -40.3kJ/mole$$

（3）ΔG_{mix}

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \approx -40.3 - 25.5 = -65.8kJ/mole$$

對於二元的介金屬例如 AB 而言：

（1）ΔS_{mix}

若在 1473 K 高溫下爲混亂排列（random solid solution）

$$\Delta S_{mix} = -R(\tfrac{1}{2}\ln\tfrac{1}{2} + \tfrac{1}{2}\ln\tfrac{1}{2}) = R\ln 2 = 0.693R$$

因爲 T=1473 K，所以-$T\Delta S_{mix}$ = -8.5 kJ/mole

（2）ΔH_{mix}

$$\Delta H_{mix} = \Omega_{AB}C_AC_B \approx -23kJ/mole$$

（3）ΔG_{mix}

$$\Rightarrow \Delta G_{mix} \approx -31.5kJ/mole$$

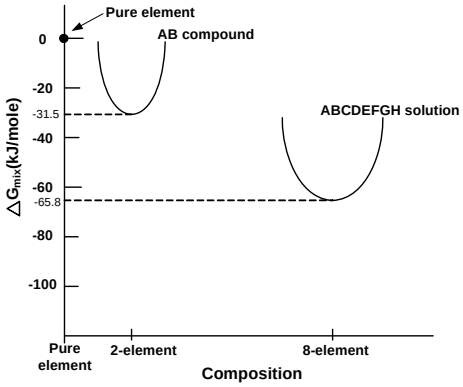
若在 1473 K 高溫下爲完全有序排列(complete ordering)

$$\Delta S_{mix} \approx 0$$

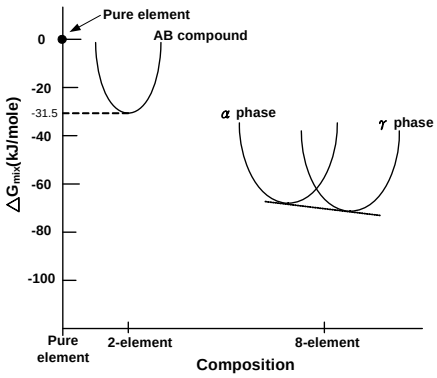
$$\Delta H_{mix} \approx 2\times(-23kJ/mole) = -46kJ/mole$$

$$\Rightarrow \Delta G_{mix} \approx -46kJ/mole$$

若考慮介金屬相在 1473 K 下爲混亂排列，可得圖 2(a)，由圖可見在高溫下多元固熔體相的確是熱力學上的穩定相。即使 1473 K 下爲完全有序，同理可推亦爲單一固溶相。雖然可能的介金屬相還有三元的情形，但其道理仍相同，其ΔG_{mix}仍較八元固溶相高。不過經常也有其他多元固溶相共存的情形，如圖 2(b)的情形即爲成分有差異的兩固溶相共存，兩者都具有高混合熵及低混合自由能，利用多維切面，切點即爲共存相的成分。此一公切面的屏蔽作用也說明二元及三元的介金屬相難以共存的道理。此一簡化的計算，主要強調混合熵的確可以與混合焓互相抗衡，而使得多元固溶相易成爲穩定相。



(a)



(b)

圖 2 八元等莫耳合金純元素、二元介金屬化合物與八元固溶相在 1200℃的自由能比較：(a)形成單一八元固溶相 (b)形成兩固溶相平衡共存

接下來以實際的例子說明高熵效應。圖 3 爲一系列由二元到七元Cu-Ni-Al-Co-Cr-Fe-Si合金鑄造狀態的 X 光繞射曲線。基於先前提及的高熵合金定義，二至四元爲傳統合金，五至七元爲高熵合金。可以見到合金的結構並不隨元素數目的增

加而變得複雜，至高熵合金仍以 FCC 及 BCC 等簡單結構爲主，相的數目只有兩相，顯示多元合金中的混合熵確實能使相與結構簡單化。

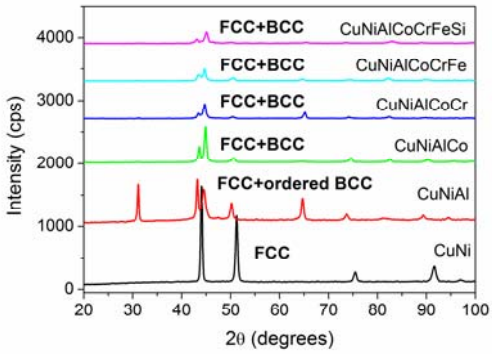
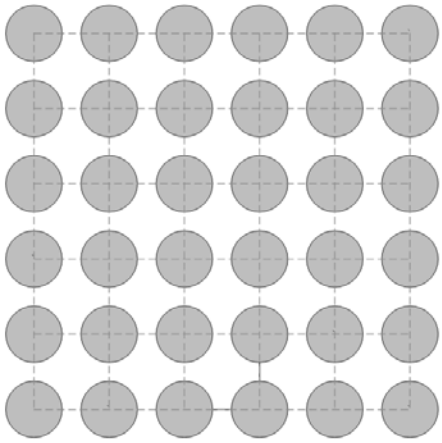
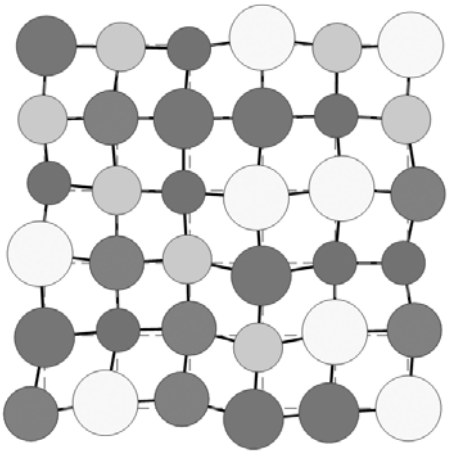


圖 3 一系列二元到七元 Cu-Ni-Al-Co-Cr-Fe-Si 合金鑄造狀態的 X 光繞射曲線

(二) 嚴重晶格應變效應：高熵合金的晶格是多種原子所共同構成。由於各種元素原子大小不同，要共同排列成單一晶格必然會造成晶格的應變。較大的原子會推擠旁邊的原子，而較小的原子旁則有多餘的空間。圖 4 爲單元素晶格和高熵合金固溶相晶格的示意圖。可以明顯看到高熵合金中由於原子大小差異造成晶格扭曲以及晶格應變現象。這些晶格應變會提高能量狀態，也會對材料的許多性質造成影響，例如晶格扭曲會使差排不容易前進而產生固溶強化，由於高熵合金不再有所謂的『溶劑』原子，可以說所有原子都是溶質原子，因此其固溶強化的效果很大。另外，晶格的扭曲也會對電子和聲子產生散射，而使得高熵合金的導電與導熱效率較差。這些由於晶格扭曲造成的效應，統稱爲晶格應變效應。



(a)



(b)

圖 4 (a)單元素晶格和(b)高熵合金固溶相晶格的示意圖

(三) 遲緩擴散效應：一般而言，高熵合金中的擴散速度較傳統合金慢。例如高熵合金在鑄造狀態下即常見大小僅數十奈米的析出物分佈。圖 5 顯示 AlCoCrCuFeNi 合金鑄造態的奈米的 BCC spinodal decomposition 微結構，可見其基地內更有許多奈米析出物，最小的只有 5 奈米左右。這在傳統金屬中是罕見的。這些極小的析出物顯示高熵合金的擴散與相變化速度是緩慢的。遲緩擴散可帶來許多優點，例如說使高熵合金在高溫時較不易產生結構變化如晶粒粗化，再結晶等，使熱穩定性較佳。又例如高熵合金較容易獲得過飽和狀態，有利於析出反應。

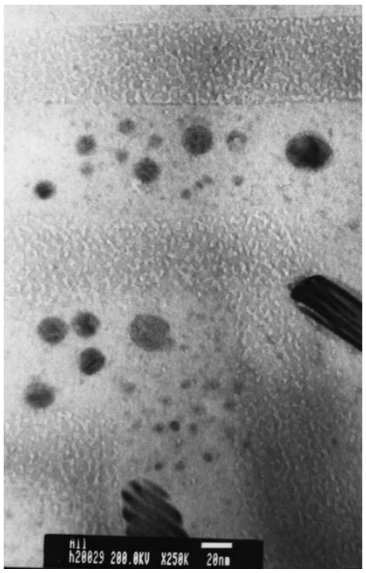


圖 5 AlCoCrCuFeNi 合金鑄造態下 spinodal decomposition BCC 相的 TEM 微結構影像

由動力學的觀點可瞭解高熵合金緩慢擴散效應，由於取代型原子(substitutional atom)主要是靠空缺機制(vacancy mechanism)來擴散，所以具有多種元素的高熵合金基地，任一個空缺都面臨周圍不同元素原子的競爭，不同元素原子活動力不同，活動力較強（如熔點較低、鍵結較弱者）的原子，較活動力較弱的原子易搶到空缺進行擴散，但還有一個因素得考慮，在一個元素爲主且低溶質含量的傳統合金基地中，溶質或溶劑原子跳入空缺的鍵結狀態與跳入空缺前是相同的，而多元的基地，原子跳入空缺前後所面鄰不同元素原子的鍵結情形卻不相同，若跳入後能量降低，則下一次再跳出就比較困難，若跳入後能量增加，則跳入時就比較困難，所以因爲此差異性，不論何種元素，其原子的擴散變得較受牽絆，擴散速率皆呈下降現象。尤有甚者，新相的成核成長皆須各元素比例的重新分配，達到目標成分才能成核或成長，但因擴散速率不同，擴散較慢的元素成爲決定相變化速率的控制因素，因此多元的固溶相基地中原子的擴散較緩慢且相變化總速變得較慢。

(四) 雞尾酒效應：高熵合金的性質與組成元素的性質有所關聯。比如說，在高熵合金中添加輕元素，會降低高熵合金整體的密度。又如添加耐氧化的元素如 Al、Cr、Si，也會使高熵合金抗氧化能力增加。然而除了元素各別的性質外，還要元素彼此間的交互作用。舉例而言，Al 是一低熔點且較軟的金屬，加入高熵合金卻可使合金硬化。圖 6 是 $Al_xCoCrCuFeNi$ 合金中，合金硬度隨 Al 含量的變化曲線。可以見到隨著 Al 含量增加，合金的硬度急遽上升，由不含 Al 的 HV 133 增加到 38 at.% Al 時的 HV 644。

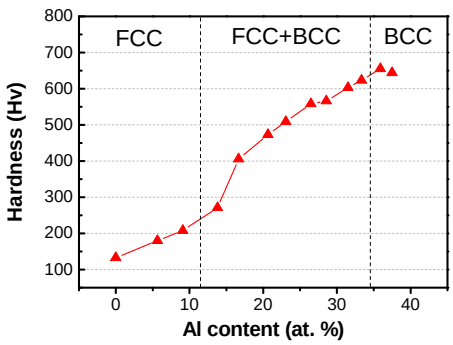


圖 6 $Al_xCoCrCuFeNi$ 合金硬度隨 Al 含量的變化曲線

此一強化有兩部分，一部份是因爲 Al 含量增加時產生較硬的 BCC 相。另一部分是 Al 和此合金中的其他元素有強的鍵結，當 Al 添加時，無論是 FCC 或 BCC 相平均鍵結強度增強，而使硬度增加。由此可見，高熵合金的整體性質絕不是混合法則(rule of mixture)下各元素性質的平均，而更包括元素間交互作用所產生額外變化量 (excess quantity)，所以雞尾酒效應包含此兩部分。

三、微結構與機械性質

目前高熵合金的文獻大部分都在探討結構與機械性質，所研究的系統主要是 Cr、Fe、Co 及 Ni 等四個過渡金屬再加上一二個其他元素如 Al、Cu、Mn、Ti、Mo、Si 等。本節將以這些系統爲主體介紹，並加入其他值得注意的合金系統。

首先以最早被發表也被研究最詳盡的 AlCoCrCuFeNi 高熵合金系統爲例來做說明[5-15]。所謂 AlCoCrCuFeNi 高熵合金系統指的是以此六個主元素配成的等莫耳及非等莫耳高熵合金。大氣感應熔煉法及真空感應熔煉法當然可以用來熔鑄大塊的高熵合金，但目前幾乎所有文獻中的塊狀高熵合金都是以真空電弧熔煉鑄造法製備，因爲這方法可以方便的得到相當潔淨的小型鑄塊，供基礎的研究開發。

AlCoCrCuFeNi 系列合金的鑄造態，主要相爲 FCC 與 BCC 兩相。兩相的量以及分佈形貌主要跟合金組成有關。其中影響最大的是 Al 及 Cu 兩元素。Al 是此合金系統中主要的 BCC 形成元素，其含量多寡可決定合金的主要相是 FCC 或是 BCC。童重縉等人[8]以 Al 含量對 $Al_xCoCrCuFeNi$ 合金做出了相圖 (圖 7)。圖中可見低 Al 含量 ($x < 0.5$) 合金係以 FCC 相爲主，高於此量則開始產生 BCC 相而形成雙相。Al 含量更高 ($x > 2.8$) 時則會完全轉爲 BCC 相。相對於 Al，Cu 則是主要的 FCC 形成元素。但與 Al 不同的是，Cu 在鑄造冷卻時會被大幅的排到樹枝間相，而在該處形成富銅的 FCC 相。表 1 [8]列出 AlCoCrCuFeNi 等莫耳高熵合金的設計成分、實際成分、樹枝成分與樹枝間成分。由表 1 可知，樹枝間 Cu 含量可達 60 at.% 以上，樹枝則除了 Cu 較少，其他元素大致符合設計比例。固化過程中 Cu 被排到樹枝間相的現象，

可由各元素之間的混合焓來理解。表 2 列出 AlCoCrCuFeNi 系列合金中各元素之間的混合焓 (enthalpy of mixing) 。由表 2 可看出除 Cu 以外，絕大多數元素之間混合焓爲負值。而 Cu 則與其他元素的混合焓幾乎都是正值 (Al 除外)。這說明了熱力學上，Cu 並不傾向與 Co、Cr、Fe 元素混合並形成鍵結，因而在固化過程的初期就傾向被排斥到樹枝間區域，而形成以 Cu 爲主的 FCC 結構。但仍須一提的就是因爲熵的作用，Cu 還是有相當的量固溶在 FCC 樹枝相中，而 Co、Cr、Fe 及 Ni 也有部分溶入富銅相中。除 Al、Cu 外，其他元素也會對 FCC 和 BCC 相有不同的促進/抑制效果，如增加 Co、Ni 等元素會促進更多的 FCC 相體積比，而增加 Cr 則會促進 BCC 相的比例[9]。

此外，由於緩慢擴散效應的作用，高熵合金冷卻時形成的樹枝與樹枝間往往都仍是高度過飽和的狀態。因此後續冷卻時其中常出現更細微的分相或細小的析出物。如：AlCoCrCuFeNi 等莫耳合金的樹枝相中，產生節點分解 (spinodal decomposition) 而分解成一個有序（B2）及一個無序（A2）兩個 BCC 相 (圖 8)。其中有序 BCC 相內還會有許多數十奈米直徑的球狀 FCC 富銅析出物 [圖 8(a)]。Singh 等人[15]更進一步解析出，有序 BCC 相爲一富 Al、Ni 相，無序 BCC 相則爲一富 Cr、Fe 相。此外他們還觀察到部分較大 (大於 1 μm) 的菱面體 (rhombohedron) 富銅析出物 [圖 8(b)]。這些細小奈米析出結構，在高熵合金中是非常常見的。

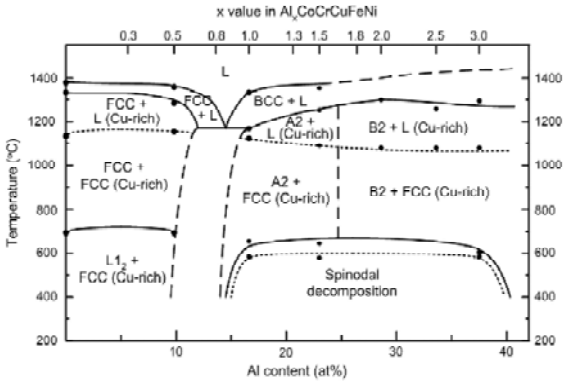


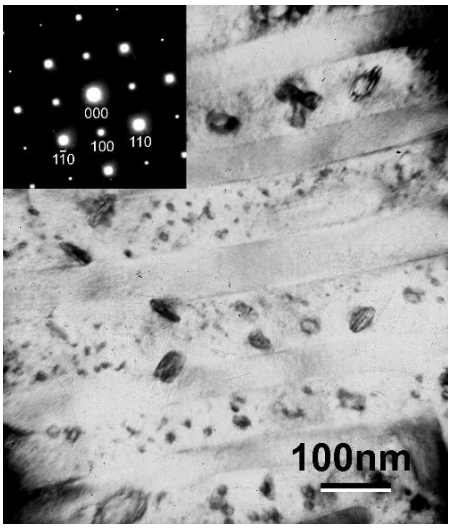
圖 7 $Al_xCoCrCuFeNi$ 合金相圖隨 Al 含量的變化 [8]

表 1 AlCoCrCuFeNi 等莫耳合金設計成分、實際成分、樹枝成分與樹枝間成分。單位爲原子百分比[8]

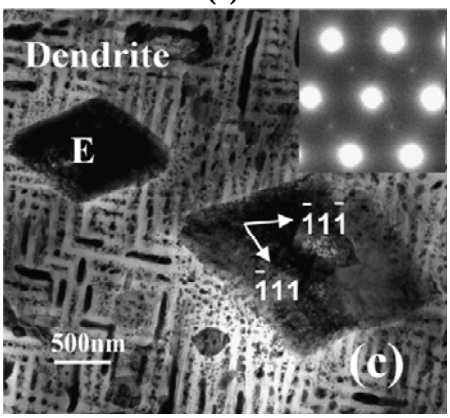
	Al	Co	Cr	Cu	Fe	Ni
設計成分	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7
實際成分	16.7	17.0	17.2	15.6	16.8	16.8
樹枝成分	16.7	17.1	20.7	11.0	18.0	16.5
樹枝間成分	12.3	5.2	3.0	62.5	5.1	11.9

表 2 AlCoCrCuFeNi 合金中各元素間的混合焓。單位爲 kJ/mole [4]

	Al	Co	Cr	Cu	Fe	Ni
Al	0	-19	-10	-1	-11	-22
Co		0	-4	6	-1	0
Cr			0	12	-1	-7
Cu				0	13	4
Fe					0	-2
Ni						0



(a)

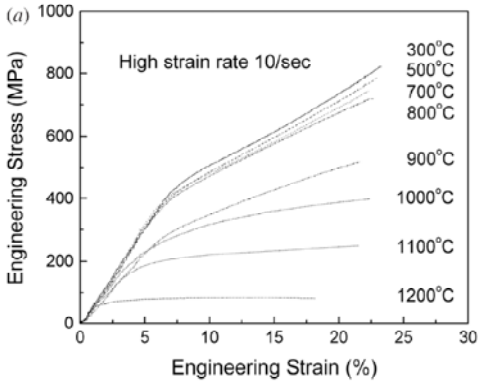


(b)

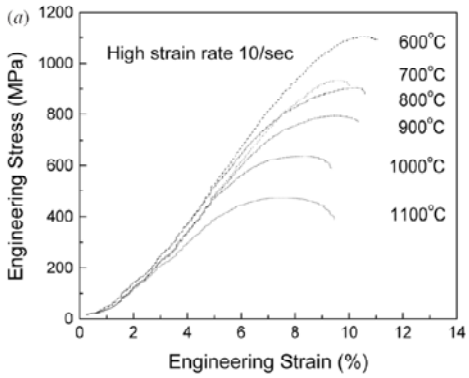
圖 8 AlCoCrCuFeNi 等莫耳合金樹枝相中出現的節點分解結構與析出物。(a)有序/無序 BCC 相的交織結構，其中有序 BCC 相內部還有球狀的富 Cu 析出物[8]；(b)部分區域中還觀察到較大的菱面體富銅析出物[15]

機械性質方面，FCC 相由於有較多的滑移系統，通常較軟而韌。BCC 相則相反，顯得較硬脆。因此可以想見，FCC 相爲主的合金韌性通常很不錯。例如 $Al_{0.5}CoCrCuFeNi$ 合金之降伏強度爲 360 MPa，抗拉強度爲 1380 MPa，總伸長量可達 20% 左右[5]。然而，BCC 相一旦出現，伸長量會立刻大幅減少[13]。但若以壓縮方式測量，則 BCC 合金仍可能有不錯的表現。例如 BCC 合金 AlCoCrFeNi，其降伏強度爲 1.3 GPa，壓縮強度爲 2.0 GPa，而壓縮時的塑性應變量仍有超過 30%[10]。高溫退火會使此系列合金產生相變化。在 300 ˚C 到 645 ˚C 退火，BCC 相較穩定，因此退火後 BCC 相的數量會比鑄造態增加。在 700 ˚C 以上退火，則 FCC 相的量會比鑄造態增加[12,13]。退火後合金的機械性質亦隨兩相的比例改變而變化[12]。

高溫機械性質方面，童重縉等人[7]研究了 Al0.5CoCrCuFeNi、Al1CoCrCuFeNi 和 Al2CoCrCuFeNi 等三個合金的高溫壓縮性質。在高應變速率(10/s)時，Al0.5CoCrCuFeNi 合金的強度直到 800 ˚C 都沒有太大變化，在 800 ˚C 降伏強度仍有 400 MPa 以上，並具有極大的加工硬化量[圖 9(a)]。隨著 Al 含量增加，合金的強度上升，但韌性亦隨之下降 [圖 9(b)]。破裂斷面的觀察也顯示 Al2CoCrCuFeNi 合金的破裂面爲脆性斷裂，並有明顯的河流條紋 (river pattern)。蔡哲瑋等人[13]進一步研究了冷滾壓延 80% Al0.5CoCrCuFeNi 合金的高溫拉伸性質。Al0.5CoCrCuFeNi 合金經 80%壓延呈顯著硬化，硬度由 HV 154 增加爲 HV 400，降伏強度因此達到 1.3 GPa，伸長率卻仍有 6%，顯示其具有不錯的強度/韌性組合。



(a)



(b)

圖 9 (a) $Al_{0.5}CoCrCuFeNi$ 和 (b) $Al_2CoCrCuFeNi$ 的高溫壓縮曲線。應變速率爲 10/s [7]

但此壓延合金在 300 ˚C 到 600 ˚C 其強度與伸長率同時下降 (圖 10)。強度下降的主因是高溫會使壓延所造成的高差排密度減少，而伸長率下降的主要原因則是此溫度區間會形成硬脆的 BCC 相。溫度更高時拉伸強度繼續下降，但伸長率則逐漸上升，因 BCC 不再形成。磨耗方面，AlxCoCrCuFeNi 合金的擦損磨耗表現隨 Al 含量變化不大。約與硬度在 HV 400-500 的傳統鋼材相當[7]，主要由於鋁含量低時的 FCC 相雖較軟約 HV 200，但呈現很大的加工硬化至 HV450，因此有邊磨耗邊加工硬化的效果，耐磨性表現相當於較硬的 BCC。

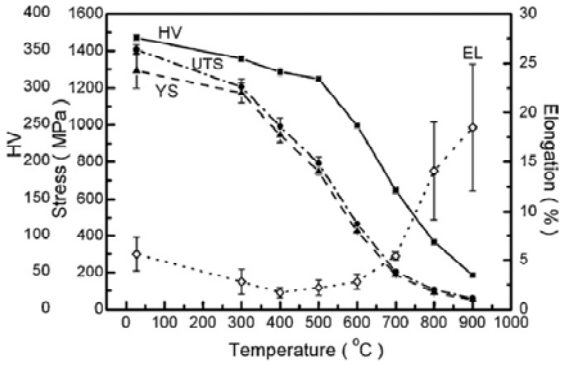


圖 10 冷壓延 80%的 $Al_{0.5}CoCrCuFeNi$ 合金其硬度、降伏強度 (YS)、抗拉強度 (UTS) 和伸長率 (EL) 對溫度的變化曲線[10]

添加其他元素會使 AlCoCrCuFeNi 合金產生不同的相變化。如在單相 BCC AlCoCrFeNi 合金中添加 Ti，會使原來的單一 BCC 相變爲兩個 BCC 相，當 Ti 添加到超過 1.5 份時，還會出現少量 Laves

相[16]，如圖 11。值得注意的是 $AlCoCrFeNiTi_{0.5}$ 的雙 BCC 相合金，其降伏強度達 2.3 GPa，壓縮強度高達 3.1 GPa，同時塑性應變量仍有 23.3% (圖 12)。如此的強度/韌性組合表現已比絕大多數塊狀金屬玻璃都要優異[17]。

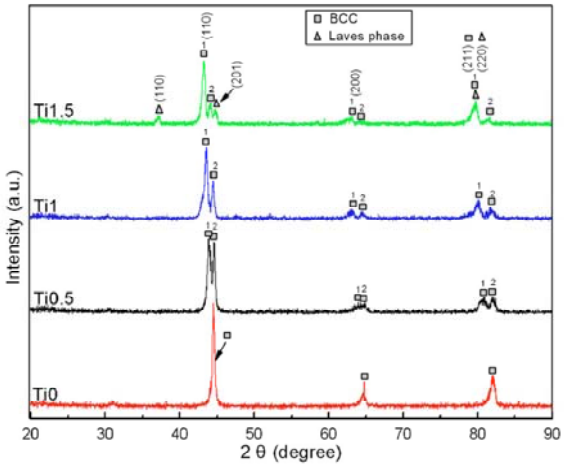


圖 11 $AlCoCrFeNiTi_x$ 系列不同 Ti 含量合金的 X 光繞射曲線[16]

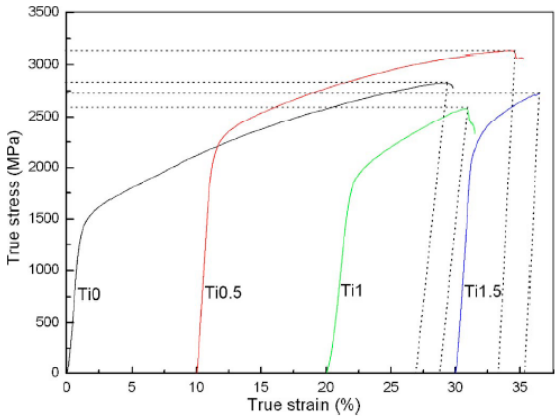


圖 12 $AlCoCrFeNiTi_x$ 系列不同 Ti 含量合金的室溫壓縮應力應變曲線[16]

添加 Mo 在 AlCoCrFeNi 中則會產生較複雜的結構[18-21]，如 $AlCoCrFeMo_{0.5}Ni$ 合金中即產生一富 Cr、Mo 的 σ 相[19]。σ 相是一種體心正方 (body-centered tetragonal, BCT) 結構，此合金中多個組成元素間的二元及三元相圖中都會出現的中間相。例如: Co-Cr，Fe-Cr，Ni-Mo，Fe-Mo，Fe-Cr-Mo，Cr-Mo-Ni，Co-Fe-Mo，Fe-Co-Cr 和 Al-Mo-Ni 等相圖中都有σ 相，因此高熵合金中的多元固溶σ 相可視爲傳統合金σ 相的延伸。由於此類非立方晶系的滑移系統少，多元的晶格扭曲效應能提供很高的固溶強化效果，所以具有相當高的硬度。例如，在 $AlCoCrCuFeMo_{0.6}Ni$ 中的富 Cr、Mo 相其硬度即達 HV 1000 以上[20]。有趣的是，σ 相不僅在室溫，即使在高溫也能提供相當的強化效果。圖 13 顯示 $AlCo_xCrFeMo_{0.5}Ni$ 系列合金、In718 與 T-800 的高溫硬度隨溫度變化曲線[19]。由此圖可見此系列高熵合金其高溫硬度表現極佳。如 T-800 是一 Co 基的耐磨合金，它雖然也有很高的室溫硬度，但在 550 ˚C 以上就會急遽軟化。相對而言，高熵合金則要到接近 750 ˚C 才會發生顯著的軟化。亦即其高溫硬度行爲的轉換溫度比 T-800 高了 200 K 左右，而與 Ni 基超合金 In 718 系列相當。然而，高熵合金的硬度卻又顯著比 In 718 超合金高。Co 0.5 份和 Co 1 份的兩個合金其 1000 ˚C 的高溫硬度是 In 718 的兩倍以上，這顯示 σ 相在高溫也有很好的強化效果。由於高溫時的變形機制會轉變爲以空缺擴散相關機制爲主，此合金優異的硬度表現應與高熵合金的擴散緩慢有關。此系列含 Mo 合金的主要缺點是韌性不足，隨著 Mo 含量的增加，雖然強度會越來越高，甚至達到 3 GPa 以上，但是卻因差排不易移動，韌性急遽下降，即使在壓縮情況下其壓縮應變量也無法達到 5% (圖 14)。

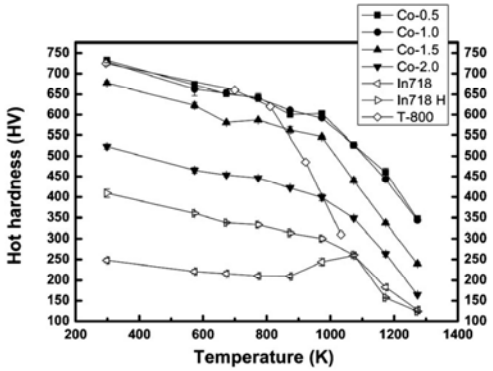


圖 13 $AlCo_xCrFeMo_{0.5}Ni$ 系列合金、In718 與 T-800 的高溫硬度隨溫度變化曲線[19]

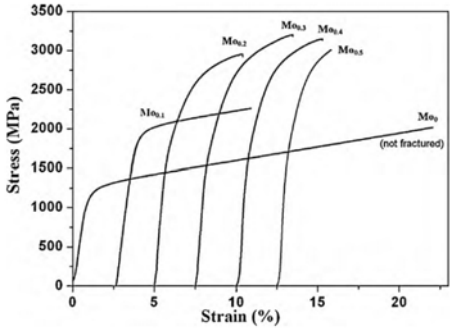


圖 14 $AlCoCrFeMo_xNi$ 系列合金的室溫壓縮應力應變曲線[20]

部分文獻亦嘗試添加了部分非金屬元素，如 Si、B 等。AlCoCrFeNi 中添加 Si 會使原來的單相 BCC 分爲兩個 BCC 相，其內會產生奈米級的胞狀結構 (cellular structure)，如圖 15 所示[22]。Si 含量不是很多時，仍可固溶在高熵合金中。這主要是由於 Si 雖然是非金屬元素，但其與 Al、Co、Cr、Fe 和 Ni 等金屬的混合焓並不大(各爲 -2、-21、-20、-18 與-23)[4]，直到 Si 超過 0.8 份時，晶界會產生一富 Cr、Si 的相，由於此相中含有 Cr 53 at.% 與 Si 24 at.%，因此很可能是一 Cr、Si 化合物。添加 Si 產生的奈米胞狀結構會帶來一定的強化效果，例如 $AlCoCrFeNiSi_{0.4}$ 合金降伏強度爲 1.5 GPa，壓縮強度爲 2.4 GPa，壓縮塑性應變可達13.4%。但隨著 Si 含量繼續增加，晶界化合物相產生，合金強度仍會快速增加 (Si 1 份時降伏強度可達 2.4 GPa)，只是壓縮塑性應變量會降到 3%以下，破裂行爲也改以脆性爲主。此外，也有文獻嘗試在 $Al_{0.5}CoCrCuFeNi$ 中加入不同量的 B 元素[23]。由於 B 與其他金屬的鍵結較 Si 更強，因此加入少量的硼就產生了長條狀的富 Cr、Fe 硼化物，合金硬度隨著硼含量增加而上升，由不含硼的 HV 300 左右，上升到 B1 份時的 HV 750 左右，耐磨性也大幅增加。相對的，其韌性也隨之大幅下降。

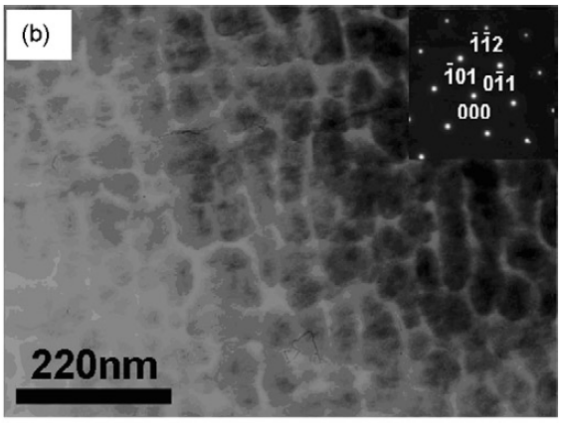
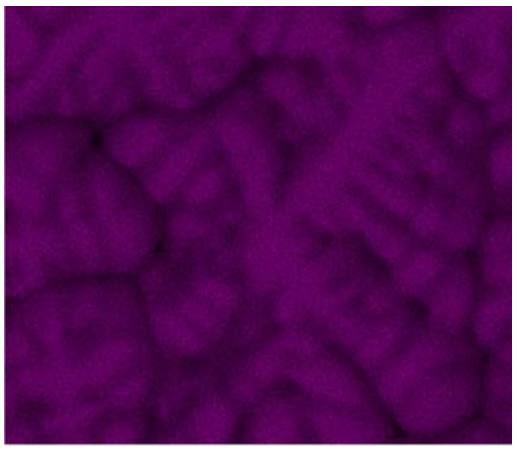
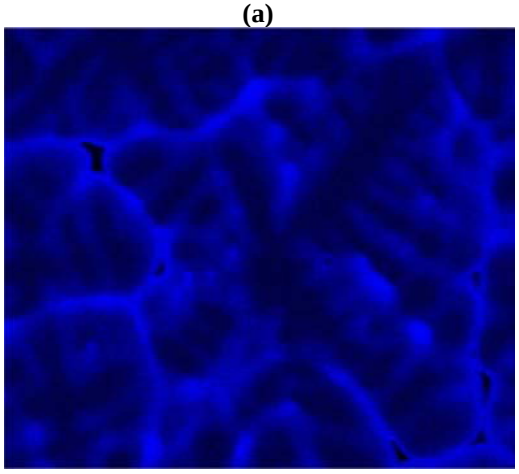


圖 15 $AlCoCrFeNiSi_{0.2}$ 合金中的胞狀結構組織[22]

除了以 AlCoCrCuFeNi 合金發展的合金系統外，也有其他研究者選擇較不同的元素來配製高熵合金。如美國空軍實驗室 Senkov 等人[24]即以耐火金屬來配製高熵合金。他們配製的 MoNbTaW 四元合金以及 MoNbTaVW 五元高熵合金形成單一 BCC 結構，四元合金略帶有序性，但五元合金則爲無序 BCC（disordered BCC, A2）。金相觀察發現兩合金鑄造結構均形成等軸晶，大小各爲 200 與 80 μm。EDS 成分分布圖 (mapping) 顯示晶粒內部有偏析而形成樹枝/樹枝間結構 (圖 16)。他們並發現此系統中熔點較高的元素會傾向分佈在樹枝相，而熔點較低的元素則在樹枝間相，如 MoNbTaVW 中樹枝相富 W，樹枝間相則富 Nb、V。值得注意的是雖然形成單一固溶相，但合金的硬度卻遠比其組成元素來的高。若依混合法則來計算四元與五元合金的硬度各爲 HV 188 與 HV 160，然而二合金的實際硬度則各爲 HV 454 與 HV 535。這顯示多元合金中確實發生了極顯著的固溶強化效應。



(a)



(b)

圖 16 MoNbTaVW 合金晶粒內 (a) W 與 (b) V 的濃度分布 (mapping)，顯示 W 在樹枝中含量較高，V 則相反[24]

四、微結構與電化學性質

除機械性質外，電化學的性質也有一些探討，高熵合金在某些腐蝕環境及條件下，也會有很好

的表現，這部分以施漢章的研究群發表佔大宗，茲分述如下：

(一) 高熵合金 $Cu_{0.5}AlCoCrFeNiSi$ 與 304 不鏽鋼之電化學性質比較[25-27]

圖 17 顯示 304 不鏽鋼與鑄造態高熵合金 $Cu_{0.5}AlCoCrFeNiSi$ 在室溫的 0.1 M NaCl 水溶液中的陽極極化曲線。在此電解質中，合金有明顯的鈍化行爲發生、合金的腐蝕電位(0.01 V)高於 304 (-0.25 V)、合金的腐蝕電流密度(1.78×10^{-7} A/cm^2)相較之下也比 304 (1.59×10^{-6} A/cm^2)爲低。當 NaCl 濃度提高至 1 M (圖 18)，合金的腐蝕電位(-0.53 V)仍高於 304(-0.59 V)，而且其腐蝕電流密度(3.16×10^{-6} A/cm^2)低於 304(4.37×10^{-6} A/cm^2)。圖 19 則是合金於 288 ℃之 0.01 N Na_2SO_4 溶液中的陽極極化曲線。曲線在不同電位下具有氧化物轉變特性峰，分別爲 Fe_3O_4 to Fe_2O_3 (~-459 mV)、Cr_2O_3 to CrO_2 (~10 mV)及 Ni_3O_4 to Ni_2O_3 (~504 mV)

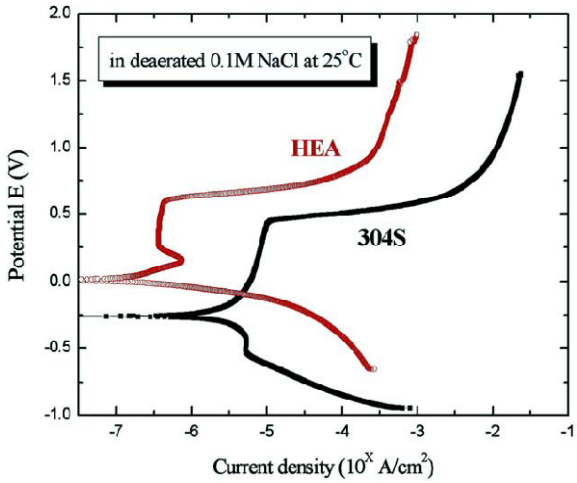


圖 17 高熵合金 $Cu_{0.5}AlCoCrFeNiSi$ 與 304 不鏽鋼於 0.1 M NaCl 溶液中之陽極極化曲線

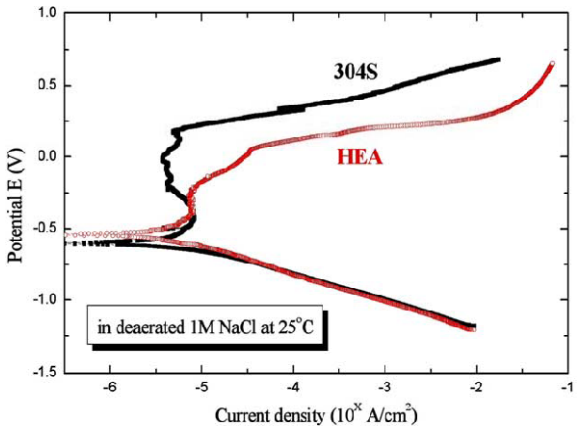


圖 18 高熵合金 $Cu_{0.5}AlCoCrFeNiSi$ 與 304 不鏽鋼於 1 M NaCl 溶液中之陽極極化曲線

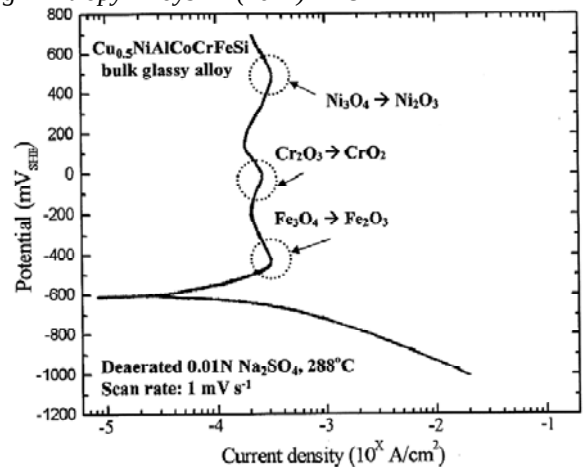


圖 19 高熵合金 $Cu_{0.5}AlCoCrFeNiSi$ 於 288 ℃之 0.01 N Na_2SO_4 溶液中之陽極極化曲線

(二) 高熵合金 $FeCoNiCrCu_x$ 與 304 不鏽鋼在氯鹽中腐蝕行爲的比較[28]

鑄造態合金於 25 ℃3.5 % NaCl 溶液浸泡 30 天後的平均腐蝕速率，如表 3 所示。可見高熵合金之耐孔蝕性隨著銅含量的增加而下降。另一方面，高熵合金與不鏽鋼 304L 的陽極極化曲線比較，如圖 20 所示。顯示 FeCoNiCr 合金的抗蝕能力優於 304L。

表 3 $FeCoNiCrCu_x$ 高熵合金於 3.5% NaCl 溶液中的平均腐蝕速率

	FeCoNiCr	$FeCoNiCrCu_{0.5}$	FeCoNiCrCu
Immersion test	7.62×10^{-4}	8.89×10^{-3}	1.14×10^{-2}
Polarization curve	3.31×10^{-4}	7.46×10^{-3}	1.37×10^{-2}

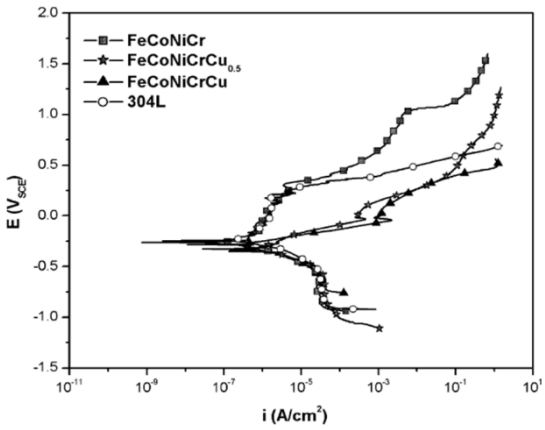


圖 20 $FeCoNiCrCu_x$ 合金與 304L 於 3.5% NaCl 溶液中之陽極極化曲線

(三) 高熵合金 $Al_{0.5}CoCrCuFeNi$ 與 304 不鏽鋼在硫酸溶液腐蝕行爲的比較[29]

圖 21 爲鑄造態高熵合金與 304 不鏽鋼板於 1 N H_2SO_4 中之陽極極化曲線。合金的腐蝕電位(-0.094 V)比 304(-0.165 V)高，而且腐蝕電流密度(3.188×10^{-6} A/cm^2)低於 304S(3.318×10^{-5} A/cm^2)，因此合金的抗均勻腐蝕性優於 304 不鏽鋼。

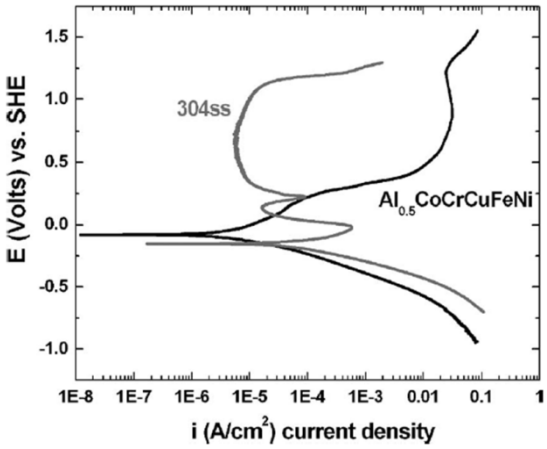


圖 21 $Al_{0.5}CoCrCuFeNi$ 合金與 304 不鏽鋼 於 1 N H_2SO_4 之陽極極化曲線

(四) 高熵合金 $Al_xCrFe_{1.5}MnNi_{0.5}$ 與 304 不鏽鋼在硫酸中腐蝕行爲的比較[30]

圖 22 爲鑄造態高熵合金與 304 不鏽鋼於 0.5 M H_2SO_4 中之陽極極化曲線，皆呈現很好的鈍態膜。但不含鋁之合金的鈍態電流密度與腐蝕電流密度比含鋁之合金低，顯示不含鋁之合金的耐蝕性優於含鋁之合金。

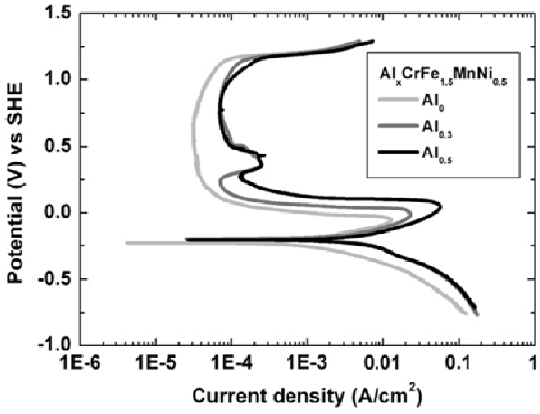
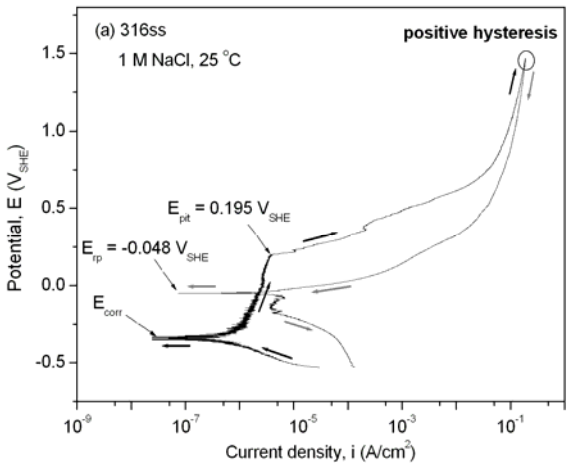


圖 22 $Al_xCrFe_{1.5}MnNi_{0.5}$ 合金與 304 不鏽鋼於 0.5 M H_2SO_4 溶液之陽極極化曲線

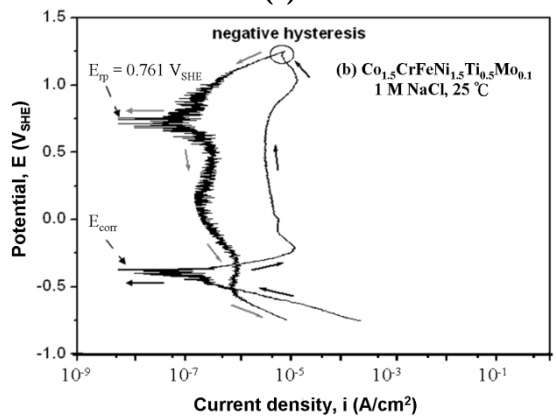
(五) 高熵合金 $Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$ 在氯鹽環境中電化學孔蝕的研究[31-33]

1. $Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$ 合金和 316 不鏽鋼在 1 M NaCl 溶液中之循環極化測試

圖 23(a)、(b)分別是 316 不鏽鋼及高熵合金 $Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$ 在 25 ℃1 M 除氧氯化鈉溶液中的循環極化曲線。比較兩者可以明顯發現 316 呈現一正遲滯環 (positive hysteresis)的現象，出現正遲滯環是因爲回掃過程中試片再鈍態較不易生成，代表試片表面已受到孔蝕破壞[34]，由圖 23(a)顯示 316 孔蝕電位 (E_{pit})爲 0.195 V。而 $Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$ 合金呈現負遲滯環的現象，再鈍態較易生成，表示試片表面不會有孔蝕發生，因此可以預測在此環境下，$Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$ 合金不會有孔蝕現象發生。



(a)



(b)

圖 23 (a) 316 不鏽鋼、(b) $Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$ 高熵合金在 25 ℃除氧 1 M NaCl 之極化曲線

2. 氯離子濃度、溫度對 $Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$ 合金之影響

由前面結果得知，此高熵合金於 25 ℃之 1 M NaCl 溶液中不易孔蝕，爲了進一步得知孔蝕電位與臨界孔蝕溫度(critical pitting temperature，CPT) [35]，以氯離子濃度及溫度的改變觀察電化學特性。圖 24 爲 $Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$ 於 0.01 M NaCl (25-80 ℃)之陽極極化曲線，有活態-鈍態-過鈍態的特徵，顯示合金有明顯的鈍態區，代表合金在不同溫度下之 0.01 M NaCl 溶液中形成了完整緻密的鈍化膜，達到保護作用，由陽極電位的顯著下降，顯示此合金的 CPT 超過 80 ℃。當 NaCl 濃度提高至 0.1 M (圖 25)時，在 25-60 ℃下，合金爲過鈍態，但溫度由 60 ℃提高至 70 ℃，陽極電位從 1162 mV 急劇下降至 858 mV，且鈍態區域明顯縮小，意味著該合金在 70 ℃下發生孔蝕，因此合金在 0.1 M NaCl 中的 CPT 爲 70 ℃。再將 NaCl 濃度提高至 1 M (圖 26)，在 25-50 ℃下，合金爲過鈍態，但溫度由 50 ℃提高至 60 ℃，陽極電位顯著的從 1230 mV 下降至 816 mV，因此合金在 1 M NaCl 中的 CPT 爲 60 ℃。由以上結果得知合金的孔蝕溫度隨著氯鹽濃度的提高而下降。另一方面，在高的陽極電位下，溫度決定合金發生超鈍態或者孔蝕現象，乃是因爲在稍高溫下，鈍態膜的化學組成、物理結構及孔隙度產生變化[36]，而且氯離子吸附於鈍態膜的能力提升[37]，對鈍態膜進行破壞，因此造成孔蝕的現象

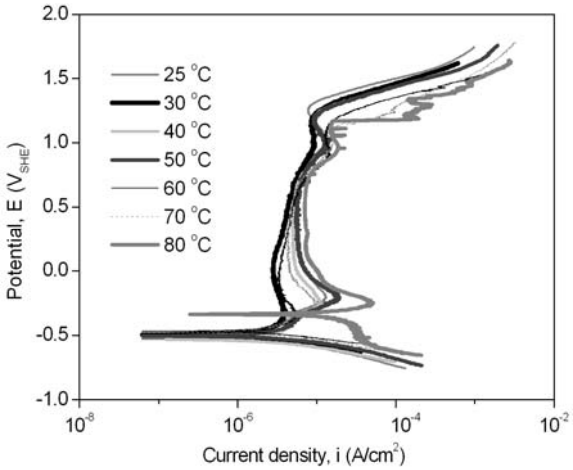


圖 24 高熵合金 $Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$ 在除氧 0.01 M NaCl 溶液中(25-80 ℃)的陽極極化曲線

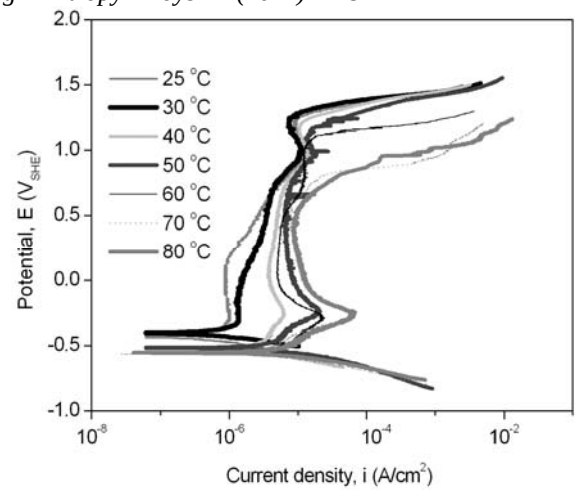


圖 25 高熵合金 $Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$ 在除氧 0.1 M NaCl 溶液中(25-80 ℃)的陽極極化曲線

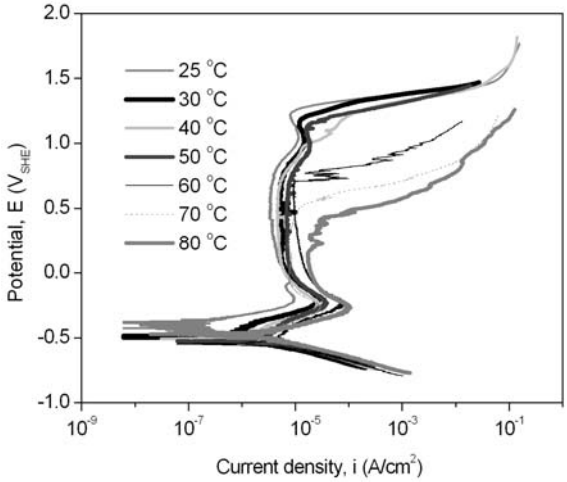


圖 26 高熵合金 $Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$ 在除氧 1 M NaCl 溶液中(25-80 ℃)的陽極極化曲線

3. 腐蝕抑制劑對 $Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$ 高熵合金之影響

由前面結果得知 $Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$ 合金於 1 M NaCl 下的臨界孔蝕溫度爲 60 ℃，爲了提高合金的抗蝕性，傳統的腐蝕抑制劑亦被用來評估對高熵合金在氯鹽溶液中的抑制效果。圖 27 爲 $Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$ 於 1 M NaCl + 0.5 M Na_2SO_4 (25-80 ℃)之陽極極化曲線。在 25-60 ℃下，合金爲過鈍態，但溫度由 60 ℃上升至 70 ℃，陽極電位從 1137 mV 急劇降低至 902 mV，顯示合金在 70 ℃下發生孔蝕，因此合金在此溶液的 CPT 爲 70 ℃。由此可見 SO_4^{2-}與 Cl^-的比例爲 0.5 時，CPT 由 60℃上升至 70 ℃，而且 E_{pit} 亦提高 272 mV，這是由於 Cl^-與 SO_4^{2-}同時存在於溶液中，會競爭吸附於表面上，保護鈍化膜、延緩孔蝕。當 0.5 M $NaNO_3$ 添加至 1 M NaCl 中(圖 28)，鈍態範圍增大、

沒有介穩態現象，代表產生鈍態保護膜的能力相當好，沒有發生孔蝕情形，因此合金在此溶液的 CPT 超過 80 ℃。NO_3^-的腐蝕抑制機制除了和 Cl^-競爭吸附外，在不同的電位下，NO_3^-發生不同的還原反應，大量消耗溶液中的氫離子及產生水，降低溶液的酸性，因此 $NaNO_3$ 腐蝕抑制效果最佳

$$NO_3^- + 2H^+ + e^- = NO_2 + H_2O$$
$$E^0 = 0.80V$$
$$NO_3^- + 2H^+ + 2e^- = NO_2^- + H_2O$$
$$E^0 = 0.85V$$
$$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- = NO + 2H_2O$$
$$E^0 = 0.96V$$
$$2NO_3^- + 12H^+ + 10e^- = N_2 + 6H_2O$$
$$E^0 = 1.26V$$

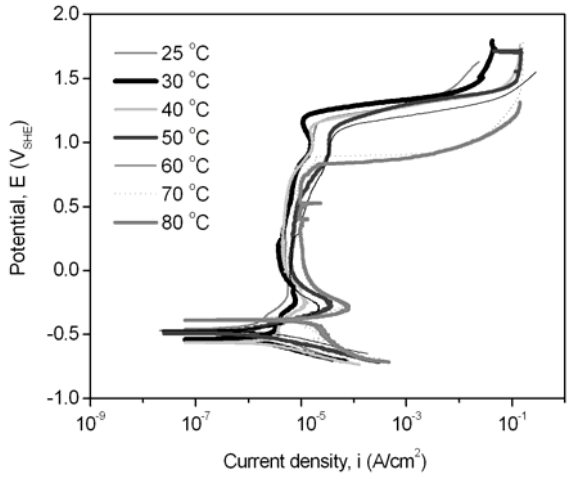


圖 27 高熵合金 $Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$ 在除氧 1 M NaCl + 0.5 M Na_2SO_4 溶液中(25-80 ℃)的陽極極化曲線

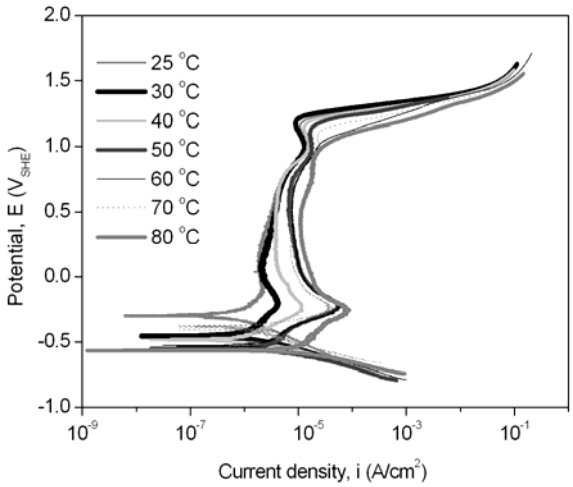


圖 28 高熵合金 $Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$ 在 1 M 除氧 NaCl + 0.5 M $NaNO_3$ 溶液中(25-80 ℃)的陽極極化曲線

4. 腐蝕形態觀察比較

圖 29(a)為 316 不鏽鋼於 25 ℃除氧之 1 M NaCl 溶液中腐蝕的情形，腐蝕表面出現許多肉眼即可看見的孔洞，孔洞數目非常多，大孔大小為 400-500 μm，小孔洞大小為 80-200 μm，此結果和一般認為 316 在室溫下嚴重孔蝕的結果相同；圖 29(b)、(c)及(d)分別為 $Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$ 高熵合金於除氧 0.1 M、1 M NaCl 及 1 M NaCl + 0.5 M Na_2SO_4 溶液(80 ℃)腐蝕後的情形。由於它們在室溫下不孔蝕且孔蝕溫度 CPT 分別為 70℃、60℃及 70℃，故以 80℃為觀察，雖然孔洞有 30 μm 以下及 100 μm 以上兩種分佈且較 316 室溫蝕孔細些，但可發現孔洞大小隨著氯離子的濃度增加而變大，另一方面，SO_4^{2-}導入氯鹽溶液，孔洞大小由 500 μm 增加至 600 μm，顯示 SO_4^{2-}會促進孔洞增長，結果與文獻報導相符[38]。

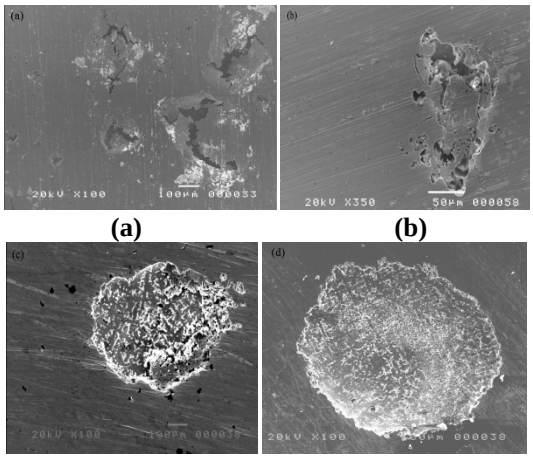


圖 29 (a) 316 不鏽鋼於 25 ℃ 1 M NaCl 溶液腐蝕後表面的 SEM 影像；$Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$ 合金於 80 ℃之(b) 0.1 M NaCl、(c) 1 M NaCl 及(d) 1 M NaCl + 0.5 M Na_2SO_4 溶液腐蝕後表面影像

五、高熵合金的電與熱性質

高熵合金的電、磁與熱性質研究較少，主要以陳瑞凱實驗室的研究為主，他們針對 $Al_xCoCrFeNi$ ($0 \leq x \leq 2$)合金系統加以研究[39]，獲得相當有趣的數據及趨勢，圖 30 為不同鋁含量合金經 1100 ℃24 小時均質化後水淬的 X 光繞射曲線，由於樣品係採銼下來的粉末，所以消除了鑄

造優選方向的效應，可看出增加鋁含量，FCC 相轉爲 FCC＋BCC 雙相而後轉爲 BCC 相，其中兩相共存的 x 介於 0.5 至 1 之間，同時由圖 30(b)可知 FCC 及 BCC 合金的主繞射峰的積分強度隨鋁含量的增加而減少，說明了鋁含量越高，半徑較大的鋁原子造成較大的晶格扭曲而產生較大的漫射效應(diffuse scattering)。此一晶格扭曲效應對於電阻及熱傳導率的解釋很重要。

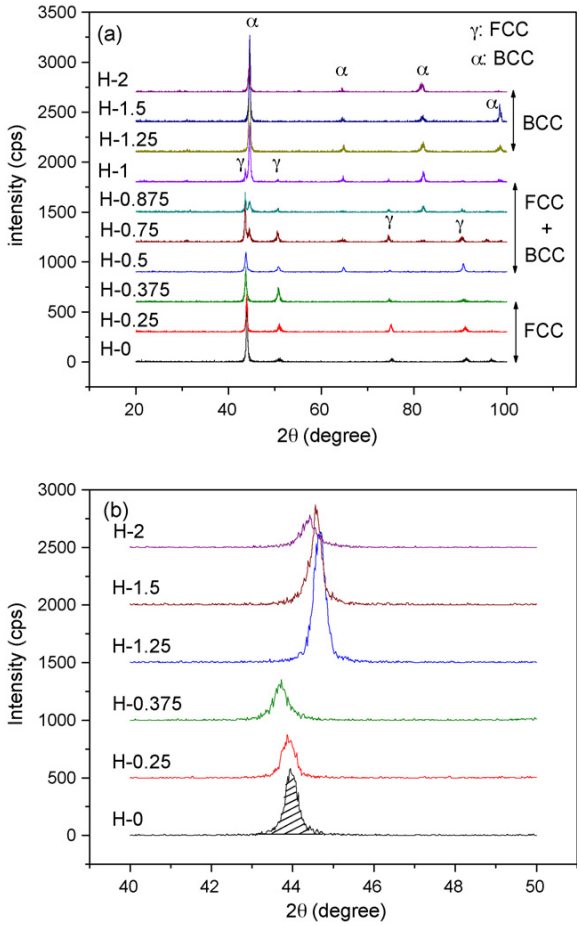


圖 30 不同鋁含量 $Al_xCoCrFeNi$ 合金經 1100 ℃24 小時均質化後水淬的 (a) X 光繞射曲線及 (b) FCC 及 BCC 合金主繞射峰及積分強度示意（斜線面積）

圖 31 爲不同鋁含量 $Al_xCoCrFeNi$ 合金均質化狀態下的電阻率與溫度的關係，由圖 31(c)可看出在單相區中，導電率隨鋁含量的增加而增加，雙相區的導電率較單相區低，且 x=0.875 時得最低值。圖 32 爲導熱係數與溫度及鋁含量的關係，可看出室溫熱傳導如同導電率一樣偏低，僅介於 10-20 W/mK，主要是因爲熱傳導爲電子及聲子所貢獻，一般金屬主要靠電子的貢獻，聲子貢獻相對很小。但因高熵合金晶格扭曲嚴重，電子傳導的貢獻變爲甚小，以致整體熱傳導變小，相對的，聲子的貢獻在高熵合金中佔有相當的比例。

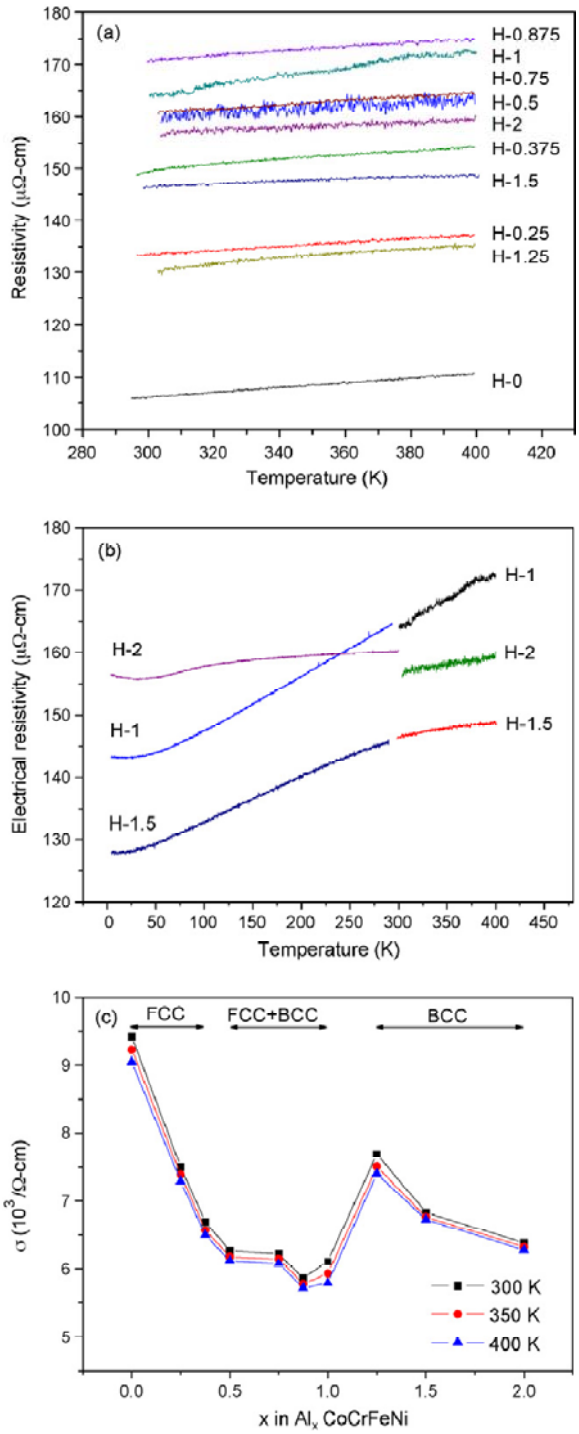


圖 31 不同鋁含量 $Al_xCoCrFeNi$ 合金均質化狀態下 (a) 電阻率與溫度的關係，溫度介於 300-400 K，(b) 電阻率與溫度的關係，溫度介於 4-400 K，(c) 導電率與鋁含量的關係，x 介於 0-2

圖中亦顯示導熱係數隨溫度的增加而增加，此也與純金屬及一般合金的變化趨勢相反，由於圖 31 顯示導電率隨溫度呈些微下降，電子部分對導熱係數有些微的負向貢獻，因此，溫度提高增進導熱的效應應是聲子的部分所造成，此乃由於比熱隨溫度的增加而增加所致。此外，圖中顯示 BCC 的熱傳導高於 FCC，FCC 又高於 FCC＋BCC 雙相結構，無論是 BCC 或 FCC 隨鋁含量的增加而下降。此些現象與電子與聲子皆有關，BCC 熱傳導高主要由於其導電率較高，而楊氏係數較高所致的聲速較高顯然也具貢獻，FCC＋BCC 熱傳導最低則是由於相界面多所造成的較低導電率及對聲子的漫射現象所致（見圖 32）。

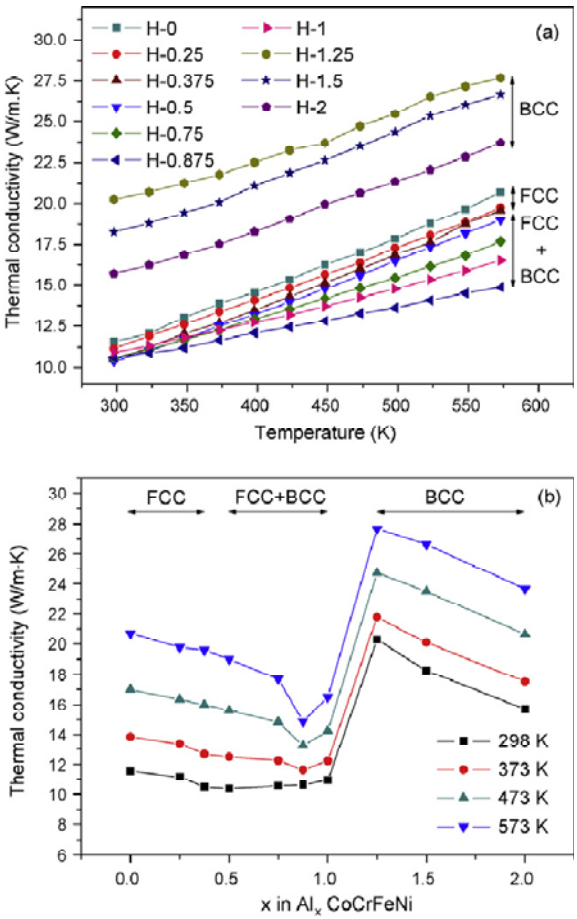


圖 32 $Al_xCoCrFeNi$ 合金導熱係數與(a)溫度及(b)鋁含量的關係

六、高熵合金的可能應用

由以上介紹及其他的文獻，可歸納高熵合金因成分的不同在微結構和性質上具有多樣性和多功能性，包括如下：

(1) 互溶性變高，容易形成簡單固溶體相並展現固溶效應。
(2) 脆性有序的介金屬化合物通常被抑制，因而能避免脆化的傾向。
(3) 通常能得到具有奈米相散佈的 FCC、BCC 的多相結構，而這些微結構有利於獲得較佳的性質。
(4) 硬度範圍可以從 HV100 到 1100，提供更廣泛的應用空間。
(5) 電阻高且溫度係數很小，熱傳導率低可接近陶瓷。
(6) 經過適當的合金設計熱穩定性、耐熱性、抗蝕性、磨耗阻抗和疲勞性質可以有相當優異的表現。
(7) 可以利用傳統金屬的製程來製造，如鑄造、冷熱加工、熱處理、熱噴塗、噴塗沈積、電漿熔焊、焊接、機械合金、快速凝固和薄膜製程。
(8) 可以利用真空鍍膜法鍍製高熵合金薄膜或利用反應式鍍膜得到功能性高熵氮化膜、碳化膜、氧化膜。

所以如同傳統合金一樣，高熵合金具有多元化的應用，包括：

(1) 焚化爐熱交換器的耐溫噴塗層
(2) 射出機螺桿的耐磨鍍層
(3) 模具刀具的高硬度合金及加 WC 或 TiC 的超硬合金
(4) 耐溫耐磨引擎零件
(5) 高樓耐溫防火骨架、高溫彈簧
(6) 海洋耐蝕結構件
(7) 低導熱壓鑄模具，增進鑄件薄度及複雜度
(8) 抗菌耐磨奈米合金齒套
(9) 可攜式產品的抗菌及防 EMI 奈米或非晶鍍層
(10) 塑膠、玻璃及金屬模具的耐磨及抗沾黏鍍層
(11) 微機電加工元件、 IC 擴散阻絕層
(12) 熱電材料、儲氫材料
(13) 其他

七、結語

高熵合金自 1995 年開發至今，已有多種合金系統被開發研究，包括 MoNbTaVWFeCoNiCrCu、AlCoCrCuFeNi、AlCoCrFeNi、AlCoCrCuFeNiB、AlCoCrFeNiTi AlCoCrFeMoNi、AlCoCrFeNiSi、

AlCrFeMnNi、CoCrFeNiTiMo 等，無論是機械性質、電化學及物理性質，它們都有相當優良的表現及學理探討價值，由此也已引發一些應用。

我們可以說高熵合金是可合成、可加工、可分析的合金，利用合金設計以及特有的高熵、緩慢擴散、嚴重晶格扭曲及雞尾酒效應，可得多元化的性質及應用，在傳統合金趨於飽和之際，這是一個嶄新的領域，充滿無數多的合金有待開發。

謝 誌

作者感謝蔡銘洪博士及周永隆博士協助收集資料及撰寫本論文。

參考文獻

[1] K. H. Huang, J. W. Yeh. A Study On Multicomponent Alloy Systems containing Equal-Mole Elements. Department of Materials Science and Engineering. Hsinchu: National Tsing Hua University, 1996.

[2] J. W. Yeh, S. K. Chen, S. J. Lin, J. Y. Gan, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau, S. Y. Chang, High-Entropy Alloys with Multi-Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes, Adv. Eng. Mater. 6 (2004) 299.

[3] J. W. Yeh, Recent progress in high-entropy alloys, Ann. Chim.-Sci. Mat. 31 (2006) 633.

[4] F. R. de Boer, R. Boom, W. C. M. Mattens, A. R. Miedema, A. K. Niessen, Cohesion in Metals. In: F. R. Boer, D. G. Perrifor, editors. Cohesion and Structure. Netherlands: Elsevier Science Publishers B.V., 1988.

[5] F. J. Wang, Y. Zhang, G. L. Chen, H. A. Davies, Tensile and Compressive Mechanical Behavior of a $CoCrCuFeNiAl_{0.5}$ High Entropy Alloy, International Journal of Modern Physics B 23 (2009) 1254.

[6] J. M. Wu, S. J. Lin, J. W. Yeh, S. K. Chen, Y. S. Huang, Adhesive wear behavior of $Al_xCoCrCuFeNi$ high-entropy alloys as a function of aluminum content, Wear 261 (2006) 513.

[7] C. J. Tong, M. R. Chen, S. K. Chen, J. W. Yeh, T. T. Shun, S. J. Lin, S. Y. Chang, Mechanical performance of the $Al_xCoCrCuFeNi$ high-entropy alloy system with multiprincipal elements, Metall. Mater. Trans. A 36A (2005) 1263.

[8] C. J. Tong, Y. L. Chen, S. K. Chen, J. W. Yeh, T. T. Shun, C. H. Tsau, S. J. Lin, S. Y. Chang, Microstructure Characterization of $Al_xCoCrCuFeNi$ High-Entropy Alloy System with Multi-principal Elements, Metall. Mater. Trans. A 36A (2005) 881.

[9] C. C. Tung, J. W. Yeh, T. T. Shun, S. K. Chen, Y. S. Huang, H. C. Chen, On the elemental effect of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy system, Mater. Lett. 61 (2007) 1.

[10] Y. P. Wang, B. S. Li, M. X. Ren, C. Yang, H. Z. Fu, Microstructure and compressive properties of AlCrFeCoNi high entropy alloy, Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process. 491 (2008) 154.

[11] C. W. Tsai, Y. L. Chen, M. H. Tsai, J. W. Yeh, T. T. Shun, S. K. Chen, Deformation and annealing behaviors of high-entropy alloy $Al_{0.5}CoCrCuFeNi$, J. Alloys Compd. 486 (2009) 427.

[12] L. H. Wen, H. C. Kou, J. S. Li, H. Chang, X. Y. Xue, L. Zhou, Effect of aging temperature on microstructure and properties of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy, Intermetallics 17 (2009) 266.

[13] C. W. Tsai, M. H. Tsai, J. W. Yeh, C. C. Yang, Effect of temperature on mechanical properties of $Al_{0.5}CoCrCuFeNi$ wrought alloy, J. Alloys Compd. 490 (2010) 160.

[14] K. B. Zhang, Z. Y. Fu, J. Y. Zhang, J. Shi, W. M. Wang, H. Wang, Y. C. Wang, Q. J. Zhang, Annealing on the structure and properties evolution of the CoCrFeNiCuAl high-entropy alloy J. Alloys Compd. 502 (2010) 295.

[15] S. Singh, N. Wanderka, B. S. Murty, U. Glatzel, J. Banhart, Decomposition in multi-component

AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy, Acta Mater. 59 (2011) 182.

[16] Y. J. Zhou, Y. Zhang, Y. L. Wang, G. L. Chen, Appl. Solid solution alloys of $AlCoCrFeNiTi_x$ with excellent room-temperature mechanical properties, Phys. Lett. 90 (2007) 181904.

[17] W. H. Wang, C. Dong, C. H. Shek, Bulk Metallic Glasses, Mater. Sci. Eng. R-Rep. 44 (2004) 45.

[18] C. Y. Hsu, T. S. Sheu, J. W. Yeh, S. K. Chen, Effect of iron content on wear behavior of $AlCoCrFexMo_{0.5}Ni$ high-entropy alloys, Wear 268 (2010) 653.

[19] C. Y. Hsu, W. R. Wang, W. Y. Tang, S. K. Chen, J. W. Yeh, Microstructure and Mechanical Properties of New $AlCo_xCrFeMo_{0.5}Ni$ High-Entropy Alloys, Adv. Eng. Mater. 12 (2010) 44.

[20] J. M. Zhu, H. F. Zhang, H. M. Fu, A. M. Wang, H. Li, Z. Q. Hu, Microstructures and compressive properties of multicomponent AlCoCrCuFeNiMo(x) under-bar alloys, J. Alloys Compd. 497 (2010) 52.

[21] J. M. Zhu, H. M. Fu, H. F. Zhang, A. M. Wang, H. Li, Z. Q. Hu, Microstructures and compressive properties of multicomponent $AlCoCrFeNiMo_x$ alloys, Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process. 527 (2010) 6975.

[22] J. M. Zhu, H. M. Fu, H. F. Zhang, A. M. Wang, H. Li, Z. Q. Hu, Synthesis and properties of multiprincipal component $AlCoCrFeNiSi_x$ alloys, Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process. 527 (2010) 7210.

[23] C. Y. Hsu, J. W. Yeh, S. K. Chen, T. T. Shun, Wear resistance and high-temperature compression strength of Fcc $CuCoNiCrAl_{0.5}Fe$ alloy with boron addition, Metall. Mater. Trans. A 35A (2004) 1465.

[24] O. N. Senkov, G. B. Wilks, D. B. Miracle, C. P. Chuang, P. K. Liaw, Refractory high-entropy alloys, Intermetallics 18 (2010) 1758.

[25] Y. Y. Chen, T. Duval, U. D. Hung, J. W. Yeh, H. C. Shih, Microstructure and electrochemical properties of high entropy alloys—a comparison with type-304 stainless steel, Corros. Sci. 47 (2005) 2257.

[26] Y. Y. Chen, U. T. Hong, J. W. Yeh, H. C. Shih, Selected corrosion behaviors of a $Cu_{0.5}NiAlCoCrFeSi$ bulk glassy alloy in 288 ℃ high-purity water, Scr. Mater. 54 (2006) 1997.

[27] Y. Y. Chen, U. T. Hong, H. C. Shih, J. W. Yeh, T. Duval, Electrochemical kinetics of the high entropy alloys in aqueous environments—a comparison with type 304 stainless steel, Corros. Sci. 47 (2005) 2679.

[28] Y. J. Hsu, W. C. Chiang, J. K. Wu, Corrosion behavior of $FeCoNiCrCu_x$ high-entropy alloys in 3.5 % sodium chloride solution, Mater. Chem. Phys. 92 (2005) 112.

[29] C. P. Lee, Y. Y. Chen, C. Y. Hsu, J. W. Yeh, H. C. Shih, The effect of boron on the corrosion resistance of the high entropy alloys $Al_{0.5}CoCrCuFeNiB_x$, J. Electrochem. Soc., 154 (2007) C424.

[30] C. P. Lee, C. C. Chang, Y. Y. Chen, J. W. Yeh, H. C. Shih, Effect of the aluminum content of $Al_xCrFe_{1.5}MnNi_{0.5}$ high-entropy alloys on the corrosion behavior in aqueous environments, Corros. Sci. 50 (2008) 2053.

[31] Y. L. Chou, J. W. Yeh, H. C. Shih, The effect of molybdenum on the corrosion behaviour of the high-entropy alloys $Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_x$ in aqueous environments, Corros. Sci. 52 (2010) 2571.

[32] Y. L. Chou, Y. C. Wang, J. W. Yeh, H. C. Shih, Pitting corrosion of the high-entropy alloy $Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$ in chloride-containing sulphate solutions, Corros. Sci. 52 (2010) 3481.

[33] Y. L. Chou, J. W. Yeh, H. C. Shih, Pitting corrosion of $Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$ in chloride-containing nitrate solutions, Corrosion, 2011, in press.

[34] B. E. Wilde, A critical appraisal of some popular laboratory electrochemical tests for predicting the localized corrosion resistance of stainless alloys in seawater, Corrosion 28 (1972) 283.

[35] R. J. Brigham, E. W. Tozer, Temperature as a pitting criterion, Corrosion 29 (1973) 33.

[36] J. H. Wang, C. C. Su, Z. Szklarska-Smialowska, Effects of Cl- concentration and temperature on pitting of AISI 304 stainless steel, Corrosion 44 (1988) 732.

[37] Z. Szklarska-Smialowska, Review of literature on pitting corrosion published since 1960, Corrosion 27 (1971) 223.

[38] B. Deng, Y. Jiang, J. Liao, Y. Hao, C. Zhong, J. Li, Dependence of critical pitting temperature on the concentration of sulphate ion in chloride-containing solutions, Appl. Surf. Sci. 253 (2007) 7369.

[39] Hsuan-Ping Chou, Yee-Shyi Chang, Swe-Kai Chen, and Jien-Wei Yeh, "Microstructure, Thermophysical and Electrical Properties in $Al_xCoCrFeNi$ (0<=x<=2) High-entropy Alloys", Mater. Sci. Eng. B - Adv. Func. Solid-State Mater. 163 (2009) 184.

華岡工程學報第 27 期 民國一百年一月 中國文化大學工學院
Hwa Kang Journal of Engineering, Chinese Culture University 27 (2011) 19-26

不同緩釋劑對幾丁聚醣微膠囊包覆檸檬精油之界面性質及其緩釋性探討

高韻棽[1]、黃國雄[2]、曹春暉[1]、張志鵬[3*]
[1]中國文化大學材料科學與奈米科技研究所
[2] 台南科技大學服飾設計管理系
[3]中國文化大學紡織工程學系
*Email: cpchang@staff.pccu.edu.tw

摘要

本研究採用簡單凝膠法製備以幾丁聚醣為殼材包覆檸檬精油芯材之微膠囊。藉由添加 1%、5%、10%三種固定比例之苯甲酸苯甲酯、麝香香精、廣藿香精油之緩釋劑來改變檸檬精油的界面性質。並測量樣本之液體黏度、表面張力和接觸角，探討添加這三種緩釋劑對幾丁聚醣微膠囊成形性和精油緩釋性的影響。結果顯示當添加不同濃度之苯甲酸苯甲酯、麝香香精、廣藿香精油之檸檬精油經幾丁聚醣微膠囊包覆後，皆具有良好的成形性。然而精油和緩釋劑混合比例不同會導致分子間的作用力改變，而使微膠囊中之檸檬精油釋放效果會有所差異。在幾丁聚醣 2%條件下，檸檬精油中添加麝香香精 10%時，黏度為 1.64±0.02 cP、表面張力為 56.12±1.68 mN/m、接觸角為 22.26±1.67^{o}，經 3 小時制放後，其制放率達 51.25%，遠優於檸檬精油中未添加緩釋劑的制放率 95.14%，呈現最佳的緩釋效果。

關鍵詞：幾丁聚醣微膠囊、檸檬精油、簡單凝膠法、界面性質、緩釋性

Interfacial Properties and Controlled Release Effect of Chitosan Microcapsules Containing Lemon Oil Added Various Release Agents

Y. L. Gao[1], K. S. Huang[2], C. H Tsau[1], C. P. Chang[3]
[1] Institute of Materials Science and Nano Technology, Chinese Culture University, Taipei, Taiwan
[2] Department of Fashion Design and Management, Tainan University of Technology, Taipei, Taiwan
[3] Department of Textile Engineering, Chinese Culture University, Taipei, Taiwan

Abstract

The present study employs simple method of coagulation by encapsulating the lemon essential oil in chitosan microsphere. Various factors are examined to investigate the interfacial property and prolonged-release of lemon essential oil encapsulated in chitosan microspheres after the addition of fixed ratio of Benzyl Benzoate, musk essential oil, and Patchouli oil: viscosity,

surface tension, polarity, and contact angle. We discover that the encapsulation of lemon essential oil in chitosan microspheres has significantly enhanced its shape formation. Different mixed-ratio of essential oil to prolonged additive has thus to render different intermolecular interaction between individual molecules, and lead to such observation. The interfacial property is also another factor that distinguishes the prolonged time release among different essential oil containing capsules. The interfacial effect of microsphere on the release of lemon essential oil follows a linear trend. After the addition of 10% musk essential oil into the lemon essential oil, its viscosity, 1.64±0.02 cP ;surface tension is 56.12±1.68 mN/m; contact angle, 22.26±1.67^{o}. An effective release of lemon essential oil is also observed after the addition of 2% chitosan.

Keywords: chitosan microcapsules, simple coacervation, interfacial property, controlled release

一、 前言

微膠囊包覆技術發展至今已有多年的歷史，這種以高分子聚合物或其他材料作爲殼材，包覆核芯材料的一種方法，其目的爲保護核芯材料避免受到光、熱、氧化作用等影響。並提高機能性質、延緩釋放。包覆方法也隨著材料的不同，而產生不同的包覆技術。此技術隨著時代的進步、科技的發展和知識的普及，技術也越趨成熟，製程方面也已有健全的發展。至今已廣泛應用在紡織、醫藥、農業、食品及其他工業上 [1-6]。

檸檬精油具有可提煉香料及調味料，並具有殺菌消毒及保鮮等功能。但是檸檬精油受到光、熱、氧化作用等影響會產生光敏反應而造成不良副作用使其在保存上和使用上有所限制。有鑑於此，一般常藉由微膠囊包覆技術來改善上述問題。在以往的研究當中，精油微膠囊仍多偏向以改變殼材條件之製程爲主。但在改變精油本身緩釋性上卻較少有延伸性的研究。因此本研究試以簡單凝膠法製備具有生物可分解性及抗菌性之幾丁聚醣殼材包覆檸檬精油之微膠囊。藉由分別添加固定比例之苯甲酸苯甲酯、麝香香精、廣藿香精油三種緩釋劑，並測量黏度、表面張力、和接觸角等，探討添加三種不同種類之緩釋劑對幾丁聚醣微膠囊成形性和緩釋性的影響[7-10]。

二、 理論

1.簡單凝膠法

本實驗所採用的是簡單凝膠法。一般而言，微膠囊的製備方法可以分爲機械法、物理化學法和化學法。凝膠法是物裡化學法的一種，其中凝膠法又可分爲簡單凝膠法及複合凝膠法。當中所謂的「凝膠」，是在高分子溶液中添加其他物質，而使得系統產生變化、於液體中分離出高濃度和低濃度兩相之相分離現象，而使核心材料包覆起來的一種方法[11]。

2.幾丁聚醣的凝膠理論

幾丁聚醣是一種葡萄醣胺所聚合而成的高分子多醣類。每一重覆單醣單元上有一羥基爲胺基所取代。在酸性溶液中，則形成爲陽離子性的高分子電解質。由於幾丁聚醣分子鏈上的胺基及羥基，其中胺基容易帶正電荷，可使相鄰分子間產生靜電排斥力，使分子鏈展開，具有較大的特性比值。幾丁聚醣在溶液中的分子構形會受到多種因素的影響，如溶劑種類、離子強度、pH 值。酸鹼值越高，離子強度愈高，或溫度升高時，高分子鏈間會有結合現象發生。以上現象可以使幾丁聚醣分子鏈上之胺基與氫離子間的反應形成銨離子來討論：(1)酸鹼值增加減少銨離子的濃度，亦即降低靜電排斥力。(2)離子強度增加，則因電荷屏障效應，使得幾丁聚醣分子接觸的機會增加。(3)溫度升高亦造成銨離子濃度減少。上述三種現象皆造成幾丁聚醣分子上具正電荷之胺基，因離子靜電遮蔽效應，使得分子內靜電排斥力減弱，形成較爲緊密的分子結構[12]。

3.表面張力的原理

如果將縫衣針小心的放至於水面上時，它不

會下沉而浮於水面上。詳細觀察此現象時即可注意到縫衣針下的水面稍微凹下去而與水面產生一種張力，恰似生成一層表面膜來支持縫衣針。又例如觀察荷葉上之水滴，因爲水滴上具有一種張力，欲收縮表面積，故常呈現球狀。這兩種張力即爲表面張力(surface tension)。Gibbs和Helmholtz由分子論的觀點認爲表面張力是由分子間引力產生的。液體內部的分子因爲其周圍所作用的引力相互抵銷，故無引力作用可言。但在液體表面的分子與液體表面上的氣體分子之引力太小，故可以忽略不計，所以結果只剩下拉向液體內部的引力作用，由此形成一種縮小表面的張力。故分子間的引力，即分子間凝聚力越大則表面張力越大。反之，則越小。分子間引力並會隨溫度的變化而提高分子間震動，而相對減低表面張力[13-14]。

4.影響揮發之因子

對於揮發影響因子，可先將揮發定義爲兩種系統下競爭所得到的結果，一爲增加系統的能量，另一爲增加有機物與系統間之親和力，前者可增加有機物揮發速率，後者則會抑制有機物揮發。一般而言，影響揮發性之因子包括(1)溫度(2)溶液與有機物之特性、(3)反應槽之尺寸及環境條件等。其中溶液與有機物之特性又可分爲，溶液內是否有其他有機物、界面活性劑、以及鹽類的存在及溶液之pH 值等；有機物的特性又還可區分爲有機物的亨利常數、蒸汽壓、溶解度等；除此之外反應槽之尺寸則主要考慮在反應槽之深度與表面積；環境條件考慮的因子包括現場由風所形成液面上之擾流與攪拌裝置引起液面下之擾動等影響因素[15]。

三、 實驗

1.樣本設計

本研究分爲二個步驟，首先將調配好添加固定比例緩釋劑之檸檬精油利用接觸角量測儀測量與 2%幾丁聚醣薄膜之接觸角、表面張力等不同物理性質。然後再取 2%幾丁聚醣水溶液，經過均質機攪拌之後加入調配好芥黃的檸檬精油，再次攪拌後，再將氫氧化鈉緩慢滴入混合溶液中形成幾丁聚醣微膠囊，水洗兩次去除雜質後加入界面活性劑，取出已處理過的微膠囊在光學顯微鏡下，觀察微膠囊包覆的效果。並探討兩者彼此的關係。

2.黏度測試

將添加不同濃度緩試劑之檸檬精油放置於黏度機上，利用應變測其絕對黏度值，測量十次取其平均值數據，整理並紀錄之。

3.表面張力與接觸角測試

首先將欲待測之精油液體，置於接觸量測儀方之滴定管中 利用懸滴法由接觸角量測儀測量其表面張力與接觸角，測量十次後取其平均值，整理數據並紀錄之。

4.微膠囊制放分析

取已製備好之 0.5g 微膠囊樣本置於烘箱中，使其表面乾燥。取出之後放置於鋁箔盤中，再將待測樣本置於紅外線水分儀中，在 37℃測量制放情形，整理數據並紀錄成圖表。

四、 結果與討論

1.不同種類精油之制放性質

本實驗分別取市販常見之 7 種精油，在 37℃下利用紅外線水分儀進行制放測試，由圖 1 中可知檸檬精油於 60 min 時已制放 84%精油，其制放速率較快於其他市上常見之 7 種精油，故本實驗選擇檸檬精油爲微膠囊之芯材，期望經由微膠囊包覆之後可使檸檬精油達到緩釋效果，並在精油當中添加緩釋劑達到穩定釋放。

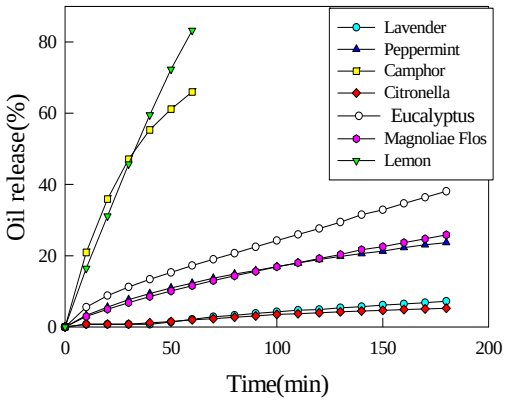


圖 1 不同種類之精油制放圖

2.添加不同濃度緩釋劑對檸檬精油界面性質之影響

圖 2 爲分別將檸檬精油中添加苯甲酸苯甲酯、麝香香精、廣藿香精油等三種不同種類之緩釋劑 ，其添加濃度各分別爲 0%、1%、5%、10%。利用黏度計將樣本測量十次取其平均值，將所得數據製成之圖表。

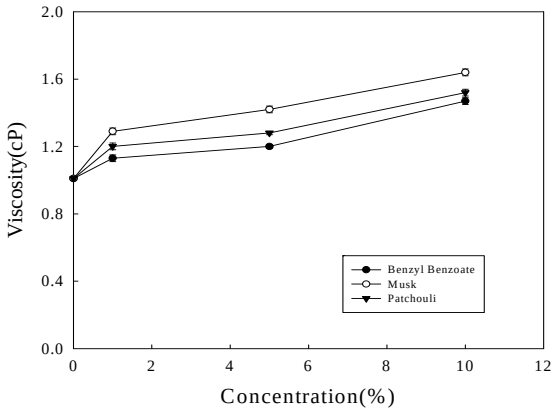


圖 2 黏度與不同緩釋劑濃度關係圖

檸檬精油中添加 0%、1%、5%、10%苯甲酸本甲酯時其黏度分別爲 1.01±0.01 cP、1.13±0.02 cP、1.20±0.01 cP、1.47±0.02 cP。添加 0%、1%、5%、10%麝香香精時其黏度分別爲 1.01±0.01 cP、1.29±0.02 cP、1.42±0.02 cP、1.64±0.02 cP。添加 0%、1%、5%、10%廣藿香香油時其黏度分別爲 1.01±0.01 cP、1.20±0.02 cP、1.28±0.01 cP、1.52±0.02 cP。

由圖 2 可知隨著檸檬精油中添加三種不同種類之緩釋劑，檸檬精油隨著緩釋劑添加量的提高與液體黏度呈正比關係。且大小分別爲麝香香精、廣藿香精油、苯甲酸苯甲酯。分別將其數據整理紀錄後與表面張力和接觸角作一比較探討。

圖 3、圖 4 分別將檸檬精油添加苯甲酸苯甲酯、麝香香精、廣藿香精油等三種不同種類之緩釋劑 ，其添加濃度各分別爲 0%、1%、5%、10%。利用接觸角量測儀將各樣本之待測液體滴於下方之 2%幾丁聚醣。藉由接觸角量測儀測量各樣本之表面張力和接觸角。將其不同條件下樣本測量十次取其平均值，將所得數據製成圖。

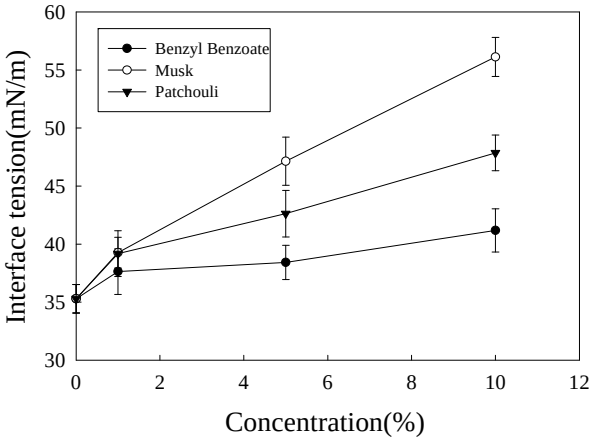


圖 3 表面張力與不同緩釋劑濃度關係圖

圖 3 爲表面張力與不同緩釋劑濃度關係圖。檸檬精油中添加 0%、1%、5%、10%苯甲酸苯甲酯時其表面張力分別爲 35.29±1.23 mN/m、37.63±1.97 mN/m 、38.42±1.48 mN/m、41.18±1.86 mN/m。添加 0%、1%、5%、10%麝香香精時其表面張力分別爲 35.29±1.23 mN/m 、 39.26±1.33 mN/m 、47.14±2.07 mN/m、56.12±1.68 mN/m。添加 0%、1%、5%、10%廣藿香精油時表面張力分別爲 35.29±1.23 mN/m 、 39.18±1.98 mN/m 、 42.62±2.01 mN/m、47.86±1.54 mN/m。

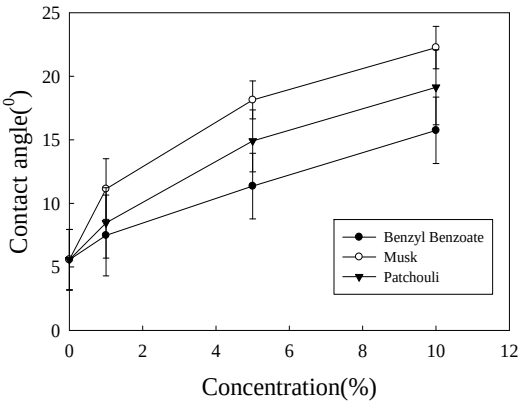


圖 4 接觸角與不同緩釋劑濃度關係圖

圖 4 爲接觸角與不同緩釋劑濃度關係圖。檸檬精油中添加 0%、1%、5%、10%苯甲酸苯甲酯時其接觸角分別爲 5.57±2.38° 、 7.48±3.18°、11.36±2.58°、15.75±2.61°。添加 0%、1%、5%、10%麝香香精時其接觸角分別爲 5.57±2.38° 、

11.13±2.38°、18.14±1.49°、22.26±1.67°。添加 0%、1%、5%、10%廣藿香精油時其接觸角分別爲：5.57±2.38°、8.47±2.77°、14.92±2.44°、19.14±2.95°。

由圖 2、圖 3、圖 4 中可知，檸檬精油分別添加 0%、1%、5%、10%苯甲酸苯甲酯、麝香香精、廣藿香精油三種緩釋劑後，精油會隨著緩釋劑添加量的提高，而導致分子間凝聚力增加使精油的黏度、表面張力、接觸角皆有提高的現象，且呈現正比的關係。黏度、表面張力、接觸角由大到小分別爲麝香香精 > 廣藿香精油 > 苯甲酸苯甲酯。並藉由所測量數據與製成之微膠囊之制放性質做一關聯性之探討。

3. 添加不同濃度緩釋劑對微膠囊成形性之影響

a.添加不同濃度之苯甲酸苯甲酯

本研究固定幾丁聚醣溶液 2%，交鏈時間爲 30 min、在固定轉速下，分別將檸檬精油添加苯甲酸苯甲酯 0%、1%、5%、10%在 200 倍率光學顯微鏡下觀察微膠囊成形結果如圖 5 所示 。

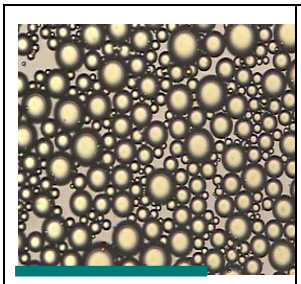


圖 5(a) 0%

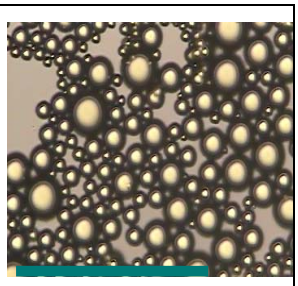


圖 5(b) 1%

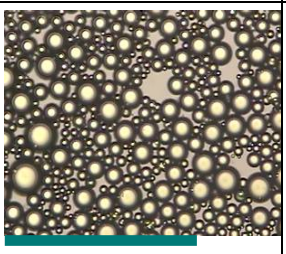


圖 5(c) 5%

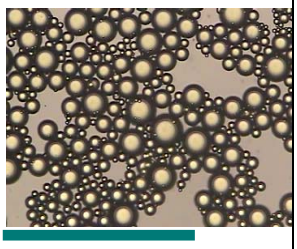


圖 5(d) 10%

圖 5 添加不同濃度之苯甲酸苯甲酯微膠囊成形圖

b.添加不同濃度之麝香香精

本研究固定幾丁聚醣溶液 2%，交鏈時間爲 30 min、在固定轉速下，分別將檸檬精油添加麝香香精 0%、1%、5%、10%在 200 倍率光學顯微鏡下觀察微膠囊成形結果如圖 6 所示 。

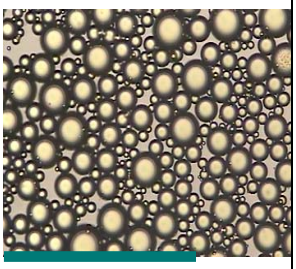


圖 6(a) 0%

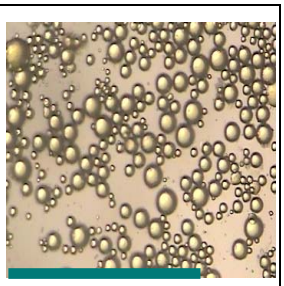


圖 6(b) 1%

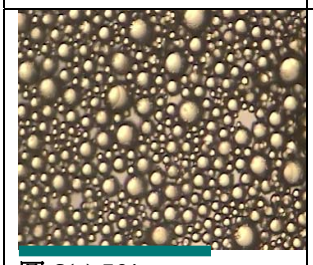


圖 6(c) 5%

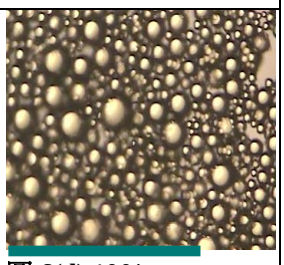


圖 6(d) 10%

圖 6 添加不同濃度之麝香香精微膠囊成形圖

c.添加不同濃度之廣藿香精油

本研究固定幾丁聚醣溶液 2%，交鏈時間爲 30 min、在固定轉速下，分別將檸檬精油添加廣藿香精油 0%、1%、5%、10%在 200 倍率光學顯微鏡下觀察微膠囊成形結果如圖 7 所示 。

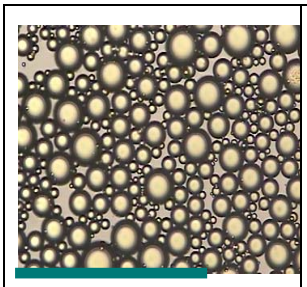


圖 7(a) 0%

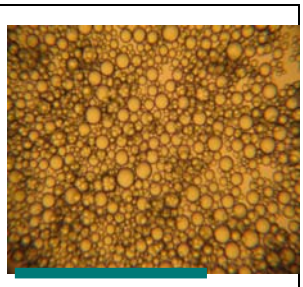


圖 7(b) 1%

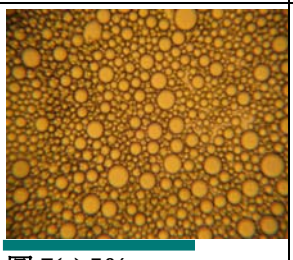


圖 7(c) 5%

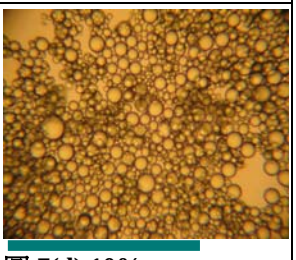


圖 7(d) 10%

圖 7 添加不同濃度之廣藿香精油微膠囊成形圖

圖 5、圖 6、圖 7 分別爲檸檬精油中添加 0%、1%、5%、10%之苯甲酸本甲酯、麝香香精、廣藿香精油三種不同濃度緩釋劑之微膠囊在光學顯微

鏡 200 倍率下，尺標爲 1mm。在檸檬精油中添加不同濃度之苯甲酸苯甲酯、麝香香精、廣藿香精油於 2%幾丁聚醣中，以簡單凝膠法製備完成的微膠囊皆具有良好的成形性。結果顯示檸檬精油隨著緩釋劑添加量的提高，雖然會導致分子間凝聚力增加，而使得精油黏度、表面張力、接觸角提升，但是並不會影響微膠囊之成形性。

4.添加不同濃度緩釋劑對微膠囊制放性之影響

a.添加不同濃度之苯甲酸苯甲酯

本研究固定幾丁聚醣溶液 2%，交鏈時間爲 30min、在固定轉速下，分別將檸檬精油添加苯甲酸苯甲酯 0%、1%、5%、10%製成爲微膠囊後，在 37℃下利用紅外線水分儀並與檸檬精油相互比較其制放情形。結果如圖 8 所示。

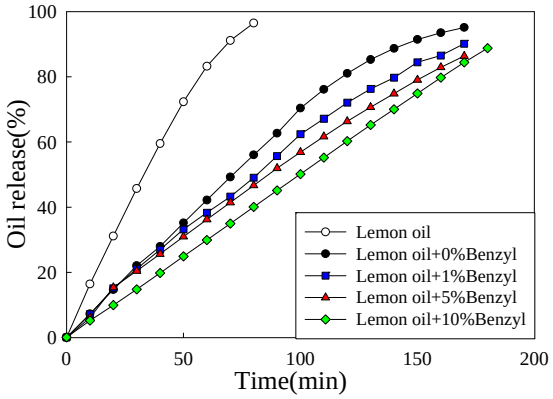


圖 8 不同濃度苯甲酸苯甲酯對微膠囊制放性質之影響

圖 8 爲固定條件下，分別於檸檬精油中添加 0%、1%、5%、10%苯甲酸苯甲酯之微膠囊制放圖。由圖 8 中可得知於檸檬精油中添加 0%、1%、5%、10%苯甲酸苯甲酯經 180min 制放，制放率分別爲 95.14%、90.14%、88.78%、86.35%。故微膠囊隨著緩釋劑的添加具有緩釋效果，但是差異並不顯著。這是由於圖 2、圖 3、圖 4 中於檸檬精油添加不同濃度苯甲酸苯甲酯其黏度、表面張力、接觸角其差異並不明顯，使得分子間凝聚力差異不大，造成緩釋效果並不明顯。

b.添加不同濃度之麝香香精

本研究固定幾丁聚醣溶液 2%，交鏈時間爲 30min、在固定轉速下，分別將檸檬精油添加麝香香精 0%、1%、5%、10%製成爲微膠囊後，在 37℃下利用紅外線水分儀並與檸檬精油相互比較其制放情形。結果如圖 9 所示。

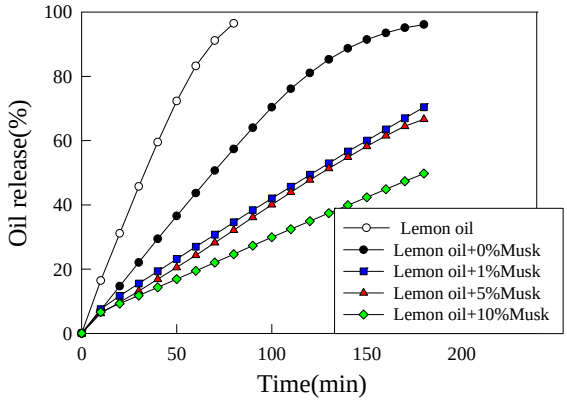


圖 9 不同濃度麝香香精對微膠囊制放性質之影響

圖 9 爲固定條件下，分別於檸檬精油中添加 0%、1%、5%、10%麝香香精之微膠囊制放圖。由圖 9 中可得知於檸檬精油中添加 0%、1%、5%、10%麝香香精經 180min 制放，制放率爲 95.14%、70.39%、66.64%、51.25%。顯示隨著麝香香精添加量的提高，微膠囊具有良好的緩釋效果。其中於檸檬精油中添加 1%、5%之麝香香精其緩釋效果差異不大。當添加 10%麝香香精時於 180min 制放後，制放率則達 51.25%，具有明顯的緩釋效果。這是由於圖 2、圖 3、圖 4 中於檸檬精油添加不同濃度麝香香精其黏度、表面張力、接觸角其隨著添加量的提高而上升，使得分子間凝聚力變大，造成緩釋效果顯著。

c.添加不同濃度之廣霍香精油

本研究固定幾丁聚醣溶液 2%，交鏈時間爲 30min、在固定轉速下，分別將檸檬精油添加廣藿香精油 0%、1%、5%、10%製成爲微膠囊後，在 37℃下利用紅外線水分儀並與檸檬精油相互比較其制放情形。結果如圖 10 所示。

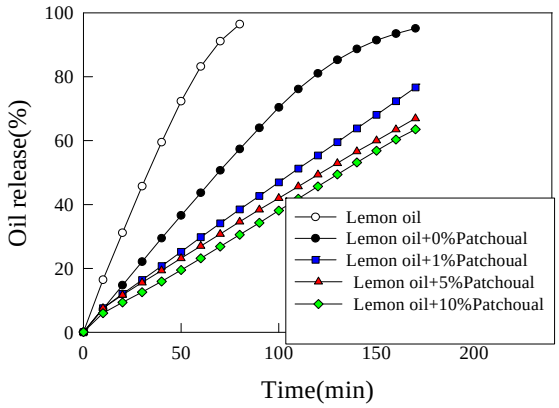


圖 10 不同濃度廣藿香精油對微膠囊致放性質之影響

圖 10 爲固定條件下，分別於檸檬精油中添加 0%、1%、5%、10%廣藿香精油之微膠囊制放圖。由圖 10 中可得知於檸檬精油中添加 0%、1%、5%、10%廣藿香精油經 180min 制放，隨著廣藿香添加量的提高，微膠囊具有良好的緩釋效果且制放效果差異不大。當添加 1%、5%、10%廣藿香精油於 180min 制放後，其制放率分別爲 76.65%、66.95%、63.54%，較圖 8 苯甲酸苯甲酯之制放率 90.14%、88.78%、86.35%緩釋效果較好。卻低於麝香香精的制放率 70.39%、66.64%、51.25%。這是由於圖 2、圖 3、圖 4 中於檸檬精油添加不同濃度廣藿香精油其黏度、表面張力、接觸角其隨著添加量的提高而上升且較苯甲酸苯甲酯高，卻低於廣藿香精油。使得分子間凝聚力有所差異，使得緩釋效果較苯甲酸苯甲酯要好卻低於廣藿香精油。使得分子間凝聚力變大，造成緩釋效果顯著。

由圖 8、圖 9、圖 10 得知當檸檬精油添加不同濃度之緩釋劑時，雖具有成形性且皆具有緩釋效果。而當在檸檬精檸檬精油當中添加 10%之苯甲酸苯甲酯、麝香香精、廣霍香精油則具有明顯的緩釋效果。其中添加 10%麝香香精經 2%幾丁聚醣包覆後，經 180min 後制放，制放率達 51.25%，緩釋效果最爲甚鉅。

五、 結論

1 檸檬精油在 37℃下制放 60min 後， 其制放率已達 84%。是常見精油中制放速度最快者，故本實驗選用此高揮發性檸檬精油作爲微膠囊之芯材。

2. 添加緩釋劑能使不同濃度的緩釋劑之檸檬精油，其黏度、表面張力與接觸角呈一趨近線性關係，其大小分別爲麝香香精 > 廣藿香精油 > 苯甲酸苯甲酯。

3. 添加苯甲酸苯甲酯、麝香香精、廣藿香精油緩釋劑之檸檬精油所製備之微膠囊皆有良好的成形性。且皆具有緩釋的效果，原因爲精油和緩釋劑混合比例不同導致分子間之作用力不同，而使制放效果有所差異。在幾丁聚醣 2%條件下，檸檬精油中添加 10%麝香香精 ，其黏度爲 1.64±0.02(cP)、表面張力爲 56.12±1.68(mN/m)、接觸角爲 22.26±1.67^{o}。經 3 小時制放後，其制放率達 51.25%，遠優於檸檬精油中未添加緩釋劑的制放率 95.14%，呈現最佳的緩釋效果。

參考文獻

[1] 本草精油實驗室，本草精油生活書，野人文化股份有限公司，台北縣新店市，台灣，77-82 ,151(2006)

[2] 沈立言，精油微膠囊之研究，國立中興大學食品科技研究所，p8-16(1990)

[3] X.Z. Shu and K.J. Zhu, Controlled drug release properties of ionically cross-linked chitosan beads: the influence of anion structure, International Journal of pharmaceutics, 233, 217-225(2002)

[4] Gordon Nelson, Application of micro-encapsulation in textiles, International Journal of pharmaceutics, 242, 55-62(2002)

[5] 郭先民，微膠囊應用與發展，控制釋放專刊，第四十四卷，第二期，p65-70（1997）

[6] Wilkinson S., Aromatherapy as an anxiety management programme for patients with cancer, European Journal of Cancer Part A 33, S63 (1997)

[7] 袁國芳，幾丁與幾丁聚醣在食品工業上之應用，食品工業月刊，第 19 期，p19-25(1999)

[8] 張仁瑞，應用相轉移觸媒合成苯甲酸苯甲酯及其動力與質傳之研究，國立成功大學化學工程研究所，p14-17 (2002)

[9] 王鵬豪，麝香對大白鼠肝臟再生期肝細胞膽酸合成之作用，國立陽明醫學院藥理學研究所，p12-20 (2003)

[10] 黃宗賢，廣藿香莖、葉之成分及其抗血小板凝集、抗發炎活性研究，中國醫藥學院藥物化學研究所，p13-18 (2002)

[11] 王振熙，微膠囊與微膠囊包覆技術，微觀化學工程專刊，第四十二卷，第二期，p28-40 (1995)

[12] 朱俊威、張明馥、毛慶豐，幾丁聚醣溶液的流變性質，第二十六屆高分子研討會，CP-2-16 (2003)

[13] 趙承琛，界面科學基礎，復文書局，台南，中華民國，p46-68 (2003)

[14] 林清安，界面活性劑與紡織工業應用，台灣區絲織同業公會 (2005)

[15] 連文琪，有機物於不同環境條件下揮發特性之探討，國立中央大學 ，p16-22 (2003)

華岡工程學報第 27 期 民國一百年一月 中國文化大學工學院
Hwa Kang Journal of Engineering, Chinese Culture University 27 (2011) 27-33

導電性複合材料之三維結構立體效應對電磁波吸收效果之影響

李貴琪 [1*]、**游輝仁** [2]
[1] 中國文化大學紡織工程學系
[2] 中國文化大學化學工程與材料工程學系奈米材料研究所
*Email: lee@staff.pccu.edu.tw

摘要

本研究探討導電性複合材料之三維結構立體效應對電磁波吸收值之影響，無電極鍍鎳聚酯織物三維結構之立體效應其電磁波吸收值最高可達 33.6dB、正交型梭織物三維結構之立體效應其電磁波吸收值最高可達 25dB、螺旋型銅線板材三維結構之立體效應其電磁波吸收值最高可達 28.1dB。

關鍵詞：無電極鍍鎳、正交型梭織物、螺旋形銅線、複合材料、電磁波吸收體

The effect of Three-dimensional structure of electrically conductive composite materials on electromagnetic wave absorption efficiency

K. C. Lee[1], H. J. Yu[2]
[1]Department of Textile Engineering, Chinese Culture University,Taipei,Taiwan
[2] Department of Chemical and Materials Engineering and Master Program of Nanomaterials, Chinese Culture University,Taipei,Taiwan

Abstract

The study on the effect of three-dimensional structure of electrically conductive composite materials and it affects the absorption value of electromagnetic wave: the absorption value of electromagnetic wave of electroless nickel plating of polyester fiber up to 33.6dB, the absorption value of electromagnetic wave of orthogonal woven fabric up to 35dB, and the absorption value of electromagnetic wave of spiral copper wire up to 28.1dB.

Keyword: Electroless nickel plating, orthogonal woven fabric, copper spiral wire, composite materials, electromagnetic wave absorbing

一、前言

目前國內外對電磁波吸收相關研究非常多，大多是利用介電性、電阻性、磁性材料複合爲電磁波吸收體、不銹鋼纖維爲主體的複合型織物外，還有將織物表面進行金屬化處理所形成的金屬化織物等來降低電磁波的傷害與干擾。因此電磁波吸收材料可分爲相當多的類型，主要都是利用電場或磁場和電磁波吸收材料的相互作用，將電場或磁場的能量轉換爲熱能 [1]。

早期在第二次世界大戰有了雷達的發明，當時德國利用軟性橡皮中添加碳醯酸鐵粉末所製成電磁波吸收材料，運用於潛艦上避免遭受敵方雷達的偵察，開啓了電磁波吸收材料研究發展的首例[2]。

電磁波吸收材料可分爲相當多的類型，主要都是利用電場或磁場和電磁波吸收材料的相互作用，將電場或磁場的能量轉換爲熱能。本實驗以導電性複合材料之三維結構立體效應探討對其電磁波吸收值之影響。

二、理論

2-1 電磁波的吸收原理

在電磁波吸收體後貼一塊金屬板，當電磁波穿過吸收體碰到金屬板之後反射回來，藉由吸收體內控制吸收材料之電磁特性(導電損失、介電損失及磁性損失)，讓電磁波在吸收體內部多重的反射，使入射的電磁波與反射的電磁波在吸收體內部相互干涉共振，使電磁波轉換成熱能散失，而形成電磁波之總反射量減少，其吸收效率則提升，如圖 1 所示[3,4]。

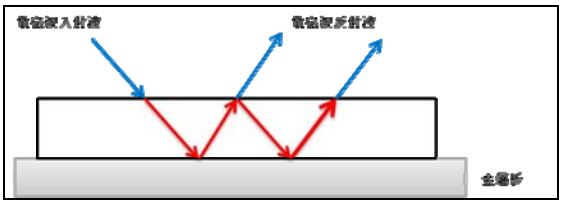


圖 1　電磁波吸收原理示意圖

2-2 金屬板之屏蔽理論

在 Schelkunoff 氏理論中，金屬板屏蔽效益爲入射電磁波以吸收損失、反射損失與多重反射損失三種型態同步進行損失，亦即一般電磁波入射至金屬體時之屏蔽效果，可以下式表示之。

S.E = A + R + M (dB)

S.E：遮蔽效率

A：吸收損失：由於能量在金屬內之傳送所轉換成熱能而衰減。

R：反射損失：金屬表面與空氣邊界間非連續性抵抗所產生之反射損失。

M：多重反射損失：金屬兩面之間重覆反射所導致之損失。

dB：分貝可被定義爲輸入與輸出功率或電壓之屏蔽效益

2-3 三維結構物吸收原理

2-3-1 無電極鍍鎳聚酯織物三維結構原理

X、Y、Z 三軸向織物皆垂直正交邊，長度向爲 X 軸(0˚軸)，寬度向爲 Y 軸(90˚軸)，厚度向爲 Z 軸，利用三維立體結構與聚酯織物表面多孔構造，如圖 2 所示，使電磁波入射後，波與波在此立體空間內進行多重反射，產生相互干涉共振，使之電磁能轉爲熱能，提升電磁波吸收效果，如圖 3 所示。

圖 2 無電極鍍鎳聚酯織物表面多孔結構

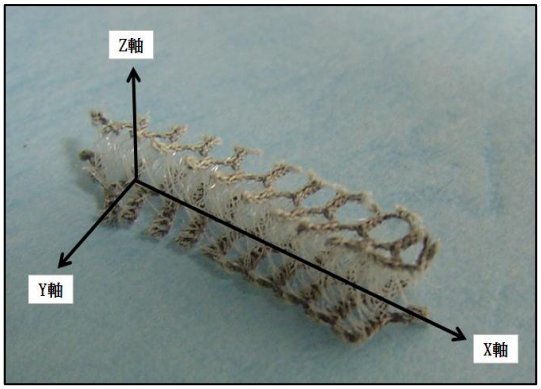


圖 3 無電極鍍鎳聚酯織物三維結構示意圖

2-3-2 正交型梭織物三維結構原理

X、Y、Z 三軸向紗束皆垂直正交邊，長度向爲 X 軸(0˚軸)，寬度向爲 Y 軸(90˚軸)，厚度向爲 Z 軸，藉由三維立體結構，如圖 4 所示，使電磁波入射時能在適度空間進行波與波的相互干涉共振，使之電磁能轉爲熱能，提升電磁波吸收效果。

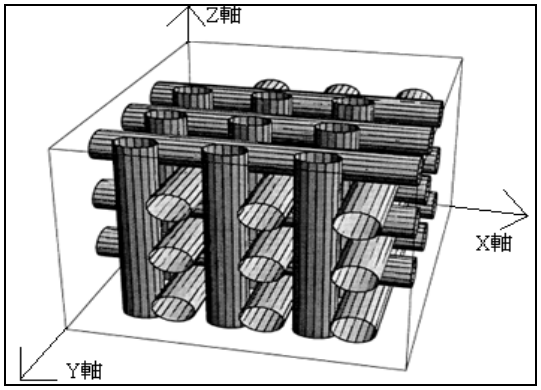


圖 4 正交型三維結構示意圖[5]

2-3-3 直立式螺旋型銅線板材之銅線間距三維結構原理

X、Y、Z 三軸向螺旋型銅線板材皆垂直正交邊，長度向爲 X 軸(0˚軸)，寬度向爲 Y 軸(90˚軸)，厚度向爲 Z 軸，利用三維立體結構，如圖 5 所示，使電磁波入射後，波與波在此立體空間內進行多重反射，產生干涉共振，使之電磁能轉爲熱能，提升電磁波吸收效果。

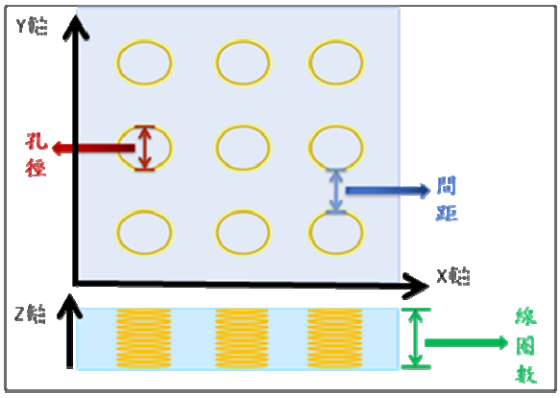


圖 5 直立式螺旋型銅線板材三維結構示意圖

三、實驗

3-1 實驗條件與流程:

3-1-1-1 無電極鍍鎳

電鍍時間設定爲 5 分鐘、10 分鐘、15 分鐘、20 分鐘、25 分鐘，pH 值固定 4~6，溫度固定爲 90℃時，電磁波吸收值測量時分爲單層及疊層。

3-1-1-2 無電極鍍鎳實驗流程

聚酯纖維
↓
無電極電鍍前處理
↓
無電極電鍍鎳
↓
電磁波吸收值測試、分析

3-1-2-1 正交型梭織物

表 1 正交型結構織物改變緯紗排列

試片編號	經紗間隔	緯紗排列
4C	0.4 cm	全 C
4CP1	0.4 cm	C-P
4CP2	0.4 cm	C-P-P
4CP3	0.4 cm	C-P-P-P
試片編號	經紗間隔	緯紗排列
5C	0.5cm	全 C
5CP1	0.5cm	C-P
5CP2	0.5cm	C-P-P
5CP3	0.5cm	C-P-P-P
試片編號	經紗間隔	緯紗排列
6C	0.6cm	全 C
6CP1	0.6cm	C-P
6CP2	0.6cm	C-P-P
6CP3	0.6cm	C-P-P-P

C : carbon ， P : PAN

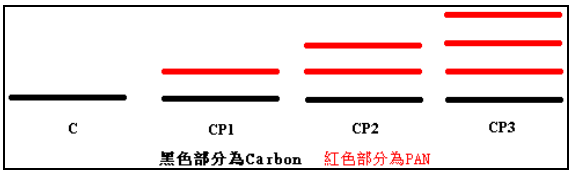


圖 6 C 到 CP3 的示意圖

本文中經紗皆為壓克力紗，如圖 6 所示，試片編號 C 其緯紗皆由 Carbon 所組成，試片編號 CP1 緯紗投第一根紗為碳纖維，第二根為壓克力紗，CP1 的 1 則是指數量為一。試片編號 CP2、CP3 則為緯紗依次遞增壓克力紗，CP2 為第三根紗是壓克力紗，CP3 為第三根與第四根為壓克力紗。

3-1-2-2 正交型梭織物實驗流程

織物經密 0.4cm、0.5cm、0.6cm
緯密固定 0.1cm
↓
改變緯紗排列，經紗固定為壓克力
↓
電磁波吸收值測試、分析

3-1-3-1 立體螺旋型銅線

先將不同線徑之銅線纏繞於直徑0.8cm的鐵條上，再剪下所需線圈數的銅線，將5、10、15、20、25圈之銅線依其間距1.0cm、1.5cm、2.0cm，排列於矽膠模具內，再把硬化劑加入不飽和樹脂以1:100之比例充分攪拌混合均勻，倒入調合好的不飽和樹脂於模具中待其硬化，於室溫下硬化時間約為6hr。

3-1-3-2 立體螺旋型銅線實驗流程

螺旋狀銅線線徑 0.25mm、0.32mm、0.45mm
↓
銅線間距 1.0cm、1.5cm、2.0cm
↓
銅線線圈數 5、10、15、20、25 圈
↓
板材製作
↓
電磁波吸收值測試、分析

3-1-4 電磁波吸收值測試頻段 4.5GHz~8.5GHz。

3-2　實驗測試配置

由一端號角天線發射出電磁波，其發射角度為 45 度，而另一端號角天線為接收反射回來的電磁波，接收的數據再傳到網路分析儀中。當入射波碰觸到金屬的表面會產生反射，使得電磁波在螺旋狀銅線內進行多重反射及干擾共振，將電磁波共振吸收轉為熱能而消耗之，接收的能量為被消耗的能量，達到電磁波吸收之效果，如圖 7 所示。

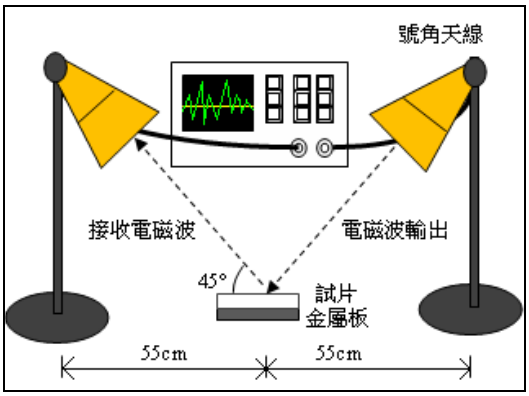


圖 7 電磁波吸收效益測試示意圖

四、結果與討論

4-1導電性複合材料對電磁波吸收效益之影響

4-1-1無電極鍍鎳聚酯纖維對電磁波吸收效益之影響

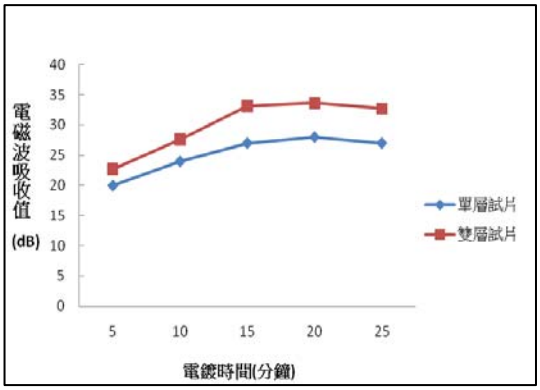


圖 8 單層與疊層之電磁波吸收效果

由圖 8 可得知電磁波的吸收效益隨著無電極電鍍的時間增加而增加，故電磁波的吸收效益與電鍍時間成正比，當到達了一定的時間，鎳析鍍於聚酯織物上的情形已穩定，由圖中得知，當電鍍時間超過 15 分鐘後溶液與織物間的關係已達飽和，故電鍍 15 分鐘時電磁波的吸收值為最佳，由單層試片與雙層試片所測得的電

磁波吸收值，由圖中可得知經匹配原理所疊層出來的試片吸收效果較單層試片的電磁波吸收值佳，匹配原理是以疊層方式將其電鍍時間爲 15 分鐘，即電磁波吸收值最佳導電性最佳的試片置於最上層，將電鍍時間依序由低至高做相互疊層排列，可得知匹配原理疊層後，可以提高其電磁波的吸收效益將電阻值最小導電性最佳試片相互疊層，所得到的電磁波吸收值亦可提高，原單層試片的電磁波吸收值已達 27dB，經過疊層後吸收值最高達 33.6dB。

4-1-2正交型三維織物不同緯紗排列對電磁波吸收效益之影響

圖 9 爲三種經紗間距 0.4cm、0.5cm 與 0.6cm 之正交型三維結構織物電磁波吸收值，經紗間距 0.4cm 時最高值在試片 CP1 爲 25dB，經紗間距 0.5cm 時最高值在試片 CP2 爲 16dB，經紗間距 0.6cm 時最高值在試片 CP2 爲 25dB。

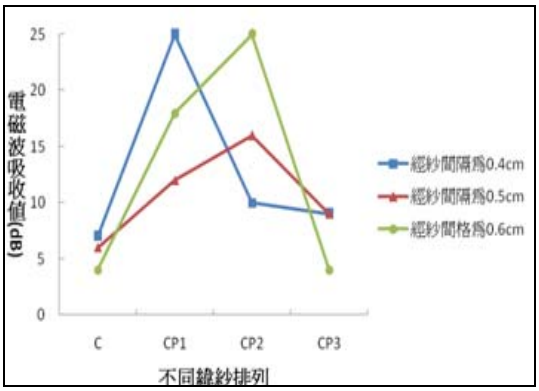


圖 9 縱向正交型三維結構梭織物改變經紗間距(0.4cm、0.5cm、0.6cm)不同緯紗排列對電磁波吸收值之比較

從三種經紗間隔所作的圖來看，可以看出緯紗排列一開始都是試片 C 時爲最低，因碳纖維排列密度太高，電磁波打入織物表面時會產生大量反射；隨著緯紗排列中壓克力紗的增加，其電磁波吸收值都有上升的趨勢，經紗間隔 0.4cm 時，CP1 爲最高、0.5cm 與 0.6cm 皆是 CP2 爲最高；而達到最高值後都會急遽下降在 CP3 時會有最低值。

從三種經紗間隔的數據來看，都有相同的趨勢，可以得知改變經紗間格對電磁波影響較小，而碳纖維與壓克力在立體結構空間中比率多寡會影響吸收值較多。

4-1-3直立式螺旋型銅線板材之銅線間距對電磁波吸收效益之影響

本節探討目的在於銅線之排列間對電磁波之影響。圖 10 爲螺旋狀銅線粗細皆爲 0.25mm，其間距分別爲 1.0cm、 1.5cm、2.0cm 對電磁波吸收效益之影響 。圖 11 爲螺旋狀銅線粗細皆爲 0.32mm，其間距分別爲 1.0cm、1.5cm、2.0cm 對電磁波吸收效益之影響。圖 12 爲螺旋狀銅線粗細皆爲 0.45mm，其間距分別爲 1.0cm、 1.5cm、2.0cm 對電磁波吸收效益之影響。從圖 10 中可得知在固定螺旋狀銅線粗細爲 0.25mm 時，於銅線間距 2.0cm 整體之電磁波吸收效果有明顯較佳的趨勢，而隨著縮短銅線排列之間距，使銅線排列密度提升，造成電磁波無法進行干涉共振的運動。

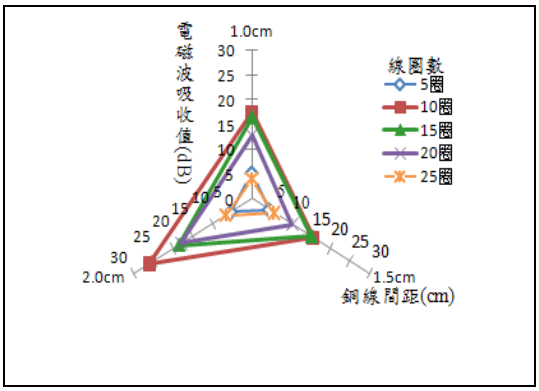


圖 10 螺旋狀銅線粗細皆爲 0.25mm，其間距分別爲 1.0cm、 1.5cm、2.0cm 對電磁波吸收效益之影響

從圖 11 中可看出，固定銅線粗細 0.32mm，於銅線間距 1.5cm、2.0cm，其整體之電磁波吸收效果較差，而於銅線間距 1.5cm 之電磁波吸收效果有較佳之趨勢，原因爲銅線間距爲 1.0cm 排列過於緊密，造成電磁波打到銅線直接反射；而於銅線間距 2.0cm 排列密度過於鬆散，使電磁波穿透板材打到金屬板直接反射。

圖 12 中，可得知銅線粗細爲 0.45mm 於銅線間距爲 2.0mm、線圈數爲 10 圈，其電磁波吸

收值為 21.9dB，而線圈數銅為 10 圈在間距 1.0cm、1.5cm，其電磁波吸收效果較差，原因為隨著銅線間距縮短，排列密度增加，使電磁波無法有效將能量轉為熱能。於螺旋狀銅線線圈數為 5 圈，在間距 1.5cm、2.0cm，電磁波吸收效果較佳之趨勢，原因為線圈數較少，但因隨著排列間距之增加，使電磁波產生多重反射之機率提升。

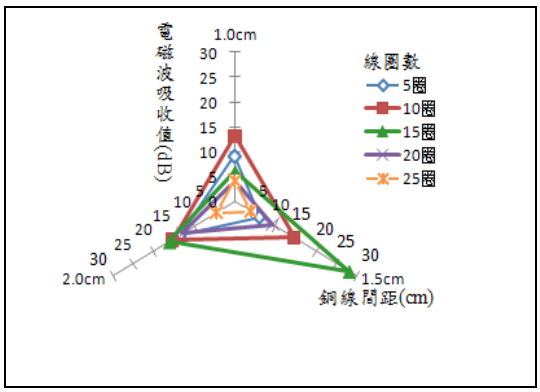


圖 11 螺旋狀銅線粗細皆為 0.32mm，其間距分別為 1.0cm、1.5cm、2.0cm 對電磁波吸收效益之影響

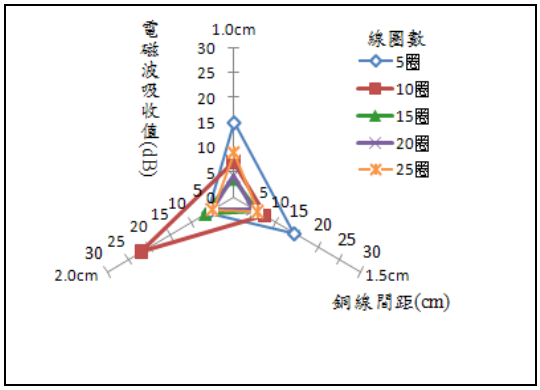


圖 12 螺旋狀銅線粗細皆為 0.45mm，其間距分別為 1.0cm、 1.5cm、2.0cm 對電磁波吸收效益之影響

4-2導電性複合材料三維結構之立體效應對電磁波吸收效益之分析

4-2-1無電極鍍鎳聚酯織物三維結構之立體效應對電磁波吸收效益之分析

無電極鍍鎳聚酯織物具有多孔立體結構且具有較多反射稜角，如圖 13 所示，使電磁波打入吸收材時，能於表面產生較多之不規則反射，而較能有效破壞電磁波波形，進而提升電磁波的吸收效能，電磁波吸收值最高可達 27dB，經由阻抗匹配電磁波吸收值最高可達 33.6 dB。

圖 13 無電極鍍鎳於聚酯織物立體結構

4-2-2不同緯紗排列之正交型三維結構之立體效應對電磁波吸收效益之分析

以壓克力與碳纖維紗製成正交型三維立體結構織物，如圖14所示，編織為三維結構增加了厚度，目的是使吸收值提升，三維正交型梭織物其緯紗碳纖維與碳纖維之間排列太緊密會反射電磁波造成吸收值降低，三維結構梭織物在三種經紗間隔中都有相同的趨勢，在達到最高值後會突然下降，經紗間隔對電磁波吸收值的影響較小，電磁波吸收值最高可達25dB。

圖 14 正交型梭織物立體結構

4-2-3直立式螺旋型銅線板材之銅線間距三維結構之立體效應對電磁波吸收效益之分析

隨著銅線線圈數、銅線粗細度增加及排列間距愈緊密等，皆因其密度提升，使電磁波打

入此立體結構板材，如圖 15 所示，增加其反射機率，故相對減少產生多重反射之共振作用，降低電磁波吸收效果，故銅線之線圈數、粗細度及間距排列等，需取決一最佳理想值，使電磁波可達最佳吸收效果，其電磁波最佳吸收值可達 28.1dB。

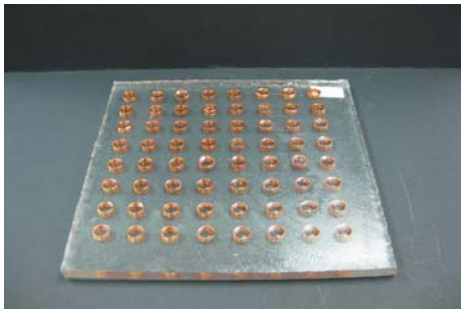


圖 15　螺旋型銅線板材立體結構

五、結論

(1) 依匹配原理，上層電鍍時間試片爲 15 分鐘下層電鍍時間也同爲 15 分鐘時，疊層後達最佳吸收效益爲 33.6dB。

(2) 經緯紗密度大時在織物緯紗排列爲 CP1 有最大吸收值 25dB，經緯紗密度小時在織物排列爲 CP2 有最大吸收值 25dB。

(3) 螺旋狀銅線粗細 0.32mm、線圈數爲 15 圈間距爲 1.5cm，其電磁波最佳吸收值爲 28.1dB；隨著銅線粗細之增加，其電磁波吸收效果亦不佳。

(4) 在電磁波 4.5GHz~8.5GHz 吸收值測試頻段，其無電極鍍鎳聚酯織物、正交型梭織物、螺旋型銅線板材，其立體效應對電磁波吸收值皆可達 25dB 以上。

參考文獻

[1] 陳偉銘、郭佳憲、李貴琪，聚酯梭織物經塗佈導電性樹脂之電氣性質研究，華岡紡織期刊，第十卷，第四期，448-449（2003）

[2] 陳耀宗，李貴琪，多層平板式電磁波吸收材料之研究，中國文化大學材料科學與製造研究所碩士學位論文，中華民國，1-7(2003)

[3] David Halliday, Robert Resnick and Jearl Walker, *Fundamentals of Physics*, John Wiley & Sons, Inc., United States, 802-806(2001)

[4] 陳玉鈴、李貴琪，螺旋狀結構對電磁波吸收效益之研究，華岡紡織期刊，第十四卷，第三期，253-264 (2007)

[5] Sabit Adanur, Tianyi Liao, 3D modeling oftextile composite performs, *Department of Textile Engineering*, Auburn University, Auburn, AL 36849, USA, 3-6 (1998)

華岡工程學報第 27 期 民國一百年一月 中國文化大學工學院
Hwa Kang Journal of Engineering, Chinese Culture University 27 (2011) 34-42

$Mg_2Ni_{1-x}Cu_x$ 儲氫合金(x=0.0,0.4,1.0)在 6M 氫氧化鉀水溶液中的電化學吸、放氫行為與循環伏安法研究

林景崎 [1*]、曾群安 [2]、鄭書安 [1]、李勝隆 [1]、許哲瑋 [2]
[1] 國立中央大學材料與科學工程研究所
[2] 國立中央大學機械工程研究所
*E-mail: jclin4046@gmail.com

摘要

本研究採用 Isothermal Evaporation Casting Process 專利製程所合成的 $Mg_2Ni_{1-x}Cu_x$ 儲氫合金(x = 0.0, 0.4, 1.0)試片，浸泡於 6M KOH 水溶液中，進行電化學吸、放氫行為之研究；結果顯示：不同濃度 Cu 添加至 Mg_2Ni 合金中，對於 Mg_2Ni 合金的電化學吸、放氫性能有明顯影響。利用循環伏安法(Cyclic Voltammetry, CV)可以解析 $Mg_2Ni_{1-x}Cu_x$ 合金的電化學吸、放氫行為。由 CV 曲線圖譜顯示：以 $Mg_2Ni_{0.6}Cu_{0.4}$ 合金在-0.65V(vs. SHE)的峰值最大，顯然此一含銅合金在 6M KOH 溶液中的釋氫量最大，此結果與定電位放氫試驗的結果一致。CV 陰極還原電流會隨著合金中 Cu 濃度之增加而下降，顯示合金中含銅愈高，其催化氫還原能力愈差。就 CV 圖譜解析，顯示此鎂、鎳、銅合金在電化學吸、放氫反應過程中，發生結構性之改變及氧化現象，於長期持續使用時會有衰退之行為。若以掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察試片表面形貌變化，並以能譜儀(EDS)進行元素分析，結果得知：上述合金在電化學試驗後表面會生成氧化物/氫氧化物沈積，在放電實驗後，合金表面的氧元素比例增加。X 光光電子能譜儀(XPS)可以分析合金表面元素在電化學測試前後之化學狀態，結果顯示：合金中鎂、鎳、銅三種元素在實驗後，氧化成 $Mg(OH)_2$、$Ni(OH)_2$ 和 $Cu(OH)_2$ 等氫氧化物，逐漸失去吸、放氫之能力。

關鍵詞: 電化學吸、放氫，鎂鎳銅合金，循環伏安法，SEM，EDS，XPS。

On the electrochemical hydrogenation and dehydrogenation of $Mg_2Ni_{1-x}Cu_x$ (x = 0.0, 0.4, 1.0) alloys in 6M KOH solution by cyclic voltammetry

Jing-Chie Lin[1*], Chun-An Tseng[2], Shu-An Cheng[1], Sheng-Long Lee[1], Che-Wei Hsu[2]
[1] Institute of Materials Science and Engineering, National Central University
[2] Department of Mechanical Engineering, National Central University

Abstract

Alloying powders such as Mg_2Ni, Mg_2Cu and $Mg_2Ni_{0.6}Cu_{0.4}$ prepared by a patent technique named isothermal evaporation casting process (IECP) were considered as candidates of hydrogen-storage materials. Their electrochemical hydrogenation and dehydrogenation in 6M KOH solution was investigated by cyclic voltammetry (CV) in this

work. The results of CV indicated that copper addition in the Mg-Ni alloys leads to a pronounced change on their electrochemical performance. The cyclic voltammogram of $Mg_2Ni_{0.6}Cu_{0.4}$ reveals a huge oxidation peak at -0.65V (Vs. SHE) that is responsible for electrochemical dehydrogenation. The EDS and XPS results show that oxide and hydroxide (i.e., $Mg(OH)_2$, $Ni(OH)_2$ and $Cu(OH)_2$) were covered on the surface of alloys after electrochemical hydrogenation and dehydrogenation, and cause a decline in the ability.

Keywords: electrochemical hydrogenation and dehydrogenation, $Mg_2Ni_{1-x}Cu_x$ alloys, cyclic voltammetry, SEM, EDS, XPS.

一、 前言

(一) 儲氫材料之發展

一般儲氫合金大都由 A_mB_n 來表示，可分成 AB_5、AB_2、AB、A_2B 四種類型。A_mB_n 當中 A 爲容易與氫氣發生放熱反應的元素(例如：Pd、La、Ti、Zr、Mg、Ca、Mn 等稀土金屬)，因而極易形成穩定的氫化物 AH；另一方面，B 元素(例如：Fe、Co、Cr、Ni、Mn、Al、Cu 等)則屬於與氫發生吸熱反應，較難以形成氫化物的金屬元素，此種 B 元素在氫化過程中，會促進氫分子的分解。適當選用 A_mB_n 合金，有助於調整其吸、放氫之熱力學與動力學性質。1999 年，Sandrock [1]分類整理上述四種儲氫合金之基本特性，結果顯示：Mg_2Ni 和 Mg_2Cu 儲氫合金的飽和吸氫量分別爲 3.6 wt. %和 2.6 wt. %，比較 Ni-MH 電池中所使用的 $LaNi_5$ 系合金(約 1.4 wt. %)高出許多，顯示鎂基合金有相當的應用潛力。

除了飽和吸氫量之考慮外，儲氫合金的特性，諸如平台壓、可逆吸氫量、遲滯反應的程度…等的綜合評估，是儲氫材料選用之準據。當然這些儲氫的特性，可以藉由合金成份之調整來改善。例如 Ratnakumar 等人指出[2]：若將 $LaNi_5$ 中的 Ni 以其他元素取代，其吸、放氫循環之壽命將有所改變，壽命長短差異依序如下：Co > Al > Cr > Cu > Ni > Mn。顯然 Co 雖可增長電極的循環壽命，但是成本提高，電極的電容量也因而減低。若用 Mn 取代 Ni，雖可增加電容量，但其放電量則隨時間加速衰減。其他合金元素的效應如下：Fe 和 Co 有類似的影響。Sn 雖會引起少量的電容量衰減但有助於吸、放氫循環壽命的增加及其吸放氫動力學的改善。另一方面，若以 Ce 或 Nd 取代 La，同樣雖可增加合金之循環壽命，但會伴隨著放電量減低之缺點。綜合相關之研究，顯然儲氫材料的發展，其儲氫容量的增加總是與循環壽命的減少，或是較差的吸、放氫動力學表現相伴而生[3]。

Mg 是輕金屬，密度僅有 1.74 g/cm^3，純 Mg 雖然飽和吸氫量可達 7.6 wt. % (MgH_2)，但吸、放氫之條件較爲嚴苛，反應溫度及壓力須在 300~400℃和 20 atm.才容易形成氫化物[4]。此外，純 Mg 金屬活性大，在空氣中易於表面氧化生成氧化層，此氧化層會嚴重阻礙氫氣的吸附，因而降低純 Mg 在儲氫材料過程之活性。解決之道，在於慎選合金，藉由其他合金元素之添加來改善鎂基儲氫材料之特性。近年來，研究者除了二元 Mg 基合金之外[5,6]，也開發了三元、四元合金[7,8]。其中主要以 Mg_2Ni 爲基材，加入 Cr、Fe 等元素可降低吸氫溫度(例如將氫化物生成溫度降至約 150℃[9,10])；可增強耐鹼性腐蝕之元素(如：加入 Al(因耐蝕性增強)而增加循環壽命[11])；或添加 Cu(因同時增加電化學放電量和吸放氫速度[12]、[13]而可降低吸放氫溫度並提高平台壓。

(二) 儲氫材料之吸、放氫原理

當氣態的氫分子與儲氫材料接觸時，氫分子首先會分解成個別的氫原子，氫原子尺寸極小，容易擴散進入金屬晶格間隙位置。當晶格內氫原

子濃度到達某一程度時，便與金屬形成一特定組成的穩定金屬氫化物(Hydride)，此乃儲氫材料的大量吸氫由來。此種氫化物若面臨特定環境(適當之溫度及壓力)便可分解，釋放出氫原子，自晶格中擴散至合金表面，進行氫分解之逆反應，重新結合成氫分子，釋放氫氣。此種氫化物的形成與分解反應不斷地反覆進行就是儲氫合金吸放氫的基本原理[14]。另一方面，在液態電化學吸、放氫材料中，電極扮演著下列角色：

1.提供界面來催化充、放電之電化學反應。

2.直接參予吸、放氫反應。

因此，欲作爲一個理想儲氫電極材料，應具備以下特質：

1.儲氫量高(大於 1.0 wt. %以上)且吸、放氫反應具可逆性。

2.具備良好之電化學催化特性。

3.容易活化。

4.在鹼性電解質中有良好的抗腐蝕能力。

5.平台壓小於 5 atm.(at 25℃) 。

6.良好的吸附、脫附動力學。

7.具有高循環壽命。

8.充、放電時遲滯現象較不顯著。

9.價格低廉。

常用的 Ni-MH 電池，其電解質爲少量之氫氧化鉀(KOH)，吸附在正負電極間之隔離層上。在充飽電狀態下，正極(陰極)材料爲 NiOOH；負極 (陽極)材料則爲氫化物；在放電時，NiOOH 會被還原成 $Ni(OH)_2$，而氫化物(MH)被氧化成合金狀態。合金儲氫材料則以吸、放氫的可逆反應來對應電池的充、放電現象。

(三) 儲氫合金之電化學行爲

由於 Ni-MH 電池所使用的電解液爲 6M KOH (pH 值約爲 14.8)的強鹼性溶液，屬於強腐蝕性環境。儲氫材料在吸、放氫氣時，體積有劇烈變化，會使合金顆粒破裂，表面鈍化膜受損，因而金屬表面外露[5]，增加其腐蝕性。基於此一原因，儲氫材料在強鹼性溶液中的化學反應性，將大幅影響電池的循環壽命。曾有研究指出：在 6M KOH 溶液中，Mg-Ni 合金表面因氧化生成 $Mg(OH)_2$ 覆蓋其合金顆粒表面，阻礙合金母材跟氫的接觸，因而減低其吸、放氫之速率與容量[15]。有些學者就直接改變儲氫材料的合金成份，以增加抗蝕性之方式來增進其儲氫容量與吸、放氫動力學[16,11]；有些學者則研究各種方法來增加儲氫材料的循環壽命。例如：採用儲氫合金包覆處理，讓合金母材顆粒不會直接暴露在強鹼溶液中遭受腐蝕[17]；調整電解液成份，以加入 $PdCl_2$[18]、$Na_2Cr_2O_7$•$2H_2O$ [5]等鹽類，讓儲氫材料在充、放電時，在合金上還原出保護性合金。

現今接近商業化的 $LaNi_5$ 系合金，其飽和儲氫量不高(約 1.4 wt. %)，有待開發更高儲氫量且具有優良電化學性質的儲氫合金來取代。$Mg_2Ni_{1-x}Cu_x$ 合金具有較高之儲氫量(2.6 wt. % ~ 3.6 wt. %)，其氣態的充、放電行爲已有研究[19]，然而在鹼性液態環境中之電化學行爲則尚缺乏研究。本論文之目的在研究 $Mg_2Ni_{1-x}Cu_x$ 合金於 6M KOH 水溶液中的電化學吸、放氫行爲，試圖瞭解添加 Cu 於鎂鎳合金後的儲氫性能差異，並藉著循環伏安法實驗與合金表面形貌觀察、結構變化解析，來理解此種合金的液態吸、放氫反應機理。

二、 試片製備、分析與實驗方法

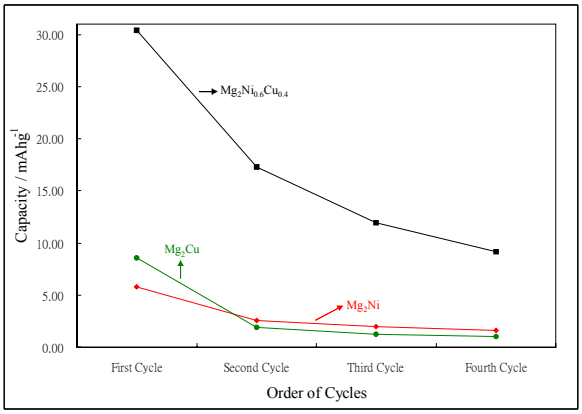
本研究採專利之 IECP(Isothermal Evaporation Casting Process)製程所製備之 $Mg_2Ni_{1-x}Cu_x$ 合金粉末(<100mesh) [19]製備成碟型(直徑 1cm)試片後，進行電化學循環伏安法(Cyclic Voltammetry, CV)及充、放電實驗(Charge-discharge process)。電化學實驗前後，以場效應(Field emission , FE)掃瞄式電子顯微鏡(Scanning electron microscopy, SEM, Nova Nano SEM™ 系統)觀察試片表面形貌，並利用 EDS (Energy dispersive X-ray spectroscopy, Bruker QUANTAX EDS 系統)來進行試片表面元素(鎂、鎳、銅、氧)的定性與半定量分析。X-光光電子能譜儀(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, Thermo VG-Scientific, Sigma Probe)來分析試片表面元素化合狀態。

循環伏安法(Cyclic Voltammetry)分析：利用恆電位儀(EG&G Potentiostat, 263A)進行電化學分析，將製備好的 Mg_2Ni、$Mg_2Ni_{0.6}Cu_{0.4}$、Mg_2Cu 合金電極放置於設計好的夾具中，浸入事前配置好的電解液，實驗操作溫度爲室溫。以白金線當做相對電極(Counter Electrode)，飽和甘汞電極(SCE)作爲參考電極(Reference Electrode)，其與標準氫電極電位差爲 0.241V，文中所有電位皆經過計算轉換爲相對於標準氫電極的電位值。電解液爲 6M 的氫氧化鉀水溶液，電化學循環伏安法實驗條件爲：掃描速率 1mV/s，往負電位方向掃描，掃描至 $E_{s,c}$ = -1.05V 時往正電位方向回掃，再掃描至 $E_{s,a}$ = -0.05V 時往負電位方向回掃，此爲一次循環伏安法曲線，並視實驗所需進行多次循環伏安掃描。

充放電循環試驗：利用恆電位儀(EG&G Potentiostat, 263A)進行充放電循環試驗，先以 -100mAh/g 的電流對 Mg_2Ni、$Mg_2Ni_{0.6}Cu_{0.4}$、Mg_2Cu 合金試片進行定電流充電 2h，再以 10mAh/g 的電流對三種不同比例的合金試片進行定電流放電到電位降至-0.1V 爲止，共進行 4 次充放電循環。每次實驗開始前都預先將試片浸泡於電解液(6M KOH)中 2 小時，以確保試片達到穩定狀態並充分潤濕。

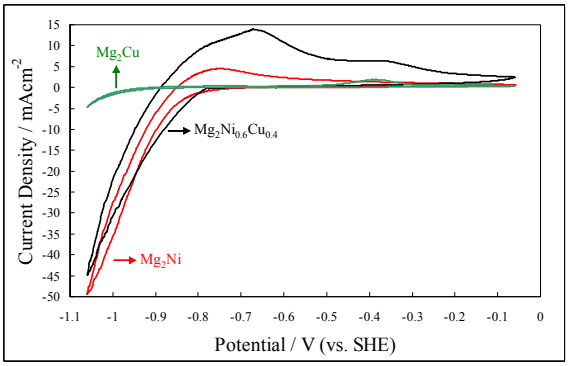
三、 結果

圖一爲鎂鎳、鎂銅與鎂鎳銅合金經過4個循環後的放電結果曲線圖。比較不同合金之放電量衰退的程度顯示：於鎂鎳合金中加入Cu (x = 0.4)後，其放電量比鎂鎳或鎂銅合金有顯著的提高，最大值(第一次放電)可達到30.44 mAh/g，比Mg_2Ni合金(其第一次放電量 5.76 mAh/g)增加了 24.68 mAh/g。但當Cu添加量x=1.0，完全取代Ni時(Mg_2Cu合金)，第一次放電量則只有8.59 mAh/g，稍高於Mg_2Ni合金些許而已。



圖一 Mg_2Ni、Mg_2Cu、$Mg_2Ni_{0.6}Cu_{0.4}$ 等三種儲氫合金經過 4 次循環放電實驗結果曲線圖。

銅添加比例不同的三種合金在經過多次循環後，其放電量衰退的很快，在經過四次放電後，放電量迅速衰退至第一次放電量的 30%左右。$Mg_2Ni_{0.6}Cu_{0.4}$ 合金的第四次放電量降低至 9.13 mAh/g，Mg_2Ni 合金之放電量更低(1.63 mAh/g)，Mg_2Cu 合金則最低(低至 0.99 mAh/g)。

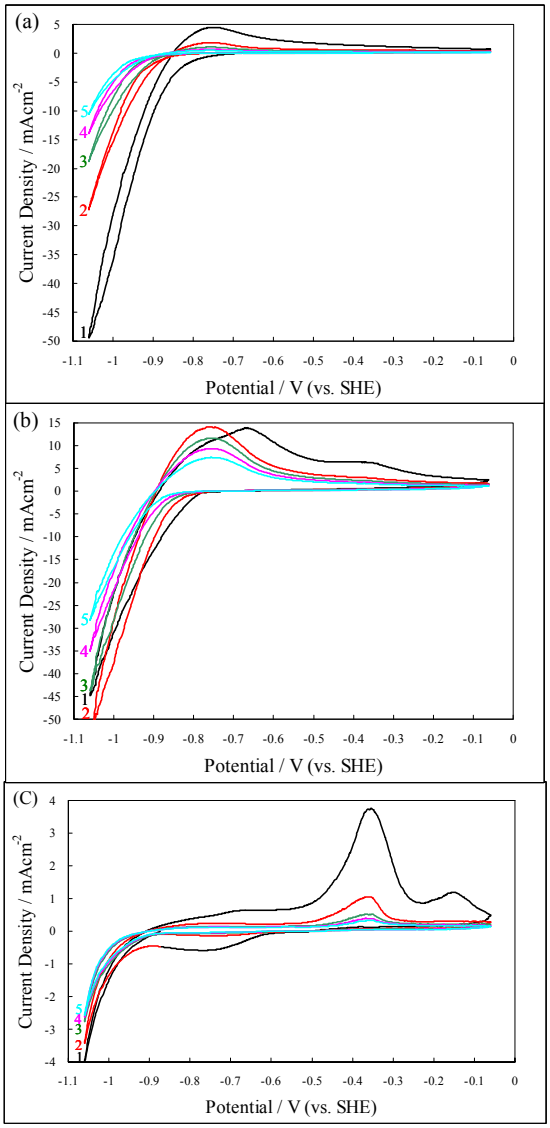


圖二 Mg_2Ni、Mg_2Cu、$Mg_2Ni_{0.6}Cu_{0.4}$ 等三種儲氫合金在 6M 氫氧化鉀水溶液中的循環伏安曲線圖，電位掃描速率爲 1mV/s。

圖二爲 Mg_2Ni、Mg_2Cu、$Mg_2Ni_{0.6}Cu_{0.4}$ 等三種儲氫合金在 6M KOH 水溶液中室溫下所作的循環伏安曲線圖。由結果得知：鎂鎳合金在電位接近 -0.75V(vs. SHE)時，會出現一氫化物的氧化反應波峰，其反應電流密度值約爲 4.5 mA/cm^2；當鎂鎳銅合金中銅含量增加爲 0.4 時，其氧化反應波峰電位值往更正方向偏移至-0.65V(vs. SHE)，並且其對應電流密度增加至 14 mA/cm^2。此 CV 圖譜結果與圖一放電量之結果一致：$Mg_2Ni_{0.6}Cu_{0.4}$ 合金的放電

量大於 Mg_2Ni。若銅添加比例為 1.0 (Mg_2Cu 合金，沒有 Ni 元素)，則在此電位附近不會出現明顯的反應波峰。

在圖二中值得注意的是：當銅含量 0.4 時，在電位接近-0.35V(vs. SHE)處會出現另一氧化反應波峰，其對應電流密度值約為 7 mA/cm^2。當鎂鎳銅合金中銅含量增至 1.0 而完全取代鎳(Mg_2Cu 合金)時，此一波峰之電流密度值反而會下降至 3 mA/cm^2 左右。此波峰所對應之產物，將利用 XPS 解析，以理解其對應之反應。



圖三 (a)Mg_2Ni、(b)$Mg_2Ni_{0.6}Cu_{0.4}$與(c) Mg_2Cu等三種儲氫合金在6M氫氧化鉀水溶液中連續五次循環伏安掃描所得之曲線圖，掃描速率為1mV/s。

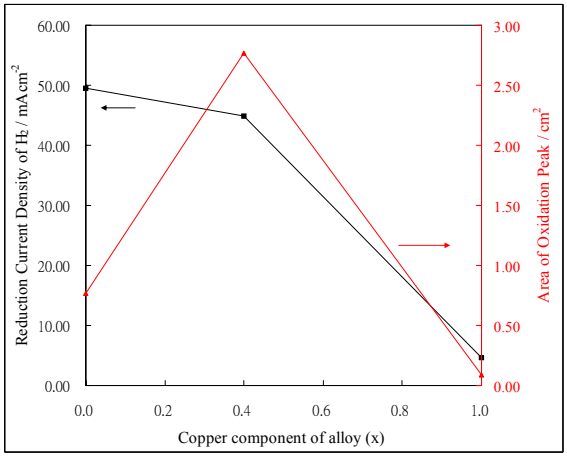
圖三(a)~(c)分別為Mg_2Ni、$Mg_2Ni_{0.6}Cu_{0.4}$ 與Mg_2Cu等三種儲氫合金各別進行5次循環伏安掃描曲線圖。檢視圖三可以發現三種合金，在氧化反應之波峰，其所對應之電流密度值，均隨著循環次數的增加而快速衰退；在$Mg_2Ni_{0.6}Cu_{0.4}$合金中，經第2次循環掃描時，雖然其陰極還原電流密度值大於第1次之循環掃描，但比較其陽極氧化峰的總反應面積則是顯示小於第1次之循環掃描。在Mg_2Cu合金中則出現-0.35V與-0.15V之陽極波峰，其電流密度值也會在第2次循環掃描後降低(3.9mA/cm^{2}降低至0.3mA/cm^2)。根據圖三之結果，可以推測：在鎂鎳銅合金中，隨著含Cu量增加，Cu離子在第1次氧化循環掃描後，先是溶解於KOH中，繼而形成氫氧化銅覆蓋於合金表面，妨礙合金試片中金屬成分繼續反應，因而導致氧化反應的電流密度值降低。

四、 討論

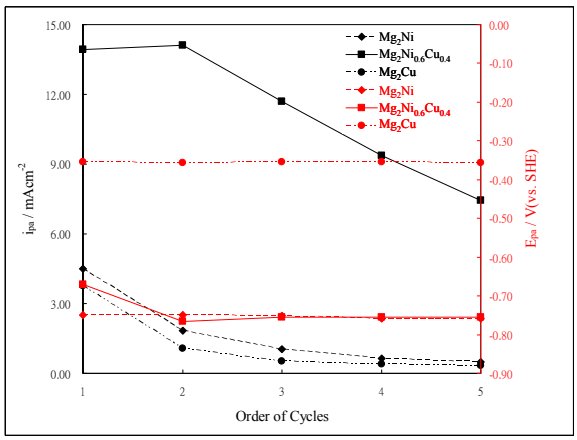
圖四為$Mg_2Ni_{1-x}Cu_x$合金在循環伏安法中的氫氣還原電流密度值及CV氧化反應波峰面積(-0.7V vs. SHE)積分值與其儲氫合金之銅含量關係。由圖中結果觀察到：氫氣還原電流密度值會隨著Cu添加比例的增加而下降。通常，還原電流密度之大小對應於合金吸氫速率之快慢；氧化電流密度大小對應於合金放氫速率之快慢。在CV圖譜中，還原波峰積分面積正比於吸氫之容量；氧化波峰積分面積則正比於放氫之容量。為何$Mg_2Ni_{1-x}Cu_x$合金中之吸氫速率會隨其含銅量增高而減慢，推測其原因，乃因儲氫合金中Ni元素對氫還原的催化能力較強，一旦合金中的Ni成分被Cu元素取代後，合金催化氫還原的能力就會下降，當銅添加比例>0.6後，氫氣還原電流的衰退相當明顯，只剩下原先Mg_2Ni合金的37%左右。

另外，若比較在-0.7V(vs. SHE)電位下的氧化波峰面積，其面積愈大代表氫化物放氫容量越大。Mg_2Ni的放氫容量約為0.8，但當合金中之鎳完全被銅取代時(成為Mg_2Cu)，合金的放氫容量降低至0.1左右；只有在儲氫合金中含有適量之銅與

鎳(如$Mg_2Ni_{0.6}Cu_{0.4}$)才會具備最大放氫容量值2.8。

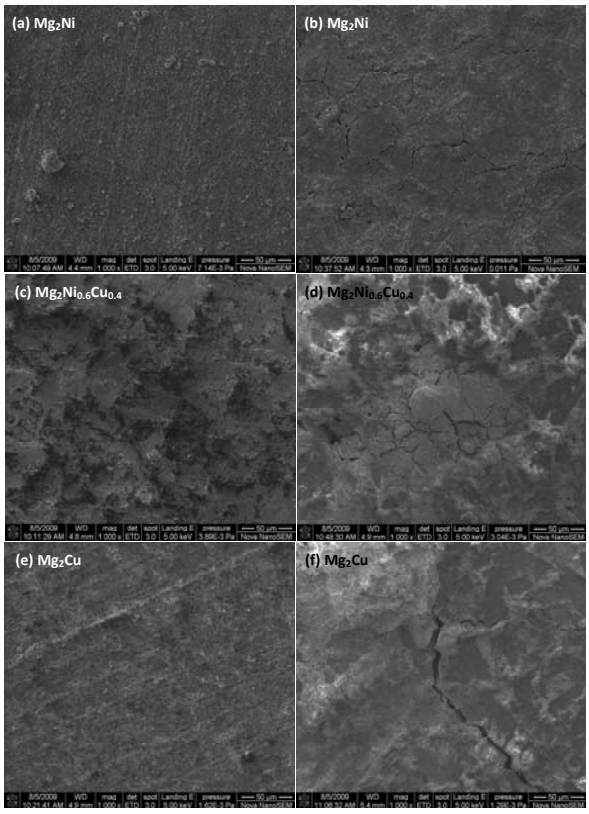


圖四 $Mg_2Ni_{1-x}Cu_x$ 合金在循環伏安法中的氫氣還原電流密度值及陽極氧化峰(-0.7V vs. SHE)面積積分值的關係曲線圖。



圖五 Mg_2Ni、Mg_2Cu、$Mg_2Ni_{0.6}Cu_{0.4}$ 等三種儲氫合金在 6M 氫氧化鉀水溶液中的 5 次循環伏安測試中，其陽極反應波峰電流密度值(i_{pa})與陽極反應波峰電位值(E_{pa})對不同循環次數的關係曲線圖。

圖五為 Mg_2Ni、Mg_2Cu、$Mg_2Ni_{0.6}Cu_{0.4}$ 等三種儲氫合金在 6M 氫氧化鉀水溶液中的循環伏安測試中，其陽極反應波峰電流密度值(i_{pa})與陽極反應波峰電位值(E_{pa})對不同循環次數的關係曲線圖。由圖可以明顯看出：Mg_2Ni 與 Mg_2Cu 兩種合金，在經過多次的循環伏安測試後，其陽極波峰電流密度值(i_{pa})皆會大幅降低，顯示放氫速率會隨吸、放氫循環之次數逐漸減慢。相較之下，$Mg_2Ni_{0.6}Cu_{0.4}$ 儲氫合金之放氫速率較快，並且其放氫速率之衰減，也不會像 Mg_2Ni 與 Mg_2Cu 兩種合金那麼快。另一方面，若比較陽極波峰之位置(E_{pa})，顯示 Mg_2Cu 合金有較高之電位(-0.35V)，Mg_2Ni 與 $Mg_2Ni_{0.6}Cu_{0.4}$ 合金則具有較低之電位(-0.75 V)。這些電位值並不隨吸、放氫循環之次數而有所變動，顯示其對應於特定之電化學反應。

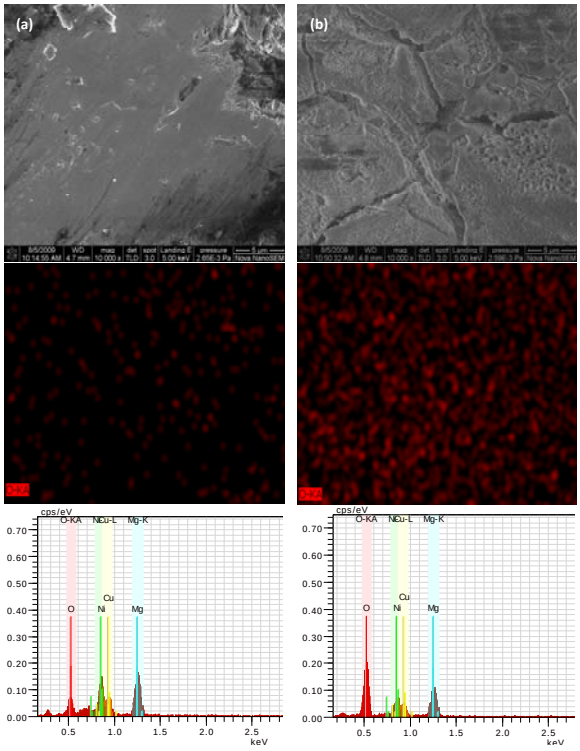


圖六 電化學吸、放氫試驗前(a)Mg_2Ni、(c)$Mg_2Ni_{0.6}Cu_{0.4}$和(e)Mg_2Cu等三種儲氫合金之SEM表面形貌圖；電化學吸、放氫試驗後(b)Mg_2Ni、(d) $Mg_2Ni_{0.6}Cu_{0.4}$和(f)Mg_2Cu等三種儲氫合金之SEM表面形貌圖。

如圖六所示為Mg_2Ni、$Mg_2Ni_{0.6}Cu_{0.4}$和Mg_2Cu等三種儲氫合金經過冷壓後所製成的試片，在經過電化學充放電試驗前後的SEM表面形貌比較。這些合金之表面形貌在電化學充、放電測試後均有裂縫產生，顯然吸、放氫過程中儲氫合金體積會上有大幅變化，其中尤以Mg_2Cu合金中產生之裂

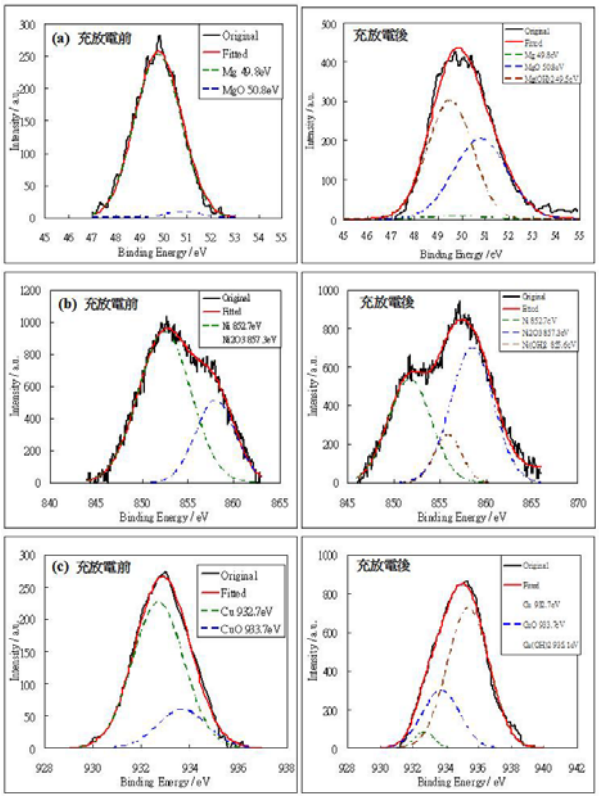
痕最大，Mg_2Ni與$Mg_2Ni_{0.6}Cu_{0.4}$合金中產生之裂痕較細小。另外，在經過充放電試驗後，三種合金試片的表面都觀察到有覆蓋物披覆在合金表面，推測這些覆蓋物應爲充放電試驗後所得之產物。

由圖七對 $Mg_2Ni_{0.6}Cu_{0.4}$ 合金在經過電化學充放電試驗前、後的 SEM 觀察、含氧量 mapping 與 EDS 元素分析結果發現：放電後合金表面的氧濃度增加，表示在電化學充放電循環過程中，合金試片表面逐漸在進行氧化反應。由循環伏安曲線圖譜的分析顯示：在鎂鎳銅合金系統中，含銅量爲 0.4 時，其氧化反應波峰面積最大，推測試片表面可能形成的氧化物最多。此一推測，將利用 XPS 分析儲氫合金表面之化學組成來驗證。



圖七 $Mg_2Ni_{0.6}Cu_{0.4}$ 合金試片在充放電試驗前後的表面 EDS 元素分析，以及氧元素的 mapping。(a) 充放電試驗前，(b) 充放電試驗後。

圖八爲 $Mg_2Ni_{0.6}Cu_{0.4}$ 合金試片的表面，在充放電試驗前、後經 X 光光電子能譜儀分析之結果，就試片表面的鎂、鎳、銅三種元素進行曲線配適(Curve Fitted)。由配適的結果發現：在充放電循環試驗前，試片表面以鎂、鎳、銅三種金屬態爲主，其中僅含少量三氧化二鎳、氧化銅與氧化鎂。至於在充放電的循環試驗後，試片表面金屬態的鎂、銅已大幅減少，氫氧化物(例如：氫氧化鎂($Mg(OH)_2$)、氫氧化鎳($Ni(OH)_2$)與氫氧化銅($Cu(OH)_2$))、氧化物的生成量增多。充、放電前後之 XPS 分析結果列於表一。試片表面在經過充放電循環試驗後，會被大量的氧化物或氫氧化物覆蓋住，而影響其充放電循環的能力。



圖八 $Mg_2Ni_{0.6}Cu_{0.4}$ 儲氫合金試片表面在充放電試驗前、後，以 XPS 分析之結果，並進行(a)Mg、(b)Ni、(c)Cu 等元素之曲線配適(curve fitting)。

表一 XPS 分析各金屬元素化合態的含量比例(%)

	Mg	MgO	$Mg(OH)_2$	Ni	Ni_2O_3	$Ni(OH)_2$	Cu	CuO	$Cu(OH)_2$
Before	97.5	2.5	0.0	75.8	24.2	0.0	79.5	20.5	0.0
After	1.0	42.8	56.2	36.3	51.9	11.8	3.5	23.3	73.2

五、 結論

利用循環伏安法可以解析 $Mg_2Ni_{1-x}Cu_x$ 合金(x = 0.0, 0.4, 1.0)在 6M KOH 水溶液中的電化學吸、放氫行爲。Cu 加入 Mg_2Ni 合金後可以增加合金放電容量，在 x = 0.4 時($Mg_2Ni_{0.6}Cu_{0.4}$)之合金具有最高的放電容量(30.5 mAh/g)。然而，Cu 添加量增至 1.0 時，會使得放電容量下降。此外，由於在-0.35V 附近，合金中 Cu 成分會氧化，生成氫氧化物覆蓋住合金表面，使合金的活性與放電容量隨著循環放電次數增加而迅速的衰退，再經過 4 次充放電循環後，約只剩第一次充放電時的 30%左右。此外，CV 陰極還原電流會隨著合金中 Cu 濃度之增加而下降，顯示合金中含銅愈高，其催化氫還原能力愈差。

在電化學充、放電測試前、後，XPS 分析 $Mg_2Ni_{1-x}Cu_x$ 合金表面化學狀態的改變，由儲氫合金表面組成的變化，推測合金中各成分在吸、放氫過程所扮演之角色。此類鎂、鎳、銅儲氫合金系統在電化學吸、放氫反應過程中，發生結構性之改變及氧化現象，於長期持續使用時會有衰退之行爲。

謝誌

感謝中華民國國家科學發展委員會協助實驗進行與經費提供，計畫編號：097-2221-E-008-009-MY3

參考文獻

[1] G. Sandrock, “A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view,” Journal of Alloys and Compounds, Vol. 293-295, 1999, pp. 877–888.

[2] B. V. Ratnakumart, C. Witbam, R. C. Bowman, Jr., A. Hightower, and B. Fultz, “Electrochemical Studies on $LaNi_{5-x}Sn_x$ Metal Hydride Alloys,” Journal of the Electrochemical Society, Vol. 143, 1996, pp. 2578-2584.

[3] B. V. Ratnakumar, C. Witham, B. Fultz, and G. Halpert, “Electrochemical Evaluation of La-Ni-Sn Metal Hydride Alloys,” Journal of the Electrochemical Society, Vol. 141, 1994, pp. L89-L91.

[4] A. Seiler, L. Schlapbach, Th. Von Waldkirch, D. Shaltiel F. Stucki, ”Surface analysis of Mg_2Ni-Mg, Mg_2Ni and Mg_2Cu,” Journal of the Less-Common Metals, Vol. 73, 1980, pp. 193-199.

[5] C. Rongeat, M.-H. Grosjean, S. Ruggeri, M. Dehmas, S. Bourlot, S. Marcotte, L. Roue, “Evaluation of different approaches for improving the cycle life of MgNi-based electrodes for Ni-MH batteries,” Journal of Power Sources, Vol. 158, 2006, pp. 747-753.

[6] J. J. Reilly, R.H. Wiswall, “The Reaction of Hydrogen with Alloys of Magnesium and Cpper,” Inorganic Chemistry, Vol. 6, 1967, pp. 2220-2223.

[7] N. Cui, J.L. Luo, K.T. Chuang, “Nickel-metal hydride (Ni-MH) battery using Mg_2Ni-type hydrogen storage alloy,” Journal of Alloys and Compounds, Vol. 302, 2000, pp. 218-226.

[8] A. Gebert, B. Khorkounov, U. Wolff, Ch. Mickel, M. Uhlemann, L. Schultz, “Stability of rapidly quenched and hydrogenated Mg–Ni–Y and Mg–Cu–Y alloys in extreme alkaline medium,” Journal of Alloys and Compounds, Vol. 419, 2006, pp. 319-327

[9] T. Sato, H. Blomqvist, D. Noreus, “Attempts to improve Mg_2Ni hydrogen storage by aluminium addition,” Journal of Alloys and Compounds, Vol. 356–357, 2003, pp. 494–496.

[10] Y. Tsushioa, H. Enokib, E. Akibab, “Energy distribution of hydrogen sites for $MgNi_{0.86}M1_{0.03}$ (M1 = Cr, Fe, Co, Mn) alloys desorbing hydrogen at low temperature,” Journal of Alloys and Compounds, Vol. 285,

1999, pp. 298–301.

[11] H. Yuan, Q. Li, H. Song, Y. Wang, J. Liu, "Electrochemical characteristics of Mg_2Ni-type alloys prepared by mechanical alloying," Journal of Alloys and Compounds, Vol. 353, 2003, pp. 322-326.

[12] J. P. Darnaudery, B. Darriet, M. Pezat, "The $Mg_2Ni_{0.75}M_{0.25}$ alloys (M = 3d element): Their application to hydrogen storage," International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 8, No.9, 1983, pp. 705-708.

[13] J. P. Darnaudery, M. Pezat, B. Darriet, "Influence de la substitution du cuivre au nickel dans Mg_2Ni sur le stockage hydrogene," Journal of the Less-Common Metals, Vol. 92, 1983, pp. 199-205.

[14] A. Zuttel, P. Wenger, S. Rentsch, P. Sudan, Ph. Mauron, Ch. Emmenegger, "$LiBH_4$ a new hydrogen storage Material," Journal of Power Sources, Vol. 118, 2003, pp. 1-7

[15] W. Liu , Y. Lei, D. Sun, J. Wu , Q. Wang, "A study of the degradation of the electrochemical capacity of amorphous $Mg_{50}Ni_{50}$ alloy," Journal of Power Sources, Vol. 58, 1996, pp. 243-247.

[16] L. B. Wang, J. B. Wang, H. T. Yuan, Y. J. Wang, Q. D. Li, "An electro-chemical investigation of $Mg_{1-x}Al_xNi$ ($0 \leq x \leq 0.6$) hydrogen storage alloys," Journal of Alloys and Compounds, Vol. 385, 2004, pp. 304–308.

[17] W. H. Zhu, D. J. Zhang, J. J. Ke, "electrochemical characteristics of encapsulated metal-hydride-alloy electrodes," Materials Research Bulletin, Vol. 31, No. 6, 1996, pp. 673-682.

[18] H. J. Park, N. H. Goo, K. S. Lee, "In Situ Pd Deposition on Mg_2Ni Electrodes for Ni/MH Secondary Batteries during Charge Cycles," Journal of the Electrochemical Society, Vol. 150, 2003, pp. A1328-A1332.

[19] C. W. Hsu, S. L. Lee, R. R. Jeng, J. C. Lin, "Mass production of Mg_2Ni alloy bulk by isothermal evaporation casting process," International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 32, 2007, pp. 4907- 4911

華岡工程學報第 27 期 民國一百年一月 中國文化大學工學院
Hwa Kang Journal of Engineering, Chinese Culture University 27 (2011) 43-48

多重色彩搭配服飾意象之研究Ⅰ－以灰色系列為例

林依葶、陳巧妤、郭文貴*
中國文化大學紡織工程學系
*Email: kuow@staff.pccu.edu.tw

摘要

本研究探討灰色系多重色彩搭配之服飾意象並以新色彩意象空間預測之，且進一步探討其結果。所以本研究將 42 個灰色系多重色彩搭配服飾影像樣本進行其色彩意象評估實驗，並將主色 CIEL*a*b*轉換成新色彩意象空間 HRU 之座標而後再與受測者判定之灰色系多重搭配服飾意象尺度 DSR 做比較。由結果得知色塊的色彩意象與多重搭配色彩的意象會因為配色不同而不一定相符合。
關鍵詞：色彩搭配、色彩意象空間、色彩心理

Investigating the Apparel Image with Multi-Color Combination- Part I in Gray Series

I- Ting Lin, C. Y. Chen and W. G. Kuo*
Department of Textile Engineering,, Chinese Culture University

Abstract

In this study inquires into apparel image with multi-color combinations in gray series with the color image space, and inquires into its result. In this investigation, we use 42 samples of apparel image with multi-color combinations in gray which carry on its color image valuation experiments, and that 42 samples' main color CIEL*a*b*change to new color image space HRU and then again with subjected measure judge of image scales DSR to do comparison. By knowing the color image space as a result would agree with matching not necessarily with much weighing to multi-color combinations because matching colors are different.
Keywords: color combination, color image space, color psychology

一、 前言

色彩與人們是密不可分的，在現今資訊快速發展社會裡，隨著多媒體不斷更新，發現顏色是人與電腦在非語言系統中最容易辨認與描述的[1]，因此人們對色彩的應用更為重視。

不論食衣住行育樂都需要色彩裝飾，而每個人對色彩觀感會因民族、個性、生活背景和環境關係而有所不同。尤其服裝的色彩是服裝給人的第一印象，在現今的社會裡，穿著得體具備美感，是一般人最起碼的生活目標[2]。在各項設計中，色彩是非常重要元素之一，人們對色彩的喜好成

為設計時所關注的問題。

隨著時代的變遷，許多東西不再只有單一價值，像是衣著不在只有「禦寒」和「遮蔽」，對於衣著色彩更是由大眾化走向個性化，藉由選擇服裝顏色表現出表達之意象。

灰色系就是在色相中所稱無彩色系。各種彩色與黑、灰、白之間的調和稱為「多色調和」。通常無彩色與有彩色的配色基本上是容易調和的[3]。因此許多設計師喜歡使用無彩色為主多重配色。

在目前現有的色彩意象之研究大多是以單色塊作為實驗樣本，利用科學方式推算出各種色彩意想尺度，例如在 2000 年的色彩應用與色彩科學研討會中發表的「DRP 意象尺度與 CIEL*a*b*色彩空間關係之研究」的文章，文中採用心理物理學方法導演出一種新色彩意象尺度 DRP[4]。畢竟用科學方式推算出的意象尺度是單色的理論值，而服裝色彩是多重色彩搭配，使用單色一項理論尺度是無法完全符合設計師所要表達的意象，因此須要實際的多重搭配意象結果做為輔助。

本實驗目的在於研究各種灰色系為主與灰色系或有彩色系多重配色之服裝，歸納出不同色彩搭配服飾意象，以輔助設計師在搭配色彩之應用，更能貼近消費者的需求，並能達到設計師在作品中想表達出的意象。

二、 理論

(一) 色彩心理

基於人們對客觀事物經驗，心理會受到顏色之影響，使得看到不同的顏色，會產生各種不同的感覺或聯想，而引起心理方面的刺激，稱之為「色彩心理」。可分為以下兩部分：

1. 色彩感覺：色彩除了來自主觀的感受，還有一 部分是源自人類是知覺的自然反應，這種共通的感應現象稱之。
2. 色彩的聯想與象徵：當看某種顏色後，會聯想到生活經驗中的某些具體事物，稱為「色彩的聯想」。若看到某色彩後，聯想起某種抽象事物，則稱為「色彩的象徵」[3]。

(二) 色彩三屬性

色彩基本組成由色相、明度、彩度三種屬性，將色彩依三屬性的排列可組成一個立體色彩結構稱色立體。色彩可分作有彩色和無彩色，其中無彩色即為黑灰白色系，只有明度的問題。至於有彩色必定由色彩三個屬性所構成的。

(三) 變異係數

變異係數(CV%)為標準差與算術平均之比，為相對數離勢量數一種，全距、標準差等離勢量數都帶有原資料相同單位，統稱為絕對離勢量數；但如果兩種或以上之性質、單位和平均數其中一個不同，必須要用相對離勢量數來做差異或分散程度的比較。

變異係數則表示實驗結果相差小，反之則大。本研究以 CV%來探討受測者感覺之再現性[5]。

$$CV\% = \frac{\sqrt{\dfrac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - y_i)^2}{n}}}{\bar{y}} \times 100$$

(四) CIEL*a*b*色彩空間

CIE 1976 L*a*b*是 CIE 推薦用以量測物體色之標準色彩空間。如圖所示。

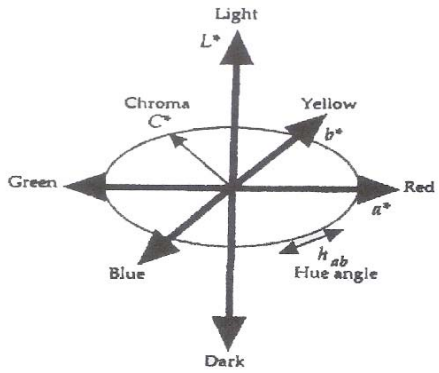


圖 1CIE 1976L*a*b*色彩空間示意圖[6]

其空間座標可由下列計算式求得[7] ：

L*(Lightness)明度=$116(Y/Y_0)^{1/3}-16$

$a^*=500[(X/X_0)^{1/3}-(Y/Y_0)^{1/3}]$

$b^*=200[(Y/Y_0)^{1/3}-(Z/Z_0)^{1/3}]$

C*(Chroma)彩度=$(a^{*2}+b^{*2})^{1/2}$

h*(Hue angle)色相角度=actan (b*/a*)

H 色相弳度=h* π /180

（五）大小評估法

大小評估法是綜合心理學語義差異法及色彩心理物理學評估法等兩種方法而成。使用大小評估法將色彩意象定量化、精確化。由於色彩科學中的大小評估法具有以下之優點：1.對各種色彩屬性的判定，可以提供表達絕對知覺的數值。2.採用此方法所得結果與由色彩外觀模式所預測結果具有同等的意義。3.此方法是一種色彩外觀認知表示法，亦即採用意識可讀式來表達色彩的一種方法[8]。

三、 實驗

(一) 實驗器材

1. 個人電腦一台
2. 高階自動校正螢幕 Barco 一台
3. 標準環境暗室一間
4. 電腦軟體
   (1)Microsoft Office Excel
   (2)Microsoft Office Power Point
   (3)統計分析軟體 SPSS
5. 實驗紀錄表

(二) 實驗樣本

1. 實驗樣本：以 2000~2002 春夏與秋冬之灰色系多重色彩配色之流行服飾影像樣本 42 張
2. 意象語意詞：相對語意詞 66 組
3. 受測人次：男生 8 人，女生 7 人，共 15 人，年齡在 20-50 歲之間。以 42 張樣本測驗為一組實驗數據，每人做一或二次實驗，實驗可得總測判定數為 69300。

(三) 實驗方法

本實驗方法為大小評估法，安排受測者在暗室中進行實驗，在 D65 光源螢幕顯示出 42 張灰色系多重配色服飾樣本，受測者觀測各張服飾樣本對 66 組相對形容詞之感覺強弱程度予以評分，範圍為 0-100。每張樣本判定服飾意象一或二次。實驗完成後將所得數據依相對詞組作分類利用 Excel 做成資料報表，並算出平均數和變異係數。

(四) 實驗流程

收集和整理相關資料 → 研究主題之確立 →設計實驗內容 → 意象測驗(即進行意象評估實驗)→ 實驗數據結果分析 → 結果與討論 → 研究報告撰寫

四、 結果與討論

(一) 受測者再現性分析

將受測者測驗兩次數據利用變異係數 CV% 公式算出受測者再現性，由此可以得知受測者的穩定性，變異係數值越小表示穩定性越高，r 為兩次數據的相關係數。測驗兩次的受測者共有 10 位但因其中 6 位的變異係數值超過 100%，因此無法採用此 6 位受測者兩次數據做任何統計分析，其他 4 位受測者再現性如下表所示，受測者 1 的變異係數值和相關係數分別為 43%和 0.93 為表現最佳。

表 1 受測者再現性分析

受測者	CV%	r
1	43	0.93
2	70	0.84
3	64	0.80
4	58	0.83
平均	60	0.84

(二) 受測者準確度分析

將受測者兩次或一次數據分別與整體平均數算出變異係數 CV%與相關係數 r。除前段所述之 6 位受測者之數據不能再採用外，測驗一次受測者 5 位中有 4 位精確度現數值超過 100%，因此也不能使用此 4 位受測者的數據做任何統計分析。數據結果統計出剩下 5 位受測者共 9 受測人次其精確度如表 2 所示，其中受測人次 7 和 8 爲表 1 中受測者 4 之準確度，變異係數值分別爲 95 與 94 是所有受測者中精確度較差，但是在表 1 再現性中受測者 4 的變異係數值爲第二低，所以再現性與準確度結果不一定相等。

表 2 受測者準確度分析

受測人次	CV%	r
1	64	0.79
2	63	0.79
3	78	0.72
4	73	0.79
5	62	0.78
6	68	0.79
7	95	0.81
8	94	0.82
9	88	0.74
平均	77	0.78

(三) 灰色系多重色彩搭配服飾意象分析

將最後選出 16 組意象詞組與 42 個影像樣本判定平均值利用統計軟體 SPSS 分析後，分成三組因素，與 Osgood 色彩學說中色彩意象空間需要三個因素組成相符合。如表 3 所示。從表 3 中每項因素中 CV%平均值最小的爲灰色系多重色彩搭配服飾意象主要因素。有此得知深的-淺的、簡單-複雜、輕鬆-緊張爲三個主要意象因素，這三組意象詞組爲負值之英文第一個字母爲代表字。因素一以深的-淺的(Dark-Shallow)爲代表簡稱爲 D，因素二爲簡單-複雜(Simple-Complex)簡稱 S，因素三爲輕鬆-緊張(Relaxed-Tense)簡稱 R。

表 3 灰色系多重色彩搭配服飾意象因素

因素一 D	因素二 S	因素三 R
深的-淺的	簡單-複雜	輕鬆-緊張
夜晚-早日	無聊-有趣	柔弱-強壯
黯淡-光亮	熱鬧-安靜	冷的-熱的
污濁-清潔		消極-積極
壓迫-自由		本土-洋化
模糊-清晰		
重的-輕的		
月的-日的		

(四) 灰色系多重色彩搭配之色彩分布與色彩意象之關係

將 42 個影像樣本主副色 CIE1976L*a*b*值，分別畫出主副色 CIE a*b*色度圖分布爲圖 2 和圖 3。再將影像所有主色的 L*a*b*值轉換成新色彩意象空間 HRU，因素 H 以硬的-軟的(Hard-Soft)爲代表，R 代表輕鬆-緊張(Relaxed-Tense)，U 代表醜的-美的(Ugly-Beautiful)，轉換後並繪製 RU 分佈圖如圖 4。

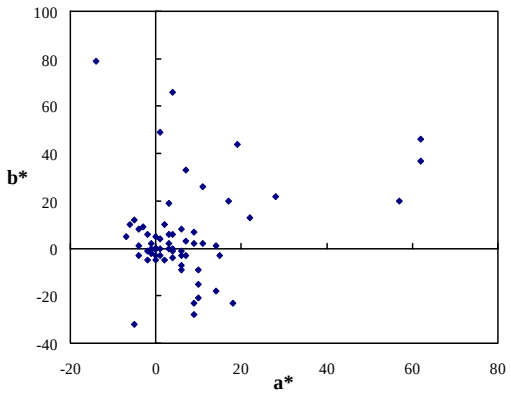


圖 2 灰色系樣本主色於 CIE a*b*色度圖上分佈

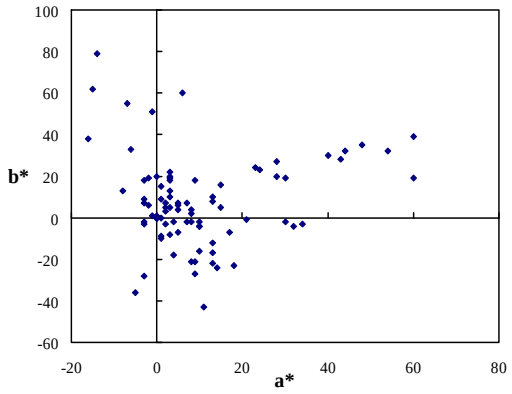


圖 3 灰色系樣本副色於 CIE a*b*色度圖上分布

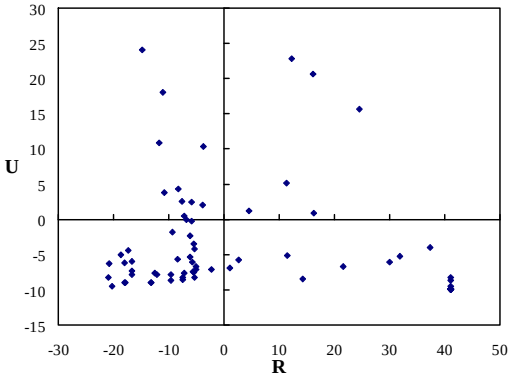


圖 4 灰色系樣本主色於 HRU 意象空間 RU 意象關係分布

圖 2 與圖 4 做比較中發現圖 2 灰色系樣本主色分布大多是集中在原點，圖 4 則是集中在第三象限，若以數值表示 a*b*(0,0)時，轉換成 RU 是位於第四象限，意象詞表示爲緊張、醜的。

新色彩意象空間 HRU 中 R 與表 3 的意象因素分析中因素三 R 性質相同，U 除了代表醜的-美的以外還可表示樸素-豪華(Plain-Gorgeous)與意象因素分析中因素二 S 性質雷同，因此 HRU 可與灰色系多重色彩搭配服飾意象的三因素 DSR 做比較。圖 5 爲灰色系多重色彩搭配服飾意象平面分布，基於與理論值的單色色彩意象空間 HRU 比較，所以圖 5 的橫座標爲 R。

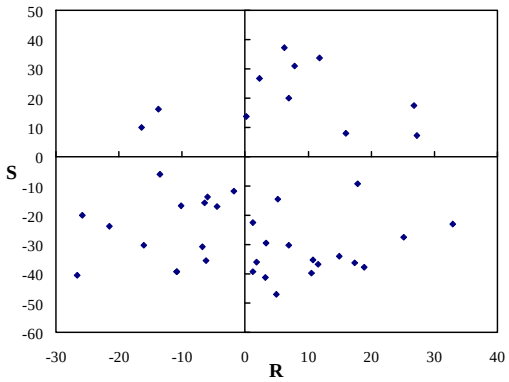


圖 5 灰色系多重色彩搭配服飾意象 RS 分布

由圖 4 與圖 5 做比較之後可發現圖 4 大多位於第三象限，圖 5 是平均分布在第三與第四象限。因爲色彩意象空間 HRU 爲單色塊的意象分析，每張圖有一或二個主色，兩個主色的單色意象分布不同，但當兩色多重搭配後會有不同的意象分布。例如樣本 52 爲兩主色，在圖 4 分別位於第一與第三象限，但在圖 5 灰色系多重色彩搭配服飾意象分布在第四象限。如同之前所述若以數值表示 a*b*(0,0)時，轉換成 RU 是位於第四象限，意象詞表示爲緊張、醜的(樸素)，表示單色塊 R 爲正時表示緊張，經多重搭配後分析不一定表示緊張，例如樣本 65 與樣本 66 主色同爲 CIEL*a*b*值(100,0,0)，配色分別爲(97,-3,-3)和(62,18,-23)，在灰色系多重色彩搭配服飾意象分部分別於第三與第四象限。由此研究發現理論的色塊色彩意象與多重色彩搭配意象會因爲配色不同而不一定相符合。

五、 結論

1. 灰色系多重色彩搭配服飾意象可分由深的-淺的、複雜-簡單、輕鬆-緊張三個主要意象因素。
2. 對於所採用之流行服飾樣本而言，設計師所採用近灰色主色之色相偏向大部分均分佈於第一與第四象限。
3. 從灰色系樣本主色於 HRU 意象空間 RU 意象關係分布與灰色系多重色彩搭配服飾意象 RS 分布中發現理論的色塊色彩意象不一定與多重色彩搭配意象相同。

謝誌

本研究承蒙所有接受測驗的親友們幫忙，使得本實驗得以完成，在此感謝之。

參考文獻

1. Hock Chuan Chan ,Empirical comparison of image retrieval color similarity methods with human judgment, Display **29,** 260-267(2008)
2. 林文昌、歐秀明，服裝色彩學，藝術圖書公司，台灣，22-23 (1997)
3. 郭文貴、郭永慶，DRP意象尺度與CIEL*a*b*色彩空間關係之研究，2000色彩應用與色彩科學研討會，137-144 (2000)
4. 歐秀明，應用色彩學，雄獅圖書股份有限公司，台灣，52-70(2002)
5. 杜思磊、郭文貴，黃色背景對JE女性上服飾意象影響之研究，華岡紡織期刊，第十一卷，第三期，275-283 (2004)
6. Mark D. Fairchild, Color Appearance Models, Addision Wesley Loongman, Inc., (1998)
7. 徐翊庭、郭文貴、靳瑞娟，以色彩物理學表示法分析大台北地區民眾臉部膚色之研究，華岡紡織期刊，第八卷，第四期，476-487(2001)
8. Wen-Guey Kuo, Predicting Corresponding Colours Using a New Chromatic-adaptation Model, Color Res. Appl. **22**, 375-384 (1997)

華岡工程學報第 27 期 民國一百年一月 中國文化大學工學院
Hua Kang Journal of Engineering Chinese Culture University 27 (2011) 49-54

六方晶$(Ba,Sr)Ti_{0.9}Ga_{0.1}O_3$合成與研究

雷健明*、羅誼珺
中國文化大學化材系奈米材料研究所
*E-mail: ljm9@faculty.pccu.edu.tw

摘要

在本研究中，我們使用固態法成功合成 $Ba_{1-x}Sr_xTi_{0.9}Ga_{0.1}O_3$ 樣品，其中 x=1%~7%。我們對 A-site Ba^{2+}進行 Sr^{2+}取代後，樣品的結構由六方相→混合相→四方相，這結果是與熱力學報導相符合。其中 Sr^{2+}大於 2%後無六方相純相，在 Sr^{2+}較高摻雜時，則只有四方相存在，此結果也與室溫拉曼結果吻合。在微波特性分析上，隨著摻雜量的增加，Qxf 值與 K 值都有大幅下降，明顯因為晶相轉變(六方→四方)，表示只要有四方晶產生，則 Qxf 值與 K 值就會有很大的下降值產生，這也說明了六方相鈦酸鋇(h-BTO)具有良好的微波特性，有極高的應用價值。

關鍵字：六方晶鈦酸鋇、鍶離子摻雜、微波特性、拉曼光譜。

Synthesis and Characterization of Hexagonal $(Ba,Sr)Ti_{0.9}Ga_{0.1}O_3$

Chien-Ming Lei* and Yi-Jun Luo
Department of Chemical & Materials Engineering and Master Program of Nanomaterials, Chinese Culture University

Abstract

The $Ba_{1-x}Sr_xTi_{0.9}Ga_{0.1}O_3$ samples are synthesized by the solid state method in air with x=1%~7% in this work. The structure of samples are changed from hexagonal to mixed phases then tetragonal through the A-site substituting process, which is consistent with the thermodynamic prediction on literature. The samples can form the pure hexagonal structure when the Sr-concentration is lower than 2%, but the structures of samples are only tetragonal in the higher Sr-doping region, which is consistent with the room temperature Raman spectrum measurements. The microwave property measurement are showed that because the main phase of samples will change from hexagonal to tetragonal with the Sr-doping level increasing, which is due to the Qxf value and K value of samples are dramatic dropping with Sr-concentration increasing. It means that if the samples are included the tetragonal structure, whose Qxf value and K value are hugely decreasing, so it also proofs that the hexagonal $BaTiO_3$ material has very good microwave property and a large potential for application.

Key words: Hexagonal $BaTiO_3$, Sr-doping, Microwave property, and Raman spectrum.

一、 前言

在陶瓷材料中，鈦酸鋇算是最早開發且應用範圍相當廣泛的電子陶瓷。鈦酸鋇在室溫時，爲四方晶結(tetragonal)具有鐵電性質和自發性極化特性。鈦酸鋇在陶瓷電容應用上，可當作一個良好的介電材料，主要是因爲陶瓷電容在室溫時，具有好絕緣電性($>10^{10}\Omega$)及高介電常數(ε_r=1000~2000)，由於具有良好的鐵電、壓電性質，所以被廣泛用於積層陶瓷電容器、正溫電阻係數電阻器、壓電元件及化學感測器等等[1,2]。

近數十年來立方晶與四方晶的鈦酸鋇或摻雜金屬元素於鈦酸鋇製程、燒結機制、結構組織等領域已有相當成果的研究文獻[3-7]。在室溫四方晶鈦酸鋇在室溫雖然有很高的介電係數，但是耗損率也很高，因此無法符合微波材料所需之高品質因子的要求。另一方面六方晶(hexagonal)鈦酸鋇卻很少被考慮在商業用途上是因爲它只能在非常高溫中存在。

隨著科技的發展，電子元件在市場的強烈競爭下，必須兼具輕巧、多功能性以及低操作電壓，所以將微波元件尺寸縮小將是未來發展的趨勢。所以在提高 K 值與縮小元件的同時更需要注意損耗的降低，因爲在高頻的範圍其介電材料的損耗會提高，因此尋找低損耗以及高 Q 值的電子材料是一個重要的研究題目。

從 S. W. Lee et, al. [8]論文可知道，在鈦酸鋇中 B-site 摻雜鎵，當鎵離子摻量低於 25%時，可以形成穩定且單相的六方晶鈦酸鋇，然而因爲Ga^{3+}固熔度的限制，因此當摻雜濃度超過 25%不易合成單一純相；且在鎵摻雜量爲 10%時，其結構爲六方晶相純相且有較好的 Qxf 值。

另一方面根據文獻報導的 $BaTiO_3$-$SrTiO_3$ 熱力學相圖[9]，$(Ba,Sr)TiO_3$ 六方晶相熱力學穩定溫度是在 1433℃以上，由於 $BaTi_{1-x}Ga_xO_3$ 在 Ga^{3+}摻量低於 25%時可形成六方晶相，因此針對鈦酸鋇摻雜鎵 10%這個條件利用鍶進行 A-site 的替換，希望能夠獲得具有六方晶相的新介電材料，鈦酸鋇的六方晶相可以保有合適的 K 值以及較佳的 Q 值，因此鈦酸鋇的六方晶相爲目前介電陶瓷的重要方向之一。

二、 實驗步驟

本實驗的 $Ba_{1-x}Sr_xTi_{0.9}Ga_{0.1}O_3$ 樣品採用固態反應法製作，其中 x=0.01、0.03、0.05、0.07，樣品依莫耳比例秤重混合，將粉末注入酒精球磨 24 小時，球磨後將粉末用酒精清洗，並放入 60℃烘箱烘乾 24 小時，烘乾後將粉末利用瑪瑙研缽研磨並再入高溫爐瑕燒。完成瑕燒的粉末添加入粉末重量的 5%的 PB-72 黏著劑，與定量氧化鋯球進行第二次的球磨，再放入烘箱以 60℃烘乾 24 小時。最後再以孔徑大小 60mesh 的篩網過篩，即完成所需比例之粉末配置。

將完成之粉末放入模具中，利用壓樣機以 20MPa 的壓力壓成塊材，控制塊材大小約直徑 10mm、高 1mm，再放入高溫爐先以每分鐘 5℃升溫至 600℃持溫 4 小時之後再以每分鐘 10℃升溫至所需溫，持溫 12 小時，以每分鐘 8℃降至室溫。

此次實驗所用的 FE-SEM 爲 6335F-JOEL，加速電壓 10kV，電流 12A。X 光粉末繞射儀爲 Bruker MXP3 型進行結構鑑定，使用銅靶之 K_α 波長，使用網路分析儀爲安捷倫公司的 E5071B 以及自製共振腔體，測量微波特性，其共振頻率量測範圍爲 300kHz~8.5GHz，實驗流程圖如圖 1。

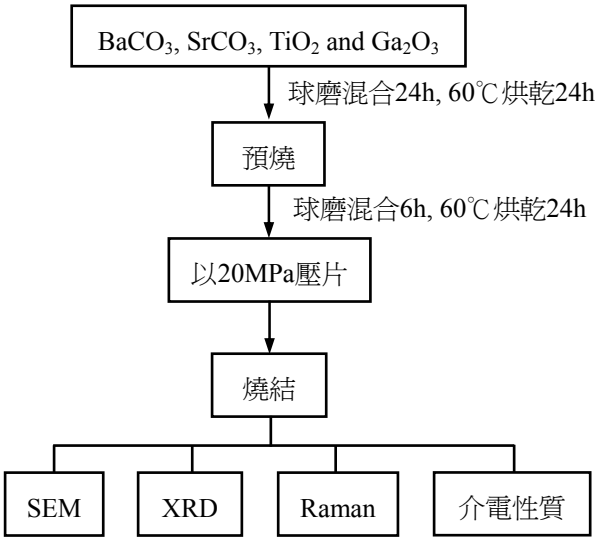


圖 1、實驗流程圖。

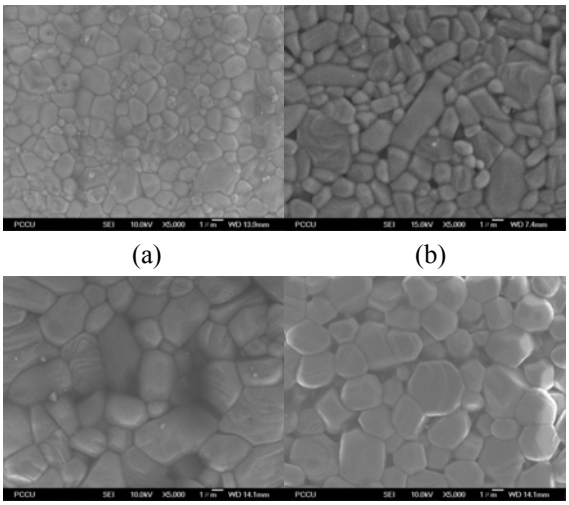
三、 結果與討論

將 $Ba_{1-x}Sr_xTi_{0.9}Ga_{0.1}O_3$，x =0.01、0.03、0.05、0.07，以固態反應法製作鈦酸鍶鋇，燒結溫度從 1250℃至 1400℃，每升高 50℃製作一個樣品，在

空氣中燒結 12 小時，並加以分析與討論。

(一)、 微結構分析

由圖 2 可得知，$Ba_{0.99}Sr_{0.01}Ti_{0.9}Ga_{0.1}O_3$ 組成其樣品晶粒的大小會隨著燒結溫度的上升而有變大的趨勢，燒結溫度爲 1400℃時產生巨大晶粒，其最高燒結條件溫度爲 1400℃。

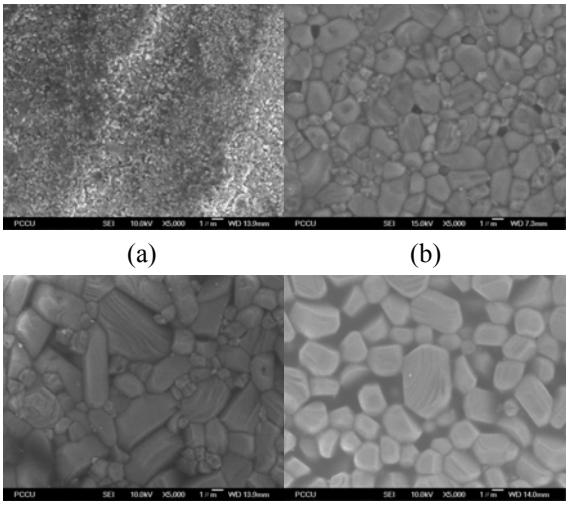


(a) (b)

(c) (d)

圖 2 $Ba_{0.99}$ $Sr_{0.01}Ti_{0.9}Ga_{0.1}O_3$ 於(a)1250℃、(b) 1300℃、(c) 1350℃、(d) 1400℃燒結溫度之 SEM 圖。

從圖3綜合比較可得知，$Ba_{0.97}Sr_{0.03}Ti_{0.9}Ga_{0.1}O_3$ 1200℃時因燒結溫度較低，晶粒較爲細小，但隨著溫度的增加，晶粒有逐漸成長趨勢，1300℃時晶粒明顯的成長，但1400℃則產生巨大晶粒成長，若再提高溫度則樣品完全的燒熔。

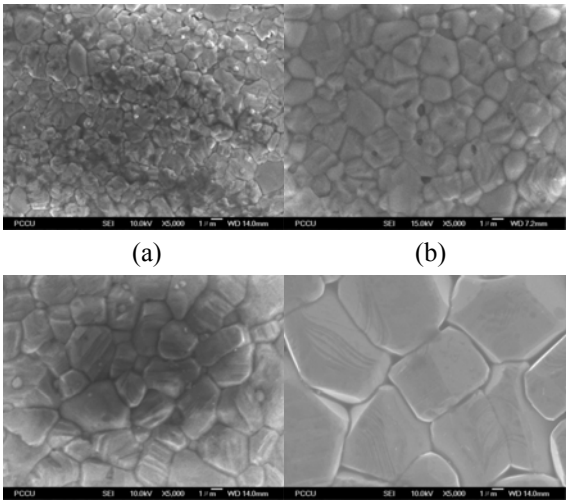


(a) (b)

(c) (d)

圖 3 $Ba_{0.97}Sr_{0.03}Ti_{0.9}Ga_{0.1}O_3$ 於(a)1250℃、(b) 1300℃、(c) 1350℃、(d) 1400℃燒結溫度之 SEM 圖。

從圖4顯示出，隨著溫度的增加，晶粒有逐漸成長趨勢，1300℃起晶粒明顯的均勻成長，1400℃開始有巨大晶粒以及些微熔化現象。綜合以上的敘述，摻雜5%鍶的組成其樣品自1400℃開始就會產生巨大晶粒成長，若再提高溫度則樣品完全的燒熔。

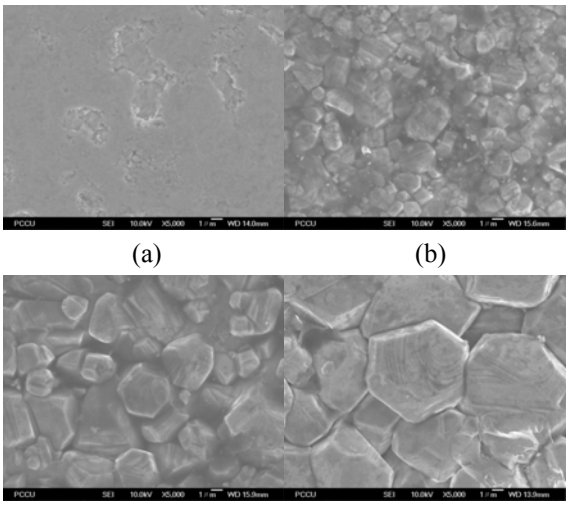


(a) (b)

(c) (d)

圖4 $Ba_{0.95}Sr_{0.05}Ti_{0.9}Ga_{0.1}O_3$於(a)1250℃、(b) 1300℃、(c) 1350℃、(d) 1400℃燒結溫度之SEM圖。

由SEM結果可知，摻雜7%鍶的組成其樣品晶粒的大小會隨著燒結溫度的上升而有變大的趨勢，提高燒結條溫度後，明顯有六方晶粒形成混合相，但燒結條件在1400℃以上也不會產生巨大晶粒成長。



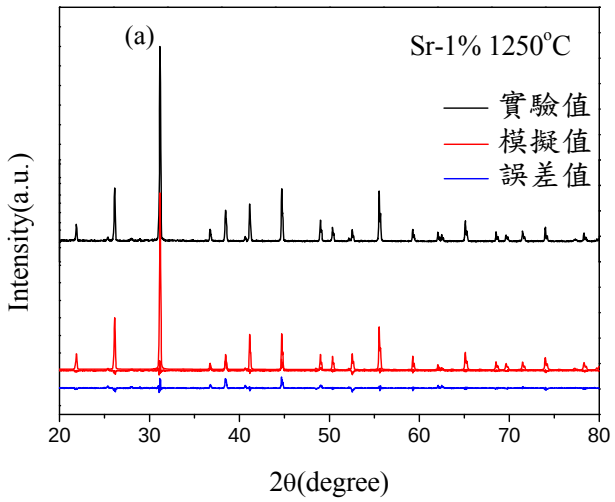
(a) (b)

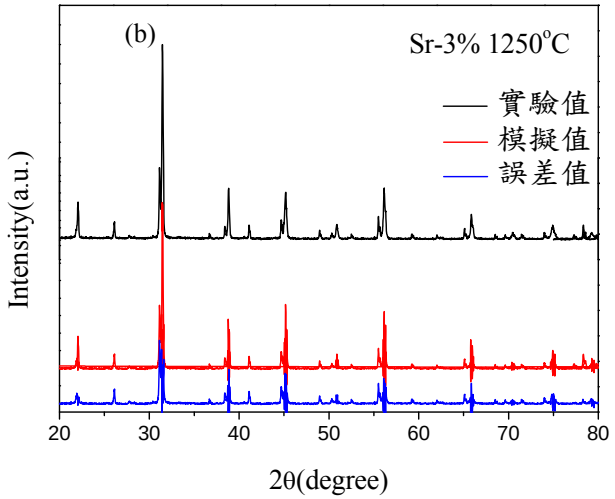
(c) (d)

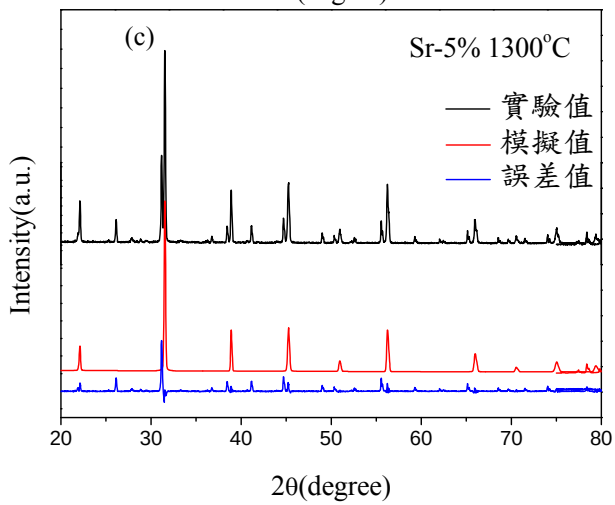
圖 5 $Ba_{0.93}Sr_{0.07}Ti_{0.9}Ga_{0.1}O_3$ 於(a)1250℃、(b) 1300℃、(c) 1350℃、(d) 1400℃燒結溫度之 SEM 圖。

(二)、 XRD 晶體結構分析

由XRD數據分析得知$Ba_{1-x}Sr_xTi_{0.9}Ga_{0.1}O_3$若是六方晶結構，空間群爲$P6_3/mmc$；若爲四方晶結構則其空間群爲$P_4mm$，經由GSAS軟體精算XRD數據後可知，當鍶摻雜量小於2%時，結構爲六方晶，隨著鍶摻雜量的增加，則從六方晶結構轉變成四方晶。







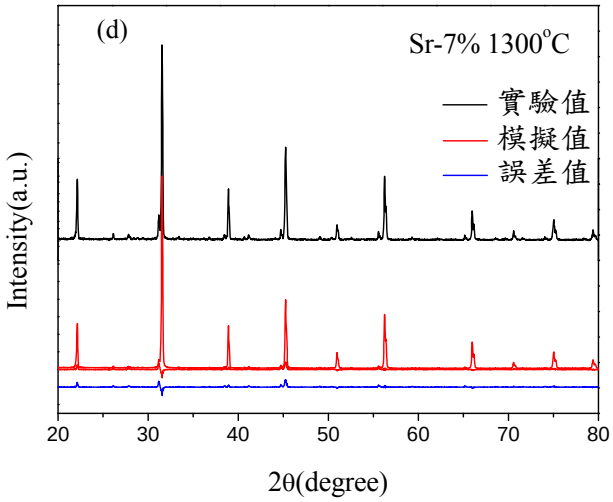


圖 6 爲 $Ba_{1-x}Sr_xTi_{0.9}Ga_{0.1}O_3$ 各組成 XRD 精算圖 (a)x=0.01、(b) x=0.03、(c) x=0.05、(d) x=0.07。

如圖6所示爲最緻密樣品的x光繞射分析，其中x=0.3時爲轉變區，明顯可見兩相混合存在，導致XRD精算有較大的誤差產生；當0.07>x≥0.03時隨著燒結溫度增加，可發現四方晶繞射面(101)強度逐漸增加，而六方晶繞射面(104)強度則下降。

隨著鍶摻雜量的增加從六方晶轉變成四方晶的過程中，由於Sr^{2+}半徑比鋇離子小，所以隨著鍶的摻雜量增加，單位晶格體積以及a軸長、c軸長有減小的趨勢。

(三)、 燒結條件的分析

在$Ba_{1-x}Sr_xTi_{0.9}Ga_{0.1}O_3$系統中，燒結條件的分析結果如表1 所示，可觀察到x=1%時可以得到六方晶相的純相；當0.01<x<0.07 時，在較高的燒結溫度下可得到六方晶相與四方晶相的混合相。然而0.01<x<0.05時在1400℃開始就會產生巨大晶粒成長。

表1 $Ba_{1-x}Sr_xTi_{0.9}Ga_{0.1}O_3$燒結溫度與結構關係。

$Ba_{1-x}Sr_x$ $Ti_{0.9}Ga_{0.1}O_3$	1250℃	1300℃	1350℃	1400℃
x=0.01	H	**H**	H	*H**
x=0.03	H&T	**H&T**	H&T	*H*&T**
x=0.05	H&T	**H&T**	H&T	*H*&T**
x=0.07	T	T	**H&T**	H&T

(H爲Hexagonal相，T爲Tetragonal相，**爲產生巨大晶粒*，**粗體**爲該組成最緻密樣品。)

(四)、 室溫拉曼量測

根據文獻的比對[10]，六方晶相樣品特徵mode在E_{2g} mode，67.5 cm^{-1}，122.7 cm^{-1}，146.8 cm^{-1}，395.12cm^{-1}，488.2 cm^{-1}、A_{1g} mode，101.2 cm^{-1}，632cm^{-1}、E_{1g} mode，217.4 cm^{-1}；因此由Raman數據圖可以得知該樣品爲六方晶相結構。

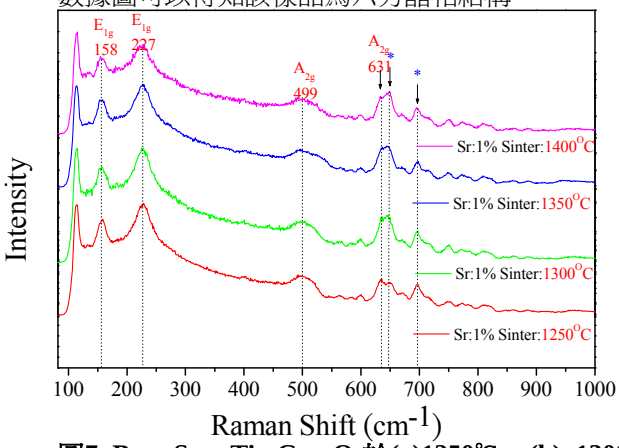


圖7 $Ba_{0.99}Sr_{0.01}Ti_{0.9}Ga_{0.1}O_3$於(a)1250℃、(b) 1300℃、(c) 1350℃、(d) 1400℃溫度燒結之Raman圖。

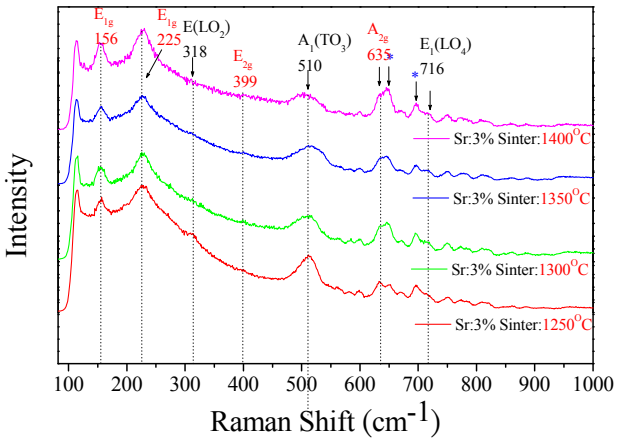


圖8 $Ba_{0.97}Sr_{0.03}Ti_{0.9}Ga_{0.1}O_3$於(a)1250℃、(b) 1300℃、(c) 1350℃、(d) 1400℃溫度燒結之Raman圖。

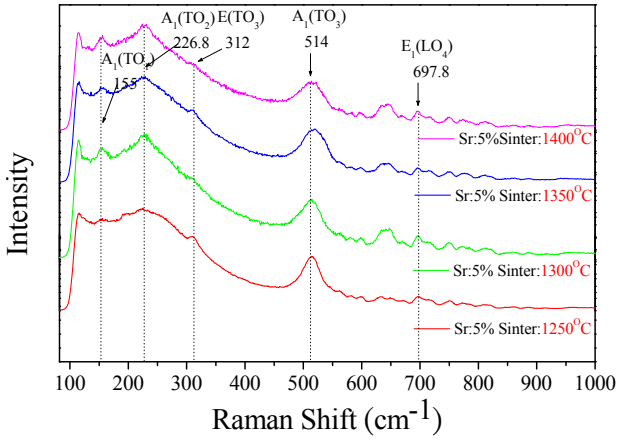


圖9 $Ba_{0.95}Sr_{0.05}Ti_{0.9}Ga_{0.1}O_3$於(a)1250℃、(b) 1300℃、(c) 1350℃、(d) 1400℃溫度燒結之Raman圖。

根據文獻的比對[8]，四方晶相樣品特徵mode在E mode，27.8cm^{-1}、180cm^{-1}、299.6cm^{-1}、A_1 mode，241.3cm^{-1}、507.5cm^{-1}。由圖10可知摻雜7%鍶之鈦酸鋇，燒結溫度1200℃-1400℃都爲四方晶結構其空間群爲 P_4mm。

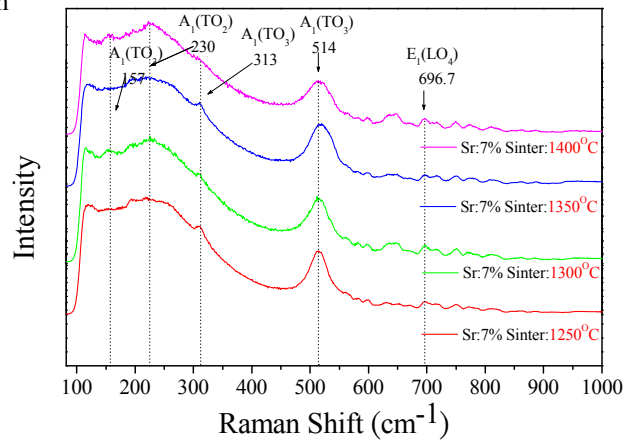


圖10 $Ba_{0.91}Sr_{0.09}Ti_{0.9}Ga_{0.1}O_3$於(a)1250℃、(b) 1300℃、(c) 1350℃、(d) 1400℃溫度燒結之Raman圖。

(五)、 微波特性量測

微波特性量測實驗是以結構分析爲主要依據，選取在不同摻雜Sr^{2+}濃度之最佳緻密燒結條件之樣品，測品質因子(Q)與共振頻率(f_0)，藉由計算方式算出Qxf值與K值，量測結果如圖11。

圖11分析顯示鍶10%系統各個組成最佳燒結條件的Qxf值、K值與a軸長關係。鍶10%系統中當摻雜鍶大於2%的濃度時其主要結構爲四方晶，Qxf與K 值較低，當摻雜鍶小於2%的濃度時其結構爲六方晶Qxf 與K 值較高，因此可看出Qxf 與K 值隨著結構的變化有顯著的改變。

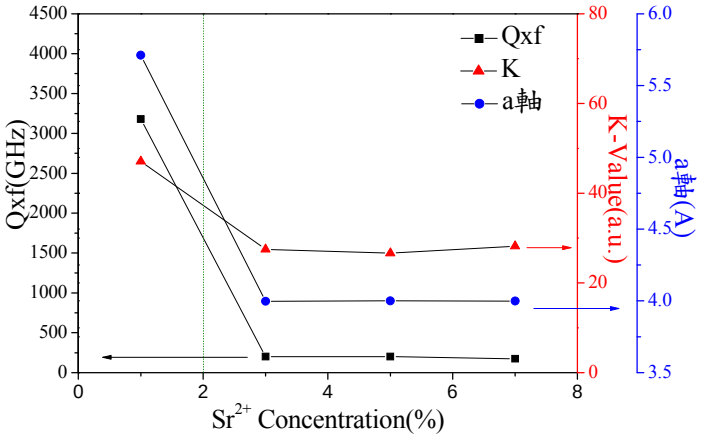


圖11爲Sr^{2+}摻雜濃度與Qxf、K值和a軸長關係圖。

四、 結論

1. 在$Ba_{1-x}Sr_xTi_{0.9}Ga_{0.1}O_3$系統中可形成六方晶相，並藉由減少鍶的摻雜量與提高燒結溫度可使結構由四方晶相轉變爲六方晶相，其中鍶摻雜量爲1%、3%、5%時有巨大晶粒產生。

2. 由XRD數據分析得知$Ba_{1-x}Sr_xTi_{0.9}Ga_{0.1}O_3$中若爲六方晶結構，其空間群爲$P6_3/mmc$；四方晶結構空間群爲$P_4mm$，經由XRD數據分析後可知，當鍶摻雜量小於10%時，由於Sr^{2+}半徑比Ba^{2+}半徑小，所以隨著鍶的摻雜量增加，單位晶格體積以及a軸長、c軸長有減小的趨勢。

3. 由室溫拉曼分析可知：x=1%時樣品爲六方晶純相，7%>x>1%則可以發現隨溫度上升，六方晶相特徵mode：E_{2g}、A_{1g}、E_{1g}模態減弱，而四方晶相特徵mode：E、A_1模態則增強。

4. 藉由網路分析儀測量品質因子，Qxf值隨著六方晶相增加而上升，K值也隨著六方晶相增加而變大，因此在室溫下可藉由改變鍶的摻雜量改變Qxf值與K值。

謝誌

感謝淡江大學高惠春教授及其實驗室李攸軒、黃中信在實驗上特別幫忙、特別感謝成功大學陳宜君教授、台灣師範大學賈至達教授給予實驗上的幫助。

參考文獻

[1] 吳朗，電子陶瓷-介電，全欣資訊公司(1994).

[2] 林信志 林唯芳，低溫燒結微波介電材料-$Bi_2ZnNb_2O_9$之研究，國立臺灣大學材料科學與工程學研究所碩士論文(2002).

[3] U. A. Joshi, S. Yoon, S. Baik, “Surfactant-Free Hydrothermal synthesis of highly tetragonal barium titanate nanowires” J. Phys. Chem. B, 110, pp. 12249-12256 (2006).

[4] S. Wada, T. Tsurumi, “Enhanced piezoelectricity of barium titanate single crystals with engineered domain configuration” British Ceramic Transactions, 103, p.2 (2004).

[5] M. M. Wu, R. R. Xu, S. H. Feng, “The influence of anions on the products of $BaTiO_3$ under hydrothermal conditions” J Mater. Sci., 31, pp. 6201-6205 (1996).

[6] L. S. Chen, S. L. Fu, K. D. Huang, “Barium Titanate-Based Capacitors Buried into Ceramic Substrates” Jpn. J. Appl. Phys., 37, pp. 1241-1243 (1998).

[7] W. Zhu, S. A. Akbar, R. Asiaie1, P. K. Dutta, “Sintering and Dielectric Properties of Hydrothermally Synthesized Cubic and Tetragonal $BaTiO_3$ Powders” Jpn. J. Appl. Phys., 36, pp. 214-221 (1997).

[8] 李書緯 雷健明，六方晶鈦酸鋇合成與研究，中國文化大學奈米材料科學研究所碩士論文(2009).

[9] Weiping Gong, Zhanpeng Jin, “Thermodynamic description of BaO-SrO-TiO_2 system” Calphad, 26 (3), pp.403-418 (2002).

[10] H. Yamaguchi, H. Uwe, T. Sakudo, E. Sawaguchi, “Raman-Scattering study of the soft phonon modes in Hexagonal Barium Titanate” J. Phys. Soc. Jpn., 56, pp. 589-595 (1987).

華岡工程學報第 27 期 民國一百年一月 中國文化大學工學院
Hua Kang Journal of Engineering Chinese Culture University 27 (2011) 55-60

氮化對 TiCrZrNb 合金薄膜特性之影響

范馨壬、張雨欣、曹春暉*
中國文化大學化學工程與材料工程學系奈米材料碩士班研究所
*Email: chtsau@staff.pccu.edu.tw

摘要

本研究是以 Ti、Zr、Cr、Nb 熔配並製作合金靶材，再以高真空直流濺鍍機鍍製 TiZrCrNb 合金之初鍍膜及氮化膜，鍍膜時以氮氣為反應氣體，藉由改變氣氛中的氮氣與氬氣的比例，調整薄膜中的氮含量，探討氮含量變化對氮化膜之微結構及性質的影響。研究顯示，初鍍之 TiZrCrNb 薄膜經過氮化之薄膜為非晶質結構，鍍膜時間與薄膜厚度成正比關係，可知隨著濺鍍時間增加，薄膜厚度也隨之增加；而同一濺鍍時間下，膜厚與通入之氮氣流率則呈反比關係，通入之氮氣流率增加，薄膜厚度隨之下降。TiCrZrNb 合金薄膜與其氮化物薄膜相較之下其表面並無太大起伏變化。氮化物薄膜之硬度及楊氏係數均較 TiCrZrNb 合金薄膜小，顯示氮化處理會降低 TiCrZrNb 合金薄膜的硬度及剛性。

關鍵詞：合金薄膜、氮化、非晶質

The Effect of Nitriding on Properties of the TiCrZrNb Alloy Thin Film

S. R. Fan, Y. H. Chang, C. H. Tsau*
Department of Chemical and Materials Engineering and Master Program of Nanomaterials, Chinese Culture University

Abstract

The Ti, Zr, Cr, Nb elements were selected to produce the TiCrZrNb alloy target. The thin films were deposited by the high vacuum DC sputter. Nitrogen was used as the reactive gas to deposit the nitride thin films. This study regulated the percentage of nitrogen or oxygen of the films to discuss the effect of nitriding on properties of TiCrZrNb film by changing the ratio of nitrogen. All of the as-deposited thin films had an amorphous structure. The film thickness increases by increasing the deposition time. But the deposition rates of the nitride films decreased with increasing the flow rate of nitrogen. The hardness and modulus of the nitride film were smaller then as-deposited film. That meant nitriding of the thin films will reduce their hardness and rigidity.

Key words: thin films, nitrogen, Amorphous

一、 前言

在過去的幾十年中，隨著新元素的發現、在合金中添加微量元素、製程參數的改變、冶煉技術的改進等，開發出許多新的合金材料，但合金設計及合金的選擇仍未脫離以一種元素或化合物爲主的觀念，使得所有材料的研究與開發受到限制。清華大學葉均蔚教授在 1995 年提的“多元高熵合金”(multielement high-entropy alloys)設計觀念，則突破以往的設計觀念，開展新的合金設計概念。其基本定義如下：(1)合金系統中的元素數目 n≧5；(2)各元素所占之原子百分比≦35%。此外，合金系統還可作非等莫耳比的組成以及添加微量元素做爲合金性質的改質，因此高熵合金爲多個主要元素的 n 元合金系統[1-5]。

近年高熵合金靶材也被以磁控濺鍍法鍍製合金膜、氮化物膜及氧化物膜，包含 FeCoNiCrCuAlMn、AlCrTaTiZr、AlCrSiTiV、AlBCrSiTi、$AlCoCrCu_{0.5}NiFe$、AlxCoCrCuFeNi 等合金薄膜的性質都已被研究[6-14]。本研究是以 Ti、Zr、Cr、Nb 熔配並製作合金靶材，再以高真空直流濺鍍機鍍製 TiZrCrNb 合金之初鍍膜及氮化膜，鍍膜時以氮氣爲反應氣體，藉由改變氣氛中氮氣的比例，調整薄膜中之氮含量，探討氮含量變化對氮化膜之微結構及性質的影響。

二、 實驗

本實驗是以 TiCrZrNb 合金靶材利用高真空直流濺鍍機來進行薄膜之製備。鍍製薄膜的基板爲放置於大氣高溫爐中，經過 1000˚C- 24 小時做高溫氧化處理的 p-type(100)矽晶片，目的是使基板表面長出一層氧化矽，當作絕緣層以確保所鍍製出來的薄膜性質不會受到矽晶片的影響。此層氧化矽的厚度約爲 300nm。直流濺鍍機操作條件爲，背景壓力 5×10^{-5} Torr，工作壓力 2×10^{-3} Torr，功率爲 100W，總通入氣體量則固定爲 30sccm，本實驗鍍製薄膜分是以氬氣爲濺鍍氣體，反應氣體爲氮氣鍍製氮化膜，藉由調整氣氛中氮氣之比例，控制薄膜成分及微結構。並將初鍍及氮化膜做微結構及性質的比較，進一步探討氮化對薄膜之影響。微結構的觀察以 XRD 繞射分析、AFM、FE-SEM、TEM、EPMA 等儀器進行。

三、 結果與討論

本論文選用 TiCrZrNb 合金作爲薄膜濺鍍之靶材，是依據游智翔的研究[15]，本研究也再次驗證 TiCrZrNb 合金的微結構。圖 1 爲鑄造狀態 TiCrZrNb 合金的金相，顯現樹枝狀結構；而圖 2 爲鑄造狀態 TiCrZrNb 合金的 XRD 繞射結果。結果如同游智翔的研究，樹枝相爲 HCP 結構，晶格常數 a_0=0.297nm，c_0=0.479nm，成份以 Ti、Zr 爲主；而樹枝間相爲 BCC 結構，晶格常數 a_0=0.298nm，Cr 主要偏析到此處。這是因爲 Ti、Zr 的結構爲 HCP，而 Cr、Nb 則爲 BCC。另外，由於 Ti、Zr 及 Nb 的原子半徑較大，分別爲 0.147、0.158 及 0.143nm，因此晶格常數亦較大。

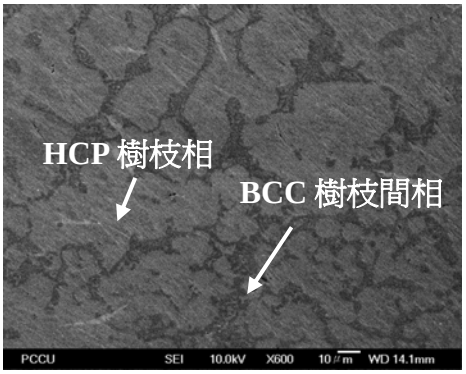


圖 1 TiCrZrNb 合金鑄造狀態的金相

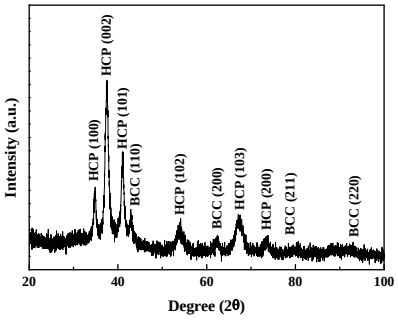


圖 2 TiCrZrNb 合金鑄造狀態的 XRD 繞射圖

本研究目的主要爲探討氮化反應對 TiCrZrNb 合金薄膜微結構與性質之影響。設計一組不同之氮通量，鍍製薄膜進行探討，薄膜爲氮化膜。薄膜製備時，改變氣體之間的相對比例，但總氣體通量維持固定(Ar +N_2=30 sccm)。

試片以製備時通入的氮氣量命名，例如：N0 爲氣氛中只通入氬氮氣之初鍍膜；N2 爲氣氛中氮

通入 2 sccm，但是總氣體量固定爲 30 sccm。

利用 SEM 拍攝初鍍狀態的橫截面，由圖 3 可以清楚看出可以分爲三個部分—柱狀結構之合金薄膜本體、SiO_2 氧化層與矽基板層，其中 SiO_2 氧化層的厚度約爲 300 nm，此氧化層形成目的爲隔絕合金薄膜與矽基板層產生反應。初度狀態 TiCrZrNb 合金薄膜的成份經過 EPMA 分析結果爲：Ti 含量爲 23.6 at. %；Cr 含量爲 23. 4 at. %；Zr 含量爲 24.3 at. %；Nb 含量爲 28.7 at. %。

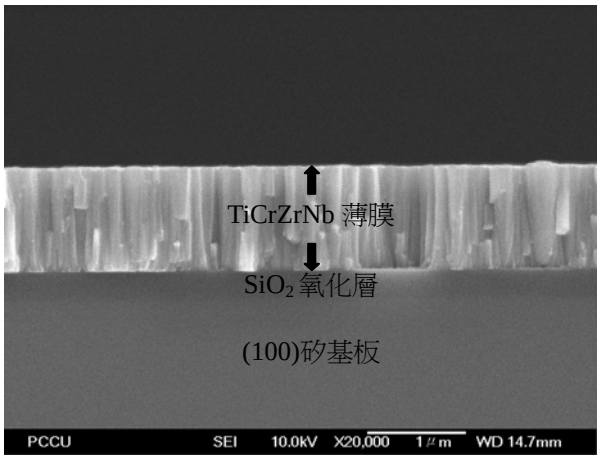


圖 3 初鍍狀態之 TiCrZrNb 合金薄膜 SEM 金相

本研究中，利用 TiCrZrNb 合金靶材濺鍍第一組試片時，只通入氬氣與氮氣，並改變氮通量，以得到 TiCrZrNb 氮化物薄膜。在相同時間下，不同之氮通量會影響到濺鍍薄膜的厚度，爲了將膜厚維持在 600nm 左右以利於分析，以下除 SEM 照片皆是取濺鍍一小時之 TiCrZrNb 合金薄膜與其氮化物薄膜外，其餘分析是取濺鍍一小時之 TiCrZrNb 合金薄膜、N2、N4；濺鍍兩小時之 N6、N8、N10。

圖 4 爲不同通氮量之 TiCrZrNb 氮化物薄膜 EPMA 成分分析結果。當氮通量增加時，薄膜中除了氮的含量比例增加外，其餘成份比例均下降。當氮通量爲 0~4sccm，薄膜內的氮含量均很低，顯示薄膜幾乎爲金屬薄膜。當氮含量超過 4sccm 時，薄膜內的氮含量即明顯上升。當氮通量爲 8sccm (26.7 %)時，試片薄膜中氮含量約 46.2 at. %達到飽和。當氮含量增加時，四種金屬元素是呈現等比例的下降。

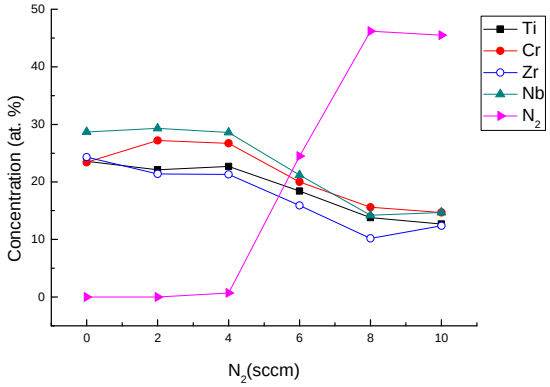


圖 4 TiCrZrNb 合金薄膜中各成份隨氮通量的變化曲線

圖 5 爲此組薄膜的 XRD 曲線比較圖。未通入氮氣時，並無明顯的繞射峰，顯示金屬薄膜呈現非晶結構，而通入氮氣之後，氮化物薄膜之 XRD 繞射圖形的型態有改變，但是仍無繞射峰出現，顯示 TiCrZrNb 氮化物薄膜亦爲非金晶結構。形成非晶結構之原因爲在濺鍍期間中，氬氣撞擊靶材表面後，被撞擊出的靶材原子沉積至矽基板表面，但由於矽基板表面溫度較低(室溫)，所沉積之原子急速冷卻，沒有足夠的動能排列至穩定狀態，而產生此結構，且非晶質結構內的原子爲無序排列，於初鍍膜之狀態下內部缺陷較多，其電阻率較高。

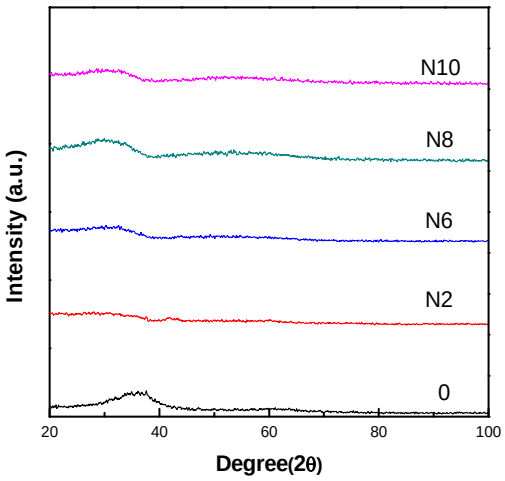
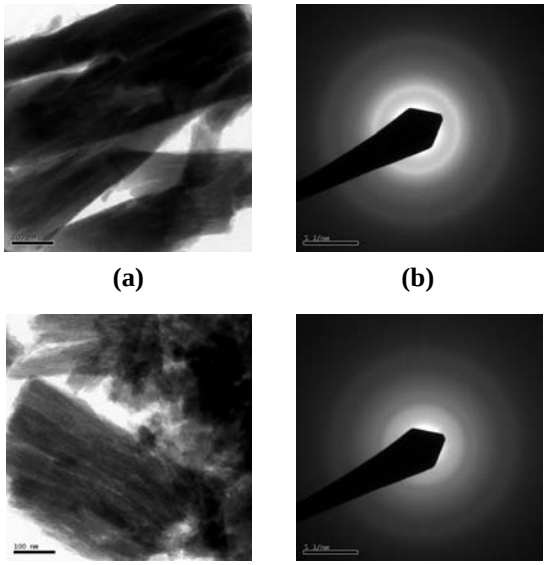


圖 5 TiCrZrNb 氮化物薄膜的 XRD 繞射圖

圖 6 爲此組試片之 TEM 影像及繞射圖形，由 TEM 圖可看出此組薄膜皆爲一柱狀非晶結構，這些 TEM 觀察結果同樣驗證它們的非晶結構。由 TEM 明視野影像亦可發現，影像略爲稀疏不密

實，顯示氮化物薄膜柱狀體間鍵結較鬆散。



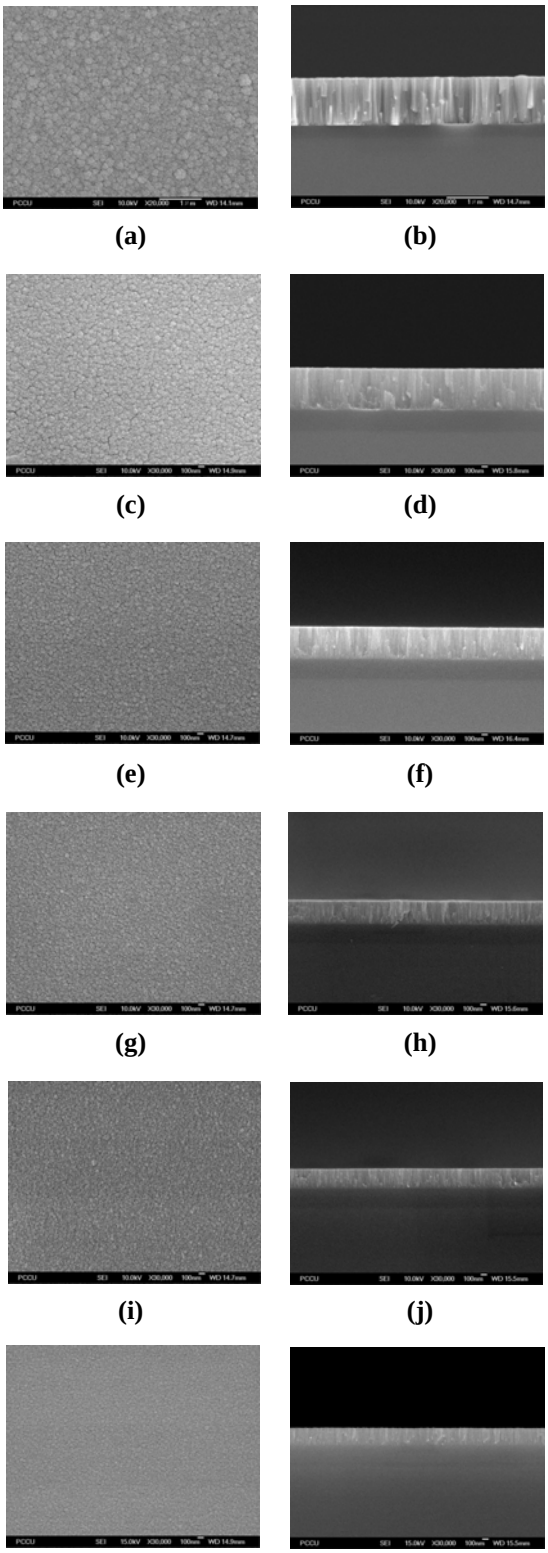
(a) **(b)**

(c) **(d)**

圖 6 TiCrZrNb 合金薄膜及其氮化物薄膜的 TEM 觀察結果： (a)及(b) TiCrZrNb 合金薄膜之明視野影像及其選區繞射圖形；(c)及(d)爲 N10 試片之明視野影像及其選區繞射圖形。

圖 7 爲薄膜的 SEM 橫截面與薄膜表面 SEM 圖，薄膜表面並無明顯高低起伏變化，薄膜表面相當平整，橫截面則有明顯的柱狀結構，表面的顆粒應爲柱狀結構的頂端形貌。由於 XRD 分析爲非晶結構，這些看似晶界的結構根據 S. Tsukimoto 等人於 TaN 非晶薄膜微結構的研究中指出[16]，非晶質材料會產生類似晶界型態之主要原因爲材料內部本身存在著奈米尺寸之空孔與密度缺陷晶界 (density-deficient boundaries)。

在相同時間下，不同之氣體通量會影響到濺鍍薄膜的厚度，爲了控制薄膜厚度，必須調整濺鍍之時間，以確保能鍍製出所需要的合金薄膜厚度。爲了將膜厚維持在 600nm 左右，依氣氛中氮通量的不同，氮化膜分別鍍製 1~2 小時，再以 SEM 直接觀察其薄膜橫截面，並利用 SEM 內部量測工具量出薄膜厚度。如圖 8 所示，鍍膜時間與薄膜厚度成正比關係，可知隨著濺鍍時間增加，薄膜厚度也隨之增加；而同一濺鍍時間下，膜厚與通入之氮量則呈反比關係，通入之氮通量增加，薄膜厚度隨之下降。



(a) **(b)**

(c) **(d)**

(e) **(f)**

(g) **(h)**

(i) **(j)**

(k) **(l)**

圖 7 第一組試片濺鍍時間皆爲一小時之 SEM 照片：(a)及(b) TiCrZrNb 合金薄膜之正面及橫截面金相；(c)及(d) N2 之正面及橫截面金相；(e) 及(f) N4 之正面及橫截面金相；(g) 及(h) N6 之正面及橫截面金相；(i) 及(j) N8 之正面及橫截面金相；(k) 及(l) N10 之正面及橫截面金相。

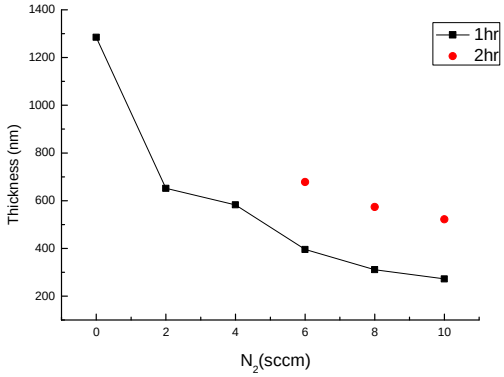
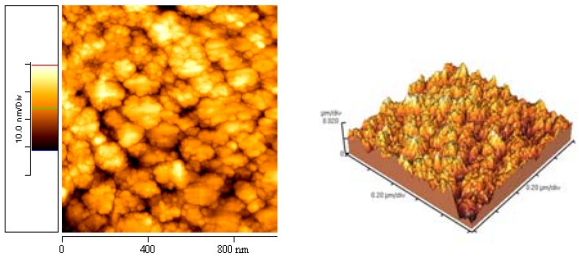


圖 8 氮氣通量對 TiCrZrNb 合金薄膜厚度之關係

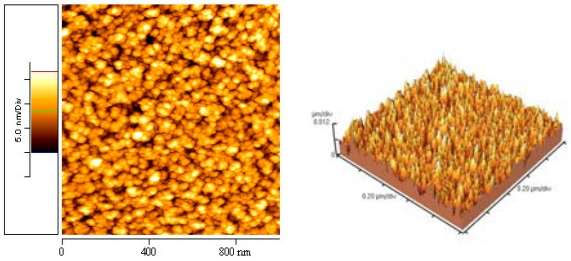
利用原子力顯微鏡(AFM) 量測薄膜表面，藉由探針與掃描薄膜表面之後，可以得到更精確的薄膜表面粗糙度。初鍍狀態 TiCrZrNb 合金薄膜表面平均粗糙度及薄膜厚度如表 2 所示，由表可得知薄膜表面起伏程度與薄膜整體厚度比經計算後(薄膜表面平均粗糙度／薄膜厚度)最大僅 0.67%，因此可以證明 TiCrZrNb 合金薄膜與其氮化物薄膜其表面並無太大起伏變化。圖 9 為 AFM 掃描此組試片之表面形態與 3D 立體圖，由圖中亦可呈現 TiCrZrNb 合金薄膜與其氮化物薄膜表面皆相當平坦。

表 2 TiCrZrNb 合金氮化物薄膜初鍍狀態之表面平均粗糙度及薄膜厚度比

試片	平均粗糙度	薄膜厚度	表面起伏比
金屬薄膜	4.043 nm	1285 nm	0.31%
N2	3.766 nm	652.2 nm	0.67%
N4	3.056 nm	582.2 nm	0.53%
N6	2.526 nm	678.2 nm	0.37%
N8	2.935 nm	573.5 nm	0.51%
N10	2.302 nm	521.9 nm	0.44%



(a) **(b)**



(c) **(d)**

圖 9 第一組試片薄膜之 AFM 圖，圖(a)、(c)分別為 TiCrZrNb 合金薄膜及 N10 之表面形態；圖(b)、(d)為相對應之 3D 立體圖。

圖 10 所示為 TiCrZrNb 合金薄膜及其氮化物薄膜之硬度與楊氏係數。TiCrZrNb 合金薄膜硬度約為 4.4GPa，根據游智翔的研究[15]，TiCrZrNb 合金塊材的硬度為 HV 480，換算為 4.7GPa；所以 TiCrZrNb 合金薄膜的硬度略低於塊材的硬度，這是因為塊材是結晶結構，而薄膜是非晶結構的差異所造成。另外，TiCrZrNb 合金氮化物薄膜硬度及楊氏係數皆顯示，氮化後之 TiCrZrNb 合金薄膜其硬度及楊氏係數均較 TiCrZrNb 合金薄膜小；；由 TEM 影像亦顯示氮化物薄膜柱狀體結構之間結構較鬆散；所以在測試 TiCrZrNb 合金氮化物薄膜的硬度及剛性時，會讓薄膜因為壓力而產生破裂，使得所測試之值遠低於一般氮化物的硬度及剛性。

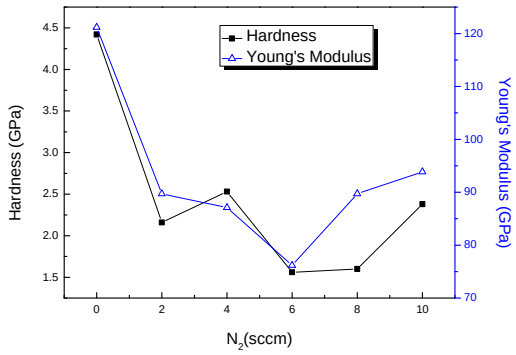


圖 10 TiCrZrNb 氮化物薄膜之硬度與楊氏係數與氮氣流量之關係

四、 結論

本實驗以 TiCrZrNb 合金靶材，利用高真空直流濺鍍系統，製備 TiCrZrNb 合金薄膜。實驗中設計不同之氮通量，直接鍍製金屬的氮化物薄膜進行探討，可獲得以下幾點結論：

1. 初鍍狀態 TiCrZrNb 合金薄膜與其氮化物薄膜爲非晶質結構。
2. 鍍膜時間與薄膜厚度成正比關係，可知隨著濺鍍時間增加，薄膜厚度也隨之增加；而同一濺鍍時間下，膜厚與通入之氮氣量則呈反比關係，通入之氮通量增加，薄膜厚度隨之下降。
3. 當反應氣體(氮)通量增加時，薄膜中除了反應氣體的含量比例增加外，其餘四種金屬元素成份呈現等比例的下降。當氮通量爲 8sccm (26.7 %)時，試片薄膜中氮含量約 46.2 at. %達到飽和。
4. TiCrZrNb 合金薄膜與其氮化物薄膜其表面並無太大起伏變化。氮化物薄膜表面起伏程度與薄膜整體厚度比最大僅 0.67%；在本論文中，在不同通氮量之氮化物薄膜均呈現完整連續性，不會產生裂痕。
5. TiCrZrNb 合金薄膜的硬度爲 4.4Gpa，略低於塊材的硬度 4.7 Gpa，其氮化物薄膜之硬度及楊氏係數均較 TiCrZrNb 合金薄膜小；也就是氮化處理會降低 TiCrZrNb 合金薄膜的硬度及剛性。

本研究在製備 TiCrZrNb 氧化物薄膜時，因濺鍍薄膜過程中無冷卻系統，會使得裂縫隨著鍍膜時間的增加而變寬，造成薄膜之表面粗糙度增加，這一點值得再進一步研究。由薄膜透光性之觀點來看，由於 Cr、Zr 及 Nb 原子，皆屬於有色之金屬離子，鍍製成薄膜後其透光性並不佳，大大影響其應用範圍，尋找其他替換之元素，增加其透光性，是將來可以探討之方向。

參考文獻

[1] T. K. Chen, T. T. Shun, J. W. Yeh and M. S. Wong, Surf. Coat. Technol., 188, 193-200, (2004).

[2] C. H. Lai, S. J. Lin, J. W. Yeh, and S. Y. Chang, Surf. Coat. Technol., 201, 3275-3280, (2006).

[3] C. H. Lai, M. H. Tsai, S. J. Linand and J. W. Yeh, Surf. Coat. Technol., 201, 6993-6998, (2007).

[4] C. H. Lin, J. G. Duh, and J. W. Yeh, Surf. Coat. Technol., 201, 6304-6308, (2007).

[5] Y. S. Huang, L. Chen, H. W. Lui, M. H. Cai, and J. W. Yeh, Mater. Sci. Eng. A , 457, 77-83, (2007).

[6] 賴思維，“以反應式直流濺度法製備 AlBCrSiTi 高熵氮化物薄膜及其性質探討”，國立清華大學材料科學工程研究所碩士論文，(2006)。

[7] 陳大坤，“反應濺鍍 AlCoCrCuFeNi 多元氮化物及氧化物薄膜之製備、結構與性質研究”，國立東華大學材料科學與工程研究所博士論文，(2008)。

[8] 楊宗翰，“ZrTaTiNbSi 非晶質合金薄膜之結構演變及其機性、電性研究”，國立清華大學材料工程研究所碩士論文，(2004)。

[9] 蔡銘洪，“多元高熵合金薄膜爲結構及電性演變之研究”，國立清華大學材料工程研究所碩士論文，(2003)。

[10] 張慧紋，“以反應式直流濺鍍法製備 Al-Cr-Mo-Si-Ti 高熵氮化物薄膜及其性質探討”，國立清華大學材料工程研究所碩士論文, (2005)。

[11] 賴思維，“以反應式直流濺鍍法製備 AlBCrSiTi 高熵氮化物薄膜及其性質探討”，國立清華大學材料工程研究所碩士論文，(2006)。

[12] 潘宗延，“Cu0.5-Ni-Al-Co-Cr-Fe-Ti 二至七元合金濺鍍薄膜微結構與晶粒成長之研究國立清華大學材料工程研究所碩士論文，(2007)。

[13] 曾憶婷，“高熵合金 $Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_x$ 之電化學量測及其特性之研究”，國立清華大學材料工程研究所碩士論文，(2007)。

[14] 林妙怡，“AlCrTaTiZr 氮氧化物濺鍍薄膜之研究”，國立清華大學材料工程研究所碩士論文，(2008)。

[15] 游智翔，“CrMoNbTiZr 高熵合金塊材與薄膜性質研究”，中國文化大學材料科學與奈米科技研究所，(2004)。

[16] S. Tsukimoto, M. Moriyama, Masanori Murakami, Thin Solid Films, 460, 222-226 (2004).

華岡工程學報第 27 期 民國一百年一月 中國文化大學工學院
Hua Kang Journal of Engineering Chinese Culture University 27 (2011) 61-70

以膠體法製備 PtRu/C 陽極觸媒之電催化特性分析

何佩紋 [1]、徐沛紳 [2]、施信民 [1]、林仁斌 [2*]
[1] 台灣大學化學工程學系
[2] 中國文化大學化學工程與材料工程學系
*Email: lrb@faculty.pccu.edu.tw

摘要

本研究以膠體法製備低溫燃料電池陽極用碳黑負載鉑釕(PtRu/C)觸媒，並以薄膜旋轉電極方法探討 PtRu/C 觸媒電極上一氧化碳(CO)吸附對氫氣氧化反應(HOR)動力學的影響。所製備得到的 6.5~26.6wt% PtRu/C 觸媒之 PtRu 粒徑範圍為 2.3~4.0 nm，其值比商用 20wt% PtRu/C 觸媒中的略大。由於氫氣在 PtRu/C 觸媒上的氧化反應非常快速，所測得之電流密度皆為質傳速率。在高 CO 覆蓋率下，PtRu/C 觸媒層氫氣氧化反應為化學反應與擴散混合控制，可求得交換電流密度。本研究測得所製備 26.6wt% PtRu/C 觸媒的交換電流密度為 1.4 mA/cm^2，低於同製備方法之 27.2wt% Pt/C 觸媒 (5 mA/cm^2)。但在相同 CO 濃度下，Pt/C 觸媒表面吸附 CO 的速率則高於 PtRu/C。

關鍵字：鉑釕、電觸媒、氫氣氧化、一氧化碳、燃料電池

Electrocatalytic Characterization of PtRu/C Anode Catalysts Prepared by Colloidal Technique

Pei-Wen Ho[1], Pei-Sheng Hsu[2], Shin-Min Shih[1], Ren-Bin Lin[2*]
[1]Department of Chemical Engineering, National Taiwan University
[2]Department of Chemical and Materials Engineering, Chinese Culture University

Abstract

PtRu/C catalysts used for the anode of low-temperature fuel cells were prepared by using the colloidal technique. The influences of adsorbed CO on the hydrogen oxidation reaction (HOR) on the catalyst were investigated by the thin-film rotating disk electrode methodology. The particle size of PtRu for 6.5~26.6wt% PtRu/C catalysts prepared was in the range of 2.3~4.0 nm, which are slightly larger than that of the commercial 20wt% PtRu/C catalyst. Due that HOR on the PtRu/C catalyst was very fast, the measured current density was entirely determined by the mass transfer rate. At the higher CO coverage, the HOR in

the catalyst layer was the case of a mixture of reaction and diffusion control. Thus, the exchange current density of the catalyst for HOR can be determined. The exchange current density of the 26.6 wt% PtRu/C catalyst was determined to be 1.4 mA/cm^2, which is smaller than the 27.2wt% Pt/C catalyst (5mA/cm^2). At the same CO concentrations, the CO adsorption rate on the Pt/C catalyst surface is higher than that of the PtRu/C catalyst.

Keywords: PtRu, electrocatalyst, hydrogen oxidation, carbon monoxide, fuel cells

一、 簡介

因應溫室效應對全球環境的影響，及面對未來石化能源將會枯竭的挑戰，高效率的能源轉換使用與替代能源的開發，是目前迫切需要進行的工作。燃料電池爲高效能、低污染、低噪音、免充電、燃料來源廣的能源轉換裝置。目前發展中的燃料電池有多種型態，其中以低溫的質子交換膜燃料電池(Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)最被看好及重視，可應用於發電、車輛動力、小型攜帶 3C 電器電源。PEMFC 使用的燃料爲氧氣與氫氣，氧氣可由大氣中直接獲得，氫氣以烴類或醇類的重組氣做爲燃料來源。但是一般的重組氣仍含有微量的 CO，會造成陽極觸媒嚴重毒化，以致電池操作效能之降低。因此，開發耐 CO 及中間產物毒化的電極觸媒材料是研究的焦點。

目前鉑(Pt)是燃料電池中最爲廣用的觸媒[1]，但曝露在 CO 中的 Pt 觸媒，其與氫氣反應的活性位置會因爲被 CO 佔據而使催化活性逐漸減少。爲了避免 CO 的毒化，目前有陽極注入氧化劑、重組氣預淨化，及採用抗 CO 之電極觸媒等方法可解決或減緩陽極觸媒的 CO 毒化問題。其中，加入其他金屬(如：Ru, Mo, Sn 等)與 Pt 製成的合金觸媒被認爲是對抗 CO 毒化最好的方法[1]。傳統的固體金屬觸媒製備法(如：含浸法)，製備過程中有微粒凝聚現象。因此，以膠體先驅物系統製備單金屬及金屬合金觸媒可避免微粒凝聚現象，所製得的觸媒顆粒較小、粒徑均勻，且可均勻分散負載於高比表面積的載體上，文獻報告顯示，以此方法所製備的觸媒具有良好的催化活性[2]。

因此，本研究針對低溫燃料電池系統之陽極觸媒進行研究，以膠體法製備碳黑負載之奈米級的鉑釕電極觸媒，分析電極觸媒的化學組成、金屬粒徑和活性面積，藉由薄膜旋轉電極方法分析 CO 對觸媒催化氫氣氧化反應的影響，並進而測得反應動力學參數。

二、 實驗與分析方法

(一) PtRu/C 觸媒製備與物性分析

將定量的 $PtCl_2$ 與 $RuCl_3$ 溶解於四氫呋喃(THF)中，在 40℃之恆溫槽中攪拌 3~5 小時後，加入 $N(oct_4)[Bet_3H]$攪拌 24 小時。抽氣過濾溶液後，將裝有濾液的燒杯放入真空烘箱(30℃)中乾燥 24 小時，溶液成棕黑色膠狀。在乙醚與乙醇混合溶液中攪拌 2 小時去除多餘的界面活性劑，靜置抽風櫃中 24 小時後放置於真空烘箱(30℃)，此爲 PtRu-colloid。將 PtRu-colloid 溶解於 THF，以滴管取特定量的 PtRu-colloid(依觸媒中的 PtRu 含量百分率)慢慢滴入於碳黑溶液。攪拌 24 小時後，放入真空烘箱，至有機溶劑完全揮發。將 PtRu/C 觸媒放入氧化鋁坩鍋並置於加熱爐中，先通入 N_2：O_2 = 9：1 氣體，在 300℃下氧化 30 min。自然降溫至室溫後，抽真空，再通入 N_2：H_2 = 9：1 氣體，在 300℃下還原並活化觸媒 2 小時，待冷卻後儲存於試樣瓶中備用。

電極觸媒中實際的PtRu含量以熱重分析儀(TGA)加以檢測；使用X-ray繞射儀(XRD)進行分析，並利用Scherrer equation計算電極觸媒的晶粒大小。電極觸媒之物理性質如粒徑分佈、分散度及電化學活化表面積(EAS)，則以穿透式電子顯微鏡(TEM)及循環伏安法(CV)加以分析。

(二) 薄膜旋轉電極製備

自製的 PtRu/C 觸媒加入去離子水，配製爲 2 mg/ml 懸浮溶液，再以超音波震盪器震盪 10 min。

以微量滴管取 20μl 懸浮溶液，將之滴在 GC 電極上，待其自然風乾，放入烘箱確保觸媒層完全乾燥。使用微量滴管取 20μl 之 0.05wt% Nafion 滴在電極表面上，待其自然風乾。放入烘箱(70℃)將殘留在薄膜上的溶劑揮發，藉以讓薄膜與觸媒之間更緊密接合，不易剝落。在進行電化學量測分析前，電極必須浸泡在 0.5M H_2SO_4 電解質溶液中 8~10 小時，以確保 Nafion 膜之潤濕。

(三)電化學實驗

本實驗使用三電極系統電化學槽，包含 GC 工作電極、對電極以及參考電極，其中參考電極使用的是飽和甘汞電極(SCE)，對電極由白金絲組成，電解質溶液為 0.5M H_2SO_4 水溶液。測量的儀器為恆電位儀(Autolab PGSTAT30, Ecochemie)，利用電腦軟體來控制並記錄實驗數據。本研究所有電位都是相對於可逆氫電極(RHE)。進行實驗測量前需通入氮氣於溶液中，以除去系統中的溶氧；使用循環伏安法並設定電位在 0~1.05V vs. RHE 的範圍，經過數次的掃描直到穩定的 CV 圖形出現，並藉此估算 PtRu/C 觸媒的電化學活化表面積[3]。

進行純氫氣實驗時，將氫氣通入 0.5M H_2SO_4 溶液 30 分鐘後，使其達到飽和狀態，接著把電極浸入溶液中，由轉速控制器(AFMSRX, Pine Instruments)調整轉速在 400~3600 rpm 之間。實驗進行中氣體仍持續流經溶液上方，以確保溶液中的氣體飽和狀態。過電位控制在 0~0.3V vs. RHE，掃瞄速度為 10 mV/s。

為探討 CO 對氫氣氧化反應的影響，通入 0.5% CO/H_2 氣體於電解質溶液中，在轉速 1600~3600 rpm 下，於固定電壓(0.05V vs. RHE)下停留不同時間(t_{ad})後掃描(掃描速度為 10 mV/s)，並記錄不同過電位下(0~0.2V vs. RHE)的電流密度。由 CO-stripping 實驗得知，觸媒在電位高於 0.5V 才會脫除 CO。因此，設定電位在 0.05~0.4V vs. RHE 的範圍，掃描數圈後，利用氫氣脫附面積及式(1)，可求得觸媒表面在不同 CO 濃度與不同 t_{ad} 下的 CO 覆蓋率(θ_{CO}) [4]：

$$\theta_{CO} = 1 - \frac{Q_H}{Q_{H0}} \tag{1}$$

其中，Q_{H0}為通入CO前氫氣脫附電荷量，Q_H為通入CO後氫氣脫附電荷量。

(四)反應動力學分析

在酸性電解液中旋轉電極上的氫氣氧化反應，在高過電位(η)和不考慮有 Nafion 膜的情況下，其電流密度(i)可以表示為[5]：

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} \tag{2}$$

i_k 表示為觸媒層的氫氣氧化電流密度，其定義為：

$$i_k = nF\delta k_f C_0 = i_0 \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right] \tag{3}$$

其中 n 是牽涉電極反應的電子數，F 是法拉第常數，δ 是電極表面的粗糙因子，K_f是氫氣氧化的速率常數，i_0是交換電流密度，α 是轉移係數。i_d表示擴散限定電流密度，根據 Levich equation[5]可表示為：

$$i_d = 0.62nFD^{2/3}\nu^{-1/6}C_0\omega^{1/2} = BC_0\omega^{1/2} \tag{4}$$

其中，D 是氫氣在電解質溶液中的擴散係數，ν 是電解質溶液的動黏度，C_0 是氫氣在電解質溶液中的濃度，ω 是轉速。

若 Nafion 膜存在時，氫氣在 Nafion 膜中的擴散也必須考慮，在這樣的情況下[6]電流密度可表示為：

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_f} + \frac{1}{i_d} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_f} + \frac{1}{BC_0\omega^{1/2}} \tag{5}$$

i_f表示 Nafion 膜擴散限定電流密度，其定義為：

$$i_f = nFC_f D_f L^{-1} \tag{6}$$

其中 C_f和 D_f分別表示氫氣在 Nafion 膜中的溶解度和擴散係數，C_fD_f是滲透係數，L 是 Nafion 膜的厚度。

在高過電位之極限電流區，觸媒層的電流密度為無限大，只存在電解質溶液及 Nafion 膜擴散的阻力，則式(5) 變為：

$$\frac{1}{i_L} = \frac{1}{i_f} + \frac{1}{i_d} = \frac{1}{i_f} + \frac{1}{BC_0\omega^{1/2}} \tag{7}$$

其中 i_L 為極限電流密度。

由式(5) 可看出 i^{-1} 與 $\omega^{-1/2}$ 呈直線關係，斜率為 $1/BC_0$，截距 Y_0 可表示為：

$$Y_0 = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{nFC_f D_f L^{-1}} \quad (8)$$

根據式(8)，當 Nafion 膜厚度相當小時，Y_0 會接近 $1/i_k$。由於式(2)及(5)是假設過電位值大、正向的反應速率快於反向的反應速率之情形，並不適合用於分析低過電位時的反應。在低過電位，則必須改用修正的 Koutecky-Levich 方程式表示 [5,7]，如下式:

$$\frac{1}{i} = \frac{b}{b-1}\left(\frac{1}{i_k} + \frac{1}{nFC_f D_f L^{-1}} + \frac{1}{BC_0\omega^{1/2}}\right) \quad (9)$$

其中 b=exp($nF\eta/RT$)。式(9)顯示 i^{-1} 與 $\omega^{-1/2}$ 仍然爲直線關係，但是其斜率及截距均會受到過電位的影響，即截距 Y_0 爲：

$$Y_0 = \left(\frac{b}{b-1}\right)\left(\frac{1}{i_k} + \frac{1}{nFC_f D_f L^{-1}}\right) \quad (10)$$

對於氫氣氧化反應的動力學參數，如 BC_0、C_fD_f 以及 i_k，都可藉由上述的式子，分析在不同的過電位、轉速以及 Nafion 膜厚的電流密度的數據來獲得。由式(7)和(9)可得

$$\frac{1}{i} = \frac{b}{b-1}\left(\frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_L}\right) \quad (11)$$

如反應爲可逆，則 i_k 爲無限大，上式可整理得到

$$\eta = -2.303\frac{RT}{nF}\log\left(1 - \frac{i}{i_L}\right) \quad (12)$$

如反應爲不可逆，式(11)在高 η 值時(b >>1)可整理得到：

$$\eta = \frac{2.303RT}{(\alpha-1)nF}\log(i_0) + \frac{2.303RT}{(\alpha-1)nF}\log\left(\frac{i_L - i}{i \times i_L}\right) \quad (13)$$

將 RDE 實驗的電流與過電位數據以式(12)或(13)作圖，即 Tafel 圖示[5]，若反應符合其中之一，則圖形會是直線且與轉速無關，直線斜率即爲 Tafel 斜率。

Vogel *et al.*[8]發現氫氣氧化反應爲 Tafel-Volmer 機制：

$H_2 + 2M \longleftrightarrow 2HM$ (Tafel)

$2MH \longleftrightarrow 2M + 2H^+ + 2e^-$ (Volmer)

根據 Vogel *et al.*[8]的推導，觸媒表面的電流密度可由下式表示：

$$i = i_0\left[\frac{1}{\theta_0 + (1-\theta_0)e^{F\eta/RT}}\right]^2\left(\frac{C_{H_2}}{C^0_{H_2}}e^{2F\eta/RT} - 1\right) \quad (14)$$

其中 θ_0 爲 $i = 0$ 時觸媒表面氫氣的平衡覆蓋率，C_{H_2} 與 $C^0_{H_2}$ 分別爲氫氣在觸媒表面與在電解液中的濃度。

當假設多孔觸媒層爲平板層時，多孔觸媒層電極的全電流密度可表示爲下式[8]：

$$I = 2FA_iDC^0_{H_2}\sqrt{\sigma}(1 - e^{-2F\eta/RT})\tanh(L_c\sqrt{\sigma}) \quad (15)$$

$$\sigma = \frac{\gamma i_0 e^{2F\eta/RT}}{2FDC^0_{H_2}}\left[\frac{1}{\theta_0 + (1-\theta_0)e^{F\eta/RT}}\right]^2 \quad (16)$$

$$\gamma = w_m\rho_b S_g \quad (17)$$

其中，A_i 爲觸媒層表面粗糙度(本實驗假設 A_i = 1)，D 爲氫氣在孔洞觸媒層中的擴散係數，L_c 爲觸媒層厚度，γ 爲每單位觸媒層體積的活性面積，w_m 爲 PtRu/C 觸媒之 PtRu 含量分率，ρ_b 爲觸媒層的體密度，S_g 爲單位 PtRu 重量的活性面積。式(15)有兩個極限的情況，如下:

(a)假設 $2L_c\sqrt{\sigma}$ >>1 (化學反應與擴散控制)

$$I = 2FA_iDC^0_{H_2}\sqrt{\sigma}(1 - e^{-2F\eta/RT}) \quad (18)$$

當過電位爲無限大時，則極限電流密度爲下式：

$$I_{\lim} = A_i(2FDC^0_{H_2}\gamma i_0)^{1/2}\frac{1}{(1-\theta_0)} \quad (19)$$

結合式(18)和(19)可得：

$$I/I_{\lim} = (1-\theta_0)\frac{1 - e^{-2F\eta/RT}}{1 - \theta_0(1 - e^{-F\eta/RT})} \quad (20)$$

(b) 假設 $2L_c\sqrt{\sigma}$ <<1 (化學反應控制)

$$I = 2FA_iDC^0_{H_2}L_c\sigma(1 - e^{-2F\eta/RT}) \quad (21)$$

當過電位爲無限大時，則極限電流密度爲下式：

$$I_{\lim} = A_i\gamma L_c i_0\left(\frac{1}{1-\theta_0}\right)^{1/2} \quad (22)$$

結合式(21)、(22)可得：

$$I/I_{\lim} = (1-\theta_0)^2\frac{1 - e^{-2F\eta/RT}}{[1 - \theta_0(1 - e^{-F\eta/RT})]^2} \quad (23)$$

依據 Vogel *et al.*[8]的推導，當有 CO 存在時極限電流密度如下：

(a)當 $2L_c\sqrt{\sigma}$ >>1 (化學反應與擴散控制)

$$I^{CO}_{\lim} = A_i(2FD\gamma C^0_{H_2}i_0)^{1/2}\frac{1}{1-\theta_0}(1 - \theta_{co}) \quad (24)$$

(b)當 $2L_c\sqrt{\sigma}<<1$ (化學反應控制)

$$I_{\lim}^{CO} = A_i(\gamma L_c i_0)^{1/2}\frac{1}{(1-\theta_0)^2}(1-\theta_{co})^2 \qquad (25)$$

因此，可將實驗數據與式(24)或(25)比較，確認 $I^{co}_{\lim}$ 與$(1-\theta_{co})$爲一次方關係或二次方關係後，再以式(20)或(23)求得 θ_0，再將 θ_0 帶回式(24)或(25)便可求得交換電流密度 i_0。

上述結果可以應用到旋轉電極的情況[3,9]，此時i_k即爲I，i_k的極限值i_{KL}即爲$I_{\lim}$或$I^{co}_{\lim}$。

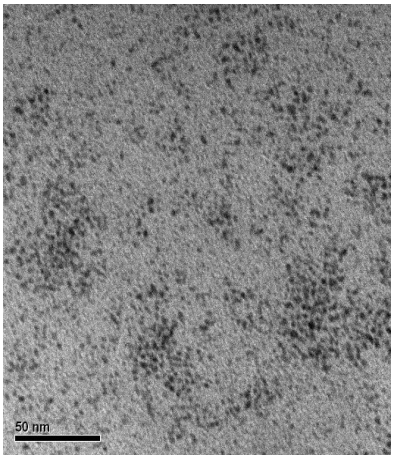
結果與討論

(一) PtRu/C觸媒的物性分析

表一爲本研究使用 TGA、XRD、TEM 及 CV 等儀器與方法檢測所製備之 PtRu/C 電極觸媒之成分組成、粒徑大小以及電化學活化表面積的結果。本研究之 PtRu 膠體中的 PtRu 粒徑約 2.2 nm (TEM 量測結果如圖一)。由表一可知製得之 PtRu/C 觸媒中之 PtRu 粒徑皆較 PtRu 膠體中的 PtRu 之粒徑大。由 XRD 結果得知 PtRu/C 顆粒中之 PtRu 大小隨 PtRu 膠體含浸量增加而變化，粒徑由 6.5% PtRu/C 的 2.6 nm 降至 11.5% PtRu/C 的 2.3 nm，再變大爲 26.6% PtRu/C 的 3.1 nm。由於 PtRu 顆粒變大，可能是小晶粒凝聚或是晶體本身變大，若只是小晶體的凝聚，XRD 方法測出的仍是小晶體的大小，由表一可知，不論是 XRD 或 TEM 結果皆顯示 PtRu/C 粒徑先變小再變大。所以 PtRu 顆粒大小，可能是在含浸時即已確定，並受含浸條件影響。此外，由表一亦可看出，PtRu 粒徑越小，觸媒電化學活性面積越大，且 PtRu 粒徑倒數與其活化面積成正比。

表一 Particle sizes of PtRu and EAS measured for PtRu/C catalysts.

PtRu wt%	Particle size (nm)		EAS (m^2/g_{PtRu})
TGA	XRD	TEM	CV
6.5	2.6±0.2	3.1±0.9	40±1.6
11.5	2.3±0.3	2.7±1.1	45±2.8
26.6	3.1±0.4	4.0±1.5	34±1.7
20% PtRu/C (J-M)	2.1	--	--

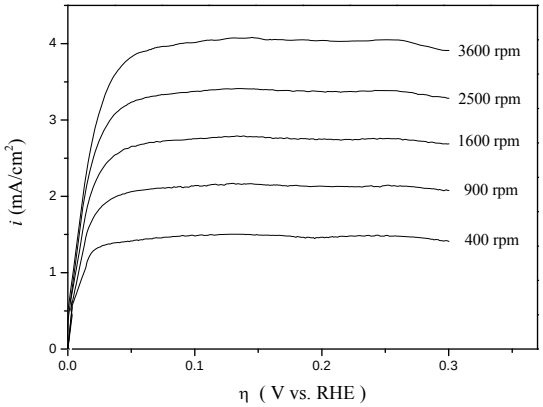


圖一 TEM micrograph of PtRu-colloid. (×400k)

本實驗對三種不同PtRu含量觸媒獨立測量至少三次，得到的EAS誤差小於7%，此結果顯示電極製備的再現性是不錯的。

(二) 氫氣氧化反應動力學分析

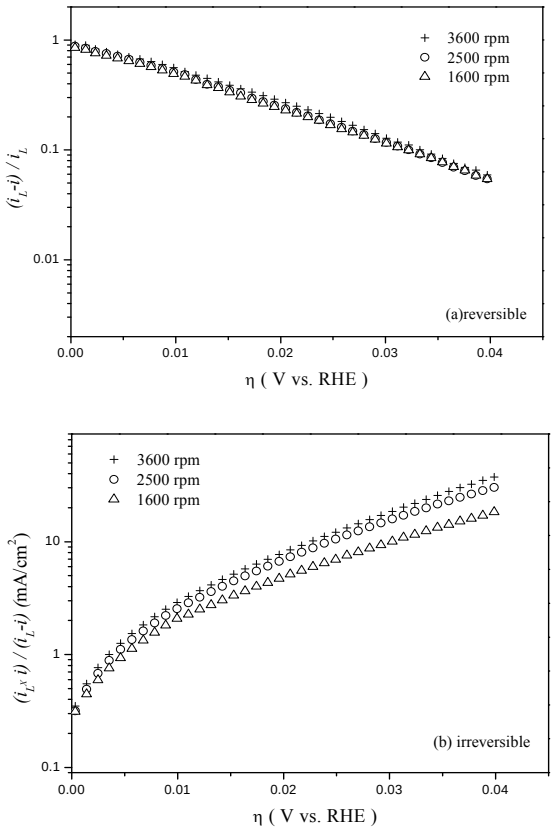
圖二爲 26.6wt% PtRu/C 電極上氫氣氧化反應的伏安圖譜，由圖中可觀察到當轉速增加時，電流密度也隨之增加；施加過電位增加時，電流密度也會隨之增加，而大約在 70 mV vs. RHE 會達到極限值，即爲極限電流密度。



圖二 Hydrodynamic voltammograms for HOR on 26.6wt% PtRu/C electrode (PtRu-loading = 54.3 μg/cm², Nafion thickness= 0.05 μm). Scan rate=10 mV/sec.

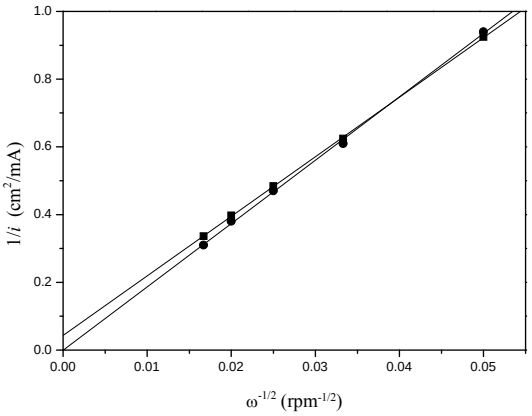
圖三爲對外界質傳阻力作修正的 Tafel 圖($\eta<$ 0.04V vs. RHE)，即根據式(12)和(13)繪圖，來分析 RDE 極化曲線的數據。由圖三可發現，當假設在 PtRu/C 電極上氫氣氧化反應爲可逆的反應時，則

所得到的圖形爲直線且與轉速無關；反之，假設爲不可逆反應時，所得到的圖形是非線性，且明顯地與轉速有關。由此可知在 PtRu/C 電極上的氫氣氧化反應爲可逆反應，即爲非常快速的瞬間反應。本研究得到的 Tafel 斜率平均值爲 29.6 mV/dec，與理論值 2.303*RT*/2*F* (在 25℃爲 29.6 mV/dec)結果相同。



圖三 Mass transport corrected Tafel plots for HOR on 26.6wt% PtRu/C electrode (PtRu -loading = 54.3 μg/cm^2, Nafion thickness= 0.05μm).

圖四爲極限電流密度(於0.3V vs. RHE)的倒數與$\omega^{-1/2}$的作圖，爲一直線；根據Koutecky-Levich方程式，此直線的斜率的倒數爲BC_0。本研究所得到的BC_0爲5.6×10^{-2} mA/cm^2 rpm$^{1/2}$，此值與Lin和Shih[3]所測得的BC_0 (6.68×10^{-2} mA/cm^2 rpm$^{1/2}$)的結果及Gasteiger *et al.*[10]所報導的BC_0理論值(6.54×10^{-2} mA/cm^2 rpm$^{1/2}$)相近。由圖四可知截距爲0.043 cm^2/mA；但在同樣條件下另一實驗結果做出的Koutecky-Levich plot 所得的截距爲-0.008 cm^2/mA，顯示截距值有頗大誤差。由Tafel圖示顯示純氫氣氧化反應非常快速，觸媒層的電流密度是非常大的。因此，觸媒層的電流密度無法由旋轉電極實驗確切得知，該截距所對應的值應爲$1/i_f$或誤差值[3]。當有Nafion膜存在時，須考慮Nafion膜擴散限定電流密度(i_f)。當Nafion膜很小的時候，則其阻力可忽略。由此可知圖四之截距爲誤差值。



圖四 Koutecky-Levich plots for HOR on 26.6 wt% PtRu/C electrode (PtRu-loading = 54.3 μg/cm^2, Nafion thickness= 0.05μm) at 0.3V vs. RHE.

(三) 一氧化碳對氫氣氧化反應的影響

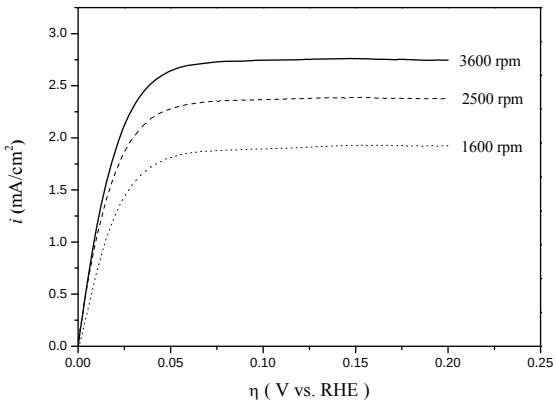
由上述動力學分析可知氫氣在 PtRu 觸媒上的氧化反應非常快速，反應受電解質溶液中氫氣的質傳速率所控制，因此無法確切得知觸媒的動力電流密度。爲進一步探討並測得交換電流密度，本研究以 0.5% CO/H_2 氣體飽和之 0.5M H_2SO_4 電解質溶液進行實驗，藉由 CO 化學吸附降低觸媒面積，進一步來測得觸媒層氫氣氧化的動力電流密度。

圖五爲 PtRu/C 電極在 0.05V vs. RHE 停留 5 分鐘後的陽極掃描結果。由圖可知，電流密度受到轉速影響，轉速愈大則電流密度也愈大，與通入純氫氣時相似。顯示電極上氫氣氧化反應仍受外部質傳阻力影響。

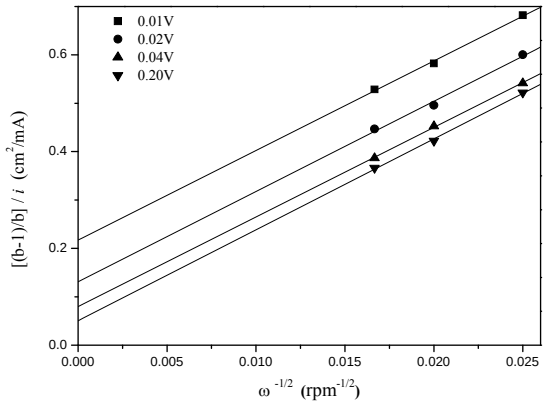
圖六爲利用修正的 Koutecky-Levich 方程式在不同的過電位下所得到的結果。當 Nafion 膜厚度很小的時候，可忽略膜擴散阻力。由式(9) 所示，當 Nafion 膜厚度很小的時候，其阻力可忽略，修正的 K- L 方程式可簡化爲下式：

$$\frac{1}{i}=\frac{b}{b-1}\left(\frac{1}{i_k}+\frac{1}{BC_0\omega^{1/2}}\right) \tag{26}$$

由上述實驗得到的 i 值和純氫氣實驗求得的 BC_0 值(5.6×10^{-2} mA/cm^2 rpm$^{1/2}$)，利用式(26)可求得不同轉速、不同過電位下的 i_k 值。在較高過電位($\eta \geqq 0.06$V)時，式(26)之[b/(b-1)]約為 1，因此式子可以再簡化。

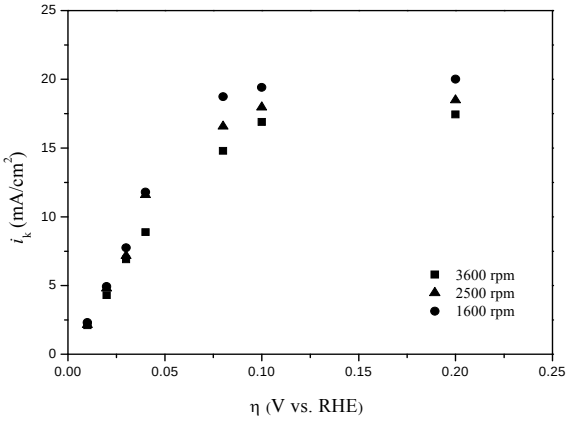


圖五 Hydrodynamic voltammograms for HOR on 26.6wt% PtRu/C electrode (PtRu -loading = 54.3 μg/cm^2, Nafion thickness= 0.05 μm) in 0.5% CO/H$_2$ saturated electrolyte. Scan rate = 10 mV/sec.



圖六 Modified Koutecky-Levich plots for HOR on 26.6wt% PtRu/C electrode in 0.5% CO/H$_2$ saturated electrolyte.

圖七為在不同轉速下觸媒層的電流密度(i_k)對過電位圖，由圖可知過電位 0.1V、0.2V vs. RHE 時的 i_k 值大約相等，顯示 i_k 在 0.1V vs. RHE 時已達其極限值，此值即為觸媒層的極限電流密度 i_{kL}，其值列於表二。



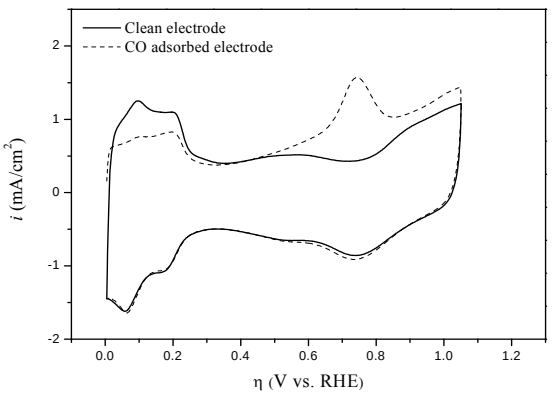
圖七 i_k vs. overpotential for HOR after 26.6wt% PtRu/C electrode had been immersed in 0.5% CO/H$_2$ saturated electrolyte at 0.05V vs. RHE for 5 min.

圖八為做完旋轉電極實驗(1600 rpm, 0.05V vs. RHE, t_{ad} = 5min)，電極停止轉動後，立即將之置入另一飽和氮氣的電解液中，掃描第一次的循環伏安圖。由圖可知氫氣脫附面積會因為觸媒吸附 CO 而減少。利用式(1)可求得此狀態下 CO 覆蓋率(θ_{CO})。不同轉速與不同停留時間(t_{ad})的實驗亦同上述方法求得觸媒表面 CO 覆蓋率，其值亦列於表二。

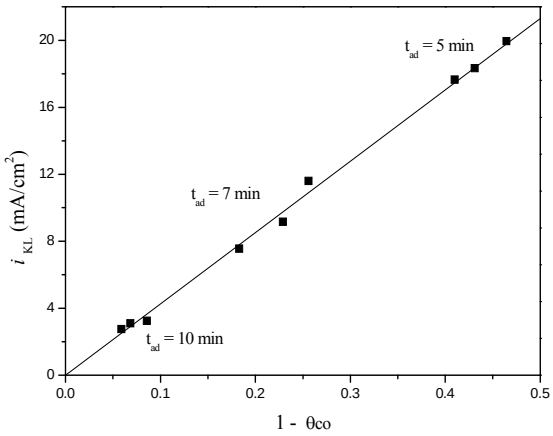
圖九為 PtRu/C 電極 i_{KL} 與(1-θ_{CO})的關係圖。由圖可知在不同停留時間下得到的 i_{KL} 與(1-θ_{CO})成正比，可用一條通過原點的直線表示，符合式(24)，即符合 $2L_c\sqrt{\sigma} >> 1$，由此可知此時觸媒層的氫氣氧化反應為化學反應與擴散控制。

表二 CO coverage (θ_{CO}) and limiting catalyst layer current density(i_{KL}) for HOR at different rotation rates after 26.6wt% PtRu/C electrode had been immersed in 0.5% CO/H$_2$ saturated electrolyte at 0.05V vs. RHE for different durations (t_{ad}).

Rotation rate (rpm)	t_{ad} = 5 min		t_{ad} = 7 min		t_{ad} = 10 min	
	θ_{CO}	i_{KL} (mA/cm^2)	θ_{CO}	i_{KL} (mA/cm^2)	θ_{CO}	i_{KL} (mA/cm^2)
1600	0.536	19.95	0.744	11.60	0.915	3.25
2500	0.569	18.33	0.771	9.16	0.932	3.11
3600	0.590	17.65	0.817	7.56	0.941	2.74



圖八 The first cyclic voltammogram in N_2 saturated electrolyte for 26.6wt% PtRu/C electrodes after HOR experiment at 1600 rpm. The electrode had been immersed in 0.5% CO/H_2 saturated 0.5M H_2SO_4 at 0.05 V vs. RHE for 5 min. Scan rate = 10 mV/sec.

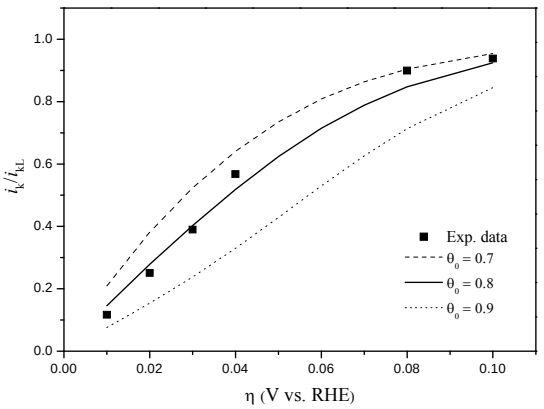


圖九 Relationship between the limiting catalyst layer current density(i_{KL}) and (1-θ_{CO})

表二可知各轉速(1600~3600 rpm)下的 i_{KL}，將圖七中不同過電位下 i_k 除以 i_{KL} 後取其的 i_k/ i_{KL} 平均值，即爲圖十中的實驗數據點。由圖九可知本實驗 $2L_c\sqrt{\sigma} >> 1$，因此將 i_k/ i_{KL} 對過電位做圖，再利用式(20)去調適可求得 θ_0。用嘗試錯誤的方法，假設一個 θ_0 值畫出曲線後，與實驗數據比較，找尋最符合實驗數據的曲線，其 θ_0 值即爲所求，如圖十所示。由圖可知，θ_0 爲 0.8 時的曲線最吻合實驗數據，因此可得本實驗所製備的 PtRu/C 觸媒的 θ_0 爲 0.8。由 i_{kL} 和(1-θ_{CO})值，經由式(24)和(27)可求得 i_0 ：

$$i_{kL} = I_{\lim}^{CO} = (2FD\gamma C_{H_2}^{0} i_0)^{1/2} \frac{1}{1-\theta_0}(1-\theta_{co}) \qquad (27)$$

式中的變數值爲：D_{H_2} = 3.7×10^{-5} cm^2/s[10]，F = 96485 C/mole。由純氫氣實驗BC_0值(假設D和ν爲常數)推估本實驗$C^0_{H_2}$爲 5.82 ×10^{-4} M；此值與Mello和Ticianelli [11]所測得的值5.9 ×10^{-4} M，非常接近。θ_0由圖十推估爲0.8，γ爲每單位觸媒層體積的活性面積，可由式(17)求得，其中，ρ_b爲觸媒層的體密度爲0.146 g/cm^3，由上式計算得到的γ值爲13122/cm。求得的i_0平均值爲1.4 mA/cm^2(如表三所示)；26.6% PtRu/C觸媒的平均活性面積爲34 m^2/g，因此單位PtRu重量的i_0值爲0.48 A/mg$_{PtRu}$。



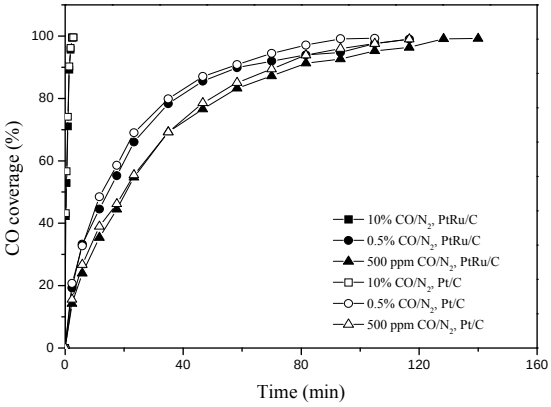
圖十 i_K/ i_{KL} vs. overpotential for HOR at different rotation rates.

(四) Pt/C與PtRu/C觸媒一氧化碳吸附現象比較

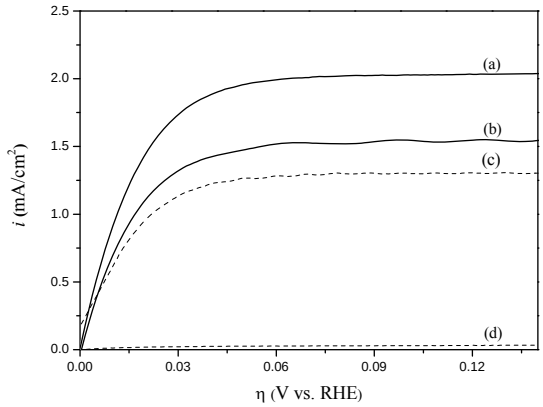
圖十一爲以相同膠體法製備所得的 PtRu/C 與 Pt/C 在不同 CO 濃度下的 CO 覆蓋率與時間的關係圖，由圖可知兩種觸媒皆會被 CO 完全毒化，且在相同吸附時間與相同 CO 濃度下，PtRu/C 的吸附 CO 的速率與 Pt/C 幾乎相同。顯示在電極沒有轉動且未脫附 CO 的狀態下，CO 吸附速率受 CO 在電解質溶液中的擴散影響，爲外部質傳控制。

圖十二爲將 Pt/C 與 PtRu/C 電極置於飽和 0.5% CO/H_2 的 0.5M H_2SO_4 電解質溶液中，在 0.05V vs. RHE 下停留不同時間(t_{ad})後電流密度與過電壓關係圖(轉速 3600 rpm)。由圖可看出 PtRu/C 與 Pt/C 觸媒隨著吸附 CO 時間增加，極限電流密度會減少。當 t_{ad}=15min，PtRu/C 觸媒極限電流密度仍有 1.5 mA/cm^2，但 Pt/C 觸媒卻幾乎完全被 CO 吸附，極限電流密度接近零。顯示在電極有轉動的狀況下觸媒對 CO 吸附的行爲與在無轉動的狀態下明顯不同，在電極轉動的狀態下，外界質傳

阻力降低，此時 CO 吸附速率主要受到 Pt 或 PtRu 觸媒表面之 CO 吸附步驟影響，且 PtRu/C 觸媒表面之 CO 吸附速度比 Pt/C 觸媒慢。



圖十一 CO coverage at different cycling times for 27.2wt% Pt/C and 26.6wt% PtRu/C electrode immersed in the electrolyte saturated with various CO/N_2 concentrations. Scan rate=50 mV/sec.



圖十二 Hydrodynamic voltammograms for H_2 oxidation on electrodes in 0.5% CO/H_2 saturated electrolyte. The electrodes had been immersed in the solution at 0.05V vs. RHE for different durations (t_{ad}): (a)PtRu/C, t_{ad}=10min; (b) PtRu/C, t_{ad}=15min; (c) Pt/C, t_{ad}=10min; (d) Pt/C, t_{ad}=15min.

表三為在固定停留電壓(0.05V vs. RHE)與5分鐘停留時間下 Pt/C與PtRu/C觸媒在不同轉速下的CO覆蓋率值、i_{kL}與i_0值 。由表可知，不論Pt/C或PtRu/C觸媒，增加轉速均使CO覆蓋率增大，但在相同轉速下Pt/C的CO覆蓋率是PtRu/C的1.5倍，顯示在有轉動的狀況下PtRu/C吸附CO的速率比Pt/C來得慢。由表中可知，Pt/C平均i_0值為5 mA/cm^{2}或2 A/mg$_{Pt}$；PtRu/C平均i_0值為1.4 mA/cm^{2}或 0.48 A/mg$_{PtRu}$。每單位重量Pt產生的交換電流比PtRu大，顯示Pt對氫氣氧化之催化活性比PtRu佳。

表三 CO coverage (θ_{CO}) and limiting catalyst layer current density(i_{kL}) for HOR at different rotation rates for 5min immersion time.

Rotation rate (rpm)	27.2% Pt/C			26.6% PtRu/C		
	θ_{CO}	i_{kL} (mA/cm^2)	i_0 (mA/cm^2)	θ_{CO}	i_{kL} (mA/cm^2)	i_0 (mA/cm^2)
1600	0.749	9.21	4.7 ± 0.5	0.536	19.95	1.4 ± 0.0
2500	0.764	8.78	4.9 ± 0.5	0.569	18.33	1.3 ± 0.2
3600	0.771	8.31	5.3 ± 0.6	0.590	17.65	1.4 ± 0.3

三、 結論

本研究以膠體法製備低溫燃料電池陽極用碳黑負載奈米鉑釕(PtRu/C)觸媒，分析觸媒的化學組成、金屬粒徑和活性面積，並以薄膜旋轉電極方法探討PtRu/C觸媒電極上一氧化碳(CO)吸附對氫氣氧化反應動力學的影響。以XRD與TEM量測所製備6.5~26.6wt% PtRu/C觸媒之PtRu粒徑範圍為2.3~4.0 nm，其值比商用20wt% PtRu/C觸媒中的略大。由於氫氣在PtRu/C觸媒上的氧化反應非常快速，所測得之電流密度皆為質傳速率。藉由CO吸附降低觸媒活性面積，在高CO覆蓋率下，PtRu/C觸媒層氫氣氧化反應為化學反應與擴散混合控制，可求得觸媒層氫氣氧化的電流密度，進而測得交換電流密度。本研究測得所製備26.6wt% PtRu/C觸媒的交換電流密度為1.4 mA/cm^2，低於同製備方法之27.2wt% Pt/C觸媒 (5 mA/cm^2)。但在相同CO濃度下，Pt/C觸媒表面吸附一氧化碳的速率則高於PtRu/C。本研究結果有助於開發抗CO毒化的PtRu/C觸媒，應用為低溫燃料電池的陽極觸媒材料。

謝誌

本論文的發表要感謝中國文化大學九十八年度提升教師研究能量專案與行政院國家科學委員會(NSC97-2218-E-034-002)的經費補助，以及中研

院原分所陳貴賢博士之協助提供高溫氣氛爐設備，藉以進行電極觸媒的前處理活化程序。

參考文獻

[1]Schmidt, T. J., H. A. Gasteiger, and A. Lamm, "Handbook of Fuel Cells-Fundamentals Technology and Applications", John Wiley & Sons, Hoboken, England (2003).

[2]Bonnemann, H., W. Brijoux, R. Brinkmann, R. Fretzen, T. Joussen, R. Koppler, B. Korall, P. Neiteler, and J. Richter, J. Mol. Catal., 86, 129 (1994).

[3]Lin, R. B. and S. M. Shih, J. Chin. Inst. Chem. Engrs., 39, 475 (2008).

[4]Vogel, W., J. Lundquist, P. Ross, and Stonehart, P., Electrochim. Acta, 20, 79 (1975).

[5]Bard, A. J. and L. R. Faulkner, "Electrochemical Method-Fundanmentals and Applications" Wiley, New York, USA (2001).

[6]Watanabe, M., H. Igarashi, and K. Yosioka, Electrochim. Acta., 40, 329 (1995).

[7] Maruyama, J., M. Inaba, K. Katakura, Z. Ogumi, and Z. Takehara, J. Electroanal. Chem., 447, 201 (1998).

[8]Vogel, W., J. Lundquist, P. Ross, and P. Stonehart, Electrochim. Acta, 20, 79 (1975).

[9]Ho, P. W. "Electrocatalytic Activities of Pt/C and PtRu/C Prepared Using Colloidal Precursor Technique", MS Thesis, National Taiwan University, Taipei, Taiwan (2009).

[10]Gasteiger, H. A., N. Markovic, and P. N. Ross, J. Phys. Chem., 99, 16757 (1995).

[11]Mello, R. M. Q. and E. A. Ticianelli, Electrochim. Acta., 42, 1031 (1997).

華岡工程學報第 27 期 民國一百年一月 中國文化大學工學院
Hua Kang Journal of Engineering Chinese Culture University 27 (2011) 71-76

在 Nafion 與 Pt/C 觸媒混合製備電極上的氫氣氧化反應動力學分析

徐瑞甫 [1]、謝宗達 [2]、施信民 [1]、林仁斌 [2*]
[1] 國立台灣大學化學工程學系
[2] 中國文化大學化學工程與材料工程學系
*Email: lrb@faculty.pccu.edu.tw

摘要

本研究以旋轉電極及循環伏安法探討Nafion與Pt/C觸媒混合製備電極上的電催化氫氣氧化反應動力學。結果顯示，Nafion會阻擋白金的活性位置，隨著Nafion/Pt比例的增加，電化學活性表面積會下降。在相同Nafion/Pt比例下，電化學活性表面積會隨著白金負載量增加而呈線性關係增加。而白金負載量與Nafion/Pt比例的改變則對氫氣氧化的電流密度幾乎沒有影響。藉由伏安圖譜，應用修正的Koutecky-Levich方程式，可求出反應動力學參數。本研究顯示，氫氣在電極上的氧化反應皆非常快速，因此反應受電解質溶液中氫氣的質傳速率所控制，所測得之電流密度皆為質傳速率。

關鍵字: 電催化、氫氣氧化、白金、Nafion、燃料電池

Kinetics of Hydrogen Oxidation Reaction on Electrodes Prepared with Nafion and Pt/C Catalysts

Rui-Fu Hsu[1], Tzung-Da Shie[2], Shin-Min Shih[1], Ren-Bin Lin[2*]
[1]Department of Chemical Engineering, National Taiwan University
[2]Department of Chemical and Materials Engineering, Chinese Culture University

Abstract

The reaction kinetics of hydrogen oxidation on the electrodes prepared with Nafion and Pt/C catalysts were investigated by the rotating disk electrode and cyclic voltammetry techniques. The results indicated that the active sites of Pt were blocked by th Nafion coating, and the electrochemical active surface decreased with the increasing Nafion/Pt ratio. At the same Nafion/Pt ratio, the electrochemical active surface increased in a linear relationship with the Pt-loading. The current density of hydrogen oxidation was hardly influenced by the Pt-loading and the Nafion/Pt ratio. The hydrodynamic voltammograms were analyzed to determine the kinetic parameters by using the modified Koutecky-Levich equation. The results showed that the oxidation reaction of hydrogen on the electrodes was very fast, and thus the reactions were controlled by the diffusion of hydrogen in the electrolyte. The measured current densities here were all the mass transfer rates.

Keywords: electrocatalysis, hydrogen oxidation, platinum, Nafion, fuel cell.

一、簡介

燃料電池被視爲是 21 世紀最具潛力且可實用化的能源轉換裝置之一，其特點爲高效能、低汙染、低噪音、用途多、免充電、燃料來源廣。白金至今仍是燃料電池中最廣爲使用的觸媒，但由於價錢昂貴，所以提高白金利用率與減少白金的使用量成爲重要的課題。爲了進一步增加反應面積及白金的利用率而採用分散性大的碳載體，稱爲碳支撐白金觸媒 (Pt/C)。爲了了解 Pt/C 觸媒在燃料電池中電催化的活性，最直接的方法就是製作膜電極組(membrane electrode assembly, MEA)。但這個方法耗時又昂貴[1]，同時也因爲有許多不確定的因素，如反應物及質子的質傳阻力、觸媒的不完全利用及產物水的管理等，會造成 MEA 中觸媒電催化活性分析上的困難。爲了避免或減少這些問題所產生的影響，設計並建立一個可以模擬質子交換膜燃料電池的半電池裝置是一個可行的方法。

因此本研究建立一個燃料電池的半電池系統，以循環伏安法(cyclic voltammetry, CV)以及旋轉電極(rotating disk electrode, RDE)來探究Nafion與Pt/C 觸媒混合製備電極的電化學活性表面積，並測量氫氣氧化反應的動力學參數。

二、實驗與分析方法

(一) Nafion和Pt/C觸媒混合電極之製備

5wt% Nafion 溶液以異丙醇稀釋，再加入不同量的Pt/C觸媒於此混合溶液，配製成不同的比例(Nafion/Pt=1.5、3、4、5)，並以超音波震盪1小時，形成懸浮液。以微量滴管取懸浮液滴於電極上，靜置於室溫中乾燥，然後放入烘箱，確保完全乾燥。製作出來的塗料(paste)是均勻且可以堅固地黏著在電極表面[2]。在進行電化學量測分析之前，電極必須浸泡在0.5M H_2SO_4電解質溶液中8~10小時，以確保Nafion膜之潤濕。

(二) 電化學分析實驗

本實驗使用三電極系統電化學槽(three-electrode electrochemical cell)，包含GC工作電極(working electrode)、對電極(counter electrode)以及參考電極(reference electrode)，其中參考電極使用的是飽和甘汞電極(saturated calomel electrode, SCE)，對電極由白金絲組成，電解質溶液爲0.5M H_2SO_4 水溶液。測量的儀器爲恆電位儀(Autolab PGSTAT30, Ecochemie)，利用電腦軟體(general purpose electrochemical system, GPES)來控制並記錄實驗數據。進行實驗測量前需通入氬氣於溶液中，以除去系統中的溶氧。

使用循環伏安法並設定電位在0.002~1.42 V vs. RHE的範圍，經過數次的掃描直到穩定的CV圖形出現，並藉此估算Pt/C觸媒的電化學活化表面積(electrochemical active surface, EAS)。

將氫氣通入0.5M H_2SO_4溶液40分鐘，使其達到飽和狀態，接著把電極浸入溶液中，實驗進行中氫氣仍持續流經溶液的上方，以確保溶液中氫氣的飽和。由轉速控制器(AFMSRX, Pine Instruments)調整轉速在400~3600 rpm，過電位範圍控制在0~0.4 V vs. RHE，掃描速度爲10 mV/s。

(三) 反應動力學分析

對一個旋轉電極，在不考慮有Nafion膜的情況下，其電流密度可以表示爲：

$$\frac{1}{i}=\frac{1}{i_k}+\frac{1}{i_d} \tag{1}$$

i_k 表示爲氫氣氧化的動力電流密度(kinetic current desity)，可定義爲：

$$i_k = nF\delta k_f C_0 = i_0 \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right] \tag{2}$$

其中 n 是牽涉電極反應的電子數，F 是法拉第常數，δ 是電極表面的粗糙因子(roughness factor)，k_f 是氫氣氧化的速率常數，C_0 是氫氣在電解質溶液中的濃度，i_0 是交換電流密度，α 是遷移係數(transfer coefficient)，η 是過電位。根據 Levich equation，i_d 擴散限定電流密度(diffusion-limited current density)可表示爲：

$$i_d = 0.62nFD^{2/3}\nu^{-1/6}C_0\omega^{1/2} = BC_0\omega^{1/2} \tag{3}$$

其中 D 是反應物在電解質溶液中的擴散常數，ν 是電解質溶液的動黏度，ω 是轉速。

若Nafion膜存在時，則除了考慮電解質溶液中的擴散之外，在Nafion膜中的擴散也必須考慮，因此在這樣的情況下電流密度可表示爲[3]：

$$\frac{1}{i}=\frac{1}{i_k}+\frac{1}{i_f}+\frac{1}{i_d}=\frac{1}{i_k}+\frac{1}{i_f}+\frac{1}{BC_0\omega^{1/2}} \tag{4}$$

i_f 爲Nafion膜擴散限定電流密度，可表示如下：

$$i_f = nFC_f D_f L^{-1} \tag{5}$$

其中 C_f 和 D_f 分別表示氫氣在 Nafion 膜中的溶解度和擴散係數，C_fD_f 是滲透性(permeability)，L 是 Nafion 膜的厚度。

在極限電流區，動力電流密度爲無限大，只存在電解質溶液及 Nafion 膜擴散的阻力，則式(4)可改爲：

$$\frac{1}{i_L} = \frac{1}{i_f} + \frac{1}{i_d} \tag{6}$$

其中 i_L 爲極限電流密度。由式(4)可表現出 i^{-1} 與 $\omega^{-1/2}$ 呈線性關係，斜率爲 $1/BC_0$，截距 Y_0 可由下式表示：

$$\frac{1}{Y_0} = \frac{1}{\frac{1}{i_k} + \frac{1}{(nFC_f D_f)L^{-1}}} \tag{7}$$

根據式(7)當 Nafion 膜厚度相當小時，Y_0 會接近 $1/i_k$。

由於式(1)及式(4)均假設正向反應速率比反向的速率快，並不適合用於分析低過電位時的反應。在低過電位，則必須改用修正的 Koutecky-Levich 方程式表示[4]，如下式:

$$\frac{1}{i} = \frac{b}{b-1}\left(\frac{1}{i_k} + \frac{1}{(nFC_f D_f)L^{-1}} + \frac{1}{BC_0\omega^{1/2}}\right) \tag{8}$$

其中 $b=\exp(nF\eta/RT)$。式(8)仍然爲 $\omega^{-1/2}$ 的線性函數，但是斜率及截距均會受到過電位的影響。因此，截距 Y_0 被修正爲：

$$Y_0 = \frac{b}{b-1}\left(\frac{1}{i_k} + \frac{1}{(nFC_f D_f)L^{-1}}\right) \tag{9}$$

對於氫氣氧化反應的動力學參數，如 BC_0、C_fD_f 以及 i_k，都可藉由上述的式子，分析在不同的過電位、轉速以及 Nafion 膜厚之電流密度的數據來獲得。

此外，可藉由 Tafel plots 分析 RDE 極化曲線來得到氫氣氧化反應動力學機制[5]。考慮在沒有 Nafion 膜的阻力下，氫氣氧化可逆(reversible)或不可逆(irreversible)反應在強酸電解質下的動力學方程式，如下所示:

可逆反應:

$$\eta = a_1 - b_1 \log\left(\frac{i_L - i}{i_L}\right) \tag{10}$$

不可逆反應:

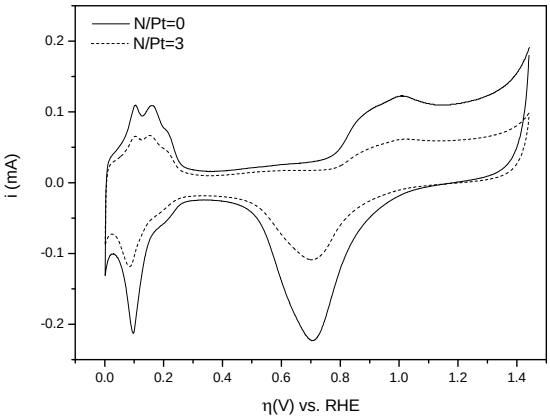
$$\eta = a_2 + b_2 \log\left(\frac{i_L \times i}{i_L - i}\right) \tag{11}$$

其中 a_1 和 a_2 是常數項，b_1 和 b_2 是 Tafel 斜率，i_L是極限電流密度。將RDE的數據以方程式(10)、(11)作圖，若符合其中一個機制，則圖形會是線性的且與轉速無關。

三、結果與討論

(一) 電化學活性表面積量測

圖一是典型 Pt/C 觸媒的循環伏安圖譜，圖中在小於 300 mV 的區域可明顯地看出 Pt/C 對氫原子吸/脫附的特性尖峰，其脫附峰的位置大約在 100 mV；而在較高的電位則有白金氧化物的形成/還原尖峰出現[6]。由氫原子吸/脫附峰曲線下的面積可知氫原子在Pt/C觸媒上的吸/脫附電量Q_H，經換算後可得到電化學活性表面積(EAS)[3,6]。爲了確保電極上觸媒的完全利用，本實驗採用 10 mV/s 的掃瞄速度。當掃描速度過大時(eg. ＞20 mV/s)，在電解質溶液中會有歐姆降(ohmic drop)，導致氫原子吸/脫附過程來不及或不完全，造成觸媒沒有完全利用，且利用率會隨著掃瞄速度增加而下降，因此必須選擇低的掃瞄速度[6]。



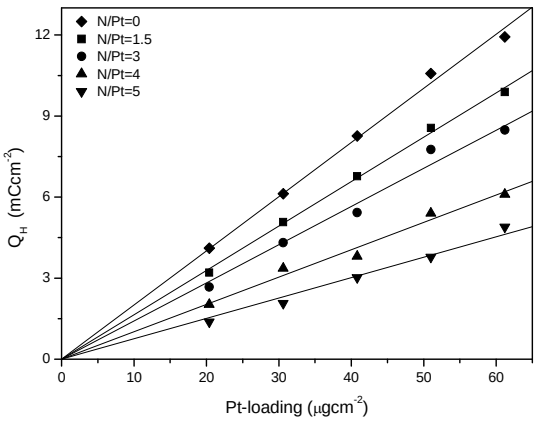
圖一 Cyclic voltammograms for the Pt/C electrodes(Pt-loading=40.8 μg/cm^2) in 0.5M H_2SO_4. Scan rate =10 mV/s.

圖二表示 Pt/C 觸媒在完全利用的情況下，Q_H 與白金負載量成線性的關係，在 Nafion/Pt 比例爲 0、1.5、3、4、5 的斜率，分別爲 200、164、141、101、76 mC/mg，將 Q_H 換算爲 EAS 後，發現白金負載量幾乎沒有影響，其平均值分別爲

95.8、77.9、66.2、48.4、34.6 m^2/g，而依 CO 化學吸附所得的比表面積爲 106.1 m^2/g，所以 Pt/C 觸媒利用率分別爲 90.3%、73.4%、62.4%、45.6%、32.6%，由上述可知，在相同 Nafion/Pt 比例下，EAS 會隨著白金負載量增加而呈線性關係增加; Nafion 膜會阻擋白金的活性面積，且隨著 Nafion 的量增加而增加。

本實驗中，爲了固定 Pt/C 觸媒，所以在 Nafion/Pt=0 比例的催化層仍須覆蓋一層 Nafion 膜，Lin[6]認爲 Nafion 膜厚度在小於 0.2 μm 時，可忽略其阻力，不過本實驗有少量的 Nafion 滲透到觸媒層，因此除了觸媒層的表面層之外，內部也有些許白金的活性位置被 Nafion 膜的非離子團簇區覆蓋，造成 EAS 比白金真實面積(106.1 m^2/g)來的低。

本研究針對 40.8 $\mu g/cm^2$(Nafion/Pt=4)的電極獨立測量至少三次，所得到的 Q_H 誤差小於 3.5%，顯示電極製備的再現性是不錯的。

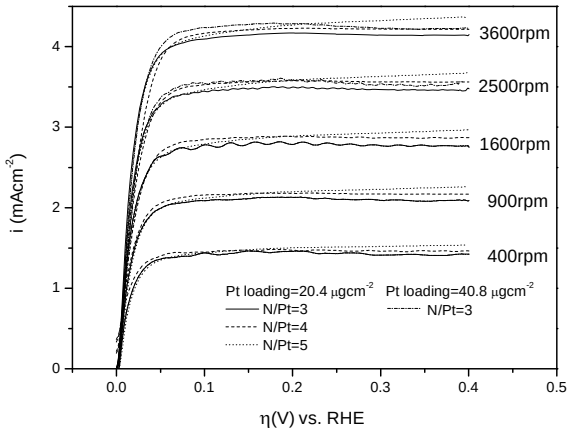


圖二 The Q_H measured for Pt/C electrodes with different Nafion/Pt ratios and different Pt-loadings.

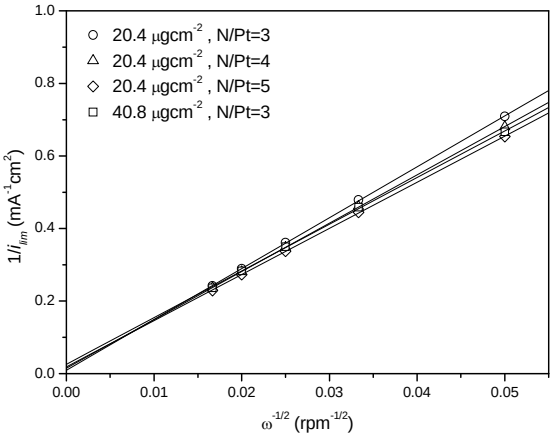
(二) 氫氣氧化反應動力學分析

圖三是典型 Nafion 與 Pt/C 觸媒混合製備電極上的氫氣氧化反應的伏安圖譜。由圖中可觀察到當轉速增加時，電流密度也隨之增加；施加電位增加時，電流密度也會增加，而大約在 70 mV vs. RHE 會達到極限值，即爲極限電流密度。然而，在相同的 Nafion/Pt 比例(N/Pt=3)下，白金負載量(20.4~40.8 $\mu g/cm^2$)對於極限電流密度值的影響不大；且在不同 Nafion/Pt 比例(N/Pt=3~5)的極限電流值也沒有明顯的差異。這顯示氫氣在白金上的電催化氧化反應(酸性電解液中)是一個非常快速的電化學反應[6]。

根據 Koutecky-Levich 方程式(式(1)、式(4))，將極限電流密度的倒數與 $\omega^{-1/2}$ 作圖可得到一線性關係，如圖四所示，計算其斜率的倒數可得 BC_0。圖中可發現每條直線的斜率略有些微差異，因此本實驗所得到的 BC_0 平均值爲 7.5×10^{-2} mA/cm^2 $rpm^{1/2}$ 與理論值(6.54×10^{-2} mA/cm^2 $rpm^{1/2}$)比較略大，這可能是電極結構不同所造成的實驗誤差或溶液溫度不同所導致[6]。



圖三 Hydrodynamic voltammograms for H_2 oxidation reaction on Pt/C electrodes with different Pt-loadings (20.4~40.8 $\mu g/cm^2$) and different Nafion/Pt ratios(N/Pt=3~5) in H_2-saturated 0.5M H_2SO_4 electrolyte.

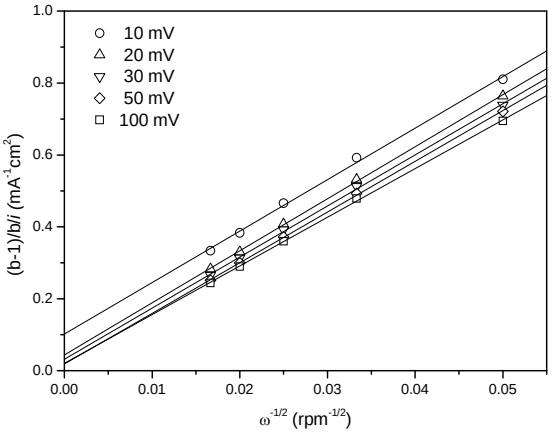


圖四 Koutecky-Levich plots of the limiting current density for H_2 oxidation on the Pt/C electrodes with various Pt-loadings and Nafion/Pt ratios.

在極限電流密度區的過電位很大，白金的電催化反應速率相當快速，動力電流密度爲無限大，但由圖四可看出仍有截距的存在，經計算後得到

的殘留電流密度的平均值為 59 mA/cm^2，比擴散限定電流密度(i_d ≦4.5 mA/cm^2)大上許多。由此可知，在極限電流密度區，氫氣氧化反應的速率相當快速，主要的阻力都來自電解質溶液，而造成所測得的反應速率受到電解質溶液中氫氣的質傳速率所控制。

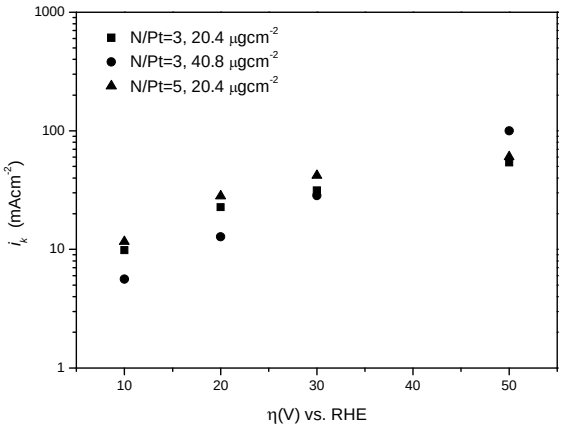
由於式(1)及式(4)均假設正向的反應比反向的反應速度快，並不適用於分析低過電位時的反應。因此應用修正型的 Koutecky-Levich 方程式(式(8))來分析在過電位小於 0.1 V 下的數據(如圖五所示)所得結果。然而，當過電位夠大時(≧100 mV)，則 b/(b-1)=1，此時式(4)便可以使用。由在過電位小於 0.1 V 所得到的直線斜率倒數之平均值為 7.38×10^{-2} mA/cm^2 rpm$^{1/2}$，與在極限電流區所得的 BC_0 值大致相同，可驗證以上假設。



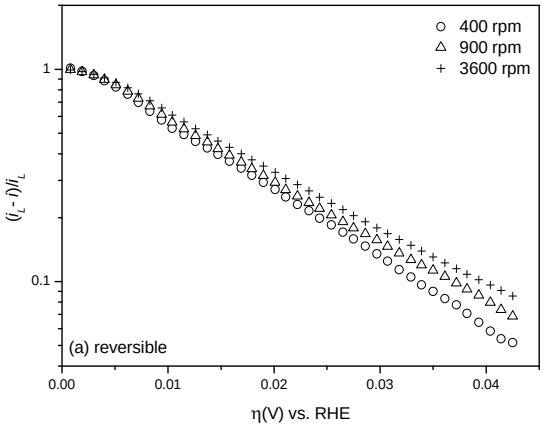
圖五 Modified Koutecky-Levich plots for H_2 oxidation on a Pt/C electrode (Pt-loading =20.4 μg/cm^2；Nafion/Pt=3).

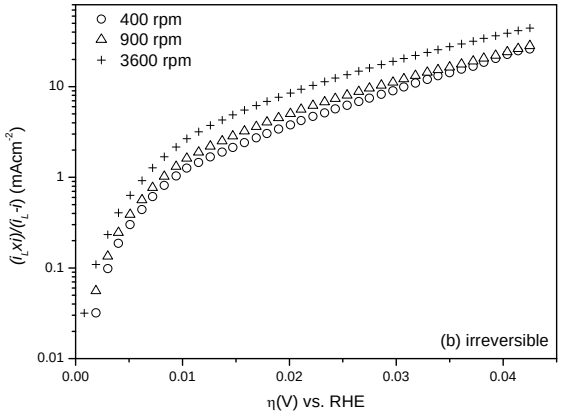
將圖五中所得的動力電流密度(由截距)取對數，並且對過電位作圖，如圖六所示。若有觸媒層的擴散效應，則在 40.8 μg/cm^2 (N/Pt=3)的動力電流密度應該會大於在 20.4 μg/cm^2(N/Pt=3)的；若只在觸媒層表層反應，則由於 Nafion 膜覆蓋的原因，在 20.4 μg/cm^2(N/Pt=3)動力電流密度應會大於在 20.4 μg/cm^2(N/Pt=5)的，但圖中數據並不符上述規則，因此推斷氫氣在白金觸媒的氧化反應非常快速，即氫氣一接觸到白金觸媒表面就馬上反應結束，所以氫氣氧化反應為電解質溶液中氫氣的質傳控制。

為了進一步驗證氫氣氧化反應在 Nafion 與 Pt/C 觸媒混合製備電極上的動力學機制，本研究使用對外界質傳修正的 Tafel 圖來分析 RDE 極化的數據[5]。由圖七可發現，當假設氫氣氧化反應為可逆反應時，則所得到的圖形為線性且幾乎與轉速無關，但在 0.2~0.4V vs. RHE 時，曲線會因為轉速不同分叉，可能原因是選取極限電流密度所造成的誤差；反之，假設為不可逆反應時所得到的圖形(如圖七(b)所示)是非線性，且明顯與轉速有關；由此可驗證在 Pt/C 觸媒上的氫氣氧化反應為可逆反應。由實驗得到的 Tafel 斜率計算所得的平均值為 34.5 mV/dec，與文獻上[5,6]所報導的結果相近，這些結果均可驗證氫氣在白金觸媒上的氧化反應是相當快速的，因此在本實驗中，測不到正確的動力電流密度，所測得的都是殘留阻力。



圖六 Kinetic current density vs. overpotential for H_2 oxidation on the Pt/C electrodes with various Pt-loadings and Nafion/Pt ratios.





圖七 Mass transport corrected Tafel plots for the H_2 oxidation on a Pt/C electrode (Pt-loading =20.4 μg/cm^2, Nafion/Pt=3) in H_2-saturated 0.5M H_2SO_4 electrolyte.

四、結論

本研究使用旋轉電極及循環伏安法探討 Pt/C 觸媒與 Nafion 混合製備的電極上的電催化氫氣氧化反應動力學。Nafion 會阻擋白金的活性位置，隨著 Nafion/Pt 比例的增加，電化學活性表面積會下降。而白金負載量與 Nafion/Pt 比例的改變則對氫氣氧化的電流密度幾乎沒有影響。藉由伏安圖譜，應用修正的 Koutecky-Levich 方程式，可求出反應動力學參數。本研究顯示，變化 Nafion/Pt 比例由 3~5 以及白金負載量由 20.4~40.8 μg/cm^2，氫氣在電極上的氧化反應皆非常快速，反應受電解質溶液中氫氣的質傳速率所控制，所測得之電流密度皆爲質傳速率。本研究之結果有助於使用 Pt/C 觸媒燃料電池電極之設計。

謝誌

本論文發表要感謝行政院國家科學委員會與中國文化大學的經費補助，以及范姜維亮先生在論文資料整理上的諸多協助。

參考文獻

[1] Pozio, A., M. D. Francesco, A. Cemmi, and L. Giorgi, J. Power Sources, 105, 13 (2002)

[2] Gojkovic, S. Lj., S. K. Zecevic, and R. F. Savinell, J. Electrochem. Soc., 145, 3713 (1998)

[3] Schmidt, T. J., H. A. Gasteiger, G. D. Stab, P. M. Urban, D. M. Kolb, and R. J. Behm., J. Electrochem. Soc., 145, 2354 (1998)

[4] Maruyama, J., M. Inaba, K. Katakura, Z. Ogumi, and Z. Takehara., J. Electroanal. Chem, 447, 201 (1998)

[5] Mello, R. M. and E. A. Ticianelli. "Kinetic Study of the Hydrogen Oxidation Reaction on Platinum and Nafion Covered Platinum Electrodes", Electrochim. Acta, 42, 1031 (1997)

[6] Lin, R. B., "Kinetics of Hydrogen Oxidation Reaction on Pt Catalysts Used in Fuel Cells", PhD Dissertation, National Taiwan University, Taipei, Taiwan (2005)

華岡工程學報第 27 期 民國一百年一月 中國文化大學工學院
Hua Kang Journal of Engineering Chinese Culture University 27 (2011) 77-82

熱致變色材料製成 PVA 薄膜摻雜 ZnO 對 UV/Vis 光譜性質之探討

李貴琪 [1]*、游輝仁 [2]、曾軍凱 [1]、劉介正 [3]
[1] 中國文化大學紡織工程學系
[2] 中國文化大學化學工程與材料工程學系奈米材料碩士班
[3] 崇裕科技股份有限公司
*Email: lee@staff.pccu.edu.tw

摘要

本實驗將熱致變色材料四氯銅雙二乙基銨鹽依重量百分濃度 0.2wt%添加於聚乙烯醇水溶液(10wt%)並依重量百分濃度(0.1wt%、0.15wt%、0.2wt%)添加氧化鋅製成薄膜，在分別將薄膜使用 UV/Vis 光譜分析儀和分光分析儀照射 D65 光源，得到的結果為熱致變色聚乙烯醇添加氧化薄膜具有吸收遮蔽紫外線的功效，而隨溫度的升高會使吸收值上升，透光值下降，而熱致變色聚乙烯醇添加氧化薄膜的變色辨識溫度為 40℃以上。

關鍵詞：四氯銅雙二乙基銨鹽、聚乙烯醇、氧化鋅

Thermochromic materials made of PVA film doped ZnO on the UV/Vis spectral of properties

K. C. Lee[1], H. J. Yu[2],C. K. Tseng[1] ,C.C. Liu[3]
[1]Department of Textile Engineering, Chinese Culture University
[2]Department of Chemical and Materials Engineering and Master Program of Nanomaterials, Chinese Culture University
[3]New Prismatic Enterprise Co., Ltd

ABSTRACT

In this study, thermochromic materials of $[(CH_3CH_2)_2NH_2]_2[CuCl_4]$]percentage concentration concentration of 0.2wt% by weight added to PVA solution (10wt%) and by the weight percent concentration (0.1wt%, 0.15wt%, 0.2 wt%) adding zinc oxide thin films made of, respectively, the film used in the UV/Vis spectrometer and lightsource spectralanalyzer light D65, the results obtained for the thermochromic polyvinyl alcohol film added zinc oxide films with the absorption of UV shielding effect, while With increasing temperature willincrease absorption, transmittance decreases, while the thermochromic alcohol film to add zinc oxide color identification of temperature above 40 ℃.

Keywords : $[(CH_3CH_2)_2NH_2]_2[CuCl_4]$、PVA、ZnO

一、前言

近年來對變色材料研究非常廣泛，也有很多研究已商品化，而在軍事上的應用也非常的多元，如變色纖維的應用，因環境而改變其顏色而達到隱避的效果。在節能方面也有很多的研究發展，如電致、熱致、光致變色節能窗材也是最近熱門的研究方向。而本研究針對熱致變色材料四氯銅雙二乙基銨鹽依不同重量百分濃度添加 ZnO，製成聚乙烯醇(PVA)薄膜在 200~800nm，吸收和透射光譜的性質研究[1,2]。

二、理論

(一)熱致變色材料

本實驗中的熱致變色材料爲四氯銅雙二乙基銨鹽，$[(CH_3CH_2)_2NH_2]_2[CuCl_4]$]，在室溫下爲黃綠色，當溫度升高時，會轉變爲黃褐色。熱變色的發生是由於中心金屬四周的配位幾何形狀改變所造成，此化合物結構由四個氯離子圍繞一個銅離子形成一個共平面化合物，而銨陽離子位於外圍；當溫度升高時因銨陽離子振動，使 N-HCl 的氫鍵發生變化，這作用力使原來共平面的原子構形扭曲成四面體構形，而呈現不同顏色如圖 1[3]。

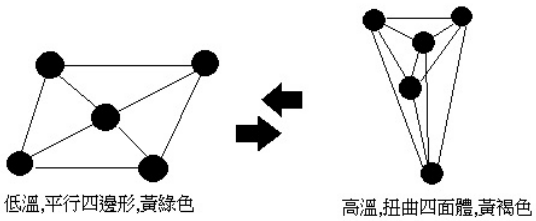


圖 1 四氯銅雙二乙基銨鹽變色理論

(二)聚乙烯醇(PVA)成膜機制

高分子顆粒或粉末加熱至溶點附近溫度，粒子因熱而開始軟化，粒子與粒子接觸會互相結合，粒子間的空隙會形成微小孔洞，然後乾燥後形成膜。聚乙烯醇(PVA)爲水溶性材料，爲了使其成膜後水溶性降低，增加其使用性，因此使用了交聯法(Crosslinking)中的熱交聯法，將聚乙烯醇(PVA)在 100~200℃下持續加熱約一時，使聚乙烯醇(PVA)分子內的-OH 基相互反應脫氫，成爲 C-O-C 鍵將高分子鏈與鏈之間架橋聯接起來。聚乙烯醇分子式如圖 2[4,5]。

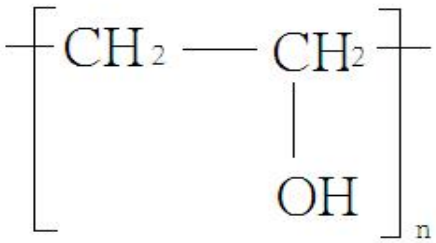


圖 2 聚乙烯醇(PVA)分子式

(三)色彩系統

基本概念：Lab 色空間是當前最通用的測量物體顏色的色空間之一，是由 CIE 在西元 1976 年制定的。L 值表示亮度，a、b 值爲色座標值。其中 a 值表示紅綠方向顏色變化。+a 表示向紅色方向變化，-a 表示向綠色方向變化。b 表示黃藍方向變化，+b 表示向黃色方向變化，-b 表示向藍色方向變化。△E 爲色差綜合評定指標，它與△L、△a、△b 關係爲：[6，7]

$$\triangle E=\sqrt{(\triangle L)^2+(\triangle a)^2+(\triangle b)^2}$$

(四)色差

二色樣在色彩空間之接近的程度稱之色差當人眼無法分辨出二色之間的色彩差異時，此種色差稱爲恰可察覺(just-noticeable)色差。若二色之色差大於恰可察覺色差，但仍可爲他人接受時，稱爲可接受(acceptable)色差。色差之用途，可決定配方與樣品之色彩接近程度，藉此判定允收拒收標準。色差之數據是經

過儀器測色及一連串複雜之計算所得，目前最常用之計算公式有：CIE Lab、Hunter Lab、FMC2、CMC、CIELUV、XYZ[8-10]。

表 1 色差單位

NBS(ΔE=色差)
0.0~0.5
0.5~1.5
1.5~3.0
3.0~6.0
6.0~12.0
＞12

三、實驗

(一)實驗材料

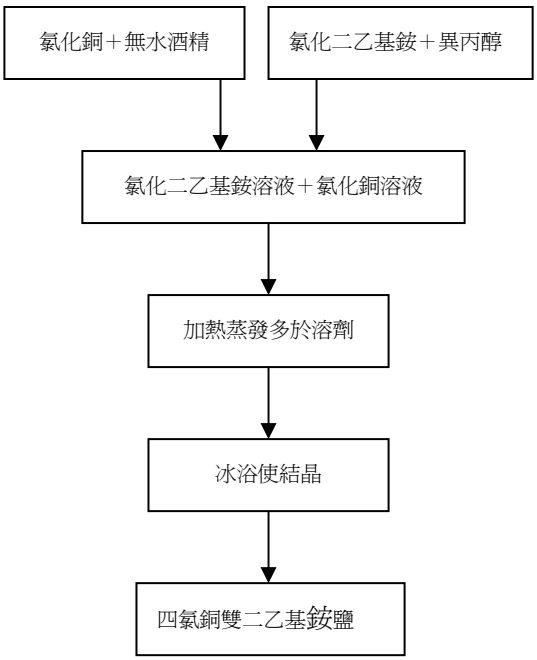
1.異丙醇IPA（isopropyl alcohol，C_3H_8O）
Purity 99.8%、第一化工。
2.無水酒精（ethanol，C_2H_5OH）
Purity 99.5%、 第一化工。
3.無水氯化銅（copper(II) chloride，
$CuCl_2.2H_2O$＝170.48）Purity＞98%、和光純藥株式會社。
4.氯化二乙基銨（diethylaminehydrochloride，
$(CH_3CH_2)_2$ NH・HCl）、第一化工。
5.聚乙烯醇 BP-24(Polyvinyl Alcohol，
$(CH_2CHOH)n$-$(CH_2CHOOCCH_3)m$-)
Purity 86~89%、第一化工。
6 氧化鋅 (Zinc Oxide，ZnO)
Purity 99.7%、第一化工。

(二)實驗設備

1.電磁加熱攪拌器。
型號:HMS-102-4、廠商:祥泰精機。
2.UV 光譜分析儀。
型號:V-6700、廠商:尚偉科技股份有限司。
3.自動塗佈機。
型號:K101。廠商: CONTROL COATER
4.電子天秤。
型號:FX-320。廠商:日本 A&D

(三)實驗流程

熱致變色材料製作



(四)樣本製作

本實驗的熱致變色材料，使用四氯銅雙二乙基銨鹽。而薄膜部份使用聚乙烯醇，將聚乙烯醇粉末用去離子水溶解分別配成重量百分濃度 10wt%，再分別加熱致 80℃持續 30 分鐘，再升溫至 150℃加熱 1 小時，置於室溫冷卻，分別再將聚乙烯醇溶液加入熱致變色粉末，配製成重量百分濃度 0.2wt%，在分別依重量百分濃度添加 ZnO(0.1wt%，0.15wt%、2.0wt%)再用塗佈機塗佈(500 μm)置於室溫下乾燥[11-13]。

四、結果與討論

(一)不同重量百分濃度對熱致變色聚乙烯醇添加氧化鋅薄膜 UV/Vis 透光度分析

依圖 3 可知隨氧化鋅濃度的增加透光度

會下降，在濃度 0.1wt%時可見光區的透光率有百分之 90%，而在 400nm 處各濃度透光值皆開始下降，而 390nm~100nm 波長處爲紫外光區，由此可知熱致變色聚乙烯醇添加氧化鋅薄膜有遮蔽紫外光的功效，而隨氧化鋅濃度的增加紫外光區的透光度也隨之下降代表遮蔽效果越好。而圖 4、圖 5、圖 6 爲各濃度熱致變色聚乙烯醇添加氧化鋅薄膜在室溫 27℃和高溫 60℃下的透光值，由圖 4、圖 5、圖 6 得知溫度的升高會使可見光到紫外光區透光值下降，原因爲 D65 光源通過薄膜被吸收和反射的光增加使得整體透光度下降，因此四氯銅雙二乙基銨鹽在溫度升高後分子構形改變使得薄膜顏色加深由黃綠色變爲黃褐色。

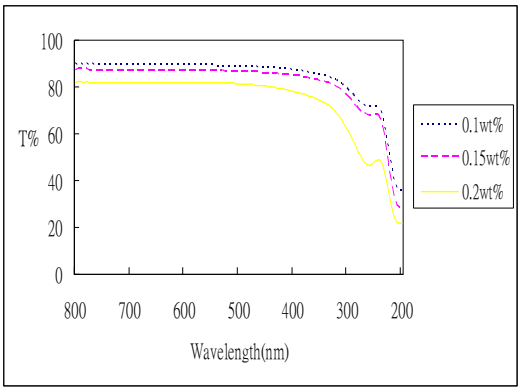


圖 3 熱致變色聚乙烯醇添加氧化鋅薄膜 UV/Vis 透光度圖譜

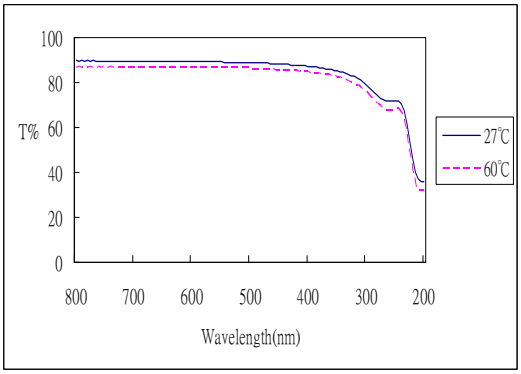


圖 4 0.1wt%熱致變色聚乙烯醇添加氧化鋅薄膜室溫 27℃和高溫 60℃UV/Vis 透光度圖譜

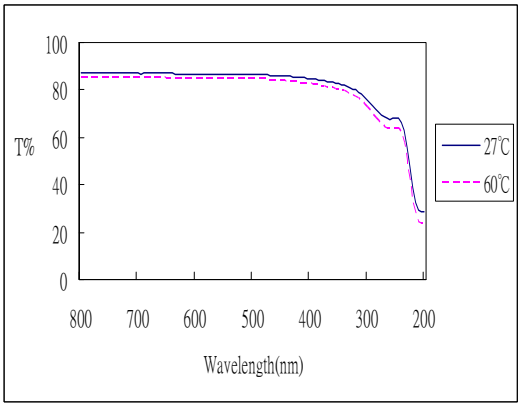


圖 5 0.15wt%熱致變色聚乙烯醇添加氧化鋅薄膜室溫 27℃和高溫 60℃UV/Vis 透光度圖譜

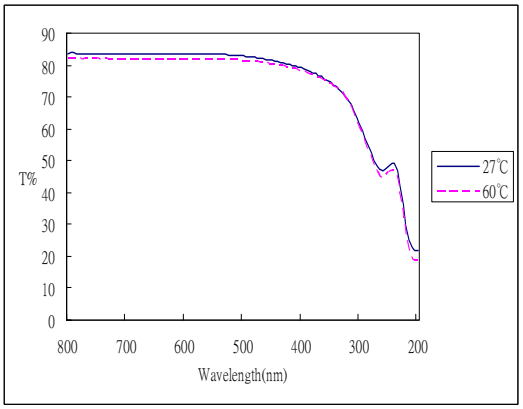


圖 6 0.2wt%熱致變色聚乙烯醇添加氧化鋅薄膜室溫 27℃和高溫 60℃UV/Vis 透光度圖譜

(二)不同重量百分濃度對熱致變色聚乙烯醇添加氧化鋅薄膜 UV/Vis 吸收值分析

依圖 7 得知隨氧化鋅添加量濃度的增加會使吸收值提高，而各濃度皆在 400nm 處開始吸收值上升，原因爲氧化鋅具有紫外光發光的能力，當有外加能量作用時會使價帶電子激發到導帶而發光，而氧化鋅的能隙爲 3.2ev 當電磁波能量低於 3.2ev 時將不被吸收，而波長降低到 300nm 範圍處，電磁波將被吸收，而由此吸收值圖譜更可以證實熱致變色聚乙烯醇薄膜添加氧化鋅時會使薄膜有吸收紫外線的能力。圖 8、圖 9、圖 10 爲各氧化鋅濃度在室溫和高溫下之吸收值，由前所述得知圖譜溫

度的升高可使吸收值上升。

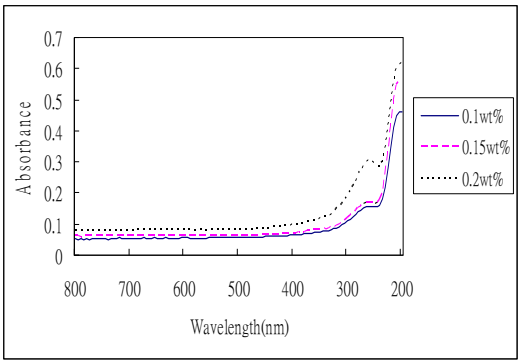


圖 7 熱致變色聚乙烯醇添加氧化鋅薄膜 UV/Vis 吸收值圖譜

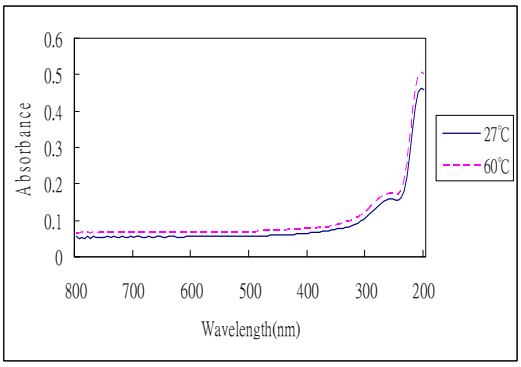


圖 8 0.1wt%熱致變色聚乙烯醇添加氧化鋅薄膜室溫 27℃和高溫 60℃ UV/Vis 吸收值圖譜

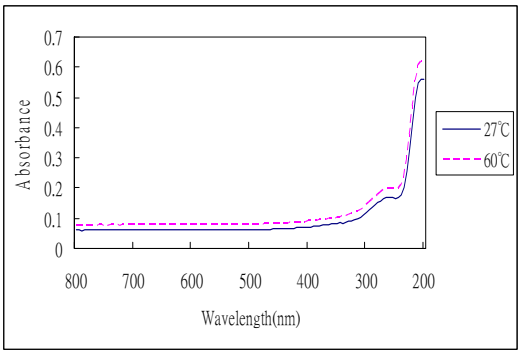


圖 9 0.15wt%熱致變色聚乙烯醇添加氧化鋅薄膜室溫 27℃和高溫 60℃ UV/Vis 吸收值圖譜

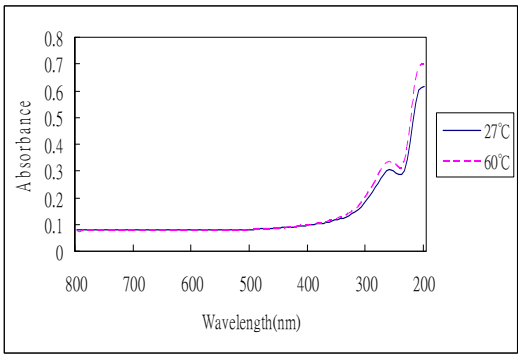


圖 10 0.2wt%熱致變色聚乙烯醇添加氧化鋅薄膜室溫 27℃和高溫 60℃ UV/Vis 吸收值圖譜

(三)不同溫度熱致變色聚乙烯醇添加氧化薄膜色差值分析

依照熱致變色聚乙烯醇添加氧化鋅薄膜吸收透光性質，我們選 0.2wt%爲測試色差樣本。表 2 爲溫度升高後和室溫下的色差值，在溫度爲 40℃時由表 1 的色差評價可知色差值爲 6~12，而在 60℃時的評價爲＞12，由此可知溫度在 40℃以上爲此熱致變色聚乙烯醇添加氧化薄膜利用範圍。

表 2 0.2wt%熱致變色聚乙烯醇添加氧化鋅薄膜高溫和室溫下之色差值

溫度（℃）	40℃	60℃
色差（△E）	7.47	12.97

五、結論

(一)熱致變色聚乙烯醇添加氧化鋅薄膜，隨氧化鋅添加量的增加會使紫外光區(390nm~100nm)透光率下降。

(二)熱致變色聚乙烯醇添加氧化鋅薄膜具有吸收遮蔽紫外線的功效，而隨溫度的升高會使吸收值上升，透光值下降。

(三)熱致變色聚乙烯醇添加氧化鋅薄膜的變色辨識溫度爲 40℃以上。

參考文獻

[1] S. A. Tomás , M. A. Arvizu, O. Zelaya -Angel, P. Rodríguez , Effect of ZnSe doping on the photochromic and thermochromic properties of MoO_3 thin films , 1-4 (2009).

[2] X.F. Qian, J. Yin, J.C. Huang, Y.F. Yang, X.X. Guo and Z.K. Zhu , The preparation and characterization of PVA/Ag_2S nanocomposite , 2-3 (2001).

[3] 楊定亞、陳智榮，設計合成以香豆素爲主體之螺喃化合物及其光致變色性質研究，私立東海大學應用化學研所，135-136 (2008)。

[4] 王大銘、蔡逸文，鹼處理對聚乙烯醇薄膜滲透蒸發 效能之影響，國立台灣大學化學工程研究所， 5-6、17-18 (2004)。

[5] 葉茂榮、黃堯堂，聚乙烯醇/碳酸鈣奈米材料的製備與特性，國立成功大學化學研究所，40，73 (2007)。

[6] 張志盛，光變色染料Chromenes的合成與研究，朝陽科技大學應用化學系碩士論文，2-11 (2004) 。

[7] 沈慶月、陸春華、許仲梓，光致變色材料的研究與應用，南京工業大學材料學院，材料報導，第十九卷，第十期，31-35 (2005) 。

[8] 王瑤池、李明、張仲志、徐明生，奈米級二氧化鈦薄膜發展與應用，八十二週年校慶暨第十三屆三軍官校基礎學術研討會 (2006) 。

[9] 張玉台，Spiropyran系及Spirooxazine系光變色機能性染料之合成及其性質研究所，國立台灣科技大學纖維及高分子工程技術研究所，11-18 (1998) 。

[10] 吳文毅，光變色性薄膜之製作及特性探討，國立成功大學化學工程研究所，2-5，8-15 (1993) 。

[11] H.M.Zidan, Effect of $AgNO_3$ filling and UV-irradiation on the structure and morphology of PVA films, 449-461 (1999).

[12] J .Kim, M. H. Kim, A photochromic dye activation method for measuring the thickness of liquid film , 497-504 (2006).

[13] Q. Chen, S. Nikumb, Laser processing of silicon at submicron scale using photochromic film , 411-417(2004).

華岡工程學報第 27 期 民國一百年一月 中國文化大學工學院
Hua Kang Journal of Engineering Chinese Culture University 27 (2011) 83-87

偏壓電路在多孔矽電化學蝕刻之應用與設計

林嘉淦[1*]、陳家國[2]
[1] 聖約翰科技大學電子工程研究所
[2] 中國文化大學化學工程與材料工程學系奈米材料碩士班
*Email: jclin@mail.sju.edu.tw

摘要

此研究以矽晶片經陽極電化學以及逆向偏壓蝕刻後，表面多孔矽層之分析。實驗中以掃瞄式電子顯微鏡觀察其結構及深度，再利用掃描式光激發光光譜儀檢測不同參數下之強度與波長。因為 p 型矽晶片電洞多的特性，在蝕刻時外加一逆向偏壓，藉此達到控制蝕刻劇烈與緩和的方式，使島塊形成減少，並且增加其平坦度以及均勻性。此方法可以使 p 型矽晶片有著類似 n 型矽晶片一般的平坦表面，且其價格卻較為便宜，整體實驗時間亦快速許多。

關鍵字：陽極電化學蝕刻、多孔矽、逆向偏壓 、掃瞄式電子顯微鏡

The Design of Bias Circuit on Electrochemical Anodization

J. C. Lin[1] and C. K. Chen[2]
[1]Department of Electronic Engineering, St. John's University
[2] Department of Chemical and Materials Engineering and Master Program of Nanomaterials, Chinese Culture University

Abstract

This research by the silicon chip with electrochemical anodization and reversion bias etching, The experiments including film thickness and properties of fabricated surface porous silicon were measured. Through different etching-parameter, and measured by SEM measurement. For clarifying this structure,photoluminescence characteristics which including wavelength and intensity for different etching-parameter were measured by Maple-PL. Because p-type silicon with features of electron holes. By electrochemical anodization and reversion bias etching to control experimental response. When reduce the island could increase luminous life. This way can make the p-type silicon has flat surface just like n-type silicon ,and more cheaper than n-type silicon ,and saving more time.

Keyword：Anodization electrochemistry etching、porous silicon、reversion bias Scanning Electron Microscope

一. 前言

近來，多孔矽之特性引起許多科學家的注意，在眾多研究中顯示，多孔矽結構具有吸收和減少光反射的特性，加上可調變能隙(modulated energy bandgap)、高電阻係數(high ressitivity)、極大表面積/體積比(surface area-to-volume ratio)以及與塊材矽(bulk silicon)相同的單晶結構，矽材料只需利用簡單電化學蝕刻即可製作，使之極適合應用於製作半導體光學與光感應元件。

多孔矽的發現源於 1956 年，美國貝爾實驗室中 Uhir 利用氫氟酸爲電解液對矽基板進行電子拋光時發現基板表面有一層黑色薄膜[1]；接著 1970 年之後多孔矽廣泛被運用在 SOI 技術上[2]；1984 年 Pickering 提出隨製備參數的不同多孔矽在室溫環境發光現象也會有所改變，但當時無提出適當理論解釋此現象[3]；1990 年，Canham[4]發現室溫下利用藍綠光雷射照射多孔矽發出橙色光，進而研究探討其中特性，藉由製程參數的改變將影響激發光之波長與亮度，而後提出量子侷限模型解釋此現象；Lahamn 和 Gosele 更認爲多孔矽的尺寸與能帶結構之能隙升高有關；1991 年，Aexl Richter[5]發現多孔矽的電激發光的現象進而研製出多孔矽發光二極體，此後多孔矽應用產品逐漸開發成熟，例如光電元件、太陽能電池、感測器等等。

二. 理論

多孔矽的製備，利用氫氟酸爲電解液以電源供應器提供電流，在矽晶圓之表面進行蝕刻作用，使晶圓表面形成不規則孔柱狀，其中電壓會隨蝕刻深度而逐漸降低，在陽極氧化的過程中隨電流進行，在多孔矽層將有似挖溝現象產生。

多孔矽量子模型中，電洞爲電化學蝕刻反應之必備條件，因爲多孔矽與結晶矽相比下有較大能隙，隨電化學反應之進行，多孔矽尺寸變小而能隙漸變大，則電洞需要更充沛的能量才能穿越過多孔矽層。假設此需能量爲 Eq，而當所需能量 Eq 大於外加偏壓時，電洞就無法越過能障，當多孔矽缺乏電洞供應發生時電化學反應就會中斷。

若蝕刻過程中給於矽晶片適當照光，多孔矽之上表層將產生電子電洞對，其中電子會因爲外加偏壓因素往矽基板的方向移動(矽基板接陽極)，而電洞會進入氫氟酸溶液中，使反應繼續。

在蝕刻初期，會先在鍵結較脆弱或表面較不平整的部分進行蝕刻反應，等到有孔洞出現時，可觀察出於孔洞頂端爲電場最強的地方，如此一來電流會經過此區，因此蝕刻方向會向下鑽而不是往左右侵蝕，此現象在 N 型較明顯，因爲 N 型中電洞爲少數載子，因此孔洞邊緣之反應速率將遠低於孔洞尖端[6]。

陽極側施加正電壓，陰極側施加負電壓，這樣就稱爲正向偏置，所加電壓爲順向偏壓。整體來看，電子從陰極流向陽極（電流則是由陽極流向陰極）。在這個區域，電流隨著偏壓的增加也急遽地增加。伴隨著電子與電洞的再結合，兩者所帶有的能量轉變爲熱（和光）的形式被放出。

在陽極側施加相對陰極負的電壓，就是反向偏置，所加電壓爲逆向偏壓。實際的元件雖然處於反向偏壓狀態，也會有微小的反向電流（漏電流、漂移電流）通過。當反向偏壓持續增加時，還會發生隧道擊穿或雪崩擊穿或崩潰，發生急遽的電流增加[7]。

三. 實驗

〈一〉矽晶片之清潔

將矽晶片裁成 3x3cm，放入容器中並倒入酒精浸泡，以超音波震盪器清洗 10 分鐘，去除表面雜質，取出後在放入裝有去離子水和氫氟酸混合液的容器中，浸泡約 30 秒以去除晶片表面上的氧化層，之後再將試片浸泡於去離子水溶液中，震盪 10 分鐘，迅速用氮氣槍將其吹乾，使矽晶片表面無留有水痕。

〈二〉陽極電化學以及外加偏壓蝕刻

圖 1 為陽極電化學以及逆向偏壓蝕刻示意圖，先在矽晶片拋光面及背面接上偏壓迴路，再將矽晶片放在電化學蝕刻槽的隔離O環下，再將銅片底座鎖緊，倒入氫氟酸與酒精混合液於蝕刻槽內，白金線置入混合液中接上負極，矽晶片背面銅片接正極，以電源供應器供應電流，電源啓動即可調整參數蝕刻晶片[7]。

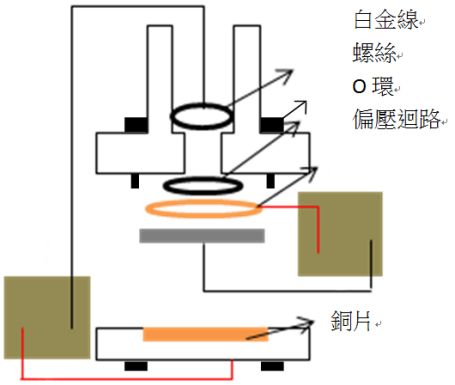
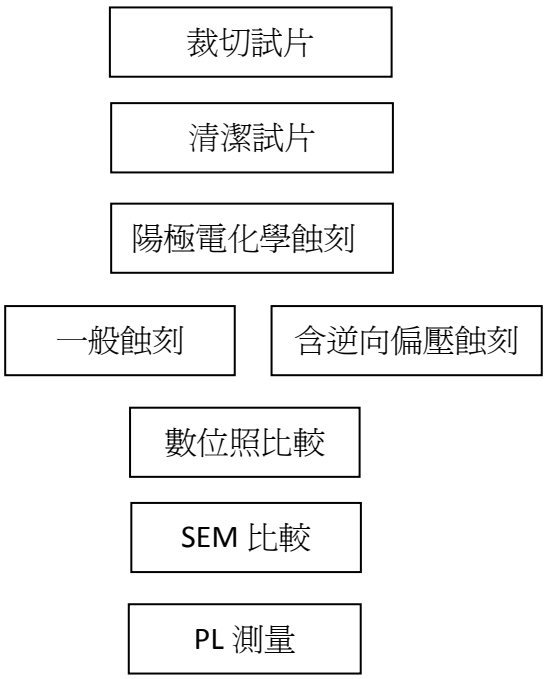


圖 1 陽極電化學以及外加偏壓蝕刻槽示意圖

〈三〉分析

利用掃描式光激發光譜儀(Maple PL)檢測其強度與波長，再用掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察表面與測面結構。



四. 結果與討論

此實驗利用，氫氟酸：酒精=1：3、蝕刻電流 0.02A、0.08A、0.16A、逆向偏壓電流皆為 2A、時間 7.5 分鐘蝕刻 p 型矽晶片。

由圖 2 知在只有蝕刻電流 0.02A 無附加逆向偏壓電流情況下已經產生島塊，而在圖 3、4、5 p 型矽晶片蝕刻後，發現在 0.02A 蝕刻後，其表面只產生些微孔洞，隨著電流上升到 0.08A，其表面孔洞逐漸增加，最後在0.16A 下，其表面由孔洞轉變成島塊狀。

在側視圖亦可看出在圖 6 蝕刻電流為 0.02A 情況下表面已經形成島塊，在圖 6-9p 型矽晶片蝕刻之側視圖亦可看出矽晶片在不同電流下由些微孔洞轉變為島塊的變化。

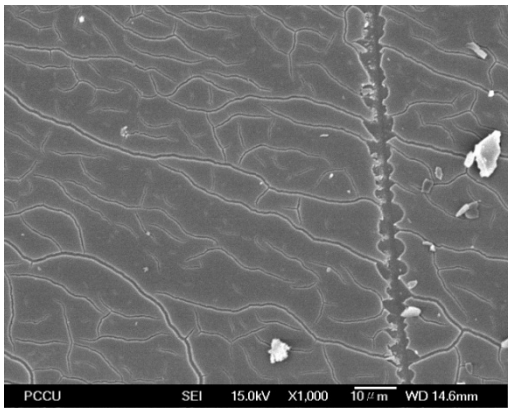


圖 2 蝕刻電流 0.02A p 型矽晶片蝕刻後表層 SEM 之側視圖

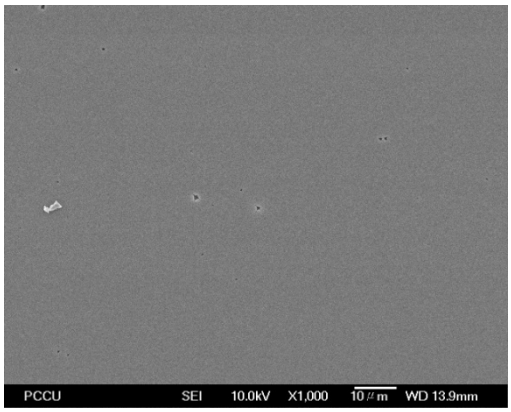


圖 3 蝕刻電流 0.02A、逆向偏壓電流 2A p 型矽晶片蝕刻後表層之 SEM 俯視圖

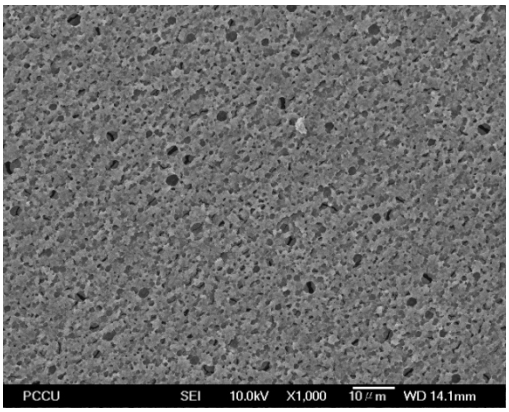


圖 4 蝕刻電流 0.08A、逆向偏壓電流 2A p 型矽晶片蝕刻後表層之 SEM 俯視圖

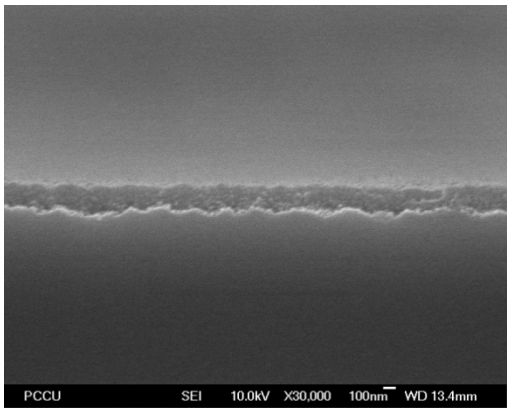


圖 7 蝕刻電流 0.02A、逆向偏壓電流 2A p 型矽晶片蝕刻後表層之 SEM 側視圖

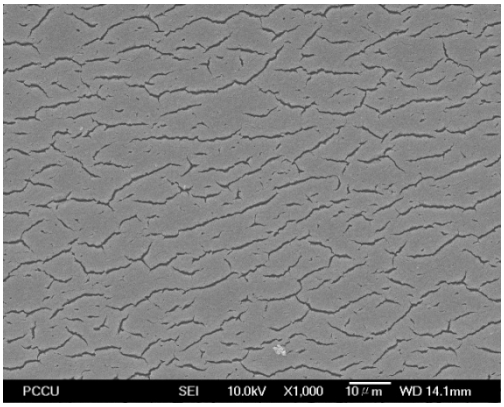


圖 5 蝕刻電流 0.16A、逆向偏壓電流 2A p 型矽晶片蝕刻後表層之 SEM 俯視圖

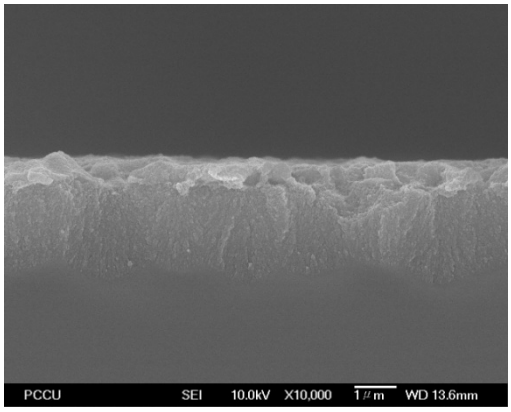


圖 8 蝕刻電流 0.08A、逆向偏壓電流 2A p 型矽晶片蝕刻後表層 SEM 之側視圖

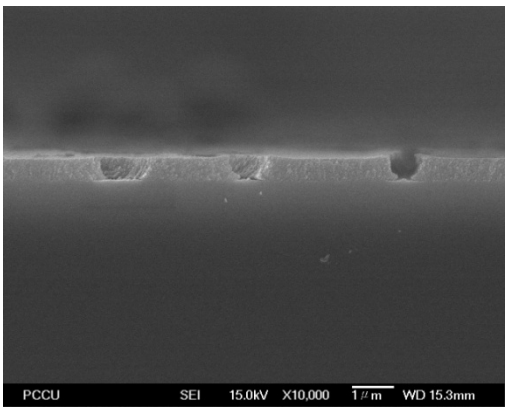


圖 6 蝕刻電流 0.02A p 型矽晶片蝕刻後表層 SEM 之側視圖

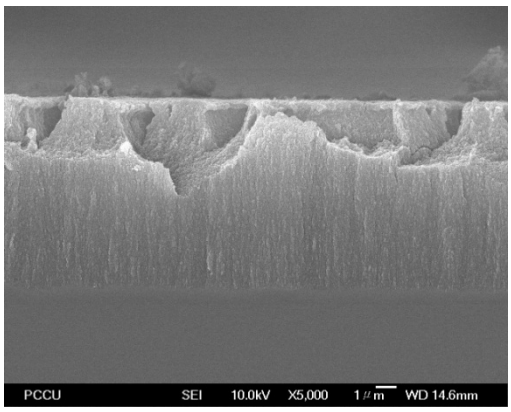


圖 9 蝕刻電流 0.16A、逆向偏壓電流 2A p 型矽晶片蝕刻後表層 SEM 之側視圖

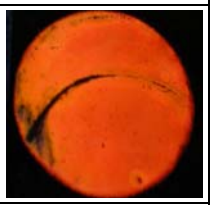
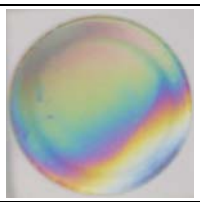
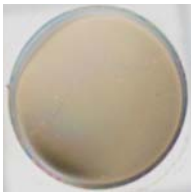
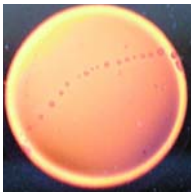
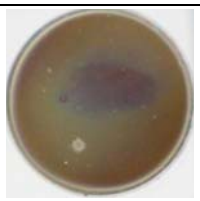
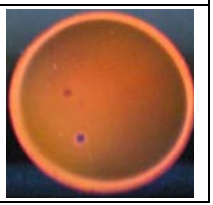
	日光下	UV 光 波長 254nm
電流 0.02A		
電流 0.02A 逆向 2A		
電流 0.08A 逆向 2A		
電流 0.16A 逆向 2A		

表 1 p 型矽晶片蝕刻後，在日光與 UV 光(254nm)下之數位照

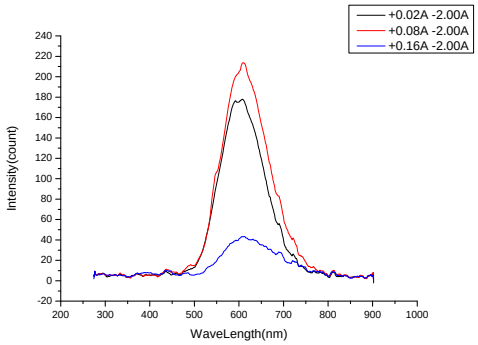


圖 10 p 型矽晶片蝕刻後，於掃描式光激發光譜儀

由圖 10 中可發現蝕刻 p 型矽晶片在 0.02A 蝕刻電流下，強度約為 180，而在 0.08A 蝕刻電流下，強度約為 220，蝕刻電流升高到 0.16A 時強度則降到 40 左右。

由圖 8 中與表一另一發現是 0.02A-0.08A 之間還有可探討的最佳蝕刻電流參數，因為蝕刻電流增添一些或是減少一些即會改變其蝕刻表面深度，若蝕刻的速度跟不上拋光速度，晶片不能形成多孔矽，就無法使受光激發光。

五. 結論

此實驗將矽晶片多增加逆向偏壓原因在於，p 型矽晶片由於電子電洞對相當多導致蝕刻劇烈，在表面極易形成島塊狀，為了使 p 型矽晶片可以像 n 型矽晶片形成有規則的孔柱，所以以外加偏壓方式將電洞往下沉積，藉此緩和蝕刻反應，並且表面粗糙度比僅蝕刻表面平滑，照光之後看起來也細緻很多，亦可使多孔矽發光均勻，如此可說明使用逆向偏壓可以對蝕刻進行控制。

參考文獻

[1] A. Uhlir, Jr., “Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon,” Bell System Tech. J., vol. 35, pp. 333−347, 1956.

[2] C. Pickering, M. J. J. Beale, D. J. Robbins, P. J. Pearson and R. Greef, J. Phys. C, Solid State Phys., 1984, Vol. 17, pp. 6553.

[3] Canham, L. T. Appl. Phys. Lett. 57, 1046−1048 (1990)

[4] López-García, J.; Martín-Palma, R.J.; Manso, M.; Martínez-Duart, J.M. Porous silicon based structures for the electrical biosensing of glucose. Sens. Actuat. B-Chem. 2007, 126, 82–85.

[5] 黃鈺斌，” 多孔矽材料於微電機系統之應用” ，成功大學電機工程研究所碩士論文，2000

[6] 后希庭，” 多孔矽製程研究、結構分析及其應用” ，聖約翰科技大學自動化與機電整合研究所碩士論文，2006

[7] Basic Electric Cricuit Analysis

華岡工程學報第 27 期 民國一百年一月 中國文化大學工學院
Hua Kang Journal of Engineering Chinese Culture University 27 (2011) 88-95

越障車之設計與研究

溫松誠、廖彥翔、蕭睦融、曾敏烈*
中國文化大學機械工程學系
*Email: mtseng@staff.pccu.edu.tw

摘要

本文介紹越障能力較高的越障車之設計與研究。包含機構設計與機電整合控制兩部分。機構設計是參考Shrimp探測車的結構，採用結合輪與足的雙重功能，利用兩者的優點使它成為一個具有高自由度並且機動性也有不錯表現的越障車。因為在行走遇到障礙物時連桿會被動的改變各個輪軸間的位置，並保持每個輪胎確實的接觸到地面，使得越障車在越障時擁有一定的摩擦力與穩定性，這能使車子對於越障方面的性能更加提升。機電整合控制是使用無線遙控的方式操控車子，採用無線收發模組配合有雙橋驅動器的IC來控制馬達的正反轉，使我們達到能夠遠端遙控越障車的目的。
關鍵詞： 越障車、無線遙控、機構設計

Design of an Adaptive Configuration Vehicle

Song-Sian Wun, Yan-Siang Liao, Mu-Rong Siao, and Ming-Lei Tseng*
Department of Mechanical Engineering, Chinese Culture University

Abstract

This study describes the design of an adaptive configuration vehicle (ACV) which is able to overcome barriers. There are two parts in the study – mechanism design and mechatronic control. Referring to structure of Shrimp rover, we combine tires with feet to improve the flexibility and mobility of the vehicle in mechanism design part. Linkage will change the position of each tire while encountering barriers, and thus ensure every tire remain in contact with the ground. This will in turn give the vehicle enough friction and stability to enhance the ability to conquer barriers. Finally, we maneuver the vehicle through remote control. With wireless remote module and dual-bridge driver IC, we are able to control the vehicle at will remotely.
Key words: adaptive configuration vehicle, remote control, mechanism design

一、前言

未來是個以機器代替人力的時代，許多具有危險又不易接近的狹小崎嶇環境中，不論探測、救災或取物皆急切需要一個特殊的機器來代替人。例如到達特殊環境進行探測、採集和地震救災，但並非所有的地形都是平坦的，爲了讓機器能到達任何地方工作不受地形所限制，因此希望能製作出一台具有較高越障能力的機器車。

一般機器人大多是在平坦的地面進行工作，所以較少針對在崎嶇地面使用時的越障能力進行改良。常見的移動方式有輪型、步行與履帶型，這三種各自擁有優缺點。輪型運轉及保養較爲容易；價格較低，具普遍性；機動性高，可以高速駕駛；但較不適合不平坦地面。履帶打滑少，摩擦力大；接觸地面面積寬大，容易通過高低不平地面；重心低，適合於坡地作業；轉向半徑小，操作容易。步行有一定的越障能力；在跨越障礙時，較能使整體保持平穩狀態；整體結構複雜，成本較高。所以，我們要找出適合的越障方式來設計我們的越障車，希望能夠跨越輪胎直徑1.5倍

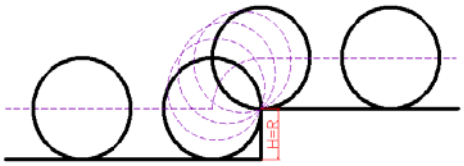
的高度，並在越障時能保持平穩。

二、機構設計

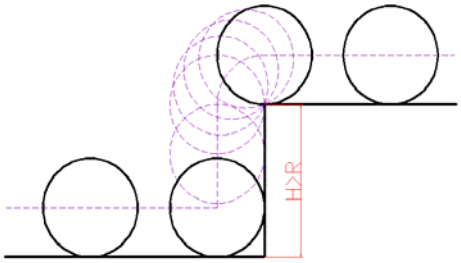
（一）攀爬機構設計

根據各個方式的優缺點的比較，最後採用結合輪與足的移動方式，擁有輪型的高機動性加上足型的高自由度，並參考Shrimp探測車的機構製作越障車[6]。

一般車子能跨越垂直高度障礙物的極限大該是如(圖一)所示輪胎半徑左右的高度。當輪胎能垂直爬升時它的移動軌跡如(圖二)。

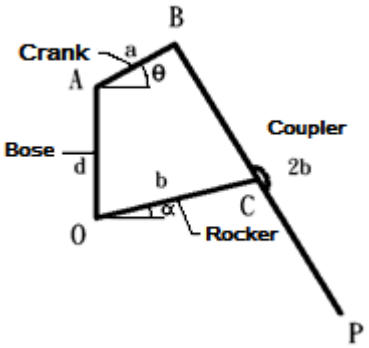


圖一 階梯高度等於輪子半徑時



圖二 階梯高度大於輪子半徑時H=1.5R

爲了達到垂直爬升，所以使用特殊機構結合輪子做爲攀爬機構(圖三)。首先，我們需分析攀爬機構爬升的情況。假設攀爬機構中輪胎軸心位置在P點，將連桿的各個連接點做位置分析[5]。



圖三 攀爬機構

把兩點連線當作向量，我們可以得到下列方程式：

$$\overrightarrow{OB} = \overrightarrow{OA} + \overrightarrow{AB} \quad (1)$$

$$\overrightarrow{BC} = -\overrightarrow{AB} - \overrightarrow{OA} + \overrightarrow{OC} \quad (2)$$

$$\overrightarrow{OC} = b(\cos\alpha\vec{i} + \sin\alpha\vec{j}) \quad (3)$$

$$\overrightarrow{OA} = d\vec{j} \quad (4)$$

$$\overrightarrow{AB} = a(\cos\theta\vec{i} + \sin\theta\vec{j}) \quad (5)$$

$$\overrightarrow{OP} = 2 * \overrightarrow{OC} - \overrightarrow{OA} - \overrightarrow{AB} \quad (6)$$

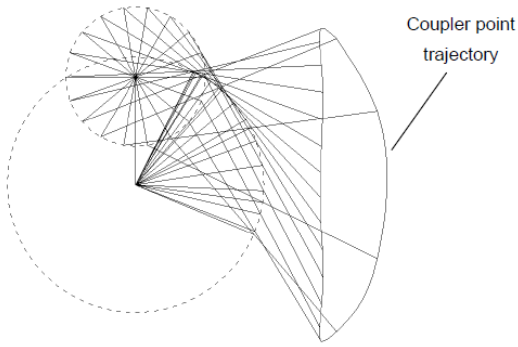
$$\begin{aligned}\overrightarrow{OP} &= 2 * b(\cos\alpha\vec{i} + \sin\alpha\vec{j}) - d\vec{j} \\ &\quad -a(\cos\theta\vec{i} + \sin\theta\vec{j}) \\ &= (2b\cos\alpha - a\cos\theta)\vec{i} + \\ &\quad (2b\sin\alpha - d - a\sin\theta)\vec{j}\end{aligned} \quad (7)$$

設 O 點爲(0,0) ，則 P 點座標爲

X : $2b\cos\alpha - a\cos\theta$

Y : $2b\sin\alpha - d - a\sin\theta$

以 AB 桿每隔幾度畫一次軌跡，當旋轉 360 度所得到的攀爬機構移動軌跡圖(圖四)。

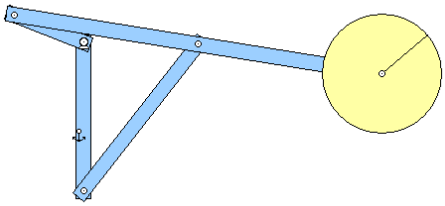


圖四 移動軌跡圖

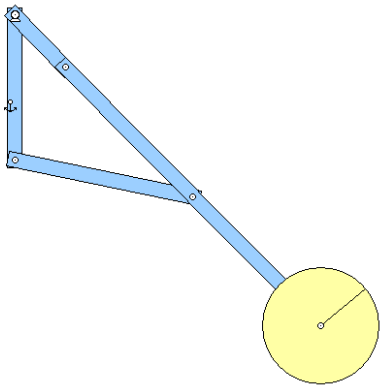
當攀爬時，所需要的是 P 點移動軌跡中左半邊近似直線的軌跡，使輪胎能順利的向上抬升。因預期目標設定在能跨越輪胎直徑 1.5 倍的高度，此攀爬機構能夠活動的垂直範圍至少要達到 120 mm (因爲輪胎直徑 80 mm)。

設定爬升機構 1 的比例爲： a = 50 mm, b = 125 mm, d = 100 mm。依此尺寸用 Working Model 所模擬出來的此機構在實際的情況中會有死點，機構所能抬升的最高情況是圖五、最低是圖六。再用 Working Model 繪製出從死點 1 到死點 2 的軌跡。從(圖七)可以看出從(0,0)是輪軸一開始的位置，到最高點約可以抬升至(0,17.5)位置，符合我們所要達到的預期目標 12cm，依此比例設計的

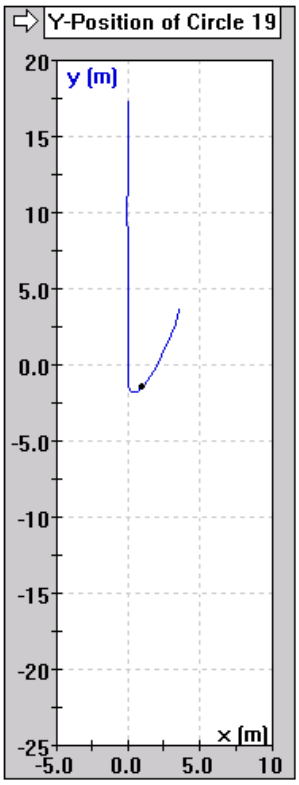
機構所抬升的高度符合我們的要求，但下降的高度不佳。



圖五 機構1的死點1

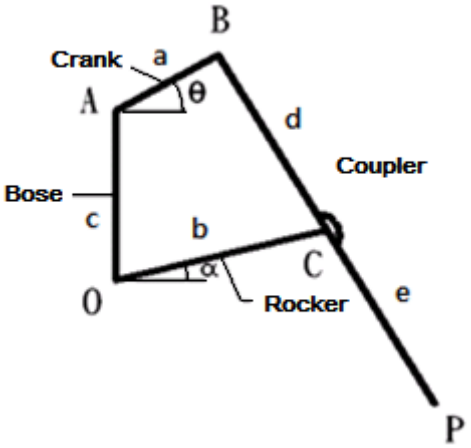


圖六 機構1的死點2



圖七 攀爬機構1的軌跡

參考shrimp的比例(圖八)，重新設定連桿比例: a = 126 mm, b = 142 mm, c = 63 mm, d = 85 mm and e = 240 mm。



(圖八) shrimp探測車比例

$$\overrightarrow{OA} = c\vec{j} \tag{8}$$

$$\overrightarrow{OB} = \overrightarrow{OA} + \overrightarrow{AB} \tag{9}$$

$$\overrightarrow{BC} = -\overrightarrow{AB} - \overrightarrow{OA} + \overrightarrow{OC} \tag{10}$$

$$\overrightarrow{OC} = b(\cos\alpha\vec{i} + \sin\alpha\vec{j}) \tag{11}$$

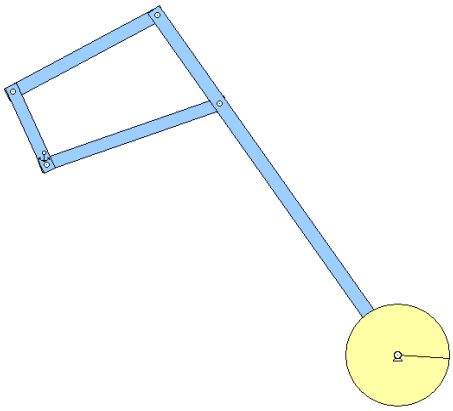
$$\overrightarrow{AB} = a(\cos\theta\vec{i} + \sin\theta\vec{j}) \tag{12}$$

$$\overrightarrow{CP} = \frac{e}{d}\overrightarrow{BC} \tag{13}$$

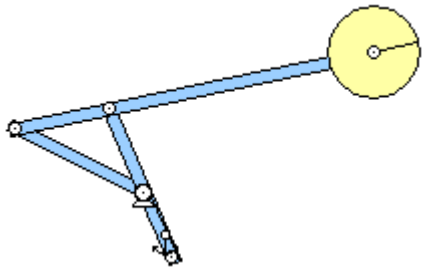
$$\overrightarrow{OP} = \overrightarrow{OC} + \overrightarrow{CP} \tag{14}$$

$$\overrightarrow{OP} = b(\cos\alpha\vec{i} + \sin\alpha\vec{j}) + \frac{e}{d}[-c\vec{j} - a(\cos\theta\vec{i} + \sin\theta\vec{j}) + b(\cos\alpha\vec{i} + \sin\alpha\vec{j})] \tag{15}$$

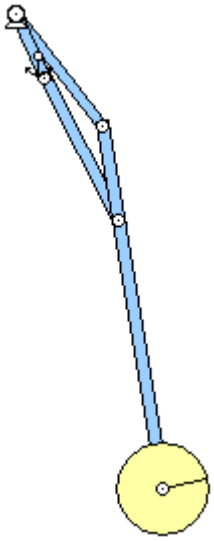
參考 shrimp 的比例，所繪製的機構如（圖九)。用 Working Model 所模擬此機構的死點，如(圖十)(圖十一)。



圖九 參考shrimp的連桿

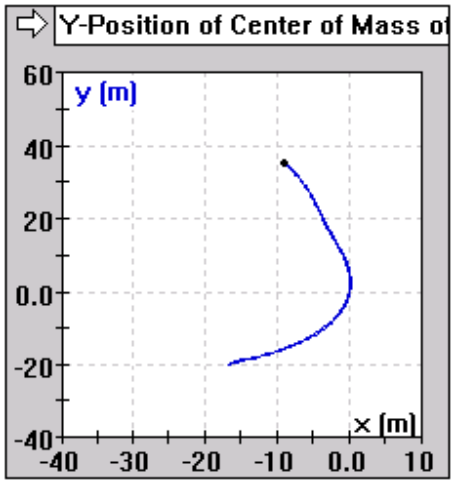


圖十 機構死點1



圖十一 機構死點2

從(圖十)跟(圖十一)可以看出爬升機構的上升下降程度明顯比前者高出許多。接著用 Working Model 繪製出從死點1到死點2的軌跡。從(圖十二)得知從(0,0)是輪軸一開始的位置到最高點約可以抬升至y = 36 位置，最低位置在 y = −20，所以此比例在抬升的表現不但符合需求也優於前者，下降的程度也比前者更佳。因此採用此種機構。

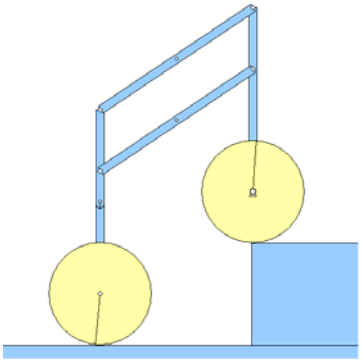


圖十二 攀爬機構2的軌跡

（二）平行連桿機構設計

平行連桿運動時兩個輪軸間的距離不會改變。所以相當於是一般的車子一樣固定軸距。使用平行連桿的話，不但能把底盤抬高避免越障車在跨越障礙時，因車身太低導致車身卡到障礙而無法前進。另一方面使用此連桿能使越障車在跨越障礙物時，一輪先跨上障礙物此時車身只抬升了障礙高度的一半，第二輪在跨上障礙物車身才完全抬升。這樣能使越障車在跨越障礙物時重心的起伏程度不至於太快，使車子在行進時能更加的平穩。

此連桿也能藉由重量使輪胎時常保持在與地面接觸的狀態，在平穩方面有更好的表現。水平方向的連桿長度會影響連桿所能跨越障礙物的高度。因此用 Working Model 製作連桿來模擬，最後設定桿長在 200 mm。



圖十三 平行連桿機構

三、車體及動力模組

（一）馬達

我們採用標準規格的直流減速馬達如(圖十四)，因爲越障車需要的是跨越障礙，所以著重在馬達扭力的表現上。該馬達輸出扭矩達9 kg・cm符合我們的需求，負載轉速30 rpm速度雖然不快，但以穩定爬越障礙爲優先。

此馬達的設計是屬於偏心的馬達軸，這能使在設計車體時，提高馬達離地面的距離，避免卡到障礙物。馬達電壓DC12V 負載電流0.4A 使用充電電池即可達到電源需求。

型號：37GB3329
電壓：DC12V
空載轉速：40rpm
負載轉速：30rpm
輸出扭矩：9kg・cm
重量：0.2kg
數量：6顆

圖十四 直流減速馬達

（二）輪胎

輪胎採用1/8遙控車用輪胎(12mm六角軸)，直徑80mm、寬度36mm的萬能胎(圖十五)。因爲此輪胎較軟，在抓地力上有不錯的表現，且只需加個聯軸器就能與馬達連接應用。

圖十五 遙控車輪胎

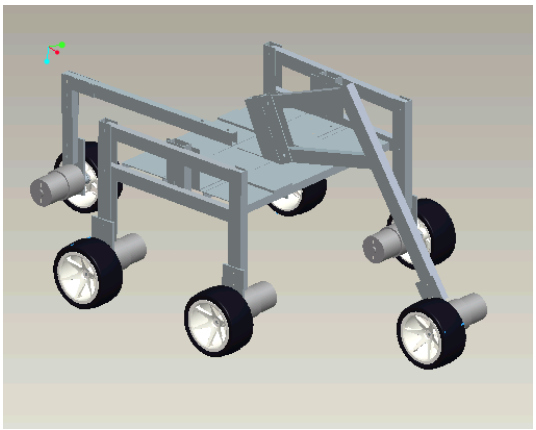
（三）電池

電池採用1.2V、電容量1900mAH的鎳氫充電電池。因爲取得容易，放電能力也能達到馬達負載電流0.4A*6 = 2.4A 的能力，體積也不大(三號電池大小)，採用5顆串聯的方式分成2組6V，不僅擺放較容易，也較好分配重量。

（四）車體設計

車體使用多種標準規格的鋁擠型、方型管、L型和鋁扁條來製作。鋁不僅重量輕、強度方面對於越障車所需的強度也足夠應付，而且也很好加工，是很適合製做車體的材料。

最後根據所有零組件的尺寸，使用Pro/E繪製出車體的原型(圖十六)，以免發生無法配合的情況。



圖十六 車體設計圖

(圖十七)是根據Pro/E所繪製出設計圖的尺寸製作出來的車體[1][2][3]。由於一切都已事先用軟體先模擬配合過，實際製作時只要能依照尺寸確實的完成即可，不會浪費材料。

圖十七 實際製作出來的車體

車體全採用M4螺絲所固定，並使用止鬆螺帽，避免越障車在運動時各個桿件轉動時使螺絲鬆脫。並且利用ㄇ字型鋁材和方形管互相配合製作出連桿部分，不但效果比鋁扁條好重量也減輕不少、強度也上升了。後來也將原本沒考慮到的前後輪沒對

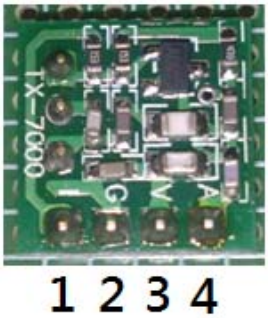
準中心的問題加以改善。

四、機電整合控制

控制方面以無線方式來遙控越障車，使它能達成代替人類到達各式地形環境進行探測、採集、救災…等等的目的[4]。

（一） 無線電收發模組

發射器採用型號爲 SL-T200-315(圖十八)，因爲體積小、高功率，外加天線可達 100M 以上。接收模組則採用型號爲 SL-R200-315(圖十九)，因爲高靈敏度、抗雜訊，可長距離控制馬達。不但能有效的縮小體積、減輕重量，對於電路的失敗率也能降低。



PIN1 : DATA IN
PIN2 : GND
PIN3 : Vcc
PIN4 : ANT(About 16.4 cm)
PIN=4P/2.54 180° *1
PIN L = 6mm

圖十八 發射器

PIN1 : Ant About(22.6cm)
PIN2 : GND
PIN3 : GND
PIN4 : Vcc
PIN5 : Vcc
PIN6 : TEST(不接)
PIN7 : OUT
PIN8 : GND
Moulation : AM
Supply Voltage : 4.4~6VCD
PIN=4P/2.54 90°*2

圖十九 接收器

（二）編碼器HT-12E、解碼器HT-12D

HT-12D與HT-12E的主要特性爲：應用CMOS技術，具有電、防雜訊等優點。工作電壓在2V~12V。內含振盪電路，只需外加一只電阻即可提供工作頻率。HT-12E編碼IC可以有2^8＝256組密碼設定，並可傳送4個位元資料。HT-12D解碼IC具有4位元資料輸出，8位元密碼設定，輸出資料具有拴鎖功能。

（三）DIP開關

DIP開關其原理就是將switch開關整合成一個，藉由調整JUMP開關來設定密碼。使用8組開關，密碼組合可達到2^8＝256個，有這密碼設定的功能，可以以一個發射器對多個接收器，或是多個發射器對一個接收器，應用範圍增加。

（四）TA7279P 馬達驅動IC

TA7279P爲將2個獨立的橋氏驅動電路裝在一個IC內，可控制兩顆電刷馬達。

(1) 在IC輸入腳位，加入0或1的邏輯位準信號，以此作輸入信號的組合來作不同的控制，例如正轉、反轉、停止、快速制動等四種功能。

(2) IC工作電壓與馬達驅動電壓可獨立輸入，可作伺服控制；IC工作電壓範圍爲6~18V，馬達驅動電壓爲 0~18V。

(3) 內建熱截斷電路(thermal shut down circuit)與過電流保護電路(over current protector)。

(4) 電流輸出平均可達1.0A，最大值爲3.0A

(5) 工作溫度爲–30到75°C

（五）電路設計

1. 發射模組電路

發射模組使用315 MHz 頻率，HT-12E爲編碼IC，其Pin1~Pin8連接DIP開關，調整JUMP來設定密碼，當發射模組與接收模組的密碼設定相同時才能進行收發動作；HT-12E編碼IC的Pin10~Pin13是控制訊號輸入腳位，接收外部ON/OFF訊號。使用3顆1.5V乾電池4.5V當作電源。因輸入電壓小於5V所以不需額外加電阻。

2. 接收模組電路

接收模組使用315MHz頻率，HT-12D爲解碼IC，其 Pin 1~Pin 8連接DIP開關，調整JUMP來設定密碼，當發射模組與接收模組的密碼設定相同時才能進行收發動作；HT-12D解碼IC的Pin 10 ~ Pin 13是控制訊號輸出腳位，隨著發射端的訊號產生不同的動作，如高、低電位。使用6v電源。

3. 馬達驅動電路

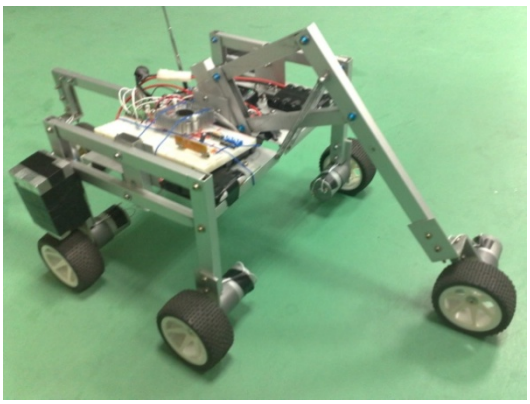
馬達驅動電路將接收器的輸出1、2、3、4分別接到TA7279P的1、2、3、12、13腳位。OUT-A連接左側3顆馬達，OUT-B連接右側3顆馬達。當接收器接收到訊號時，改變輸出1234的高低電位就會使TA7279P馬達的電流正流、逆流，達到控制2組馬達正反轉的目的，也能使馬達快速停止。TA7279P與接收器共用6V的電源，馬達則用另外的12V電池供給電源。

原先用接收器、TA7279P和馬達3者共用同一個電源使電路在工作時，馬達電壓嚴重影響到接收器的電位，所以干擾非常嚴重，幾乎沒辦法正常的操作。解決的方法有2種：一種是把馬達獨立電源，另一種是把馬達用光耦合器隔離。由於成本考量，最後使用獨立電源來解決此問題。

五、測試

最後將機構設計與機電控制系統加以組裝完成越障車(圖二十)。馬達、接收器等安裝在車體上，並且平均擺放避免重量不平均導致車子不平衡。車身總長爲690 mm、寬度爲400 mm、高度爲325 mm，如果拉長天線高度爲415 mm。攀爬機構輪軸與平行連桿輪軸距220 mm、平行連桿間軸距200 mm、平行連桿與後輪軸距190 mm，車體重量爲4.3 kg。

在電池充飽情況下做攀爬障礙物測試(圖二十一及表一 ~ 四)，電壓約在13V左右、障礙物材質皆爲水泥地。在攀爬樓梯時，由於樓梯的不同尺寸的數量有限，所以只能做幾樣測試，從表一可以看出越障車能跨越的樓梯最高爲18cm，但有些樓梯雖然高度較低，但長度也較短使得坡度變陡峭越障車無法連續攀爬。能下樓梯的最大極限爲高17.5cm長24cm。如果樓梯在更陡峭越障車很可能會翻覆。在單純只越過1階垂直障礙物最大極限在21cm左右。以上皆有可能因障礙物材質不同而抓地力有所不能造成越障能力的改變。表四所示越障車能爬坡的極限約在36.5度的斜坡。



圖二十 越障車成品

圖二十一 實際越障

圖(二十一)爲實際越障的情形。當車子行駛遇到障礙物時前輪會先與障礙物接觸並緊貼著，因六個輪胎接具有動力所以能先將前輪抬升，抬升完後能將一部分的重量往上移。之後輪到平行連桿前方兩輪接觸障礙物，因六個輪胎在攀爬過程中都始終與地面接觸無懸空，所以當某幾個輪胎需要做攀爬動作時，其他輪都能給它足夠的摩擦力爬升。在爬單一階梯時，共分成4次(前方機構1輪、平行連桿前兩輪、後兩輪和後一輪)依序的攀爬完成越障動作。

由於時間的限制，越障車的運動特性、速度和限制等量化的測試，將作爲未來的工作。

表一 攀爬樓梯測試

樓梯	是否可行
1. H14cm L28cm	可
2. H16.5cm L29cm	可
3. H18cm L29cm	可
4. H15cm L26cm	否
5. H17.5cm L24cm	否
6. H22cm L24cm	否

表二 下樓梯測試

樓梯	是否可行
1. H14cm L28cm	可
2. H16.5cm L29cm	可
3. H18cm L29cm	可
4. H15cm L26cm	可
5. H17.5cm L24cm	可
6. H22cm L24cm	否

表三 單階垂直高度測試

樓梯	是否可行
1. H8cm	可
2. H10cm	可
3. H14cm	可
4. H15cm	可
5. H17.5cm	可
6. H18cm	可
7. H20cm	可
8. H21cm	可
9. H25cm	否
10. H28cm	否

表四 爬坡測試

坡度	是否可行
1. 10 度	可
2. 15 度	可
3. 20 度	可
4. 25 度	可
5. 30 度	可
6. 35 度	可
7. 36 度	可
8. 36.5 度	可
9. 37 度	否

六、結論

越障車的製作屬於系統整合工程，有相當難度。製作的過程必須整合多科專業知識與軟體，加上機械加工的技能才能完成。我們利用Pro/E和Working Model等電腦輔助軟體來模擬、設計出車體，以減少時間與費用。選用標準規格的零件，也是一個節省成本的關鍵。

越障車的攀爬機構，採用類似shrimp探測車的設計，以符合抬升高度和下降高度的要求。另外，使用平行連桿，不但能把底盤抬高，避免因車身太低導致車身卡到障礙而無法前進；也可以使越障車在跨越障礙物時，重心的起伏程度不至於太快，使車子在行進時能更加平穩。這樣的攀爬機構搭配平行連桿的設計，可以使車子在越障時，擁有一定的摩擦力與穩定性，大大提升了越障的性能。至於機電整合控制的部分，則採用無線收發模組配合有雙橋驅動器的IC來控制馬達的正反轉，使我們能夠在遠端遙控越障車的操作。

從以上測試的結果來看，我們所設計、製作的越障車，的確可以達到我們的預期目標跨越障礙12 cm的能力，並能平穩順利的跨越各種障礙物。

誌謝

感謝技佐王永正與張珩教授的協助，使本專題研究得以順利進行，特此致上感謝之意。

參考文獻

[1] 林清安，Pro/Engineer wildfire零件設計基礎(下) 3.0，旗標，2007。
[2] 林清安，PRO/E野火3.0動態機構設計與模擬，旗標，2006。
[3] 林清安，Pro/Engineer Wildfire 基礎入門與範例 3.0，旗標，2007。
[4] 蔡宗成、黃凱、鄧嘉峰、胡正鈺、陳明周，無線電收發模組電路製作介紹，元智大學最佳化設計實驗室，2001。
[5] Firat Barlas, “Design of a Mars Rover Suspension Mechanism,” M. S. Dissertation, Izmir Institute of Technology, Izmir, Turkey, June, 2004.
[6] Estier, T., R. Piguet, R. Eichhorn, and R. Siegwart, “SHRIMP: a Rover Architecture for Long Range Martian Mission,” Netherlands, December 5-7, 2000.

華岡工程學報第 27 期 民國一百年一月 中國文化大學工學院
Hua Kang Journal of Engineering Chinese Culture University 27 (2011) 96-104

結合物體偵測技術及模擬退火演算法於智慧型空調之研究

胡光宗[1]、張耀鴻[2*]、游張松[3]、林永疆[4]
[1]中國文化大學數位機電研究所
[2]中國文化大學資訊科學系
[3]國立台灣大學商學研究所
[4]中國文化大學資訊管理研究所
*Email: zyh3@faculty.pccu.edu.tw

摘要

隨著綠色環保意識逐漸受到重視，智慧生活的議題也被廣泛的討論。本研究探討智慧生活中如何應用數位化影像技術來偵測室內人數及位置，再結合物理學上的模擬退火演算法來實作智慧型空調系統，以便於在不同的情境及負載需求下，以最合適的方式配置系統，如此不但能達成系統耗能減少，並能同時兼顧居家生活的舒適性。本研究採用方法為系統實證法，透過實地架設系統平台來進行情境測試。所採用的辨識方式在室內幾乎可以和人體姿態模型方式達到一樣的效果。本研究利用攝影機擷取彩色畫面，經由灰階處理、二值化及低通濾波等方式把畫面轉換成黑白圖片，進而計算物體個數來達成物體偵測的目的。物體偵測結果再加上房間大小與室溫等參數，可經由模擬退火法計算成數據作為室內空調調整的依據，藉此使智慧型控制更為人性化。現在一般家用冷氣大多是需要人為控制，如設定風速大小、冷氣強弱等。我們藉由物體偵測、輸入理想溫度等，結合模擬退火法形成一個物體偵測介面來代替現今冷氣仍須手動輸入的部分，經由實驗結果證實此物體偵測技術再配合模擬退火法能夠有效代替冷氣手動部分。經由實驗我們驗證智慧屋用於家電管理確實能夠達到智慧型控制、便利與人性化的目標。

關鍵詞：灰階、二值化、低通濾波、退火演算法、智慧屋

Combination of Object Detection Technology and Simulated Annealing Algorithm in Smart Air Conditioning

Kaung-Thang Hu[1] Allen Y. Chang[2] Chang-Sung Yu[3] Yung-Chiang Lin[4]
[1]Institute of Digital Mechatronic Technology, Chinese Culture University
[2]Department of Computer Science, Chinese Culture University
[3]Department of Business Administration, National Taiwan University
[4]Department of Information Management College of Business, Chinese Culture University

Abstract

With environmental awareness becomes an important issue, the topic of intelligent living has also been widely discussed. We investigate the application of digital imaging technology to detect the number and location of interior parties. Combined with simulated annealing algorithm, we implemented an intelligent air conditioning system, which can adjust itself automatically to

the most appropriate configuration in different contexts and load demands. The system will not only achieve system energy optimization, but also take the comfort of living into account. In this study, we actually set up the system platform in the real environment, and mainly focus on the implementation of indoor object detection and the temperature control. We use gray scale, binary, and low-pass filtering to achieve image recognition and thus to determine the number of people in the room. Together with the room size and the object size, we are able to calculate the location of the party, which can then be used as the basis for adjusting the air-conditioning. The identification result is used by the simulated annealing algorithm. Together with the size and the temperature of the room, one can achieve a more humane and intelligent control.

Key words: gray scale, low-pass filtering, image recognization, simulated annealing

一、前言

隨著科技日益發展，對於人們的影響日漸深遠，伴隨著越來越成熟的硬體製程使得硬體體積不斷縮小，價格也不再高不可攀，讓一般家庭也有機會裝設智慧型家電。現行的智慧型冷氣都還是必須人爲控制，此研究方向著力於利用物體偵測去進行全自動控制冷氣設備。在技術進步的今日，影像處理通常是應用在改變影像的本質，使圖片的資訊強化方便於人眼辨識，或轉換成適合機器自動辨識的格式[2]。現今攝影機體積日漸縮小，同時也提供足夠的圖片解析度供辨識之用，透過擷取的圖片，偵測與辨識居住者實際位置與數量，藉由物體偵測、辨識及演算法可以提供冷氣更爲精確的數據讓智慧型冷氣調整冷氣強弱及風速大小等。用以提供一般家庭更爲便利及人性化的控制。

二、相關研究

現今的房屋追求方便、快速與舒適，所以越來越多的智慧型裝置被應用在生活中。也越來越多文獻以智慧屋爲主題討論。根據使用者動作的歷史紀錄來做預測，讓屋主和裝置之間的動作能夠做自動化處理[3]，在門口或玄關處放置感測器，當屋主進門時，感測器經由無線裝置傳送訊號給中控裝置，再經由中控裝置傳送訊號讓燈光開啓[4]、甚至有利用影像處理的方式從平面圖形擷取空間配置讓智慧屋的空間利用更加完善[5]等都是智慧屋的應用。台灣科技大學主導的研究案例(EGO House)[6]，我們以影像控制結合演算法來做到人性化控制冷氣，讓智慧屋有更多元化的應用。

Malagón-Borja 和 Fuentes[16]以靜態圖片做爲資料來源，在靜態圖片上偵測與辨識行人，運用 Principal Component Analysis (PCA) 作爲輔助，建立一分類器(classifier)，配合物體邊緣偵測，強化主要物體特徵，由圖片上所取得特徵資訊分辨是否爲行人，即便在行人背對鏡頭的情況下，同樣能夠分辨。

人體有許多肢體動作，每一個動作四肢皆有可能出現在不同的方位，或穿著各種不同顏色的衣服，或在背景變化快速且雜亂的環境、亦或者環境光線變化大、影像本身對比度低等因素，都是造成偵測辨識上困難的主因。Bugeau 和 Pérez 利用 Sub-Grid, Multi-Cue 和 Segmentation 等方式，分階段式的取得動態前景與靜態背景的差異，用來捕捉前景人物的動作，以克服以上所述的困難[17]。

在偵測影像中的特定物體前，須將背景或無意義資訊排除，只留下主要物體，並準確的界定出主要物體之邊界。Elgammal 等藉由 Non-parametric background model 的方式有效地排除主要物體外其他多餘訊息[18]。

(一) 邊緣偵測(Edge Detection)

所謂邊緣(Edge)，可以定義爲像素在局部的不連續狀況，而此不連續的狀況超過了給定的門

檻值。嚴格來說，邊緣指的是像素值之間可見的差異。邊緣偵測可用來測量影像中物體大小及形狀，進而從背景中擷取出特定物體，用以做爲辨識或分類之用。一般常用邊緣偵測方法有 Sobel[19]、Laplace[20]、Prewitt[21]、Roberts[22]等。

(二) 影像拓樸(Edge Topology)

取得物體數量，第一要務就是定義相鄰的概念，就是將二元影像圖形的像素，依每一個前景像素爲中心點 P，沿著四連接(4-connectivity)或八連接(8-connectivity)方式，將有相鄰之像素連接在一起，並給定編號後將其標記爲同一個物件。而任意兩個像素不一定要相鄰，可透過其他像素相互相連，如圖 1 所示。

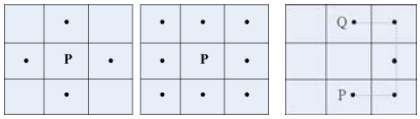


圖1、像素連結圖

(三) 二元數位影像(Binary Digital Image)

Otsu 爲目前常用方法，此演算法依照發明人的名字來命名。公式如下所示

$$\eta\left(K^{*}\right)=\max_{1\le K_n<L}\eta\left(K_n\right)$$

其中 η 是衡量標準的一種函數，K^{*} 爲最佳設置標準，K_n 爲須計算之變量。在所需二值化的圖形中由顏色淺至深分爲 L 個等級，顏色越深等級越高，K_n 則是圖形中所有可能的顏色，而 K^{*} 則是圖形中所有顏色中最深的等級，經由比較後找出 K^{*}，比 K^{*} 等極低的顏色都轉爲白色，K^{*} 同等級則爲黑色。並且我們可以利用 η 值去調變二值化後所顯示圖形中黑色部分的深淺。下圖左爲原始圖形，右爲二值化後的圖形[15]。

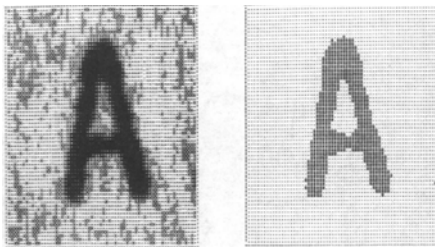


圖 2、二值化前後差異圖[15]

Otsu 也稱爲統計式門檻值決定法，它是使用統計的方式來對影像之像素分佈作爲計算的方法，找出影像中最佳臨界值來分割影像中兩個群集的像素，然後將影像切割成爲黑與白，其背景變成黑的，而要擷取範圍稱之爲前景則會變成爲白色，方便作其它處理。此方法雖然容易切割前景與背景，但運算的結果非常容易受到背景像素的影響，需要特別注意。

(四) 濾波器(Filter)

影像的頻率是指灰階值在相鄰兩個像素中所產生變化的幅度。高頻率(high frequency)是指相鄰兩像素的灰階值發生極大變化，相反的，低頻率(low frequency)則是指影像中相鄰的兩像素灰階值變化幅度不大的部分。因此有高通濾波器與低通濾波器之分。高通濾波器(high-pass filter)就是保持高頻率部分，減少和消除低頻率部分的濾波器；而低通濾波器(low-pass filter)則相反，保持低頻率部分，減少和消除高頻率部分的濾波器，其中常用的是應用高斯機率分布函數變化而來之高斯濾波器(Gaussian Filter)。本研究採用高斯濾波器(Gaussian Filter)來減少高頻對影像的影響。

三、實驗

此系統測試環境如下所示：

(一)測試主機：

ACER ASPIRE4720G筆記型電腦Intel Core 2 Duo T5250

(二)測試主機使用之繪圖卡：

NVIDIA GeForce 8400M Up to 896MB

(三)作業系統：

Window 7 Professional 32 bit

(四)系統與模擬智慧屋中控台：

Visual Studio C# 2008

(五)Web service：

ASP.NET 3.5

物體偵測執行介面如圖 2，包含多項可調參數以便適用於各種環境，如物體面積、敏感度、房間坪數與室溫等。用來辨識之影像解析度的圖片像素為350×263。用此像素我們可以在不影響影

圖 2、物體偵測介面圖

像品質解析度下，使用低解析度影像讓資料計算量大幅降低，加快即時運算速度。

我們利用物體偵測的結果為基準來計算，最後將計算的結果以固定之資料格式儲存(*.txt)，以便 web service 取用，而用來溝通之訊息以[$Rn, Δt, F, T #]表示，其中符號$代表訊息之起始位置，Rn 為室內空間之編號，Δt 代表設定溫度和室溫的差距，F 代表空調風扇輸出的強弱，由弱到強依序分為三個等級，以 1~3 來表示，而 T 代表此一設定的工作時間，最後以符號#表示訊息結束。

物體偵測共有八個步驟，如圖 3。

物體偵測步驟茲分述如下：

(一) 取得底圖：

擷取攝影機畫面為基準圖形。在智慧屋[6]中攝影機為客廳兩只，做為基本測試用，廚房一只及主臥室一只尚在架設中。客廳兩只攝影機所拍攝之圖形如圖 4 所示。

(二) 取得即時影像：

每一秒鐘由監視器畫面擷取即時影像，並將背景影像與即時影像轉換為灰階影像，然後將背景影像與即時影像相減之後取絕對值。

$0.299\times R + 0.587\times G + 0.114\times B$[7-9]

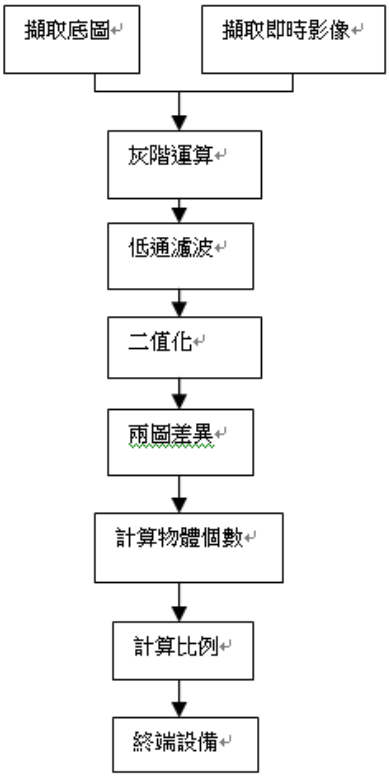


圖 3、物體偵測流程圖

RGB分別代表色彩中的三原色：紅、綠、藍。經此運算即可轉為灰階影像，用來降低計算的資料量。

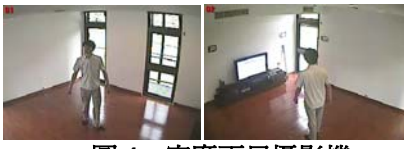


圖 4、客廳兩只攝影機

(三) 強化前景及弱化背景像素(低通濾波)：

假設影像像素值有近似於常態分佈的機率分配。若假設正確，約 68%像數值分佈在距離平均值有正負 1 個標準差之內的範圍，約 95%數值分佈在距離平均值有正負 2 個標準差之內的範圍，以及約 99.7%數值分佈在距離平均值有正負 3 個標準差之內的範圍，稱為'-95-99.7 規則'。

經實驗數據得知，當像素值 σ 小於 0.1(雙精準度，像素值介於 0~1 之間)時，可將大於 μ+2σ 之像素值設定為前景(像素值 1)，而其他低於 μ+0.5σ 之像素皆設定為背景(像素值 0)而計算像素平均值 μ、差異質 σ 及每一個灰階像素值 x_i 則由下

列公式[10]：

$$\mu = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}(x_i - \mu)^2} \quad (1)$$

如圖 5 示，σ 爲 0.0967，由左到右第一張圖爲尚未經過處理之灰階影像、第二張圖是將參數設定爲 μ+σ 之影像、第三張圖則是將參數爲 μ+2σ 處理之影像。我們可以明顯觀察出參數設定爲 μ+2σ 處理之影像明顯優於一個 μ+σ 處理之影像。

圖 5、灰階圖比較

利用高斯低通濾波器過濾高頻雜訊，遮罩大小設定爲 5X5，用以加強前景效果。高斯低通濾波器公式如下[9]

$$G(x,y) = \frac{1}{2\pi\sigma^2} e^{-\left(x^2+y^2/2\sigma^2\right)}$$

其中 x 、y爲二維陣列中的行列數。我們利用公式(1)計算出的 σ 值來計算圖形中每個點經過高斯低通濾波後的值。並且可以藉由變換 σ 值來達到我們所需的濾波效果。圖6左邊爲尚未經過濾波的圖形，右邊爲經鍋高斯低通濾波後的圖形。我們發現經過低通濾波可以讓雜訊減少便於之後的二值化處理。

(四) 二值化處理：

將灰階影像轉爲二元影像，轉換門檻值之參數設定由 Otsu 方法得出。

圖 6、低通濾波之處理

(五) 計算物體個數：

取得二元影像之後，我們便能夠利用影像拓樸之八連通方法，快速的找出相鄰之像素，進而找出物體邊界(Object boundary)，並計算前景物體之個數。

(六) 辨識主要物體：

經過多次實測，物體面積涵蓋小於 1%時即有可能爲光影變化所產生的差異，而以攝影機的距離來計算，人物移動範圍大約是距離攝影機 3 至 10 公尺的範圍，在此範圍人物整體面積大約是佔畫面的 3%至 20%，但因爲受測試人員極有可能會穿著近似地板或牆壁顏色的衣褲，會影響物體佔畫面面積的百分比，經由反覆實測我們最終確定物體面積大約涵蓋影像總面積 1%或以上，即可確認爲前景物體，爲了便於檢視是否成功辨識，在此將取得之前景物體自動以紅色框線標出。實驗結果如圖 4，圖 4 左爲原始照片。圖 4 中爲影像處理過後的灰白影像，經由計算白色部分占整個圖片比例大於 1%，所以我們可以確定白色部分爲前景物體。圖 7 爲原始圖片加上紅色框線，紅色框線內爲前景物體。

圖 7、實驗結果

(七) 計算人數、冷氣強弱、風扇大小及時間關係：

降溫係數爲0.95，設定起始溫度爲攝氏300度，在退火演算法中，起始溫度並無物理意義，適當的控制溫度，可使模擬退火演算法有效地找出全域解並跳離局部解，而且能在有限時間內收斂出最佳可行解，是SA一項非常重要的控制參數[11]。

五、模擬退火演算法

晶體降溫是一種物理過程，把晶體加熱至一定的溫度後，此晶體的所有分子會在其狀態空間中自由移動。但隨著晶體溫度逐漸下降，這些晶體的分子移動空間將會逐漸縮小。而在溫度降到最低時，晶體分子的結構則會重新排列，而晶體

分子的分布就是以波茲曼(Boltzamnn)概率分布。我們模擬大自然中晶體降溫的方式進而發展出模擬退火法。模擬退火法（Simulated Annealing）在一九八三年被 Kirkpatrick 等人提出並應用在最佳化問題中，它是蒙地卡羅演算法的推廣[23]。為了讓問題有效又快速的求得最佳解，我們使用模擬退火法來達到效果，然而模擬退火法中的溫度是隨著降溫程序改變而有所改變，所以找出最佳降溫程序是退火演算法最為重要的一環[12-13,24]。

(一)退火法必須滿足下列兩個條件

1. 在溫度夠高時，分子要能自由移動。
2. 溫度逐漸降低時，分子會逐漸往低能量區域集中。

(二)模擬退火演算法，可進一步說明如下式[14]

$$SA=\{K,\tau,E,Q\}$$

K 的用途為計算退火程序次數，$\tau=t_0,t_1,t_2,...,t_n$ 為退火程序溫度，其中 n 為退火代數，t_0 為初始溫度、t_f 為預設終止溫度。當 $\alpha t_i=t_n\le t_f$ 時，終止執行。$t_{(i+1)}=\alpha t_i$，E 為每個可行解計算後所得的能量，$i=1,2,3,...,n$，α 為降溫係數，$1>\alpha>0$，Q 為所有被採用的可行解之機率的陣列，如下所示

$$Q=\left\{q_{s_{(i+1)}s_i}\right\}\quad,\quad i=1,2,3,...,n$$

$i+1$ 及 i 分別表前後程序，n 表程序執行代數，串列中的每一個 $q_{s_{(i+1)}s_i}$ 表前後程序的兩個可行解，s_{i+1} 及 s_i 的接受機率也就是冷氣所開啓的時間，如下所示，p 為接受機率也就是接受 s_{i+1} 此可行解或接受 s_i 此可行解的機率。

$$q_{s_{(i+1)}s_i}=p\left(s_{(i+1)},s_i\right),\quad i=1,2,3,...,n$$

其演算法步驟如下：

1. 輸入系統資料以設定初始溫度 t_0、最終溫度 t_f、降溫係數 α 與退火程序代數 $i=0$ 等。其中 i 表示所計算的次數。
2. 擾動產生第的退火程序，而其可能解為 s_0。
3. 現時程序溫度為 $t_{(i+1)}=\alpha t_i$，因為用於冷氣制動控制，我們較重視尚未經過退火程序計算的溫度是否符合標準，因為若尚未經過退火程序計算後的溫度為尚未經過變動的溫度，尚未經過變動的溫度若符合條件我們即可馬上停止退火程序，所以尚未經過退火程序計算的溫度代號為 i，然後經過退火程序處理後的溫度代號為 $i+1$。在經過第一次退火程序後，把經過第一次退火程序計算過的溫度代號為 $i=i+1$，在進行第二次退火程序，以此類推直到 $i=n$ 次。
4. 由前一可行解 s_i，連續產生 M 個順序不同的可行解，即 $s_{(i+1,m)}=perpurb\left(s_i,t\right)$，$m=1,2,3,...,M$，評估所有可能解，並找出所有可能解中最佳者 $s_{(i+1)}$。s_i 和 $s_{(i+1)}$ 的機率為 p (perpurb)，隨著初始溫度 t_i 的變化，一般 SA 的設計會在執行退火程序初期讓接受機率 P 較高，較有機會大於電腦隨機產生的亂數，以便擴大搜尋範圍，增加找到較佳解的機會。但在尋優後期，則會使接受機率 P 較低，以利於收斂[11]。假如 s_i 解的能量為 E，而 $s_{(i+1)}$ 的解為 E'，兩者能量差為 $\Delta E=E'-E$。以現行溫度 t_i 為基礎，則可能解 s_i 及 $s_{(i+1)}$ 可以計算出一個機率使其滿足波茲曼分佈，在 $S_{i+1}>S_i$ 時可以藉由和電腦產生的亂數比較用以完成選擇，如下所示，其中 β 為波茲曼常數。

$$q_{s_{(i+1)},s_i}=p\left(s_{(i+1)},s_i\right)=e^{(-|\Delta E|/\beta t_i)}$$

5. 將 s_i 和 s_{i+1} 作能量評估，以 s_{i+1} 評估值為 $E\left(s_{i+1}\right)$，而 s_i 評估值為 $E\left(s_i\right)$，評估之後，兩者能量值相減如下所示 $\Delta E=E\left(s_{i+1}\right)-E\left(S_i\right)$
6. 能量差 $\Delta E\le 0$，則 s_{i+1} 取代 s_i 為當下的最佳可能解，同時結束本次程序執行進行下一輪的程序執行。若 $\Delta E>0$，則產生一個介於 0 與 1 間的隨機數 ρ，假如 $\rho\le e^{\left(-|\Delta E|/\beta t_{i+1}\right)}$，則 s_{i+1} 取代 s_i 為當下的最佳可能解，同時結束本次程序執行進行下一輪的程序執行。如果 $\rho>e^{\left(-|\Delta E|/\beta t_{i+1}\right)}$，則保留 s_i 為當下最佳的可能解，同時結束本次程序執行進行下一輪的程序執行。[11]

圖 8 為模擬智慧冷氣開啓度時間矩陣圖

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0	3	6	2	7	8	10	5	7
2	3	0	5	8	18	7	12	3	6
3	6	5	0	13	6	9	7	4	2
4	2	8	13	0	6	6	8	7	1
5	7	18	6	6	0	5	2	10	8
6	8	7	9	6	5	0	3	8	1
7	10	12	7	8	2	3	0	6	9
8	5	3	4	7	10	8	6	0	15
9	7	6	2	1	8	1	9	15	0

圖 8、模擬智慧冷氣陣列圖

此圖中首行及首列 1-9 所表之含意

1：冷氣開起爲弱，風扇開起爲小。

2：冷氣開起爲弱，風扇開起爲中。

3：冷氣開起爲弱，風扇開起爲大。

4：冷氣開起爲中，風扇開起爲小。

5：冷氣開起爲中，風扇開起爲中。

6：冷氣開起爲中，風扇開起爲大。

7：冷氣開起爲強，風扇開起爲小。

8：冷氣開起爲強，風扇開起爲中。

9：冷氣開起爲強，風扇開起爲強。

模擬退火演算法(SA)應用於智慧冷氣中的程式虛擬碼如下:

```
/程式初始設定。/
1:Time[1,2,3,4,5,6,7,8,9]
2:Ti= 300
3:α=0.95
4:E1=0
5:E2= 100000
6:i = 0
7:  do
8:   For a=0 a<=8 a++
9:     For b=a+1 b<=8 b++
10:      temp=time[a]
11:      time[a]=time[a+b]
12:      time[a+b]=temp
13:      T(i+1) =αTi
14:      For c=0 c<=8 c++
15:        road1=time[c]
16:        road2=time[c+1]
17:        temp=autoc[road1,road2]
18:        E1+=temp
19:        if E2 > E1
20:          E2=E1
21:          Temp=time[a]
22:          time[a]=time[a+b]
23:          time[a+b]=temp
24:          i=1
25:        Else
26:          Rand ρ
27:          if ρ ≤ e^(-|ΔE|/βt_{i+1})
28:            E2= E1
29:            temp=time[a]
30:            time[a]=time[a+b]
31:            time[a+b]=temp
32:            i=1
33:          Else
34:            i++
35: while(i=35)
```

此程式的目的就是利用模擬退火法計算出冷氣開起到關閉所需花費的最短時間。在模擬陣列圖中每一列共有九個元素而起始節點爲 [1,2,3,4,5,6,7,8,9]，所以鄰近節點個數爲 $C_2^9 = 36$ 個，所以每個節點共有 36 個節點數。第一行爲設定一初始陣列來存放最短冷氣開啓時間路徑的矩陣。第二行爲設定模擬退火法初始溫度，此設定的溫度相對系統來說必須夠高，因爲此設定是用在決定機率的公式中，初始值必須夠大方可績算出較適用的機率，此設定值爲可變。第三行爲設定降溫係數，經實驗後此溫度係數爲較可行的設定，此設定值爲可變。第四行爲設定原始可行解的初始能量，此設定值相對系統而言必須爲及小值，此設定值爲可變。第五行爲設定經過將溫細數計算後的可行解的初始能量，初始能量需要一個對於系統能量而言相對的極大值，此設定值爲可變。第六行爲設定模擬退火法計算次數。第七行首先設定模擬退火演算法每個退火程序最多執行 C_2^9 次。第八至十二行則爲將陣列中依順序將元素互換，第十三行爲計算經過退火程序後的溫度。第十四到十八行爲取出陣列中存放的位置，接著在智慧冷氣陣列中找出相對應的值然後加總。第十九行開始比較大小第二十至二十四行爲 E2>E1 的狀況，將陣列再互換一次，並把計數值重新設定爲 1。第二十五行爲 E2<E1，則隨機取亂數 ρ 和計算後的 e 值作比較。第二十七至三十四行爲若隨機亂數比 e 值大則 E2 值不變，比 e 值小則 E1 取代 E2，並換回原陣列。當所有程序結束後 E2 所對應之陣列即爲所求。

在相同人數和室溫下可能因爲光影變化使得物體偵測出現一些誤差，我們利用電腦記錄每次冷氣開起到關閉的各種動作及時間，再經由此演

算法所計算出的結果，及爲在相同環境下冷氣由開啓到關閉所花費的最短時間，以做爲以後在類似人數及環境下優先參考的數據。

實驗結果如圖 9 所示，我們首先在無人狀態下擷取攝影機的圖形當作底圖，之後開啓程式，我們經由擷取攝影機的畫面到程式中作運算計算出人數、所需開啓的冷氣大小及時間，如圖 9、10 所示。最後再依據程式中退火演算法中歸納出的最佳時間爲冷氣的持續時間。最後藉由 web service 傳送至終端設備，來設定建議溫度達到便利及智慧控制的目的，其架構如圖 11 所示。先由物體偵測介面作擷取底圖的工作，再由使用者設定坪數和理想溫度，同時程式開始做人數的偵測並計算人數，綜合上述條件再加上演算法所累計計算出的最佳冷氣開啓時間作爲參考依據、經由 web server 傳送給終端機執行。此爲整個系統的執行流程。

圖 9、實驗結果 1

圖 9、實驗結果 2

五、結論

在偵測與計算物體的精確度卻仍有需多改進空間，例如填補修復破碎之物體，使物體外型能夠還原到近似原始真實狀態是一大挑戰，並且該空間內同時有兩部攝影機存在，因爲取景角度的不同導致人數判斷上的差異，如何整合兩攝影機

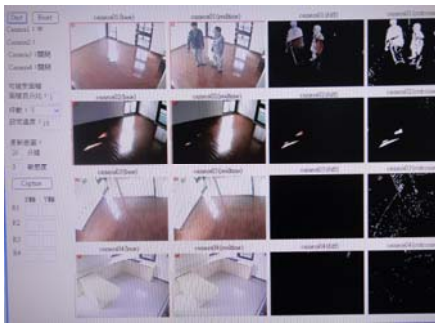


圖 10、實驗結果 3

所取得的訊息，或以重疊空間之比例來做爲計算人數之基礎，或該選擇哪一組訊息最能夠代表該空間之實際狀況是未來一大研究課題。

未來若在可還原物體外型的前提之下，並事先收集用來建置資料庫之人體姿態模型，比對資料庫中人體姿態模型與物體的相似度，藉由外型做爲判別指標，相信能夠有更好的辨識準確率，使運用範圍更爲廣泛並提高可用性。

未來如果有更加完善的演算法更可以提高降溫效率，如何整合現有演算法從而法展出更爲完善及快速的演算法也是未來一大研究課題。

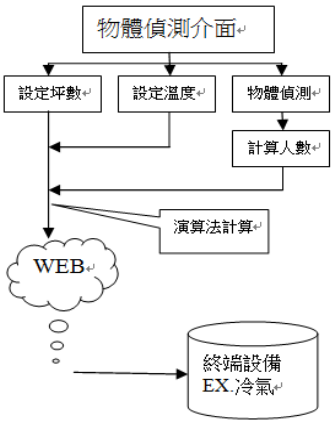


圖 11、系統架構圖

謝誌

感謝中國文化大學提供專任教師研究計畫經費及設備，使本研究得以順利進行。感謝台灣科技大學主導之 EGA House 計畫提供測試環境使此研究成果能夠付諸實行，並有機會和眾多先進一同探討，藉此了解目前科技業的發展與方向。

參考文獻

[1] 郭景明 and 張家豪, "應用模擬退火法找出點擴散之最佳類別矩陣," 台灣科技大學, vol. 4, pp. 1-3, 2010.

[2] 徐曉佩, 數位影像處理. 台北: 高立圖書有限公司, 2008.

[3] 賴柏宇, "用於智慧屋之動作群組發掘的研究," 朝陽科技大學, 2005.

[4] 林淙裕, "二代宅智慧屋無線燈光控制與回報系統設計與製作," 朝陽科技大學, 2008.

[5] 洪子凡, "從平面圖擷取空間配置以利於智慧屋應用之開發," 朝陽科技大學, 2006.

[6] 台灣科技大學, "台科大 MEGA House 開放式建築示範屋相關媒體報導," 2008.

[7] 謝富閔 and 黃凱揚, "離散小波," 立德管理學院資訊工程學系 95, pp. 1-40, 2006.

[8] 張真誠，黃國峰，陳同孝, "電子影像技術 Electronic Imaging Techniques," 松崗出版社, 2000.

[9] 林永疆, "智慧生活情境控制之研究," 2010.

[10] 陳同孝、張真誠、黃國峰, "數位影像處理技術," 松崗出版社.

[11] 陳士杰, "模擬退火法基礎," 國立聯合大學資訊管理學系, pp. 1-36, 2005.

[12] 李世炳 and 鄒忠毅, "簡介導引模擬退火法及其應用," 物理雙月刊(廿四卷二期), p. 13, 2002.

[13] 蕭家鼎 and 李正中, "以模擬退火法推算薄膜之光學常數," 2005.

[14] 梁瑞毅, "最佳化演算法介紹--模擬退火法," 國立中正大學, pp. 1-4.

[15] N. Otsu, "A threshold selection method from gray-level histograms," IEEE Tansactiuns on Symtems, Man, And Cybernetics, vol. SMC-9,, pp. 62-68, 1979.

[16] L. Malagón-Borja and O. Fuentes, "Object detection using image reconstruction with PCA," Image and Vision Computing, vol. 27, pp. 2-9, 2009.

[17] A. Bugeau and P. Pérez, "Detection and segmentation of moving objects in complex scenes," Computer Vision and Image Understanding, vol. 113, pp. 459-476, 2009.

[18] A. Elgammal, et al., "Non-parametric Model for Background Subtraction," in Proceedings of the European Conference on Computer Vision, pp. 751-767, 2000.

[19] I. Sobel and G. Feldman, "A 3x3 Isotropic Gradient Operator for Image Processing," in Pattern Classification and Scene Analysis, R. a. H. Duda, P., Ed., ed: John Wiley and Sons, 1973, pp. 271-272.

[20] R. Kimmel and A. M. Bruckstein, "On regularized Laplacian zero crossings and other optimal edge integrators," International Journal of Computer Vision,, vol. 53, pp. 225-243, 2003.

[21] J. M. S. Prewitt, "Object enhancement and extraction," in Picture Processing and Psychopictorics, B. S. L. e. al., Ed., ed New York: Academic Press, 1970.

[22] L. G. Roberts, "Machine Perception Of Three-Dimensional Solids," Massachusetts Institued of Technology Lincoln Laboratory, May 22 1963.

[23] M. P. Scott Kirkpatrick, Vecchi, "Global Wiring by Simulated Annealing," IEEE Transactions on Computer-Aided Design, vol. CAD-2, no. 4, October 1983, pp. 215-222, 1983.

[24] P. P. C. Yip and Yoh-Han Pao, "Combinatorial Optimization with Use of Guided Evolutionary Simulated Annealing," IEEE Transactions on Neural Networks. vol. 6. no. 2, March 1995, pp. 290-295, 1995.

華岡工程學報第 27 期 民國一百一月 中國文化大學工學院
Hua Kang Journal of Engineering Chinese Culture University 27 (2011) 105-109

垂懸液滴形狀的量測與分析

張鴻明[1*]、許家豐[2]
[1]私立中國文化大學機械工程學系
[2]私立中國文化大學機械工程學系數位機電科技研究所
*Email: hmjang@staff.pccu.edu.tw

摘要

垂懸液滴形狀容易受到重力、表面張力、週邊壓力、和接觸物體表面潔淨度等因素所影響。其外形與各因素間的關聯建立在力學定律上。理論上靜態垂懸液滴之一維模式是流體力學上少數具備理論完整性的案例之一，本研究旨在透過簡單液滴外形實測和數理模式分析探討確認液滴外形與其各影響因素間的關聯性和實驗方法的適當性，以便做為探討液滴動態成型問題的基石。

關鍵字：液滴外形、實測、數值分析

Measurement and Analysis of a pendant drop contour

Hong-Ming Jang[1] and C.F. Shu[2*]
[1] Department of Mechanical Engineering
[2*] Institute of Digital Mechatronic Technology
Chinese Culture University

Abstract

The contour of a pendant drop depends on many factors, such as the cleanliness of the surface it contacts with, drop volume, drop physical and chemical properties, environmental pressure, etc. All these factors can be connected to drop contour via basic laws. The one-dimensional model of a pendant drop is one of the few mathematical models that have solid theory foundation. In this article, using experimental and numerical methods the relationship of drop contour and its influential factors is assured and the validity of drop contour measurement method is investigated. These works lays the foundation for studying the dynamic drop formation problem.

Keywords: drop contour, measurement, numerical analysis

一、前言

在自然界中，液滴的形成、成長、與消失是一種常見的美麗現象。在工業上，人們常爲了達成特定目的，而需要瞭解液滴成形機制，進而精確控制其成形後的體積與數量，最常見的應用例如：噴墨列印技術、噴漆塗裝技術、DNA 檢測晶片製作、微膠囊製作等[1]。

流體噴流中之液滴成形問題最早可追溯至 Lord Rayleigh (1879) 對無黏性噴流之線性穩定分析。從十九世紀末的學術研究到二十世紀噴墨技術的改進需求，使噴流中液滴成形現象與機制不斷被由不同角度進行探索。公開文獻顯示，過去的研究主要是理論分析與實驗研究兩類，理論分析有簡化的一維模式[2,3,4]，和三維模式[5,6]兩類，不外乎討論數理模式之建構、數值解法、數學特性、噴流穩定性和不同模式彼此間結果之比較等，而實驗研究結果最早見諸文獻的是 1970 年由 Goedde 和 Yuen 所發表[7]，主要對噴流穩定性現象中有關影響主液滴與衛星液滴大小、分離、和結合進行研究。隨後 Rutland 和 Jameson (1971)、Primbley 和 Lee(1977)和 Chaudhary(1977)等人亦進行類似實驗[7]，對大小液滴之分合現象有較多而仔細的發現。到了 1995 年 Zhang 和 Basaran 對此問題又以不同物理、幾何、和化學參數的角度切入進行實驗研究[6]。前人研究皆屬強制連續流下，液滴成形機制的探討。[8]和[9]之研究則係分別主要以實驗探討靜態垂懸於毛

細管下端面液滴和液滴自毛細管滴落之動態行爲。由於此問題可以產生小流速的情況，易於藉一般照像機連拍功能完成拍攝與藉影像分析軟體擷取水滴外形幾何數據。本文研究主要在於接續[8]和[9]之研究工作，以前人[2]所提相關數理模式爲基礎，首先針對在流體力學上少數具備理論完整性的案例之一的靜態垂懸液滴進行研究，在透過簡單液滴外形實測和數理模式分析探討確認數理模式和實驗方法的適當性，以便做爲探討液滴動態成型問題的基石。

二、 研究方法

本研究旨在透過實驗實測方法確實驗證可計算分析垂懸液滴外形之數理模式。因此，研究包含實驗實測和數理模式分析兩方法。研究乃以製作後未經刻意清洗之同一支毛細管爲研究對象，將該毛細管沿著重力方向垂懸，任意或有計畫地使水滴成形於毛細管下端管口，透過影像處理分析擷取水滴外形座標和毛細管內殘存水柱高度等數據資料，將這些實際測量的數據資料輸入水滴外形的數理模式，然後由計算所得水珠外形與實測所得水珠外型比對，以兩者間的最小偏差爲條件，找出水珠外形之數值解。其中實驗實測工作包含毛細管內徑之測定、毛細管端口備製、不同大小水珠成形與量測，而數理模式分析則包含建立垂懸於毛細管下端面水滴之力學理論模式、該力學模式之數值解法和水滴之實測和理論外形之最小偏差分析等。茲概述如下：

（一）毛細管內徑測定

因爲毛細管內徑不易直接測量，但水柱長度卻容易量取，所以將毛細管吸水至一定高度後，量測水柱高度，將毛細管內所含水量全數放入量筒裡，反覆數次實驗後將量筒所增加之水體積記錄下來，依體積守恆律即可量得其管內徑。針對一公稱內徑1.3mm毛細管進行量測，量測所得該管內徑爲1.34mm，如表1。

表 1 管徑測定數據

次	第一批	第二批	第三批	第四批	第五批
1	13.7	15	20.2	19	18.4
2	15.3	16.9	19.4	19	18.3
3	18.5	16.6	19.3	18.5	18.2
4	23.6	14.4	18.5	19.5	18.8
5	18.5	19.4	18.9	18.3	18.5
6	17.3	15.3	18.4	19.5	19.8
7	18.8	18.3	18.7	18.8	18.5
8	17.8	13.9	18.5	17	19.6
9	18	20	18.3	20.1	18.3
10	15	19.2	18.3	19.5	16.3
長度總和(cm)	176.5	169	188.5	189.2	184.7
累積體積(c.c.)	2.5	2.4	2.7	2.7	2.6
d(mm)	1.34	1.34	1.35	1.35	1.34

（二）蠟質毛細管端口備製

爲了抑制垂懸於毛細管端面水滴根部往外擴延至管端面外緣，乃擬於毛細管端面上被覆一薄層臘。其至作方法爲：依毛細管內徑，找到能符合該內徑尺寸的”芯” 插入毛細管內，以防臘油滲入其中。另外製作塑膠套管套入毛細管前端，然後把蠟融化將蠟填滿塑膠套管與”芯”之間的空隙，待蠟凝固之後將”芯”拔出，用細砂紙將端面凹凸處磨平。

（三）水滴成形與量測實驗

將毛細管垂懸於支架上，用一個容器裝水，將毛細管放置容器裡，將上端口以手指按壓密封，讓管內水不會流動後，移開容器。然後將手指慢慢地放開讓空氣由上端進入，水滴即可在毛細管口形成不同大小之水滴。然後，拍照取下殘餘水柱和水珠外形。經影像分析量取殘餘水柱高和水珠外形座標。詳如下述：

水珠外形曲線量測方法與步驟基本上如文獻[8]所示。惟本研究在進行量測前嘗試先將水滴照片做不同之影像處理。整體程序爲： 步驟 1：將水滴原始照片做不同之影像處理包含灰階黑白照、負片處理照、光譜漸層對應照等。步驟 2：利用 photoshop 來由處理過的水滴照片中讀取水珠輪廓的像素點(x',r')，像素不會因相片倍率調整而變化。步驟 3：把像素點座標轉換成實際座標。參考圖 1。先把水珠附著面的中心點O點定爲水珠外形實際參考座標的原點，其實際座標值訂爲$(0,0)$而像素座標值爲(x_0',r_0')。然後再將所讀取水珠輪廓之像素作標轉換成實際座標。轉換的方法如下：

$$\frac{x-0}{x'-x_0'}=\frac{D_0}{D_0'}=\frac{r-0}{r'-r_0'}$$

(1)

$$r=(r'-r_0')\frac{D_0}{D_0'}$$

(2)

$$x=(x'-x_0')\frac{D_0}{D_0'}$$

(3)

其中，D_0代表管外徑，D_0'代表管外徑所佔像素個數，(x_0',r_0')爲水珠外形原點所在之像素座標，(x',r')爲水珠外形任意點之像素座標，(x,r)爲水珠外形任意點之實際座標。

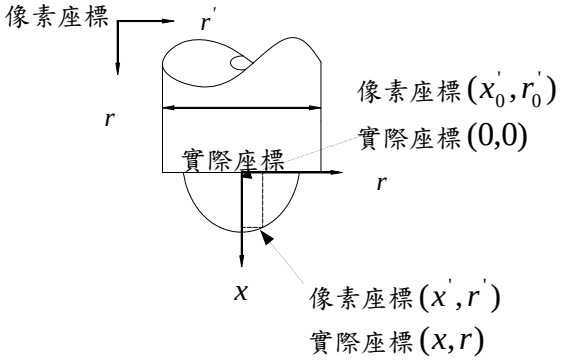


圖 1 像素座標與實際座標

（四）流場數理模式之建構與求解

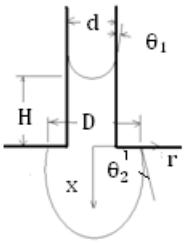


圖2 靜止垂懸於毛細管口之水珠幾何特徵

靜止垂懸於毛細管口之水珠幾何特徵如圖2所示，依靜力平衡可得下列關係：

$$p(0) - p_{air} = \left[\rho g H - \frac{4\sigma \cos\theta_1}{d}\right]$$
(4)

水珠內靜壓分佈爲 $P(x) = P(0) + \rho g x$

$$p(x) - p_{air} = \left[\rho g H - \frac{4\sigma \cos\theta_1}{d}\right] + \rho g x$$
(5)

水珠內水平面x之壓力$p(x)$與表面張力σ和表面兩主軸曲率半徑R_N和R_T之關係如下:

$$p(x) = p_{air} + \sigma\left[\frac{1}{R_N} + \frac{1}{R_T}\right]$$
（6）

其中水珠表面輪廓座標（r, x）與其表面兩主軸曲率半徑R_N和R_T之關係[2]，分別爲

$$R_N = r\sqrt{1 + \left(\frac{dr}{dx}\right)^2}$$
(7)

$$R_T = \frac{-\sqrt{\left[1+\left(\frac{dr}{dx}\right)^2\right]^3}}{\left(\frac{d^2r}{dx^2}\right)}$$
(8)

(5)-(8)式再加上位於$x = 0$之下列兩起始條件，即構成可求解R_N、R_T、r、$p(x)$等物理量之數理模式。

$$r(0) = \frac{D}{2}$$
（9）

$$\frac{dr}{dx}(0) = \tan\left(\theta_2 - \frac{\pi}{2}\right)$$
(10)

其中，液滴在毛細管端面的接觸角θ_2 與該處表面性質和清淨度有關，將依文獻[10]所提方法求出。

上述數理模式之求解，理論上乃由水滴根部開始逐步往下進行數值積分直到水滴下端點附近（下端點爲一奇異點）。惟因毛細管內液面與管壁面之接觸角θ_1和水滴根部與毛細管臘質端面之接觸角θ_2，不易正確量測。因此只能將毛細管內殘餘水柱高、水珠底端直徑之量測值和水相關性質代入依上述數理模式，將此數理模式在$\theta_1 - \theta_2$平面內搜尋所有可能水珠外形解，將所有數值解與水珠外形座標量測數據進行誤差計算，依最小值找出恰當的θ_1和θ_2[10]。由這一組接觸角即可求得最接近水滴實測外形的數值解。

三、結果與討論

本研究以於同一毛細管成型大小不同之兩水珠爲研究對象。由此案例探討水珠不同影像處理技術對外形量測結果的影響效應以及由大小不同兩水滴之外形實測與數理模式計算結果比較中，即可由結果評估數理模式的正確性和實驗方法的恰當性。

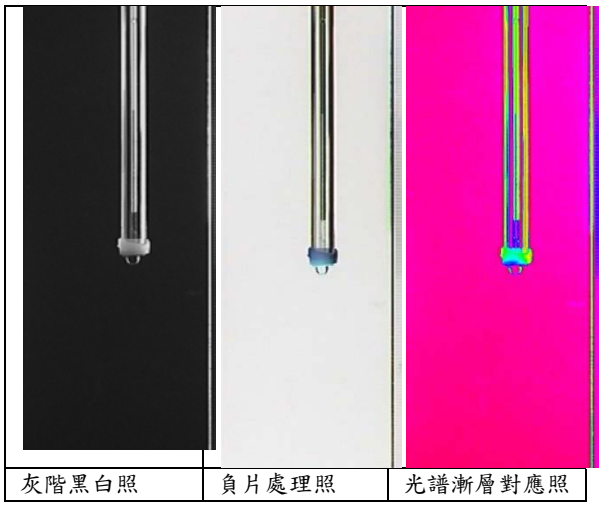
垂懸於直立毛細管下端管口之水滴形狀與大小隨著多種因素而變化，例如:水滴成形前後毛細管內的水量變化、毛細管表面材質或清潔狀況、毛細管內徑大小。其中，毛細管內徑表面清潔狀況對水珠成形有重大影響，可是實驗時又不易控制此一條件。水珠一旦成形後，以目前普通攝影機或照相機，可以清楚量測其外形座標，管內殘餘水柱高度，但對殘餘水柱與管內壁和水滴與管端面之接觸角則無法測量。本研究將可測量到的殘餘水柱高以及管內徑輸入數理模式求得水滴外形的數值解。結果顯示水滴外形數值解極易隨其與毛細管內壁之接觸角(θ_1)和其與毛細管端面之接觸角(θ_2)而變。本研究乃在$\theta_1 - \theta_2$平面上搜尋所有可以使水滴外形數值解與實際測量值間產生最小偏差的狀況，從中量取接觸角。

以公稱內徑1.3mm(實際內徑由前述方法測得爲1.34mm)之毛細管爲實驗對象。其下端接着有蠟質出口端頭，毛細管內壁則因蠟質端頭的製作而受到蠟油之些微沾染。於此直立垂懸之毛細管中浸入不同深度的清水後，可以於其下端製造出不同大小的水珠，如圖3(a)和圖4(a)所示。此兩原始照片經影像處理後之各類照片如圖3(b)和圖4(b)所示。由不同照片讀取大小兩水珠之外形座標數據如圖3(c)和圖4(c)所示，彼此間存在些許偏差。實驗可以量取兩水珠之外形座標，管內殘餘水柱長度，和水珠與管端接觸面之直徑，但對於管內水面與管壁之接觸角(θ_1)水珠與管下方端面的接觸角(θ_2)則無法量測。兩圖皆顯示毛細管下端面材質爲具有高度疏水特性的蠟，但其與水珠之接觸面仍大於毛細管之斷面積，可見此處水珠乃有向外擴延的現象。

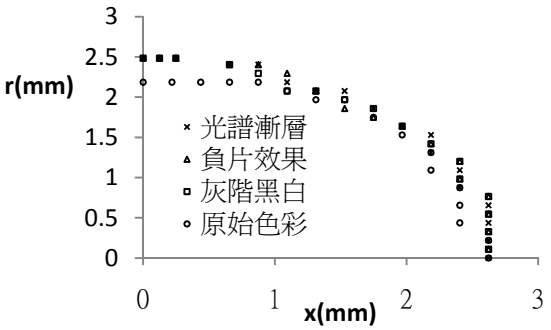
水面與管內壁之接觸角大小將改變管內水柱以至於水珠內的壓力分布，因而影響水珠之形狀和可以存在的體積。水珠與管端面之接觸角則將主要影響水珠底面積的大小和該處水珠外形的曲率，兩接觸角對水珠外形的影響程度並不相同。一般而言水與乾淨玻璃表面間的接觸角介於0~20°，而其與蠟表面的接觸角約爲106°，當將

容易量測的管內殘存水柱高H(分別爲9.19mm和14.07mm)和底部直徑d(分別爲4.72mm和4.37mm)以及水的公稱性質代入數理模式，整個方程式只有θ_1和θ_2爲未定，本研究乃將θ_1和θ_2設定在可能範圍內(0~110°)進行數值解之搜尋最後找出所有可以使水珠外形數值解，最接近於實測值的各組(θ_1，θ_2)。結果發現數值解對θ_1和θ_2皆相當敏感，通常在可能範圍內只能找到唯一一組解。大小水珠兩組最佳解(θ_1，θ_2)分別落於 (73°，86.2°)和(69°，86.9°)，相當一致。足見接觸角與表面清潔度有關與水珠大小無關。此兩組接觸角值所對應水珠外形數值解與實測水珠外形亦相當一致，如圖3(c)和圖4(c)所示。

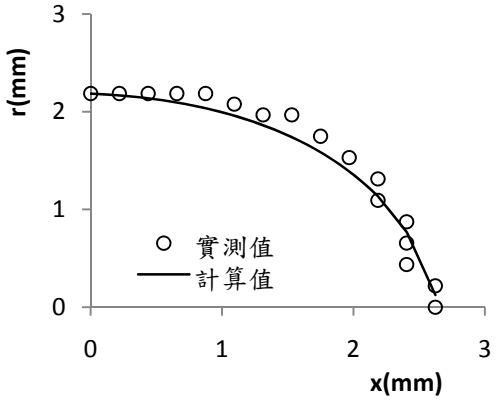
(a) 小水珠成形原始照片



(b) 影像處理後之水滴照片



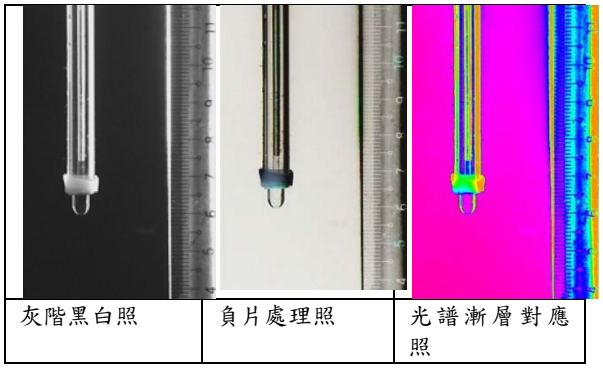
(c) 由不同影像處理後之水滴照片上擷取之水滴外形數據



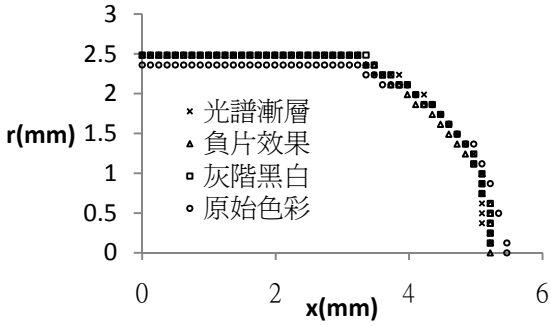
(d) 小水珠外形之實測與計算比對

圖3 小水珠研究案例

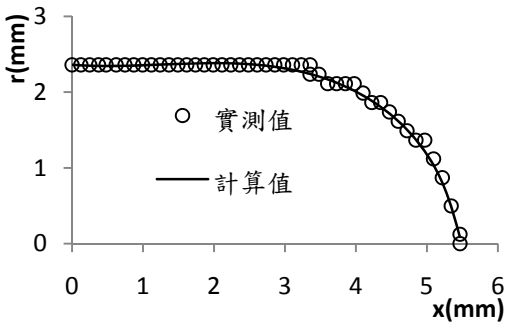
(a) 大水珠成形原始照片



(b) 影像處理後之水滴照片



(c) 由不同影像處理後之水滴照片上擷取之水滴外形數據



(d) 大水珠外形之實測與計算比對
圖4 大水珠研究案例

四、結論

以數理模式和水珠外形實測數據可以求出成形於同一支毛細管端面的大小兩水珠具有極接近的一組接觸角，此時水滴外形之數值解和實測值又可達到極高一致性，這些事實足資證明數理模式和計算方法的正確性與實測方法合宜可靠。

誌謝

本論文一系列研究之部分成果。相關研究先後經國科會(計畫編號NSC-94-2815-C-034-006-E)和中國文化大學98學年度提升教師研究研究能量專案之補助。特此致上感謝之意。

參考文獻

1. Osman A. Basaran, “Small-Scale Free Surface Flows with Breakup Drop Formation and Emerging Applications,” AIChE Journal, 2002, Vol.48,No.9,pp.1842-1848.
2. R.L. Adams& J. Roy, “A one-dimensional numerical Model of a Drop-on-Demand ink Jet”, Journal of Applied Mechanics,1986, Vol.53 pp193-197
3. Lee.H.C.,”Drop formation in a Liquid Jet”,IBM Journal of Research and Development , July,1974, pp 364-369.
4. Eggers, J. and Dupont, T.F.,”Drop Formation in a One-Dimensional Approximation of the Navier-Stokes equation”, Journal of Fluid Mechanics, 1994, 262 , pp 205
5. J.Eggers , “Theory of drop formation”, Phys. Fluids, 1995, 7, pp. 941
6. D.F. Zang and H.A. Stone, “Drop formation in viscous flows at a vertical capillary tube “ Phys 1997 , 9, pp.2334
7. Bogy , D. B. ,”Drop Formation in a Circular Liquid Jet ,”Annual Review of Fluid Mechanics , 1979, Vol. 11 , pp. 207-227
8. 馮德威，微小壓力對懸吊於玻璃管水珠形狀影響效應之理論與實測比較研究，國科會大專生參與專題研究計畫研究成果報告（計畫編號 NSC-94-2815-C-034-006-E）
9. 郭毓瑾，捕捉瞬間之美-重力作用下水珠動態成型過程之實測與理論分析，98 年度國科會大專學生參與專題研究計畫。
10. 張鴻明，液滴形變動力模式建構，中國文化大學 98 學年度第 2 學期全校型專案研究成果報告。

華岡工程學報第 27 期 民國一百年一月 中國文化大學工學院
Hua Kang Journal of Engineering Chinese Culture University 27 (2010) 110-115

手機滑蓋彈簧及連接器端子之結構分析

江毅成*、劉奕廷
中國文化大學機械工程學系數位機電碩士班
*Email: ycchiang@faculty.pccu.edu.tw

摘要

在動態使用的情況下智慧型手機滑蓋彈簧及連接器端子的機械可靠度是一重要的課題，尤其當組件的複雜度增加及小型化趨勢持續，此問題更顯重要。本文主要探討智慧型手機滑蓋彈簧及連接器端子之結構分析，首先，使用具有高階非線性大變形分析能力的ABAQUS結構分析軟體進行連接器端子的靜態應力分析及滑蓋彈簧之支撐點反力及應力分析，以確定起始滑動手機時滑蓋彈簧會產生一反力，而當滑蓋通過行程中點時彈簧的反力將轉為推力，同時，滑蓋滑動過程中彈簧之最大應力值及其位置將被計算，以確定最大應力不會產生彈簧之損壞。本文進行手機滑蓋彈簧之理論分析，以彎曲樑理論導出最大應力值公式並與有限元素分析結果比較。最後，本文進行滑蓋彈簧之設計變更，以求更合理之應力分布進而延長其使用壽命。

關鍵詞：手機，滑蓋彈簧，ABAQUS，有限元素分析

Structural Analysis for Slide-Hinge Spring of Cellular Phone and Connector Pin

Yih-Cherng Chiang, Yi-Ting Liu
Department of Mechanical Engineering & Digital Mechatronic Technology Institute
Chinese Culture University

Abstract

In case of dynamic applications mechanical reliability for slide hinge spring of cellular phone and connector pin is becoming a serious issue as complexity of the devices grows and miniaturization trend continues. In the present paper, the structural analysis for slide-hinge spring of cellular phone and connector pin has been conducted. First, the stress on connector pin and the reaction force on supported pin are analyzed by ABAQUS, which has the capability to solve the nonlinear and large deformation problem, for ensuring to produce a pull force by spring as the slide-hinge moving from the starting point to half point and to produce a push force as the slide-hinge moving from the half point to the end. Consequently, the maximum stress and its location will be predicted to prevent the failure of spring. In the present paper, the theoretical analysis will be conducted to derive the formulation of maximum stress which will be compared to the FEA results. Finally, the re-design of slide-hinge spring will be performed to propose a new spring with lower stress and longer using life.

Key words: cellular phone, slide-hinge spring, ABAQUS, FEA

一、前言

近年來通訊產業蓬勃發展，消費者對於行動電話之要求也不斷提升，創新設計永遠是時尚的靈魂。此話對於手機設計亦是如此。除功能強大之外，外形美觀也是一大考量課題。爲此，日、韓及歐美各國大廠紛紛推出各種款式滑蓋形手機供消費者選擇。當“直板、折疊、旋轉”這些手機樣式已經不再新鮮，一種的新的設計潮流便不約而同的開始流行。當折疊機、直板機充斥市場的時候，打破思維定勢的滑蓋設計讓人眼前一亮。於是，一時間，幾乎所有的主流手機品牌都先後推出了“滑蓋”設計的相關手機。

本研究主要在討論半自動式滑蓋手機彈片之設計及分析及進行連接器端子的靜態應力分析。半自動式滑蓋手機彈簧主要目的爲控制上，下蓋在滑開及閉合之進程。當開啓手機時彈片會產生一反作用力，而滑過半點時反作用力則轉爲順向，令手機彈開。藉此彈簧之設計，一方面營造使用者在使用時良好的手感，一方面則輔助手機開合之進程，增加使用的舒適性及便利性。

本研究主要使用分析軟體，針對實際設計之產品進行CAE測試分析。藉由預測使用情形之趨勢，以輔助產品設計人員之開發過程，並節省開模測試等等之時間與成本。

二、有限元素分析

連接器端子：

本研究案例所使用之產品爲LCD印刷電路板配線之排型連接器（如圖1），其連接器端子與排線3D立體模型如圖2。

圖1 LCD印刷電路板配線之排型連接器

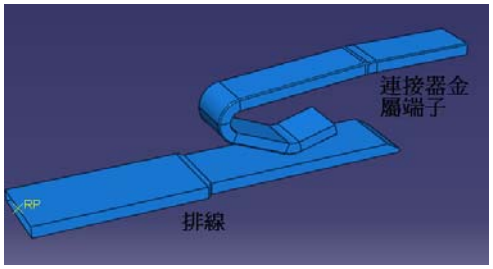


圖2 連接器端子與排線之3D立體圖形

選用之材料爲磷青銅，楊式係數爲114000MPa，降伏應力爲650MPa，拉伸強度爲700MPa，普松比爲0.341。

在此例中，因爲主要討論之內容爲端子之變形狀況，且排線與端子相比較下變形量甚小，因此排線部份則假設爲一剛體，單方面討論此剛體與排線之間之位移干涉量所造成之端子變形狀況下之應力。

端子之網格屬性爲C3D8R，網格數量爲2790，因爲排線設定爲剛體，因此排線則使用較粗糙之網格，目的爲讓分析能夠進行，網格化完成如圖3。

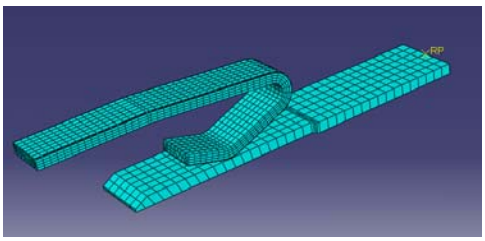


圖3 連接器端子與排線之網格化完成圖形

於此案例中，受到拘束的端子之位移量爲0，而給予干涉量之排線則由邊界條件之位置改變進行干涉量之設定。

負載爲排線以主動位移方式對端子進行位移量之干涉，實際上之排線位移爲一插拔動作，但對端子之實際影響實爲上下之擠壓變形，爲節省運算量，因此採用較直覺式之垂直位移量來對端子進行擠壓之干涉，如下圖所示。其中0.01mm爲預留之空間，此一設定是爲軟體計算預留一微小運動量，實行接觸定義，避免運算上之發散及誤差之設定，實際干涉量爲0.12mm。

而產品之預期使用壽命爲一萬次，而產品與排線之間之保持力，亦即互相提供之正向力爲2.3牛頓。

待軟體分析完成後即可進行後處理，由圖4中可知應力較大值發生於紅色處，應力最大值爲636.5MPa，正向力爲2.31N。

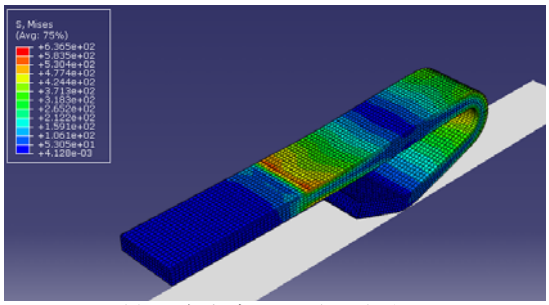


圖4端子應力有限元素分析結果圖

滑蓋彈簧：

本文針對產學合作廠商所開發之滑蓋彈簧原始設計圖面如圖5，進行使用狀況之CAE模擬與分

析，並以彎曲樑理論導出最大應力值公式，以比對有限元素分析結果，並找出設計的重要參數。

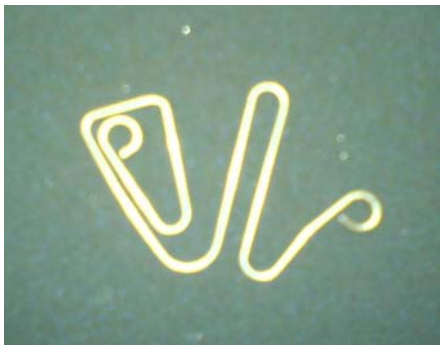


圖5滑軌彈簧

模擬產品使用狀況:

爲達到滑蓋手機之半自動機制，當上蓋推進越過半點時則反力轉向，意即上蓋將自動彈開，以滿足半自動滑蓋手機之操縱手感理念。操縱點之操縱反力預期結果如下圖所示，此即半自主式滑蓋手機運作之原理。

圖6 操縱反力之預期圖

圖7爲手機上下滑蓋之組合情形模型圖，此爲開啓狀態，箭頭爲關閉方向

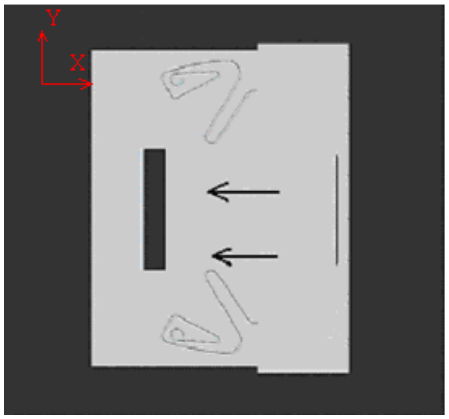


圖7 半自動滑蓋智慧型手機彈簧組裝模型

由上圖可知彈簧爲對稱機構，因此爲節省分析時間，便採用二分之一模型作分析，模型圖如圖8。

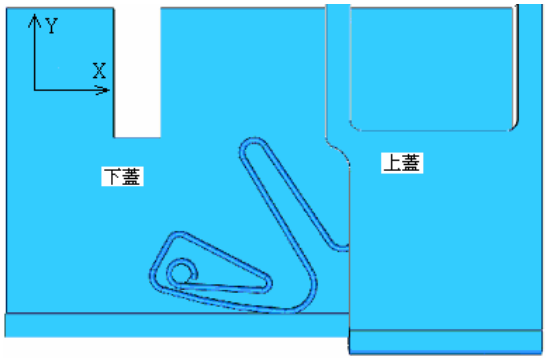


圖8手機彈簧單一組裝模型圖

而本文主要在探討彈簧之應力及變形分析，因此將圖8模型再次簡化，僅採單一彈簧模型，並將栓（A點）模擬爲環狀剛體。

圖9(a)爲彈簧之初始位置，圖9(b)爲彈簧於進程半點位置示意圖，圖9(c)爲彈簧之終端位置。爲模擬手機上蓋滑開之情形，固定B端，控制A端滑動至半點位置及終端位置，分別計算彈簧施於栓（A點）之作用力及彈簧之應力分布，彈簧進程示意圖如下。

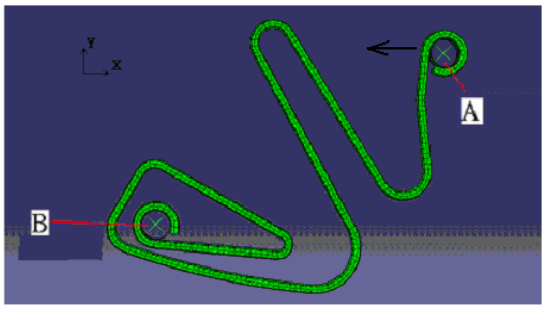


圖9(a) 彈簧之初始位置

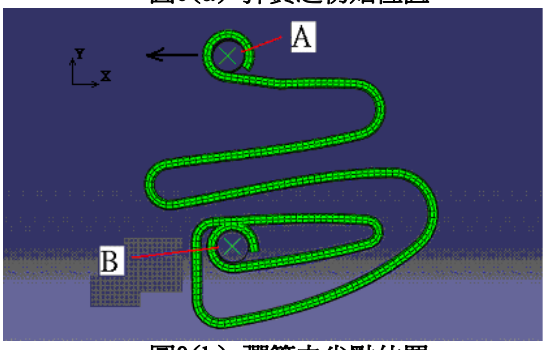


圖9(b) 彈簧之半點位置

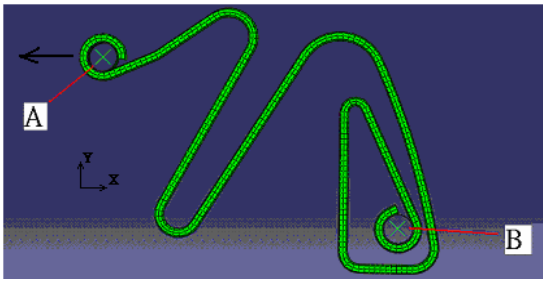


圖9(c) 彈簧之終端位置

圖9 彈簧之進程示意圖

支撐點反力分析:
使用軟體爲ABAQUS，材料性質爲不鏽鋼：楊氏係數=185000MPa，普松比=0.3。首先確認此設計於操縱時能得到理想之反力趨勢，因此首次分析時採用較粗大，緻密度較差之網格，目的爲快速得到支撐點（A點）反力趨勢。所採用之網格尺寸爲0.3mm，網格數量爲1096，網格屬性爲C3D8R。由分析結果可得知操縱時行進方向之反力(F_x)如圖10所示，而越過行進半點時之反力F_x爲0，正好爲縱向反力F_y最大值之發生點如圖11所示。研究內容將以反力F_x如圖10所示呈現正弦波形爲前提，進行詳細的應力分析。

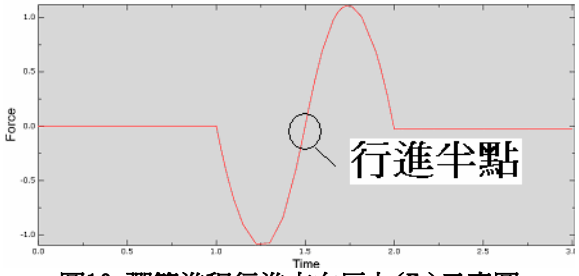


圖10 彈簧進程行進方向反力(F_x)示意圖

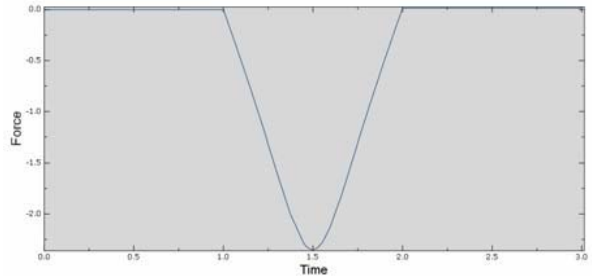


圖11 彈簧行進過程之縱向反力(F_y)曲線圖

由上述結果可得知此設計於操縱時確實足以達到預期之反力趨勢。
彈簧之應力分析:
而因爲本研究項目之彈簧運作情況爲非線性大變形問題，爲確定計算反力及分布應力之精準度，必須進行網格緻密度收斂分析。操縱變因爲網格之Global Size，由最初之 0.3 mm逐步向下收斂，並取應力分布相互比對之，結果如圖12。

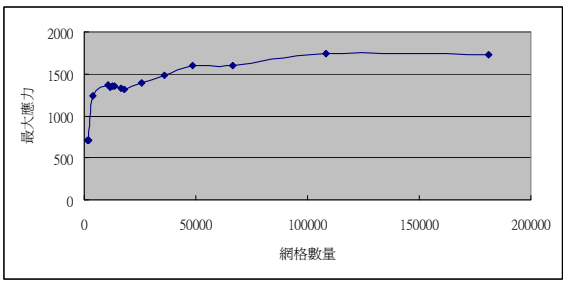


圖12 網格數量與最大應力關係圖

由圖12顯示網格數量增加最大應力亦隨之增加當網格數量增加至大約50000，最大應力呈現收斂。接下來之有限元素計算皆以網格數量50000爲基準。

三、理論推導

觀察分析結果之應力分布時可以發現，應力最大值出現在行進半點時，最大應力值位置如圖13所示之內緣區域。此時F_x爲零(圖10)，且縱向反力F_y爲最大值(圖11)［1-6］。

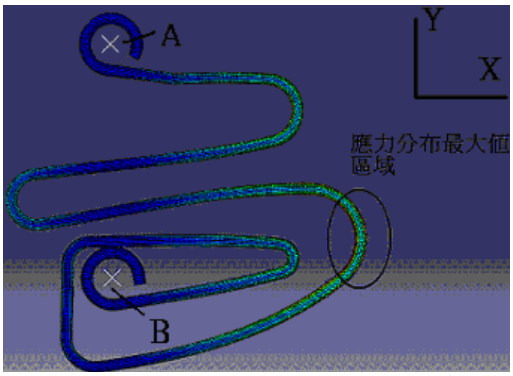


圖13 彈簧越過半點時之應力分布示意圖

已知應力分布最大值在彈簧行進至半點時，故取行進至半點時之自由體圖如圖14。

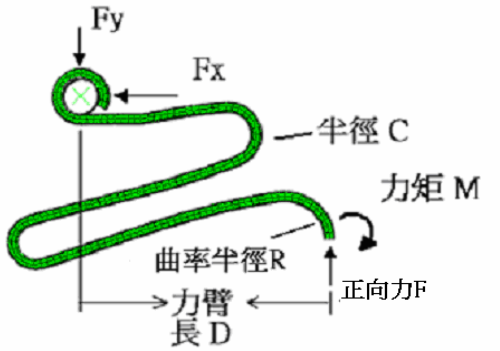


圖14 彈簧於半點之自由體圖

圖14中因F_x=0，因此產生最大應力截面之正向力F等於F_y。D爲A點至最大應力值之力臂長。M爲最大應力值截面所承受之力矩，C爲彈簧截面半徑(0.25mm)，A爲彈簧截面積，I爲彈簧截面慣性矩，R爲彎曲處之曲率半徑(1.96mm)，則截面之正向應力σ_F爲

$$\sigma_F = \frac{F}{A} \tag{1}$$

截面之最大彎曲應力σ_M爲

$$\sigma_M = \frac{MC}{I} \times \left(1 + \frac{C}{R}\right) \tag{2}$$

此最大應力值爲壓應力並發生於彈簧之內緣如圖

十二所示，公式(2)中

$$M = F \times D \tag{3}$$

$$I = \frac{\pi C^4}{4} \tag{4}$$

Global Size=0.09mm之case分析結果最大正向應力為3.598N，帶入公式後可得正向應力σ_F=18.33MPa與最大彎曲應力σ_M= 3303.4435MPa。則彈簧內緣(圖15)之最大壓應力值$\sigma_{max}=\sigma_F+\sigma_M$= 3321.7735MPa。

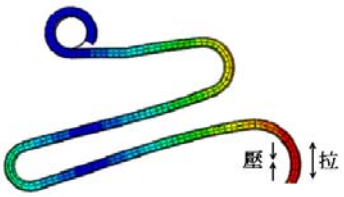


圖15 最大應力示意圖

理論分析與有限元素分析之結果大致在同一級距上，且理論分析之結果與有限元素分析結果向上收斂趨勢相符合。

四、設計變更

尺寸變更

根據上述之結論，不論是分析結果或是理論值之應力都偏大。為此，解決方法有二，其一為變更材料，但所需成本恐提高相當多。而令一方法則是外型之設計變更。

將原模型之截面半徑縮減，亦即讓彈簧變細。以降低操縱時之正向力F_x、F_y，新模型之半徑為0.225mm，楊氏係數185000MPa，普松比0.3，網格尺寸為0.09mm，網格數量為29504，網格屬性為C3D8R。軟體有限元素分析結果最大應力為2022Mpa，於操縱半點之F_y反力為2.28374N，理論分析應力為2890.5887MPa，如圖16所示，應力值比相同網格品質的原始模型較小。

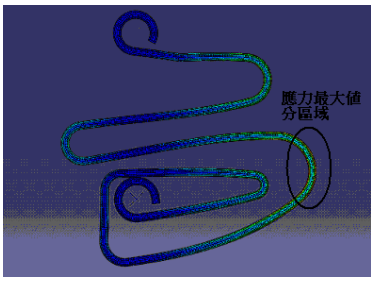


圖16 新模型之行進狀況示意圖

而廠商以線材半徑0.225mm之實際量測F_y值為2.146N~2.421N，帶入理論公式得最大應力為2687.657MPa~3032.067MPa。

外形變更

根據上述之變形分析結果得知改變彈簧半徑可以有效降低應力。另外進行外形變更，調整示意圖如下。

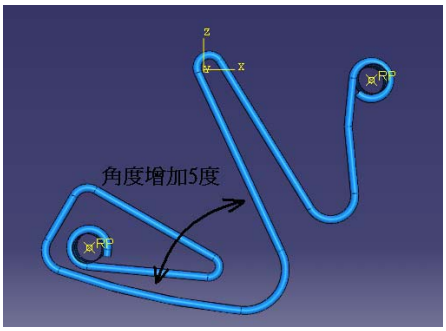


圖17 角度變更之模型示意圖

軟體有限元素分析結果之最大應力為2476MPa，於半點之F_y反力為3.63836N，理論應力為3361.499MPa。

雖然分析結果之最大應力較原始模型大，但證實彈簧最大應力值可經由形狀之修改而獲得變更，本研究將持續進行形狀之設計變更，以期達到降低最大應力之目的。

五、結論與建議

1. 本研究以理論及限元素分析進行手機滑蓋彈簧及連接器端子之支撐點反力及應力分析，以確定最大應力不會產生彈簧及連接器端子之損壞。
2. 本研究以彎曲樑理論導出滑蓋彈簧最大應力值公式並與有限元素分析結果比較，比較結果驗證有限元素分析結果之合理性。
3. 透過理論及有限元素分析確定影響應力大小之重要參數，並以這些重要參數進行滑蓋彈簧設計變更。

謝誌

感謝廠商慶良電子股份有限公司之支持與資源提供，讓此研究得以順利進行。

參考文獻

[1] Davis H. Myszka ,” Machines & Mechanisms”, Prentice Hall, 2001.

[2] Andrew Pytel ,Jaan Kiusalaas ,” Mechanics of Materials” ,Thomson, 2003.

[3] M. F. Spotts, T. E. Shoup, L.

E.Hornberger,"Design of Machine Elements", Prentice Hall, 2004

[4] 蕭伯聰, 邱振義, "考慮剪力、旋轉慣性和翹曲等效應之彎曲樑動態分析",國立中興大學/土木工程研究所/80/碩士

[5] 孫懷谷 , 葉榮冠 ,"平面機構之動態分析" 中正理工學院/兵器系統工程研究所/81/碩士

[6] 康淵 ;張永鵬 , 林佑星, "有限元素樑結構接觸分析" ,中原大學/機械工程研究所/95/碩士

華岡工程學報第 27 期 民國一百年一月 中國文化大學工學院
Hua Kang Journal of Engineering Chinese Culture University 27 (2011) 116-124

異質資安設備協同防禦機制之研究

劉彥志 [1] 孫振東 [2]* 李志仁 [2]
1 中國文化大學資訊安全產業研發碩士班
2 中國文化大學資訊科學系
*Email: jdsun@faculty.pccu.edu.tw

摘要

根據網路攻擊技術發展的趨勢，傳統的防火牆已不足以阻擋各種安全威脅，而整合威脅管理(UTM)雖然可以提供全方位的基本防護，但在功能與效能上也無法盡善盡美，而且單一資訊安全閘道平台很難長期抵禦瞬息萬變的網路攻擊。因此如果能結合其它網路閘道設備，協同合作以組成縱深防禦，則是一個未來趨勢。在以往的縱深防禦概念中，大部份均需限制為相同廠牌的設備結合，或需第三方的協同產品來實現協同工作。本研究提出一個使用異質資安設備且無需額外控制裝置之協同縱深防禦網路安全機制(Cooperative Defense-in-depth Network Security Mechanism ; CDNSM)，此機制首先在相關的異質網路設備間建立管理關係，彼此間可以通訊，當資安事件確定發生時可以建立協同防禦規則，形成縱深防禦系統。此系統利用具網路第三層路徑過濾的路由器與企業內的核心交換器建立隔離區，經由多層次的防禦以降低潛在的資安威脅風險。最後本研究用 Untangle UTM、Cisco Router、和 D-Link Switch 等異質設備實現 CDNSM，實驗結果顯示性能較現有廠牌所用機制有顯著改進。

關鍵詞：縱深防禦、協同防禦、資安設備

A Study on Cooperative Defense Mechanism using Heterogeneous Information Security Devices

I.-J. Liu, J.-D. Sun, C.-J. Lee
Department of Computer Science, Chinese Culture University

Abstract

According to the development trend of network attack techniques, the traditional firewall is not good enough to block various security threats. Recently, although UTM can provide basic protection, its function and effectiveness are not comprehensive. Besides, a single information security gateway is also insufficient to defend against various network attacks. Therefore, combining and coordinating independent network security devices to form a cooperative and defense-in-depth system will be a future trend. In the past, a cooperative and defense-in-depth system is required to have components of the same brand or a third-party coordinator to perform the security work. This study proposes a cooperative and defense-in-depth network security mechanism (CDNSM) using heterogeneous information security devices without an extra network control device. This mechanism first establishes the network management relation among the related heterogeneous devices in order to communicate with each other. Then, it creates cooperative defense rules to form a defend-in-depth system when any threats are

identified. This security system utilizes routers with routing filter of network layer 3 and core switches to form a segregated zone for decreasing the risk of potential information security threats through multiple layers of defense. Finally, this study uses Untangle UTM, Cisco Router, and D-Link Switch to implement the mechanism. The experimental results show that the performance of CDNSM has a significant improvement over that of currently used mechanism.

Key words: Defense-in-Depth , cooperative defense , information security device

一、前言

近年來網路入侵攻擊手法的不斷更新，系統程式的漏洞不斷的被發現，且駭客工具在網路上亦隨手可得，其方便操作的特性，只需輸入要攻擊的目標位址或方式，即可發動主動的偵測或攻擊等惡意行爲，甚至還有許多教導入侵攻擊的網站及文章等，因此現在要成爲一個網路駭客，並不需要很強的程式設計或電腦能力，也不需要具有自己去找出系統漏洞的知識。而一旦遭受網路駭客的攻擊，其重要的資料、機密的文件可能便落入惡意人士手中販賣或利用，造成無法彌補的損失。爲了防止類似的事年一再發生，企業組織會利用傳統的作法：架設防火牆來區隔受信任的網路和外部不受信任的網路。但是隨著入侵手法的不斷更新，傳統第三或第四層的防火牆設備已漸漸無法防範網路上的威脅與攻擊，所以必需要有新型態的資安防禦機制來改善。依網路 OSI 七層來看，防火牆只能過濾第三層到第四層的資訊，包含 IP 位址、協定等，這些防護明顯是不足的，現今惡意攻擊大部份都利用特殊技術來閃避防火牆檢測。因此新一代的資安設備必需要提供網路封包內的資料與數據的檢測功能，擴及網路第七層(應用層)的檢測能力，才能完整的拆解封包，讀取內容資料來運用防毒與防禦等機制來檢測。但是就算是新一代的資安設備，雖然比傳統的防火牆具備更高層的過濾能力，例如防毒防駭客入侵等功能，但終究仍是單一台資訊安全設備，而且大部份的企業網路環境中，往往也只有一台資訊安全設備，而當此設備被滲透得逞後，駭客便如入無人之境，無法保障企業安全。如何才能更進一步的保護資安設備和企業安全，有效阻絕威脅來源呢？依網路架構圖來說，通常在資安設備上層會有個路由器，且該設備在網路層處理效能比資安設備更佳，而通常在資安設備下層會有個交換器，若要確切掌握各端點(Client)資訊，則交換器設置的位置最好，若能一起配合資安設備協同防禦是一個很好的想法。但是在一般的情況中，它們分別屬於不同廠牌、平台的設備，不能彼此協同運作和指揮。若能夠建構出異質資安設備協同防禦模型，必能提升企業內資訊安全的能力。本研究希望能建立一套自動協同防禦機制，將組織內其它網路設備進行結合，在設備間彼此設定互信後，當中心端資安設備內建的防毒防駭系統，在確認高度危險之資安事件後，利用網路協定 Telnet 的方式內含指令模式指揮其它網路設備，形成縱深防禦模型。如此便能整合路由器強大的網路運算能力，當資安設備前端，做第一層過濾，避免外部網路攻擊，及當單一資安設備面對惡意來源的不斷掃描或攻擊時可減輕效能負擔。在內部網路也可以和核心交換器搭配來隔離企業內潛在資安危機，將流量導向警告訊息，並能即早通知管理者處理。如此便能有效解決內部網路相互攻擊時，資安設備卻無能爲力的窘境。

因此本研究將著重在資安設備的外網與內網的網路設備進行整合防禦，對內部與外部網路攻擊的更進一步的防範，利用結合資安設備中的防毒系統、入侵偵測系統，再自製一些程式模組，便可自動化偵測監控與可程式化連線控制交換器及路由器，形成上下層網路管理系統的聯防機制，外加阻斷與通報系統，將無論是來自於內對內、內對外或外對內的所有入侵攻擊行爲都能全面封鎖，達成全向保護的目的。在使用本研究提出的解決方案後，企業組織不僅可以在低成本的

情況下建置全方位的資安服務，更可直接擁有協同縱深防禦系統。

二、資訊安全防禦機制概述

本研究整理目前常用的四種資訊安全防禦機制，比較其間之防護能力，分別爲防火牆安全機制、整合威脅管理機制、縱深防禦機制、及協同縱深防禦機制：

(一) 防火牆安全機制

防火牆是具有設定允許或封鎖網路功能的連線裝置，其基本概念是避免入侵者進入，以及防止機密資料遭惡意存取。防火牆通常會做爲內部網路連接外部網路的唯一通道，所有進出網路的流量都必先經過防火牆的檢查過濾，防止入侵者接近內部網路[1]。但是傳統的防火牆只檢查網路第三和第四層的內容，無法針對封包中所夾帶的資料進行分析，然而封包內的資料可能就有惡意的攻擊指令或電腦病毒，而且此單一資安設備亦無法自我保護，不受破壞，因此純防火牆機制已漸漸不符合企業需求。

(二) 整合脅威管理機制

整合脅威管理機制就是將網路上的威脅統一且集中地做控制與管理，最早由 IDC 機構參考市場上現有的資安設備而定義出來，目的在於區分單一資安防禦設備如：防火牆、入侵偵測系統、防毒閘道等等系統。惟現今資訊安全廠商，爲了因應市場需求以積極地跨越其他資訊安全領域，各家廠商均利用自行研發或採取併購方式，加強本身的資安設備在功能上的提升、增加防禦種類和管控範圍，也因此整合脅威管理 (Unified Threat Management; UTM)這個名詞也在最近常出現在各資訊安全領域之中[2]。

UTM 設備是將多種資訊安全防禦功能整合到單一硬體設備。其中必然會有防火牆，入侵偵測系統與防毒引擎等元件。除此之外，因應網路資安市場需求，再將虛擬私人通道（VPN）、 垃圾郵件防治(SPAM)、內容過濾(Content Filter)、流量控管(IM、P2P Control) 等功能包括其中，但這些提供的功能則需視廠商的著重點不同而異。

而在如此多種資訊安全防禦功能整合到一個平台運作，難免會讓人顧慮到運作效能的問題，這也是新一代 UTM 必須要積極克服的問題，例如對防毒系統的掃描優化、設計更多的獨立加速晶片處理特殊功能或加強對網路流量負荷度、以及例外行爲的處理方法等。UTM 雖然提供全方位的基本防護，整合了防火牆和入侵防毒等資安功能，的確能讓企業將網路威脅降低，但因爲整合了這麼多種防禦系統，使 UTM 的效能變成一項重要指標，若在規劃不週全時，往往會變成網能傳輸延遲的主因。其次對於那些專屬功能的資安設備而言，與專業的入侵防禦和防火牆來比較，UTM 內建的資安防護功能其特徵碼資料庫較不齊全。

(三) 縱深防禦機制

縱深防禦的基本概念是結合多種不同的安全防禦機制，包括防火牆、網路型攻擊偵測、和防毒系統(或防毒牆)等，來互相彌補個別安全機制的不足，整個體系中的元件是不同的實體設備所構成的[3,4]。

在一般中小型企業的網路架構中，通常只有一台資訊安全設備來防護企業安全，而這種單一資安架構除了前面所提的功能面不足外，還容易被駭客或有心人士偵測出來，利用不同的方法去破解資安設備的安全防護。傳統防火牆在功能防護上明顯不足，新一代的資安設備 UTM 雖能抵禦大部份的攻擊，也難保長時間遭惡意的試探與深入攻擊，因此傳統的單一安全防禦機制已無法防禦所有類型的攻擊行爲，結合多種防禦機制進行合作防禦及縱深防禦已成爲未來之趨勢。

縱深防禦最大的優勢則是將各種資訊安全防禦機制分開設置，如此使能夠擁有完備的特徵碼資料來過濾及改善 UTM 效能的疑慮。多層次的防護架構足以保護每一個資安設備及端點。但是缺點爲購置成本較高，一般中小企業較少導入此安全機制，其次會增加網管人員的不便，當網路發生問題時，網管人員需會操控多種資安設備才能狀況排除。且縱深防禦在定義上只限制架構上的多層次，各種資安設備間不具協同溝通的能力，就防護上來說，仍並不是最完美的。

(四) 協同縱深防禦機制

協同縱深防禦機制是由縱深防禦機制改良而來，主要是增加合作防禦(cooperative defense)的概念，強調各種資安防禦機制間可藉由某種方式來交換資訊，共同對某一攻擊行為或惡意來源進行協同防禦的動作，而這兩種資安防禦機制可以是相同設備也可以是不同設備。協同縱深防禦機制也是由三台實體的資安設備所組成，其為防火牆、入侵防禦、和防毒牆，與縱深防禦機制最大的不同在於這三台設備藉由某種溝通機制，彼此能協同運作，雖然最常見為入侵防禦與防毒牆連動至防火牆，但入侵防禦與防毒牆亦為網路第七層設備，當然也可以執行網路第三層的功能。這三台設備分開且通常將防火牆放置最外層，其次是入侵防禦與防毒牆。當網路有請求連線的要求時，會先通過防火牆來過濾封包標頭中的資訊：如 IP 位址及網路協定，並讀取防火牆規則而決定是否讓其通過。若為非法封包則拒絕連線；若為合法封包，則放行下一層的入侵防禦系統，繼續進行檢測。接著入侵防禦元件擷取封包內容，比對已定義好攻擊特徵資料庫，判斷是否為正常連線。若為非法封包則拒絕連線，視需求是否連動其它資安設備協同防禦；若為合法封包，則放行給下一層的防毒牆，防毒牆擷取封包內容，比對已定義好病毒特徵資料庫，判斷是否為正常連線。若為非法封包則拒絕連線，視需求是否連動其它資安設備協同防禦；若為合法封包則放行，經過一連串的比對，合格後才讓該連線進入內部網路。

協同縱深防禦集合了上述各種資安防禦機制的優點，不僅能夠多層次防護企業組織，且擁有完備的特徵碼資料來過濾及保護內部網路。更重要則是這種資安設備之間還能自動化的進行溝通，依政策來協同防禦，在面對惡意威脅時，不需要網管人員發生與手動，即完成聯防阻擋的效果，就成效與功能面來說，的確很完美，但是缺點為購置成本太高，且限制太多，使用企業極少數採用此防禦機制。

整理上述四種資訊安全防禦機制，比較防護能力如表 1 所示，●表示具有最左邊儲存格內的功能。防火牆機制只能做到檢測網路封包標頭，防護範圍十分有限，對於入侵行為與電腦病毒更顯束手無策；而整合威脅管理機制雖能進一步檢測封包內容，做到防毒防駭，但仍屬單一資安設備的範圍，若此設備遭破壞或破解，對內部網路威脅甚大；縱深防禦機制則可改善單一資安設備的不足，不僅可提升效能更擁有專業資料庫特徵碼等優勢，但面對重覆的惡意威脅來源，仍只能被動式的防禦，也無法協同彼此設備，轉為更積極的主動式封鎖；最後則為協同縱深防禦機制，以功能面及架構面來說，它近幾完美，不僅改善了被動式防禦的窘境，主動聯合其它設備來協同防禦，也具備了前述所提到的資訊安全優勢，但欲完成此一機制，供依賴專業廠商提供技術上的服務，因此企業導入協同防禦架構，極為少見。在企業中路由器與交換器經常充斥著不必要的惡意流量，這會增加網路設備與資安設備的負擔，卻又無法將其威脅減低，而資安設備卻只能被動式的防禦。這種情況可由上表 1 可知，防火牆與整合威脅管理所提供的資訊安全服務太少，也無法解決網路設備中的惡意流量，不夠滿足現代企業需求。縱使提供多層次防禦架構，雖健全了資安品質，但也無法整合網路設備來協同防禦。就算協同縱深防禦機制能高度完備資安防禦能力，也因為太多條件上的限制，基於商業機密，產品無法依使用者要求修改功能、客製化與擴充，因此更無法保證相容於現在或未來的網路設備。

表 1　資訊安全防禦機制比較表

	防火牆機制	整合威脅管理機制	縱深防禦機制	協同縱深防禦機制
過濾一般封包	●	●	●	●
過濾病毒封包		●	●	●
過濾入侵封包		●	●	●
多層次阻擋			●	●
特徵碼資料庫較專業與完整			●	●
具整合設備協同工作能力				●

表 1 所列 4 個機制皆無法達到相容現有或未來網路設備，以及資安功能可客製化與擴充。本研究欲優化協同縱深防禦不足之處，提供完整的資安服務且符合低成本、高擴充性整合的要求，利用 Shell Script 撰寫範例程式與結合現有 Telnet 協定即可達成，也不再受限協同防禦的種種要求。本研究在網路設備間的連線控制協定之所以採用 Telnet，是因爲只要是網管型以上之機種皆可支援 Telnet 來連線控制，因此初期本研究先採用 Telnet 做網路通訊的工具，來增加本模型的可用性。但是 Telnet 協定是採用明碼傳送並未加密，因此未來可改進使用較安全的網路協定來傳送資訊。

三、協同縱深防禦機制優化

目前市面上要讓資安設備與網路設備形成協同縱深防禦的解決方案十分稀少，其原因有兩種：一、受限制於採用相同廠牌設備，包括網路設備及資安設備，有些甚至還要購買協同防禦的授權費用。二、網路設備與資安設備眾多牌廠且相異，要互動形成協同防禦顯得不太可能，因爲牽涉到研究技術與商業機密等。有鑒於目前市面上協同防禦解決方案有過多的限制，且需額外的建置成本，因此本研究欲解決協同防禦的困境，在局部更新市售產品的缺失後，提供一個新型的選擇：利用開放源碼的優勢，大幅降低佈建成本。中心端採用軟體式的 UTM 軟體 – Untangle，它內建數種資安防禦，諸如防火牆、防毒系統、入侵防禦等，也因爲它核心採用 Linux，所以本研究以額外撰寫 Shell Script 的方式來分析資安事件並可用來整合異質平台的網路設備，形成協同防禦機制。本研究所用的 Untangle 核心是 Linux 平台，和一般市售的資安設備韌體相同，換句話說，若 Untagle 經過改造與實作出 CDNSM，那導入一般資安設備可行性是很高的。CDNSM 解決方案大約有以下優勢：

(一) 不需額外置建成本

CDNSM 系統採用開放源碼的軟體式 UTM - Untangle，只需要一台效能適合的 x86 機器即可運作，不需要額外購置硬體與軟體授權。且 Untangle 系統上的資安服務也是免費的，企業安裝後不僅可以免費地使用數種資安服務，且依設定可整合異質網路設備，可以形成協同縱深防禦機制。

(二) 不需非採用相同廠牌的設備

CDNSM 系統內可以請網管人員預先設定網路設備的資訊，諸如廠牌、型號、管理權限帳號密碼等，藉由 CDNSM 系統來篩選適合指令來連線整合不同廠牌的網路設備，因爲只要支援 Telnet 的網路設備都是可以相容於 CDNSM 系統，大幅增加可用性。

(三) 協同防禦的連線範圍擴大

一般的縱深防禦解決方案所保護的範圍僅限於內部或外部網路第一層而已，對於其它的區域例如 DMZ 區與多層防禦，卻無相關的設定。本研究所提出的 CDNSM 系統卻可以不限定方向性與層次性，只要網路設備能利用 Telnet 連線到，皆可以加入縱深協同防禦體系。

(四) 只需對一台進行系統設定，減低管理困難

CDNSM 系統只需要對中心端的資安設備進行控制即可，不需要對加入協同防禦的網路設備一一設定，減少管理人員的不便。

(五) 傳送頻寬少，不會浪費企業網路資源

在整個 CDNSM 的系統中，實際所耗用的頻寬僅爲 Telnet 連線而已，不像市售的解決方案，需傳送大量的記錄至分析器解析，佔用企業大量頻寬。且若傳送記錄流量過大時，可能會造成網路延遲效能降低。

(六) 客製化程度高

CDNSM 系統中 UTM 採用核心爲 Linux 系統，網管人員可利用 Shell Script 再額外撰寫功能或更深入的解析方式來客製化企業環境，例如新增協同設備、修改封鎖次數與方式等等。不像市售的解決方案已不能隨意更動的不便。

(七) 系統反應時間較快

市售的解決方案中，往往需將資安記錄傳向第三方的分析器或同廠牌之分析引擎，對於有資訊安全攻擊嫌疑的來源進行封鎖，這樣對於系統反應時間往往不夠迅速。在本研究的 CDNSM 系統中，接收與分析皆在同一台電腦上，而且不會在記錄傳送流量過大時造成網路延遲，對於整體系統的反應度理論上比市售解決方案要來的快。

(八) 資訊安全防護多元化

一般協同防禦的解決方案中，大部份只針對

防毒及入侵防禦來偵測，在 CDNSM 系統中，可以利用 Untangle 內建的其它資安系統做出更多元的防護選擇，封鎖惡意來源。例如：垃圾郵件 SPAM 及間諜釣魚來源等。

(九) 保護資安設備避免長期偵測發現弱點

在本研究最初的理念就是保護資訊全設備避免長期的被試探，發現潛在的弱點形成威脅，因爲路由器與交換器的加入協同防禦，可以使外部網路的惡意來源更進一步的隔離在路由器之外，保護資安設備。

四、CDNSM 系統模型設計

本研究所提出的協同縱深防禦機制，將網路設備與資安設備結合，擴大保護組織網路設備範圍，如圖 1 所示。

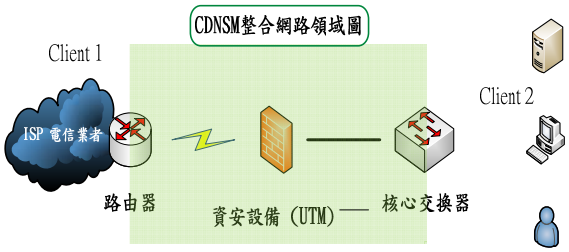


圖 1　CDNSM 系統網路設備

在一般的企業網路架構裡，網際網路連入公司時，在閘道端通常有一台路由器，負責網路封包轉送、IP 網段轉換及 VPN 連接等任務。當然，這台路由器因爲屬於第三層設備，所以會具有 IP 阻擋能力，也就是說可以利用 ACL 清單來做到網路第三層的放行與封鎖行爲。其次因爲路由器是針對網路流量轉送所設計出的，能處理網路流量的能力在某些層面會比一般的資安設備更快。而這台路由器在本系統模型中，意義更顯重大，因爲它就是能防護企業內部唯一的資安設備，被不斷的試探，而衍生出其它的資安威脅。所以如果能利用本研究所提出的機制便可再多利用路由器形成縱深協同防禦，在資安設備確認異常後即發出指令，請路由器封鎖惡意來源 IP。而企業內部每個終端使用者，都會先透過集線器與交換器，最後彙整到核心交換器再連上網際網路。由此可知，核心交換器在處理網路流量的能力很重要，在某些層面的網路處理效能亦比資安設備來的好。此外，若終端電腦在彙接到核心交換器之前大部份都屬於同網段，代表核心交換器與終端電腦都只運作於網路第二層，如此核心交換器可以辨識各終端電腦的網路卡編號，可以進行網路第二層的放行與封鎖網路卡編號。而這台核心交換器在本模型中，意義更顯重大，因爲它在網路架構中所擺設的位置比資安設備更接近各終端使用者，所以如果利用本研究所提出的機制便可再多利用核心交換器形成縱深協同防禦，在資安設備確認異常後即發出指令，請核心交換器封鎖惡意來源 MAC Address。

本研究所運作的連線方式爲 Telnet 網路協定，並已將路由器與交換器之具有管理權限帳號密碼已撰寫於程式內，且該路由器、交換器及資安設備運作時所使用的網路位址，皆事先定義好，撰寫於程式內。在此縱深協同防禦架構內，除網路設備具有之網路連線模組及 UTM 之封包過濾記錄模組，本研究也利用 Shell Script 撰寫五種功能性模組：更新指令模組、分析資安模組、連線反制模組、操作介面模組、及時間排程模組。各模組相關運作關係如圖 2 所示。

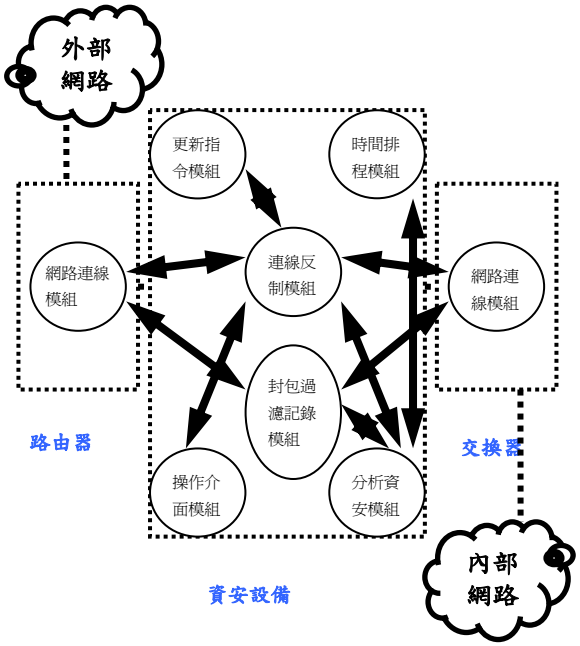


圖 2　CDNSM 系統各模組運作關係圖

以下針對 CDNSM 的各模組逐一說明：

(一) 更新指令模組：

利用 Shell Script 撰寫，此模組可以至網路上

下載異質網路設備的指令，供連線模組選擇，主要利用 Ftp 協定下載到特定目錄存放，在當有新設備及指令出現時，該下載內容與數量會隨時變動。

(二) 分析資安模組：

利用 Shell Script 撰寫，此模組會利用字串過濾的方式不斷的檢查資安事件檔，當發現有病毒及入侵警報時會啓動連線控制模組，命令網路設備封鎖惡意來源。在分析記錄檔過程中，若惡意來源有記錄網路卡位址(MAC)，且非路由器網路卡，則視爲內部網路來源，連線封鎖時會以 MAC 封鎖爲主。若該筆資安事件沒有記錄 MAC 位址，則代表外部網路來源。連線封鎖時會以 IP 封鎖爲主。

(三) 連線反制模組：

利用 Shell Script 撰寫，此模組會依使用者設定來篩選適當的指令，利用 Telnet 協定來連線至網路設備，下達指令稿的內容在網路設備內封鎖 IP 位址及 MAC 編號的功能，利用此機制將惡意來源阻擋。在本研究預設針對路由器會以封鎖 IP 指令的方式進行。若針對交換器則是以封鎖網卡指令的方式進行。

(四) 操作介面模組：

利用 Javascript 撰寫，使用者可以利用此模組將網路設備資訊事先設定，包括網路設備位址、廠牌型號、管理者帳號密碼等設定值。

(五) 時間排程模組：

利用 Linux 時間排程執行 Shell Script 的機制，形成定時監控的功能。

(六) 網路連線模組：

路由器、交換器與資安設備皆爲網路設備，有提供網路連線服務、封包傳送等機制。在此協同防禦中會當成被控端接收指令封鎖惡意來源。

(七) 封包過濾記錄模組：

利用中心端內建的資安防禦服務來過濾網路封包，包含防毒、入侵防禦等功能。利用此模型可將資安威脅事件記錄於檔案內，供資安分析模組來判斷。

CDNSM 詳細運作流程如圖 3 所示，在 CDNSM 系統模型之中，中心端的資安設備會啓動防火牆、入侵防禦、防毒系統等資安服務，當一般網路使用者從外部網路連線進來，會先透過網路設備，請求連結與轉送連線需求給資訊安全設備，在一般資訊安全系統檢測的程序，先後由防火牆、入侵防禦、防毒系統依序檢測，CDNSM 也不例外。

防火牆檢測連線者的封包資訊，包含來源位址、使用協定、目的等多種條件，讀取與比對已設定的防火牆規則，若發現符合時，則依設定值來執行允許或拒絕該連線，若爲非法連線，則拒絕連線，若爲合法連線，則防火牆將會予以放行，將連線轉送給下一個資安防禦元件檢測，即爲入侵防禦系統。

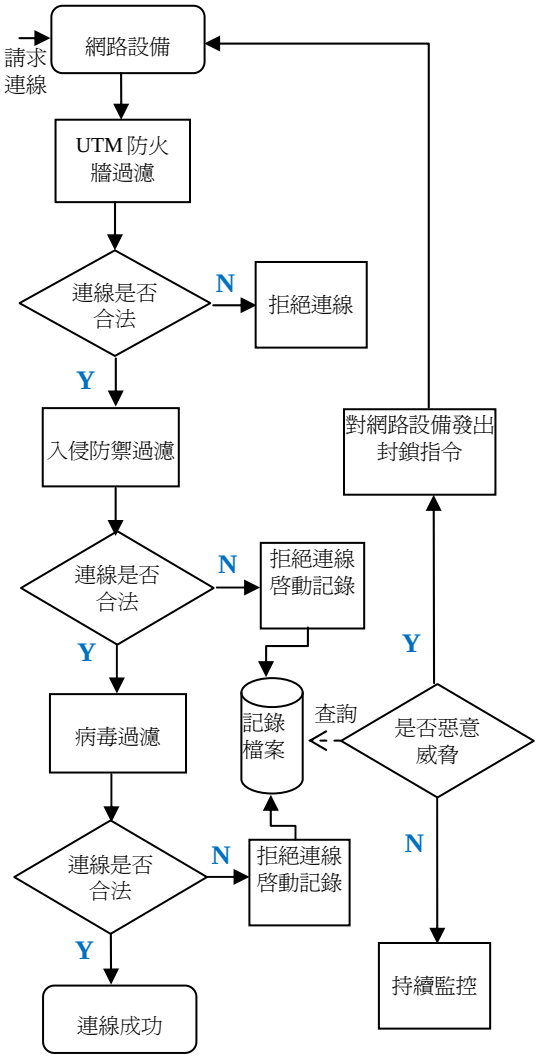


圖 3　CDNSM 系統運作流程圖

入侵防禦系統會深入檢查連線封包內容，將封包資料欄位每個數值利用入侵特徵碼比對的方式來檢測，若發現攻擊指令或惡意字串，則入侵防禦會拒絕連線，並且記錄該資訊安全事件於 UTM 特定目錄中的文字檔內；若檢測後無惡意行爲，即爲合法連線，入侵防禦機制會予以放行連

線，再轉交給下一個資安檢測元件，即防毒系統。

防毒系統也會深入檢查連線封包內容，將封包資料欄位每個數值利用病毒特徵碼比對的方式來檢測，若發現電腦病毒、蠕蟲，則防毒系統會拒絕連線，並且記錄該資訊安全事件於 UTM 特定目錄中的文字檔內；若檢測後無電腦病毒，即為合法連線，該連線便完全通過資安設備檢測，進入內部網路。

而那些經檢測後為資安事件的惡意流量，則記錄於 UTM 特定目錄中，為資安事件記錄檔。CDNSM 模型中的分析資安模組與時間排程模組將會定時檢查資安事件記錄檔有無惡意事件發生，若沒有則不會有任何動作，持續監控;若發現惡意事件，則會觸發連線反制模組，對網路設備發出封鎖惡意來源指令；網路設備接收命令後，便立即加入 ACL 封鎖清單中，當下次相同來源的 IP 欲請求連線時，在網路設備上便直接拒絕，如此便完成 CDNSM 設計理念，將網路設備整合為協同縱深防禦機制，多層次來防護企業內部，不僅保護資安設備，更減輕網路設備與資安設備對惡意連線流量的負擔，提升企業網路效能。

五、系統實作與測試分析

在圖 1 的 CDNSM 系統中，UTM 以安裝 Untangle 7.1 版為之[5]，以開啓本研究所需的資安功能，如防毒系統(Virus Blocker)與入侵防禦(Intrusion Prevention)等功能，接著在其網路設定中選用路由模式，兩張網路卡分別設定不同的 IP 位址，外部網卡設為 122.146.69.11，內部網卡設為 192.168.1.254。在外層所使用的路由器為 Cisco 3550 之網路設備，主要用途是接受中心端 UTM 發出的封鎖命令。路由器利用 Telnet 網路協定來接收並且執行命令，將外部網路的威脅來源 IP 位址阻斷在路由器，此設備只能採用路由模式，因此也需設定兩個 IP 位址，分別為 122.146.69.254 (面向 UTM)和 10.10.10.254(面向 ISP)。內層所使用的核心交換器為 D-Link 3326S，可以接受 UTM 發出的封鎖命令。交換器利用 Telnet 網路協定來接收並且執行命令，將內部網路的威脅來源 MAC 卡號阻斷在交換器，此設備不必採用路由模式，但仍需設定一個 IP 位址，供 UTM 管理及連線使用，為 192.168.1.253。最後本研究放置兩個電腦，分為別 Client1 與 Client2，Client1 放置於外部網路，位址為 10.10.10.10，而 Client2 放置於內部網路，位址為 192.168.1.1。

本研究的模擬情境是以中心端的 UTM 持續地監控閘道網路流量，並且隨資安事件的發生來連線給網路設備，Cisco 3550 和 D-Link 3326S ，其接受 UTM 發出的封鎖指令來封鎖目標，這三者將實現縱深協同防禦機制。而 Client1 和 Client2 則為一般個人電腦，彼此將會執行攻擊程式及電腦病毒傳遞，引發惡意流量並經過 UTM 資安設備，用以測試協同縱深防禦的成效。在測試的過程中，我們模擬四個情境：一、將會使用網路瀏覽器弱點掃描，以知名的測試網站 ScanIt 當作攻擊來源，網址為 http://bcheck.scanit.be/bcheck/ ，ScanIt 為一個專門偵測 IE 瀏覽器弱點的網站，在偵測過程中的流量，會被 UTM 判斷為惡意事件，符合本研究的測試條件。我們先將 ScanIt 網站內的掃描項目全部鏡像至 Clinet1 中，再啓用 Client2 之 IE 來連線至 Client1。二、內部網路的 Client 2 存放 eicar 病毒樣本，再將 Client2 設定成為 WEB Server，外部網路 Client1 利用 HTTP 協定來下載該病毒檔，模擬內部網路病毒爆發，不斷傳送流量至外部網路，用來測試 CDNSM。在此模擬過程中，假設 Client 2 的使用者知道資安設備可以封鎖 IP，因此當 Client 2 不能上網時便自行更改 IP，以逃避封鎖。三、有數台的電腦(Client 1)不斷發送垃圾郵件與無效封包到內部網路，造成資安設備與網路設備嚴重負載，降低效能。在此模擬中採用網路上 Java Mail 範例程式，因為它可不需驗證與受連線數限制，另使用模擬 SYN Flood 的軟體 RAPID 7 來測試。我們將 Untangle 加裝 SPAM Blocker 與 Attack Blocker，並採用資安分析模組的方式額外撰寫新的 Shell Script，利用新的資安服務來進行協同縱深防禦機制。四、假設網路設備 D-Link DES-3326S 中的韌體存在嚴重資安漏洞，但是廠商尚未提供新韌體或修補程式，我們採用 Untangle 中的 IPS 可自定義特徵碼的方式，來客製化一個偵對 D-Link 網路設備緩衝區溢位的特徵。本 CDNSM 系統經測試皆可達第 3 節所述之協同縱深防禦機制優化效果，與現有其他廠牌所用機制之定性分析比較如表 2 所示。

表 2　防禦機制之定性分析比較表

機制名稱 / 比較項目	J牌、C牌縱深協同防禦方案	L牌縱深協同防禦方案	**本研究縱深協同防禦方案**
資安防禦能力	強	強	**強**
建置成本	超高	高	**很低**
強迫設備相同	強迫限制	有條件限制	**不限制**
需額外整合器	是	是	**不需要**
防禦反應速度	快	慢	**快**
防護範圍	外網與內網	內網	**不限制**
頻寬耗用量	高	超高	**低**
可客製化度	低	低	**高**
現有設備相容	否	低	**高**
自動更新指令	否	否	**可**

六、結論

本論文提出一個在異質網路平台上建立協同防禦機制，完成此機制不僅可以利用開放源碼免費的優勢，且彈性客製化地整合現有網路設備進行縱深防禦，將威脅來源進一步的阻隔於資安設備之外。經模擬分析與實作後可以發現，本論文所提出之縱深防禦解決方案，功能面不輸其它產品，主要優勢在不需要購置其它統合系統，即可擁有防火牆、防毒、入侵防禦等功能，甚至可立即整合組織現有之網路設備來協助防禦，完全自動化運作，若管理人員依目的來客製化程式碼，可進一步地達成管控需求。相較於市面上相關產品，使用本機制的系統不受迫於規格與品牌限制，更顯彈性，極適合中小型企業採用。本研究爲一雛型實現，後續將進行各項性能定量測試，如入侵偵測的正確率與誤判率、頻寬的消耗、以及處理時間效能等，使其能達到商業產品等級。

參考文獻

[1] W. Stallings, “Network Security Essentials, Applications and Standards,” Prentice Hall, Inc., 4/E, 2010, Chap.11.

[2] http://www.ithome.com.tw/itadm/article.php?c=35246&s=1

[3] 黃能富，「網路安全縱深防禦系統之研製（1/2）」，93行政院國家科學委員會專題研究計畫。

[4] 游啟勝、 陳奕明，「以合作式防火牆實現合作防禦與縱深防」，98中央大學資訊管理學系期刊。

[5] Untangle user Guide, “Intrusion Prevention,” 2010.

華岡工程學報第 27 期 民國一百年一月 中國文化大學工學院
Hua Kang Journal of Engineering Chinese Culture University 27 (2011) 125-131

Large-scale Circuit Simulation for MOSFET Circuits with Interconnects Using Iterated Timing Analysis and Latency-checking Method

C. J. Chen*, C. L. Tsai, J. D. Sun, C. J. Lee, Allen Y. Chang, L. P. Chou, T. N. Yang

Department of Computer Science, Chinese Culture University

*Email: teacherchen@faculty.pccu.edu.tw

Abstract

In this paper, we propose methods to perform large-scale circuit simulation for MOSFET circuits containing lossy coupled transmission lines that have been encountered in modern circuit design community. We utilize the fast multi-rate ITA (Iterated Timing Analysis) algorithm and a full time-domain transmission line calculation algorithm based on the Method of Characteristic. Various methods to speedup the transmission line calculation algorithm have been presented. All proposed methods have been implemented and tested to justify their superior performance.

Keywords: circuit simulation, transmission lines, relaxation-based, ITA algorithm, latency

使用 ITA 演算法和休眠檢測模擬 MOSFET 加上連接線之大型電路

陳俊榮、蔡昌隆、孫振東、李志仁、張耀鴻、周立平、楊泰寧

中國文化大學資科系

摘要

此篇論文討論了使用 Iterated Timing Analysis 演算法(ITA Algorithm)進行現代電路設計界常遇到的大型 MOSFET 和有損交連傳輸線電路之模擬，其中 ITA 扮演主要演算法的角色，一個全時域的的傳輸線計算法則扮演連接線模擬器的角色，這兩種數值演算法都利用了電路的休眠(latency)特性進行加速，所發表方法均加以實做並透過真實的電路模擬驗證，所呈現計算效能的進步相當明顯而成功。此篇論文的結果說明了一個可行的處理大型內含許多連接線之 MOSFET 電路的模擬法，對於實際應用有相當的貢獻。

關鍵詞：電路模擬，傳輸線，基於鬆弛，ITA 演算法，休眠

I. INTRODUCTION

In IC manufacturing industry, the circuit interconnect delays become more and more important. In current design process, the post-simulation usually includes many RC elements to emulate interconnects' delay effects. However, this is not a precise method. There may exist some long interconnects in circuits. Some portions of circuits, such as the power pad, could suddenly emerge big current and cause RLC oscillations. These situations suggest that circuit simulators use transmission line calculators directly.

Many techniques, e.g. [1, 5], have been proposed to simulate the transmission line effects of interconnects. But none of them consider the situations of simulating large-scale MOSFET circuits (with transmission lines). Therefore, the goal of this paper is to add the transmission line calculator in the large-scale MOSFET circuit simulator and to accelerate the simulation speed as much as possible.

It is well known that relaxation-based algorithms [2, 3] are more efficient than SPICE in dealing with large-scale MOSFET circuits. ITA [2] (Iterated Timing Analysis) is robust in the family of relaxation-based algorithm and has been widely used by industry, so we use it in this paper. To simulate transmission lines, we use the technique of [1], which is called *FMOC* (Fast simulation method for transmission lines based on the Method of Characteristic) method in this paper. In FMOC, the transmission lines are transformed into time-domain equivalent circuit elements whose parameter values are updated for every "inner" time points. To distinguish, we call the ordinary circuit simulation time points "outer" time points.

ITA is lack of the ability to use circuits' multi-rate behaviors [2], which is serious in simulating large-scale circuits. We overcome this disadvantage by developing a new technique based on [4]. Also, FMOC's inner time steps are fixed and very small (to ensure the accuracy and numerical stability). Transmission lines are usually partitioned into subcircuits containing other ordinary circuit elements due to their strong conductivities. Such subcircuits, called *tr-subcircuit* in this paper, are calculated at every inner time points, which spend a lot of CPU time. To reduce the calculation efforts for tr-subcircuits is important. We propose solving techniques, including the Trapezoidal (TR) integral method for FMOC (while original FMOC uses Forward Euler, FE), and the method to bypass transmission line calculations.

The outline of this paper is as follows. Section 2 introduces the strengthened version of ITA. Section 3 describes the FMOC method and the accelerating techniques. Section 4 shows experiments to justify the proposed methods, and finally a conclusion section follows.

II. MODIFY ITA TO GET BETTER EFFICIENCY

As Section I mentioned, to utilize the multi-rate behavior of large-scale MOSFET circuits containing transmission lines is important in our simulation manner (using relaxation-based algorithm and FMOC method). However, the ITA algorithm is lack of this ability. So, we have to reinforce it. We investigate ITA algorithm used for circuit simulation at first. Algorithm 1 (in latter page) shows its pseudo code. At the line labeled with LB, the function *fan_out*(*a*) returns the set of all fan-out subcircuits of current simulated subcircuit *a*. This line implements the important *Selective-tracing Scheme* [2] of ITA. All connected subcircuits are forced to be unconditionally simulated at global time points by this scheme, which destroys the ability of utilizing multi-rate behaviors. Our idea is to remove subcircuits that are not "qualified" (whose calculation won't derive significant changes on the values of circuit variables) from *fan_out*(*a*). We describe abstract concepts to do such pruning and raise practical methods.

To prune one subcircuit of *fan_out*(*a*) means to "stop synchronizing" two adjacent subcircuits. The

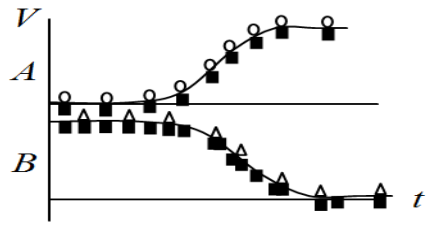


Figure 1. Designated simulation time points (hollow circles and triangles) and real simulated time points (solid squares) are shown.

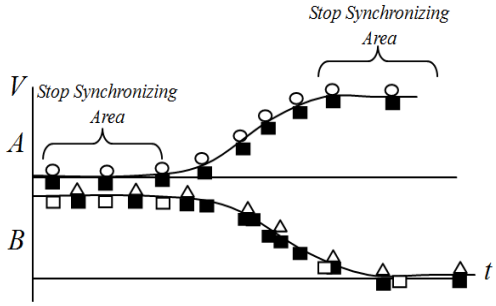


Figure 2. The example for Predecessor-checking Separation strategy. Hollow squares are time points saved.

phenomenon of ITA's synchronizing behavior is shown by an example in Fig. 1. In this figure, we can find that subcircuit *B* has many "additional" simulated time points that are caused by synchronizations. The synchronization can be avoided by two methods.

The first one is to check the predecessor to see whether synchronization can be stopped. Fig. 2 shows an example, in which if the predecessor subcircuit *A* is in latent status (means that its output won't affect the successor subcircuits), the synchronization can be stopped. We call this method the *Predecessor-checking Separation* concept. Another respect for stopping synchronization is to check whether the successor subcircuits are "not sensitive" to the input change, which is the *Successor-checking Separation* concept. But this strategy is not implemented in this paper.

Predecessor-checking Separation concept can be implemented directly as long as we define the latent condition. A latent circuit variable won't schedule its succeeding subcircuits in Selective-tracing Scheme. This practical method is called *Latency-separating Scheme*. Processing MOSFET circuits, we recognize a circuit variable goes into latent status by checking whether its value is near VDD or zero voltage. However, other latent conditions can be used, too. This scheme is simple but effective, which will be justified in later section.

III. FMOC METHOD AND LATENCY-BYPASSING SCHEME

The method to transform transmission lines is based on the Method of Characteristic [1]. Consider a coupled uniform transmission line whose resistance, inductance, capacitance, and conductance per unit length are *R*, *L*, *C*, and *G* respectively. The electrical behaviors (voltages *v*, and currents *i*) are described by the following Telegraph's equation:

$$\frac{\partial}{\partial x}v(x,t) = -L\frac{\partial}{\partial t}i(x,t) - Ri(x,t) \tag{1}$$

$$\frac{\partial}{\partial x}i(x,t) = -C\frac{\partial}{\partial t}v(x,t) - Gv(x,t) \tag{2}$$

Where *x* denotes distance, *t* denotes the time. These equations are partially decoupled (on the *L* and *C* sense only) by (3) to derive (4) and (5):

$$\begin{aligned} v(x,t) &= Xu(x,t), \\ i(x,t) &= (X^T)^{-1} j(x,t) \end{aligned} \tag{3}$$

$$\frac{\partial}{\partial x}u(x,t) = -\hat{L}\frac{\partial}{\partial t}j(x,t) - \hat{R}j(x,t) \tag{4}$$

$$\frac{\partial}{\partial x}j(x,t) = -\hat{C}\frac{\partial}{\partial t}u(x,t) - \hat{G}u(x,t) \tag{5}$$

Where X is the eigenvector matrix of *LC*, $\hat{L} = X^{-1}L(X^T)^{-1}$, $\hat{C} = X^T CX$, $\hat{R} = X^{-1}R(X^T)^{-1}$, and $\hat{G} = X^T GX$. Note that both $\hat{L}$ and $\hat{C}$ are diagonal matrices. We consider the *k*th equation of both (4) and (5):

$$\frac{\partial u_k(x,t)}{\partial x} + \hat{L}_k\frac{\partial j_k(x,t)}{\partial t} = -\sum_{l=1}^{N}[\hat{R}_{k,l}\, j_l(x,t)] \tag{6}$$

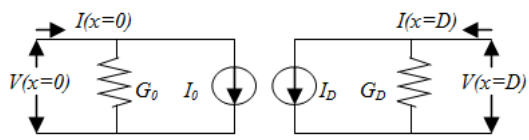


Figure 3. Time-domain equivalent circuits for a transmission line.

$$\frac{\partial j_k(x,t)}{\partial x} + \hat{C}_k\frac{\partial u_k(x,t)}{\partial t} = -\sum_{l=1}^{N}[\hat{G}_{k,l}\, u_l(x,t)] \tag{7}$$

Where $1 \le k \le N$, and N is the number of lines of this transmission line. Now we apply the Method of Characteristic. We use the equations $\frac{dx}{dt} = \gamma_k$ and $\frac{dx}{dt} = -\gamma_k$ (where $\gamma_k = (\hat{L}_k \hat{C}_k)^{-0.5}$) to define the characteristic lines in the x-t plane, which are called the kth characteristic α and β lines respectively. Consider the differentiating along the kth characteristic α line:

$$\frac{d^{\alpha}}{dt}[u_k(x,t) + Z_k j_k(x,t)] = -\sum_{t=1}^{N}[\gamma_k \hat{R}_{k,l} j_l(x,t)] - \sum_{l=1}^{N}\frac{\hat{G}_{k,l} u_l(x,t)}{\hat{C}_k} \tag{8}$$

Where $Z_k = (\hat{L}_k / \hat{C}_k)^{0.5}$ is the characteristic impedance of the kth transmission line. Similarly, along the kth characteristic β line, we have:

$$\frac{d^{\beta}}{dt}[u_k(x,t) - Z_k j_k(x,t)] = +\sum_{t=1}^{N}[\gamma_k \hat{R}_{k,l} j_l(x,t)] - \sum_{l=1}^{N}\frac{\hat{G}_{k,l} u_l(x,t)}{\hat{C}_k} \tag{9}$$

Now, solve (9) by Forward Euler (FE) integral method:

$$u_k(t_n) - Z_k j_k(t_n) = u_k(t_{n-1}) - Z_k j_k(t_{n-1}) + \Delta t_i \sum_{l=1}^{N}[\gamma_k \hat{R}_{k,l} j_l(t_{n-1})] - \Delta t_i \sum_{l=1}^{N}\frac{\hat{G}_{k,t} u_l(t_{n-1})}{\hat{C}_k} = V_{0,k} \tag{10}$$

Note that both x-axis and t-axis have been divided into segments (Δt_i is the segment length of t-axis). Equation (10) is expended into matrix form to represent N lines (now i, j, v, and u are represented in upper case for clarity):

$$U(t_n) - ZJ(t_n) = V_0 \tag{11}$$

Then, by substituting (3) into (11) we get:

$$I(t_n) = G_0 V(t_n) + I_0 \tag{12}$$

Where $G_0=(X^T)^{-1}Z^{-1}X^{-1}$, and $I_0=-(X^T)^{-1}Z^{-1}V_0$. Equation (12) represents the x = 0 end terminal equivalent circuit of this transmission line. The $x = D$ (D is the length of this transmission line) end terminal equivalent circuit can be obtained by processing (8) similarly. The result is:

$$u_k(t_n) + Z_k j_k(t_n) = u_k(t_{n-1}) + Z_k j_k(t_{n-1}) - \Delta t_i \sum_{l=1}^{N}[\gamma_k \hat{R}_{k,l} j_l(t_{n-1})] - \Delta t_i \sum_{l=1}^{N}\frac{\hat{G}_{k,t} u_l(t_{n-1})}{\hat{C}_k} = V_{D,k} \tag{13}$$

$$-I(t_n) = G_D V(t_n) + I_D \tag{14}$$

In which $G_D = G_0$, $I_D = -(X^T)^{-1}Z^{-1}V_D$. Equations (12) and (14) are the time-domain equivalent circuits of a transmission line to be used in circuit simulation, whose N=1 case is shown in Fig. 3. The FE integral method has local truncation error of order $O(h^2)$, while the TR method has the better error order $O(h^3)$. So, we propose the method to use TR for FMOC. We write (8) and (9) in the matrix form as follows:

$$\frac{d^{\alpha}}{dt}[U + ZJ] = -\gamma \hat{R} J - \hat{C}^{-1}\hat{G}U \tag{15}$$

$$\frac{d^{\beta}}{dt}[U - ZJ] = \gamma \hat{R} J - \hat{C}^{-1}\hat{G}U \tag{16}$$

Where γ =diag(γ_k). Using TR (e.g., $\dot{x}(t_{n+1}) = \frac{2}{h}(x(t_{n+1}) - x(t_n)) - \dot{x}(t_n)$) and some algebraic manipulations, we can derive the explicit form for U_n and J_n:

$$U_n = 0.5(I + \frac{h}{2}B)^{-1}(U_{n-1} + ZJ_{n-1} - \frac{h}{2}AJ_{n-1} - \frac{h}{2}BU_{n-1} + \tilde{U}_{n-1} - Z\tilde{J}_{n-1} + \frac{h}{2}A\tilde{J}_{n-1} - \frac{h}{2}B\tilde{U}_{n-1}) \tag{17}$$

$$J_n = 0.5(Z + \frac{h}{2}A)^{-1}(U_{n-1} + ZJ_{n-1} - \frac{h}{2}AJ_{n-1} - \frac{h}{2}BU_{n-1} - \tilde{U}_{n-1} + Z\tilde{J}_{n-1} - \frac{h}{2}A\tilde{J}_{n-1} + \frac{h}{2}B\tilde{U}_{n-1}) \tag{18}$$

Where h is Δt_i, U_n is $U(t_n)$ (other terms are the same), $\tilde{U}_{n-1}$ and $\tilde{J}_{n-1}$ represent the previous time point values along the β characteristic line (others without the wave hat are along the α characteristic

line), $A = \gamma\hat{R}$, and $B = \hat{C}^{-1}\hat{G}$. Implementing (17) and (18) and comparing results with those derived by using FE, we have justified that (17) and (18) are correct. In our experiment, TR is used.

In (17) and (18), h is the inner time step and it should be small enough to certify numerical stability and accuracy in dealing with the worse situation (the most rapid state transition). If h_{ok} is the fine value for h (if we use TR method, h_{ok} could be bigger), the transmission line should be divided into at lease $M=\lceil D/(h\gamma_{\max})\rceil$ segments [1]. The *M+1 u/j* values on the conjunctions of these segments are called *inside-state* (st_i) and equivalent circuit parameter values (I_0, I_D, G_0 and G_D) are called *outside-state* (st_o) in this paper. They combine together to form the *state* (st) of a transmission line. To advance to next inner time point in transmission line calculation, we just execute following statements sequentially:

(1) $st_o(t_{n+1}) = st_{o,n+1} = CAL1(st_i\ (t_n))$

(2) $uj_b(t_{n+1}) = CAL2(st_{o,n+1}$, *outside related circuit elements*)

(3) $st_i\ (t_{n+1}) = st_{i,n+1} = CAL3(st_{i,n}, uj_b\ (t_{n+1}))$

Function *CAL1*() is based on (12) and (14) to calculate new outside-state, *CAL2*() is the subcircuit calculation for transient responses at two ends ($uj_b\ (t_{n+1})$ are *u/j* values on two ends) of the transmission line, and *CAL3*() uses (17) and (18) to calculate new inside-state. We assume the analyzed circuit has been partitioned into N subcircuits. $T(a)$ is the transmission line(s) of subcircuit a. Variables st_{old} and $st_{converge}$ are used to save old (previous outer time point) and converged states respectively. If $T(a)$ is empty, all $T(a)$ related statements are just neglected. Following pseudo codes represent the algorithm used by this paper:

Algorithm 1 (Latency-based Simulation Algorithm):

```
// E() is an priority queue sorted by t, whose elements are
//ordinary queues
Put subcircuits connected to primary input into E(0);
while(E is not empty) {
    t_{n+1} = the smallest event-time in E;
    for(k = 1; E(t_{n+1}) is not empty; k++) {// k is the relax index
        Clear TMP;    // TMP is an ordinary queue
        for(each subcircuit a in E(t_{n+1})) {
            T(a). st_n  ↔ T(a). st_{n+1};   // exchange states
            Calculate T(a).st_{0, n+1};  // Use function CAL1()
            // Use function CAL2()
            Solve a at t_{n+1} for transient responses;
            Calculate T(a).st_{i, n+1};  // Use function CAL3()
            if(can't solve a or solved result is unacceptable) {
                Shrink the time step of a;
                T(a).st_{n+1} = T(a).st_{old};  // retrieve the saved state
            }
            else {
                if(a has been converged) { // converged
                    T(a).st_{old}   = T(a).st_{n+1};// save state
                    Estimate next solving time t_{next} and add a into
                        E(t_{next});
                }
                else {   // not converged
                    T(a).st_{n+1} = T(a).st_{old}; // retrieve the saved state
                    Add a into TMP;
LB:                 Add fan_out(a) into E(t_{n+1});
                }
            }
        }
        E(t_{n+1}) = TMP;
    }
    for(all solved subcircuit w) T(w).st_{converge}   = T(w).st_{old};
}
```

It's advantageous to change the size of inner time steps according to the degree of state (*M+1 u/j* values) transitions of the transmission lines. However, it is not economical to change the size of FMOC inner time steps [1]. We then use an alternative method, the *Latency-bypassing Scheme* that "skips" (or bypass) inner time points on which states are in latent. The number of inner time steps skipped is proportional to the degree of state latency. If inner time point t_{n+1} has been skipped, st_{n+1} would be equal to st_n. We note that both Latency-separating and Latency-bypassing Schemes are all based on latency-checking strategy.

IV. EXPERIMENTAL RESULTS

We perform simulation experiments in our experimental MOSFET circuit simulator MOSTIME [3, 4] that contains many relaxation-based algorithms. Fig. 4 demonstrates the accuracy of the implemented FMOC method by showing simulated waveforms of a 4-bit Synchronous Counter. The proposed methods all have been implemented in MOSTIME, including the TR integral method, and the two latency-checking techniques: Latency-separating Scheme (SP) and

Latency-bypassing Scheme (LB, in which 0.1% relative state variations is the criterion to skip and

TABLE I. SPECIFICATIONS OF SIMULATED CIRCUITS

Ckt	*Name*	*Node#*	*MOSFET#*	*Subckt#*	*Tr. Line#*
1	100-stage Inverter Chain	100	200	100	20
2	64-bit ALU	3,584	6,912	1,920	128
3	128-bit ALU	7,168	13,824	3,840	256
4	4-bit Sync. Counter	112	208	52	8
5	16-bit Shift Register	368	704	176	16

TABLE II. RUNNING RESULTS OF VARIOUS ALGORITHMS

Ckt	*Subckt Calculation# (K)/Ratio to ITA's*			*CPU Time$/Ratio to ITA's*			
	ITA	*ITA+ SP*	*ITA+ SP+ LB*	*ITA*	*ITA+ LB*	*ITA+ SP*	*ITA+ SP+ LB*
1	244	233/ 96%	183/ 75%	5.37	5.32/ 99%	5.29/ 99%	4.27/ 80%
2	7,746	5,336/ 69%	2,833/ 37%	151	69.3/ 46%	147/ 97%	49.7/ 33%
3	15,493	10,671/ 69%	5,664/ 37%	316	160/ 51%	276/ 87%	105/ 33%
4	783	639/ 82%	567/ 72%	14.4	11.2/ 78%	12.5/ 87%	10.0/ 69%
5	3,105	1,577/ 51%	1,373/ 44%	52.0	49/ 94%	28.1/ 54%	22.0/ 42%

$: CPU time is in Pentium 2.2G seconds.

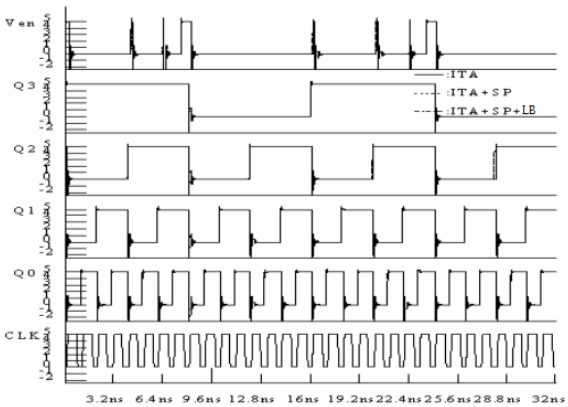


Figure 4. Waveform comparison for the 4-bit Sync. Counter.

only the states of *u* values are checked). Some circuits are tested, whose specifications are listed in Table I. Transmission lines are added to the output pins of tested circuits (e.g. the Sum/Carry of ALU stage and the Q output of Flip Flops of counters and registers) to emulate the practical situations. All transmission lines are the same, having parameters: 0.5cm long, R=75 Ω/m, L=500nH/m, C=63pF/m, G=50$m\ \Omega^{-1}/m$, and M=10 (inner segment number, which is decided by experiments). We simulate these circuits and investigate the situations of turning on/off the latency-checking techniques. A waveform comparison figure is given in Fig. 4 to demonstrate the perfect matches of waveforms of various algorithms. The performance results are shown in Table II, in which both subcircuit calculation counts and used CPU time serve as the indices of performances. But we mainly observe the used CPU time that is more representative. The 1st circuit has many transmission lines inserted, so the saving effect is not significant. The 2nd and 3rd circuits are similar, in which each ALU stage connects a transmission line to the next stage via the carry output pin. The SP can't correctly detect (for the latent voltage may not close to VDD or zero) the latency of a subcircuit enclosing transmission lines. So, SP performs worse than LB. On the other hand, in the 5th circuit, SP performs better than LB. For this circuit doesn't have transmission lines connecting among stages (Flip Flops). The 4th circuit also has transmission lines connecting stages, but its stage number is small. Hence that SP and LB performs similarly.

Anyway, turning on both SP and LB derives the best results. In the two bigger circuits, Circuit 2 and 3, the used CPU time has been saved up to 67%, which means three times speed up has been derived. Our intention has been accomplished successfully.

V. CONCLUSION

In this paper, we have proposed robust and efficient methods to simulate large-scale MOSFET circuits containing lossy coupled transmission lines. We use the ITA algorithm and FMOC method, and accelerate them by various time-saving techniques. Some big example circuits have been tested to justify

the superior performance of proposed methods. We also find that the calculation efforts for tr-subcircuits have great influence on the simulation efficiency. So, to develop more effective technique for transmission line calculation could be our future work.

REFERENCES

[1] J.F. Mao, E.S. Kuh, "Fast simulation and sensitivity analysis of lossy transmission lines by the method of characteristics," IEEE Tran. on Computer-aided Design, Vol. 44, No. 5, pp. 391-401, May 1997.

[2] A.R. Newton, and A.L. Sangiovanni-Vincentelli, "Relaxation-based electrical simulation," IEEE Trans. on Computer-aided Design, vol. CAD-3, pp. 308-331, Oct. 1984.

[3] C.J. Chen, and W.S. Feng, "Relaxation-based transient sensitivity computations for MOSFET circuits," IEEE Trans. on Computer-aided Design, Vol. 14, No. 2, pp. 173-185, Feb. 1995.

[4] C.J. Chen, C.C. Chang, C.J. Lee, C.L. Tsai, L.P. Chou, and Allen Y. Chang, "Methods to Enhance the Performance of Iterated Timing Analysis Algorithm," IEEE International Conference on Information and Automation, Harbin China, pp. 1432-1437, June 20-23 2010.

[5] L. Dou, and J. Dou, "Sensitivity Analysis of Lossy Nonuniform Multiconductor Transmission Lines With Nonlinear Terminations," IEEE Trans. on Advanced Packing, Vol. 33, No. 2, pp. 492-497, May 2010.

華岡工程學報第 27 期 民國一百年一月 中國文化大學工學院
Hua Kang Journal of Engineering Chinese Culture University 27 (2011) 132-140

基於 ZigBee 技術之校園照明設備遠端監控系統設計與實作

陳炳男 [1] 林世崧 [2] 洪敏雄 [3]* 蔡昌隆 [3]
[1] 國防大學理工學院國防科學研究所
[2] 國防大學理工學院電機電子工程學系
[3] 中國文化大學資訊科學系
*Email: hmx4@faculty.pccu.edu.tw

摘要

現階段校園照明設施係由人工進行巡查以進行必要之維護與管制。然而，照明設施遍及校園各建物，因此巡查非常耗時，也可能遺漏部分照明設備之檢查。本論文運用 ZigBee 無線感測網路結合網路技術，提出一個校園照明設備遠端監控系統架構，藉由無線感測網路可以即時地監測照明設備的狀態，進而可快速地派遣人員對異常設備進行維修；同時，本系統之遙控機制可透過網路進行照明設備之開關作業，可大幅減少人員巡查之時耗。相信本論文之研發成果可作為發展照明設備遠端監控系統之有用參考。

關鍵詞：ZigBee 無線感測網路、校園照明設備、遠端監控

Design and Implementation of a ZigBee-based Remote Monitoring and Control System for Campus Lighting Facilities

Ping-Nan Chen[1], Shih-Sung Lin[2], Min-Hsiung Hung[3], Chang-Lung Tsai[3]
[1]School of Defense Science, Chung Cheng Institute of Technology (CCIT), National Defense University
[2]Department of Electrical and Electronic Engineering, CCIT, National Defense University
[3]Department of Computer Science, Chinese Culture University

Abstract

Currently, campus lighting facilities are patrolled by manpower for performing necessary control and maintenance. However, the lighting facilities are located throughout the campus buildings. Hence, the patrols are time-consuming, and the inspections of some lighting facilities may be passed by. Based on the ZigBee wireless sensor network (WSN) with networking technologies, a remote monitoring and control system architecture for campus lighting facilities is proposed in this paper. By ZigBee WSN, the statuses of lighting facilities can be monitored in real time such that the personnel in charge can be dispatched promptly to fix the abnormal facilities. Also, the remote control mechanism of the system allows the lighting facilities to be turned on/off through network, which can significantly reduce the time consumption of patrols. It is believed that the research results of the paper can be a useful reference for developing remote monitoring and control systems of lighting facilities.

Keywords: ZigBee Wireless Sensor Network, Campus Lighting Facility, Remote Monitoring and Control

一、前言

傳統的設備監控通常是利用嵌入式模組連結受控設備，藉以擷取設備的各項資料，然後交由個人電腦處理與診斷，並進行異常狀況的警示通知。例如，文獻[1]中開發了一個校園分散式網路機櫃環境監控系統，透過 TINI 評估板擷取網路機櫃內的各項數值，並將擷取到的資訊藉由網際網路傳回給監控伺服器，讓使用者利用電腦人機介面監看各機櫃狀態。文獻[2]中以 Java 技術爲基礎，設計一個可透過網路監控家電用品的自動化系統，並透過嵌入式系統(E-board)與受控裝置整合，讓使用者透過瀏覽器即可對家中的受控家電進行遠端監控作業。

上述網路式監控系統必須透過實體線路才可將感測器擷取的資料傳送至監控主機，故其系統部署缺乏機動性，且架設耗時。爲改善此一缺點，近幾年來許多監控系統紛紛朝無線感測網路技術來發展，現今已經有眾多監控系統利用 Wi-Fi、藍芽及 RFID 等無線感測網路技術， 來實現遠端監控的功能[3]-[5]。例如，文獻[6]中開發了一個網頁式的即時溫度監控平台，並透過此一平台提供用戶以簡易的 PDA 裝置進行遠端監控。文獻[7]中透過狀態機方式模擬網路自我監督機制，將無線感測網路因外在環境產生之假警報訊息濾除，以提供作爲在設計上最佳參數調適的一個指南。文獻[8]中運用無線感測網路來處理大樓各類信息（如大樓警報系統信息等），實現自動化之建築物管理系統(BMS, Building Management System)。

ZigBee[9]爲無線感測網路技術之一，具備低功率消耗無線通訊、可以路由訊息，以及理論上可允許 65535 裝置節點工作在同一網路等特點，因此非常適合應用於大樓、工廠與家庭等各類監控應用。目前已有許多醫療照護上的應用[10]-[15]與農作物環境監控的運用[16][17]。文獻[15]中提出了一個通用的家庭區域傳感器網路之監測平台，以即時監測居家老人之體中、血壓與睡眠時間。文獻[17]中運用無線感測網路來即時監控茶園生長環境的濕度其中。文獻[18]中佈置了 54 個無線感測節點於辦公室中，用以實際量測各個角落的溫度、濕度及光照，提供監控人員進行中央空調與照明的控制依據。而網路服務(Web Services)[19]與可延展標記語言(XML)爲目前網際網路上進行系統整合之主流技術。著眼於上述這些技術的優點，本研究整合了 ZigBee 無線感測網路及 Web Services 與 XML 等網路技術，設計與實作一個校園室內照明設備診斷與監控系統，期能協助巡查管理人員迅速、正確的處理設備的異常現況，快速對異常設備進行維護處理；並透過此系統遙控管制機制達到照明設備開關作業，以減少人員巡查之時耗，以達有效管理能源。

首先，針對校園室內照明設備診斷與監控系統的特性與整體需求進行深入分析。其次，進行照明設備診斷與監控系統之架構設計，並開發遠端診斷技術及遙控管制機制。接著，運用 Web Services 技術來開發本系統各項功能元件[20][21]，並以網路服務描述語言（WSDL, Web Service Description Language）來說明其所提供服務的內容及溝通方式，將其發佈在網際網路上。最後，將採用服務導向架構(SOA)，整合上述各個功能網路服務元件及相關功能，完成校園室內照明設備診斷與監控雛型系統，並且設計測試腳本，以完成系統功能驗證與整合測試。

二、照明設備診斷與監控系統需求分析

在分析現階段校園室內照明之管理與控制作法後，訂定了以下四項系統功能需求，以作爲設計校園室內照明設備診斷與監控系統架構之依據。

(一) 需提供網頁式(Web-based)圖形監控界面：

爲了讓使用者可不受限於固定的地點，透過網路便可即時監視負責區域之室內照明設備狀態，系統應提供網頁式(Web-based)圖形監控界面。

(二) 需具備自動偵測設備異常及發布警訊功能：

爲了能在照明設備發生異常時，迅速地通知負責人員進行修理，系統必需具備自動偵測設備異常及發布相關警訊之功能。本系統將在偵測到設備異常後，以多階層式的圖形使用者介面顯示相應的警示，並利用手機簡訊(Short Message)及電子郵件(Email)等方式傳遞相關警示訊息。

(三) 需具備遠端遙控室內照明設備開關功能：

現階段校園室內照明設備係由水電管理人員定期實施巡查與管制，然而，由於室內照明設備遍及校園各處建物，造成巡查耗時，也可能因巡查的遺漏而

無法及時處理照明設備的異常狀況。因此，系統需具備遠端遙控室內照明設備開關功能。

(四) 需具備使用者權限管理之功能

爲避免使用者不當操作系統，造成危害，本系統應採用角色爲基礎(Role-Based)的存取權限管理，針對不同的使用角色，給予不同的使用權限，以確保系統之安全性。本系統使用者角色區分爲「系統管理者」與「設備使用者」此兩種，其權限如表 1 所示。設備使用者僅具有監看各室內照明設備的狀態與接收警訊之能力，而系統管理者除了擁有設備使用者的權限之外，還可以管理各室內照明設備之圖資與監控節點，並具備使用者管理與變更接收警訊人員的能力。

表 1 使用者角色與權限對照表

角色	權限
系統管理者	(1) 監看照明設備狀態(包含On、Off與Error等三種) (2) 控制照明設備的開與關控制 (3) 接收告警訊息 (4) 管理無線感測裝置配置的位置 (5) 使用者管理與變更接收警訊人員的能力
設備使用者	(1) 監看照明設備狀態 (2) 接收告警訊息

三、 系統架構設計

依據上一節之功能需求分析，設計一個校園室內照明設備診斷與監控系統架構，如圖 1 所示。監控系統運用部署於室內中的無線感測裝置，擷取照明設備的光照度數值，並經由無線感測網路，以無線傳輸的方式，將此感測資料傳遞給連接無線感測網路協調器(Wireless Sensor Network Coordinator)的監控伺服器進行處理與儲存，並在監控網頁即時呈現室內照照之狀態資訊。

校園室內照明設備診斷與監控系統架構可概分成三大部分：中間部分爲伺服器端(Server Side) ，右側爲設備端(Equipment Side)，左側爲使用者端(Client Side)，分別說明如下。

(一) 伺服器端：

建置一個診斷與監控伺服器(ZigBee-based Diagnosis and Monitoring Server)，負責無線感測網路之管理、監控與維護作業。診斷與監控伺服器透過協調器(ZigBee Coordinator)[9]，蒐集外部無線感測器擷取之室內中照明設備狀態(包含 On、Off、Error 等三種狀態)，並將獲得之資訊存入系統資料庫中。伺服器並提供照明設備狀態診斷、照明設備遠端控制、告警機制及使用者管理等功能。

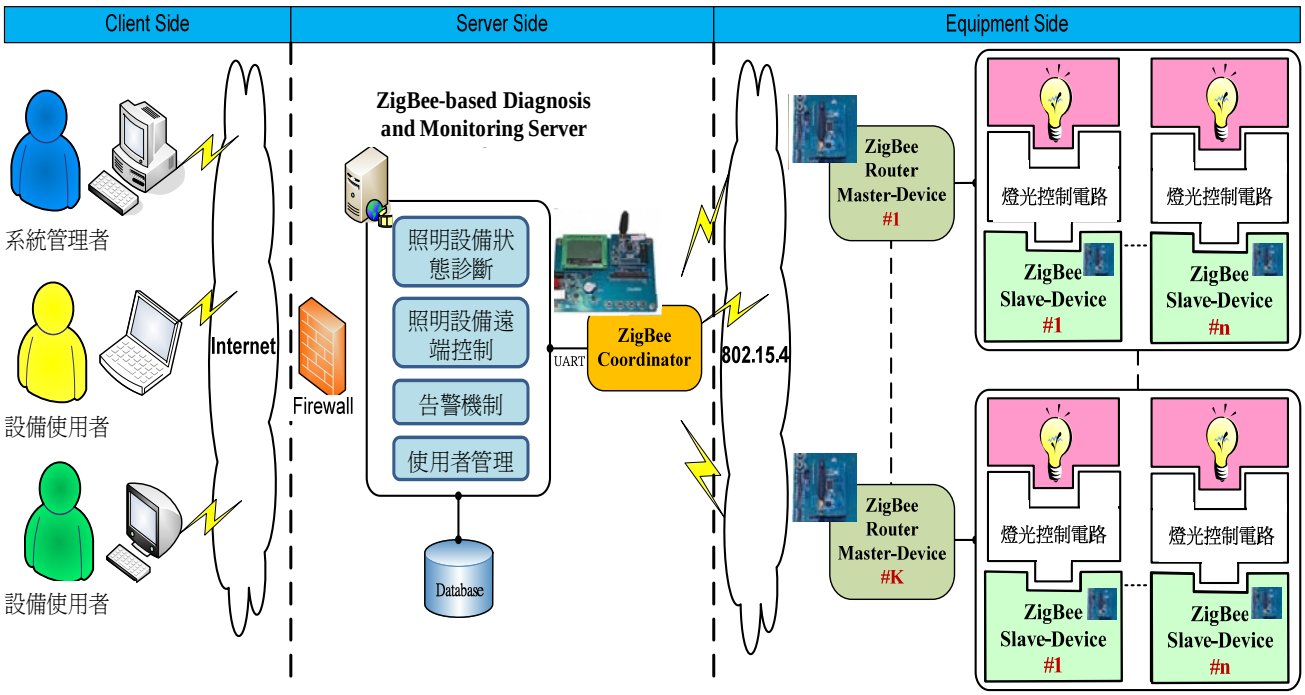


圖 1 校園室內照明設備診斷與監控系統架構圖

(二) 設備端：

在設備端部分，在各個監控區域配屬一個 ZigBee 主裝置（ZMD, ZigBee Master Device），負責匯集下屬節點的節點健康狀態功能；另外在監控區域內的設備上部署 ZigBee 受控模組（ZSD, ZigBee Slave Device），它是由 ZigBee 裝置與燈光控制電路所組成，燈光控制電路可依需求提供環境資訊收集與接收控制的能力。

(三) 使用者端：

本系統提供了多元化的圖形使用者介面，用戶(使用者與系統管理者)將可利用個人電腦（PC）、筆記型電腦（Notebook）、PDA、手機等裝置，即時進行照明設備之診斷與監控。

四、系統主要功能設計

如圖 1 所示，診斷與監控伺服器為本研究所研發的校園室內照明設備診斷與監控系統運作之核心，其功能方塊圖如圖 2 所示。主要功能設計包含 Web Server 中的監控網頁設計、網路服務功能元件設計、與 ZigBee 無線感測模組通訊功能設計、無線感測節點健康診斷機制設計，分別說明如下。

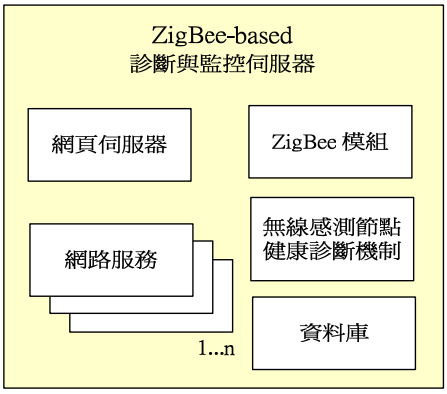


圖 2 診斷與監控伺服器功能方塊圖

(一) 監控網頁設計：

為了提供使用者可以透過網路來操作本系統的各項功能，設計具備圖形使用者介面(Graphical Users Interface, GUI)之各式監控網頁，可即時顯示各個無線監測節點健康狀態(如失聯或正常運作)及照明設備狀態(包含 On、Off、Error 等三種)，如圖 3 所示。此畫面區分為三個部分：

第一個部分(圖形上方)：為經系統診斷機制判定為緊急告警的顯示區域，使用者可以於畫面中立即獲知發生異常狀況的照明設備編號與警示種類，以提醒管理人員快速對異常設備進行維護處理。

第二個部分(圖形中間)：為照明設備狀態即時顯示區域。使用者可以明顯的由畫面中立即獲得該照明設備的狀態。

圖 3 照明設備即時監控圖

第三個部分(圖形下方)：爲遠端控制照明設備的執行區域。使用者可以運用簡易的網頁操作，立即進行照明設備開啓或關閉的作業。另外，本系統會自動依照使用者的設定進行網頁中照明設備的狀態更新。

(二) ZigBee 無線感測模組通訊功能設計：

以主從式架構方式部署無線感測網路系統，如圖 1 所示。遠端監控系統伺服器以 UART 線路連結 ZigBee 協調器(ZigBee Coordinator, ZC)，負責接收來自 ZigBee 主裝置(ZigBee Router Master-Device, ZMD)所獲得的下轄區域內的 ZigBee 受控模組(ZigBee Slave-Device, ZSD)各項監控資訊。

(三) 網路服務功能元件設計：

爲了讓使用者及其它系統容易跨網路及平台使用診斷與監控伺服器上的各式系統功能，使用網路服務(Web Services)技術來建置本架構的通訊基礎建設(Communication Infrastructure)。在本文中，將各式系統功能，如照明設備狀態擷取與遠端控制功能、告警機制與使用者管理機制等，建置成不同的網路服務(Web Services)，因此，在遠端的電腦與行動裝置，便能使用簡單物件存取協定（SOAP）來呼叫使用這些系統功能。接下來，則針對上述網路服務的各式功能進行詳細的說明。

1. 照明設備狀態擷取與控制功能

每個照明設備的狀態有三種。因此，可用 2 bits 來呈現，01 表示照明設備已關閉、10 表示照明已開啓與 11 代表照明設備發生異常。另外保留之 00 代碼表示無線感測節點發生異常，將於無線感測節點健康診斷機制章節另述。其中照明設備的開啓與關閉偵測係應用 S1133 光度計[22]、固態繼電器設計出一組專用之燈光控制電路，以有效監視照明設備的運作狀況。電路設計採用 OrCAD 軟體工具[23]，電路圖及實體圖分別參考圖 4 與圖 5。

有關照明設備的狀態判斷，係由系統遠端下達之燈光開啓或關閉命令，與燈光控制電路獲得的照明設備狀態相互比較來實現。相關運作機制如下：首先於 ZigBee 受控模組定義一個記憶體位置(Buffer)，儲存由 ZigBee 主裝置傳送來之燈光控制命令：01 表示照明設備關閉命令、10 表示照明設備開啓命令。其次爲擷取光度計接收到的流明(Lux)數值與燈光控制命令數值的相互比較結果，以計算出照明設備的狀態。相關數值的比較如後所述：

(1) 光度計接收到的流明(Lux) 數< 700，且燈光控制命令爲 01，則判定爲關燈。此時 ZigBee 受控模組將傳送感測狀態 01 至 ZigBee 主裝置，以利校園室內照明設備診斷與監控系統運用，
(2) 光度計接收到的流明(Lux) 數>= 700，且燈光控制命令爲 10，則判定爲開燈。此時 ZigBee 受控模組傳送出去的感測狀態資料即以 10 來表示。
(3) 若光度計接收到的流明(Lux) 數< 700，且燈光控制命令爲 10，或流明(Lux) 數>=700，且燈光控制命令爲 01，則表示照明設備故障。此時 ZigBee 受控模組傳送出去的感測狀態資料即以 11 來表示。

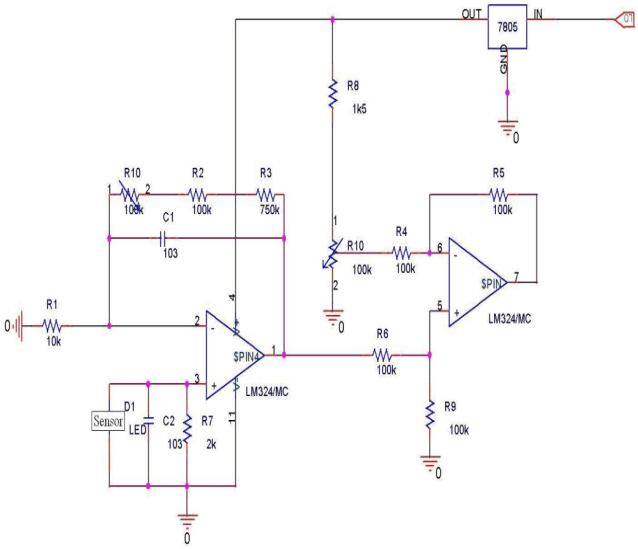


圖 4 光度計電路圖

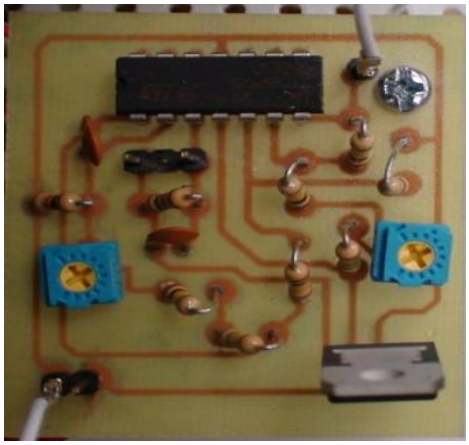


圖 5 光度計實體圖

2. 告警機制

當系統偵測到照明設備發生異常，必須自動發佈相關警訊給負責人員。本研究透過兩種機制把警訊內容發佈給負責人員，分別是手機簡訊(Short Message)及電子郵件(Email)。因行動電話對現在人來說，已經是不可或缺的必需品之一，運用 ASPonline 所提供之簡訊網路服務[24]來實作手機簡訊之警訊傳遞服務，如此，即可很容易地通知到負責人員。另外，針對電子郵件的發佈機制，採用簡單件轉換協定(SMTP, Simple Mail Transfer Protocol)將警訊發佈至負責人員的電子郵件信箱中，負責人員只需透過電子郵件接收程式，即可閱讀警訊內容。

3. 使用者管理機制

在使用者管理機制方面，本系統採用角色爲基礎(Role-Based)的存取權限管理機制，針對不同的使用者，給予相對應的圖形化操作介面，並結合網頁的存取機制及網路資訊防護等技術以確保系統之安全性，假設使用者未經合法程序登入本系統，系統會自動將其導向登入畫面，待其經過合法的認證與授權後方可操作本系統。在系統使用者管理頁面中，提供了使用者帳戶的「查詢」、「新增」、「修改」、「刪除」與「查詢連線紀錄」等功能。而系統使用者藉由輸入帳號、密碼、姓名、權限、手機號碼及 Email 等資訊即可新增一個系統使用者帳戶。且使用者可以依據其情況修改該用戶的個人資料如密碼、手機號碼與 Email 等。系統管理者亦能將已不適用之系統使用者帳戶予以刪除。最後，系統管理者可透過查詢連線紀錄功能，來查詢本系統中所有使用者的連線紀錄，並可依照所查詢之使用者名稱，將該名使用者的歷史連線紀錄匯出成 EXCEL 檔，此連線紀錄檔將可作爲日後系統維護時之依據。

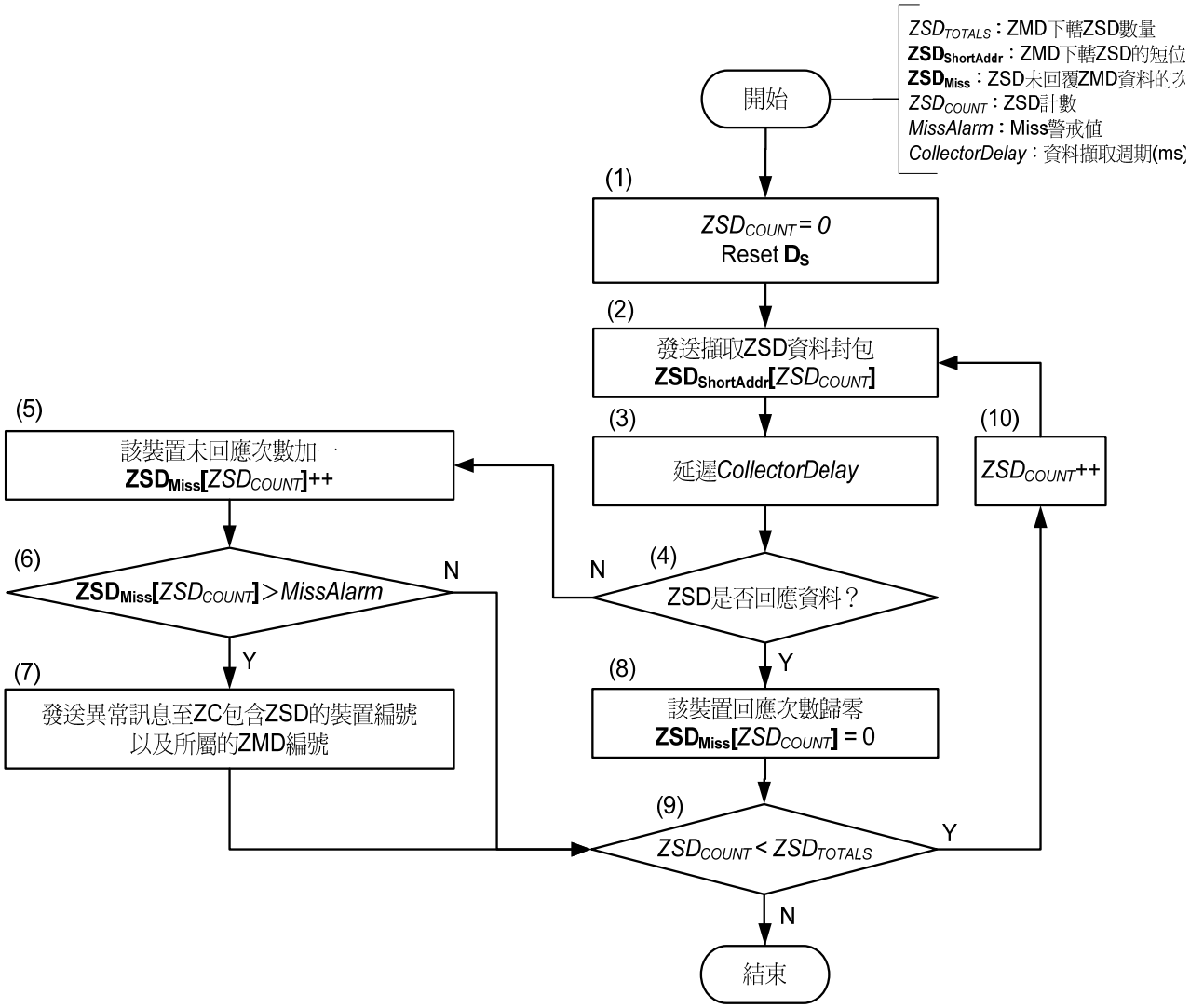


圖 6. 無線感測節點健康診斷機制

(四) 無線感測節點健康診斷機制設計：

無線感測節點健康診斷機制如圖 6 所示，在資料收集的過程中，利用 ZSD_{Miss} 陣列存放未收到裝置回應資料的次數，一旦 ZSD_{Miss} 的次數超過門檻值，代表該無線感測節點發生異常，系統便會立即發送警示訊息給 ZC，運作流程詳細說明如下：

步驟 1：令 $ZSD_{COUNT} = 0$ 與 DS 陣列中資料清除爲零，執行下一步驟。

步驟 2：ZMD 開始發送擷取資料的請求封包給 ZSD，執行下一步驟。

步驟 3：等待 ZSD 回應本身的狀態值，執行下一步驟。

步驟 4：假使等待 CollectorDelay（ms）後，要擷取資料的目的裝置有回覆資料則跳至步驟 8，反之則跳至步驟 5。

步驟 5：針對未回應資料的裝置在 $ZSD_{Miss}[ZSD_{COUNT}]$ 累加 1，執行下一步驟。

步驟 6：假使 $ZSD_{Miss}[ZSD_{COUNT}] > MissAlarm$ 則跳至步驟 7，反之則跳至步驟 9。

步驟 7：ZMD 向 ZC 回報 ZSD 節點異常之訊息，訊息中包含 ZSD 的 ID 以及 ZMD 本身的 ID，跳至步驟 9。

步驟 8：將該裝置的回應次數歸零，$ZSDMiss[ZSD_{COUNT}] = 0$，執行下一個步驟。

步驟 9：假使 $ZSD_{COUNT} < ZSD_{TOTALS}$ 則跳至步驟 10，反之則結束。

步驟 10：令 ZSD_{COUNT} 累加 1，跳至步驟 3。

五、系統開發與整合測試

參照圖 1 的架構圖，建構一個整合 ZigBee 無線感測網路與網路技術之校園室內照明設備診斷與監控系統，並實際利用國防大學理工學院研究大樓的空間，進行佈署與測試。以下說明系統開發與整合測試結果。

(一) 系統開發環境：

本系統之軟體在 Windows XP 作業系統環境下進行開發及測試，並採用 Microsoft .NET Framework 2.0 [25]爲執行環境。系統開發所使用的工具包括(1) Microsoft Visual Studio.NET 2005：作爲整個校園室內照明設備診斷與監控系統的整合開發工具，並以 C# 爲程式開發語言，(2) Microsoft Internet Information Services (IIS) 6.0：作爲網頁伺服器，(3) Microsoft SQL 2005：藉以開發系統資料庫，以及(4) IAR [26]：作爲無線感測器韌體開發工具。

本系統之硬體包含使用 1 部個人電腦，以安裝室內照明設備診斷與監控系統伺服器及其資料庫。而在無線感測器設備部分，則使用數個 ZigBee 無線感測模組，作爲室內環境參數蒐集與室內照明設備控制之用。無線感測裝置可分爲兩種功能類型：完整功能裝置 (Full Function Device, FFD) 及精簡功能裝置 (Reduced Function Device, RFD)。ZigBee FFD 具備較高的運算效能及記憶體，其電源之供應通常來自於市電。故 ZigBee FFD 在 ZigBee 網路中可以爲協調器 (Coordinator)或路由設備(Router)。協調器的主要功能是和啓動及設定網路有關，路由設備則是負責資料封包的傳遞。而相對的 ZigBee RFD 則具備較低的運算效能及記憶體，其電源之供應通常來自於電池。故 ZigBee RFD 則爲終端設備(End Device)，並不具有維護網路基礎的職責，而只負責收集各個感測器相關擷取的資訊，並把所擷取到的資訊，傳回給協調器，讓系統伺服器作進一步之處理。

(二) 系統整合測試：

本校園室內照明設備診斷與監控系統的整合測試場景，可分爲控制區與監視區。在控制區內(研 222 實驗室)，放置了本系統之診斷與監控伺服器與資料庫，並以 USB 連接 ZigBee 無線感測裝置協調器 (Coordinator)；在監視區中(研 207、研 216 與研 218 三間教室)，在每間教室部署了一個 ZigBee 主裝置 (ZigBee Router Master-Device)，並於教室內選定了兩個區域設置了 2 個 ZigBee 受控裝置 (ZigBee Slave-Device)，並以燈光控制電路與室內照明設備連接。

爲了驗證系統的功能性，設計了一些運作腳本，進行校園室內照明設備診斷與監控系統的整合測試。例如，圖 7 爲室內照明設備異常偵測與告警測試畫面，圖 8 爲遠端遙控照明設備之開與關測試畫面。整合測試結果顯示，本系統可正確地執行室內照明設備異常偵測與告警，並能執行遠端遙控照明設備之開與關。功能測試結果符合設計之需求。

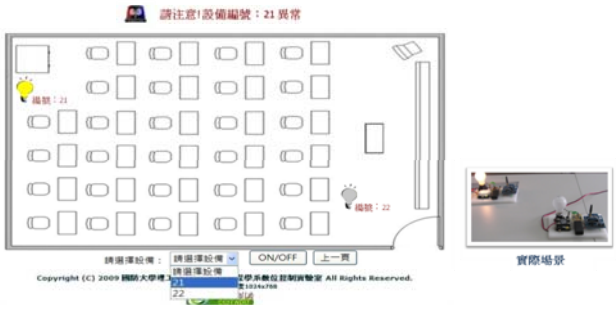


圖 7. 室內照明設備異常偵測與告警

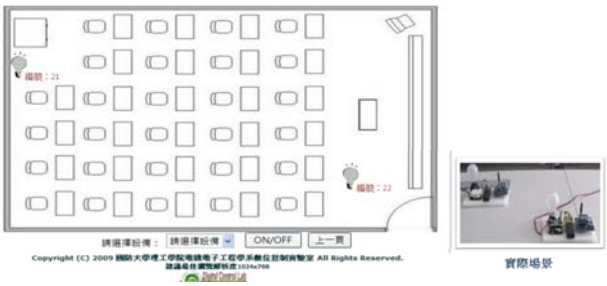


圖 8. 遠端遙控關閉照明設備圖

(三) 系統效能測試：

針對上節發展完成的照明監測系統，運用 ZigBee 遠端控制延遲測試，以驗證本架構的效能。

1. 效能測試參數說明：

ZigBee 遠端控制延遲主要是在測量控制訊息從新增訊息到發送訊息的延遲時間。由遠端控制一個照明裝置的燈光所耗費的時間。透由遠端新增控制訊息的同時將時間紀錄為 Insert Control Message Time, ICM_T；經系統伺服器的運作之後，最後利用「Send Command」功能將此控制訊息傳送出去並記錄時間為 Send Command Time, SC_T，因此可得知控制訊息所執行時間 $T_{CONTROL}$ 為 SC_T 減去 ICM_T 減去的時間。

2. 效能測試結果：

ZC 與受控裝置的間距為 5 公尺的距離，利用網頁瀏覽的方式對受控裝置下達開關燈的控制訊息 1000 次，每次發送控制訊息的時間會紀錄為 ICM_T，再經由遠端監控系統伺服器完成發送控制訊息至 ZC 端後會記錄時間為 SC_T 為，最後將 SC_T 減去 ICM_T 為 $T_{CONTROL}$，為求數據更為準確且在每 10 次作一次平均值為 $\overline{T}_{CONTROL}$，因此，根據上述的測試方式，m 個 $T_{CONTROL}$ 的平均值表示為 $\overline{T}_{CONTROL}$ 公式如下：

$$\overline{T}_{CONTROL} = \frac{\sum_{n=1}^{m} T_{CONTROL}}{m} \qquad (unit: ms)$$

執行結果可獲得 100 筆的控制訊息時間 $\overline{T}_{CONTROL}$，如圖 9 所示。控制訊息的平均時間為 461ms，具有相當的即時性。

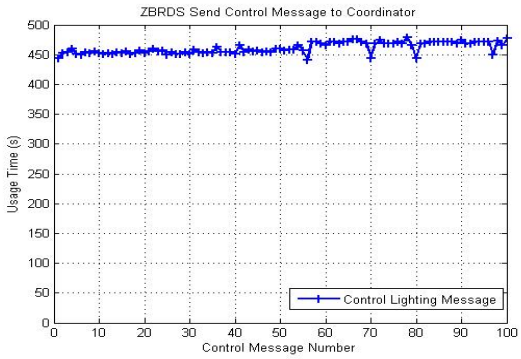


圖 9. 控制訊息的處理時間

六、 結論

本論文利用 ZigBee 無線感測網路及 Web Services 與 XML 等網路技術，設計與實作一個校園室內照明設備診斷與監控系統。本系統具備網頁式的圖形監控界面，以及設備異常偵測、設備遠端遙控與警訊發布等功能，可讓使用者不受限於固定的地點，透過網路便可即時監視負責區域之室內照明設備狀態，並可在照明設備發生異常時，迅速將相關警訊通知負責人員，也可透過網路遠端遙控室內照明設備的開與關。

雖然目前運用 ZigBee 技術所開發出來的系統，尚需考慮其電源損耗問題，如文獻[27]可節約 14-30% 的功率損耗，以增加其使用的時間。因此，如何達到最佳之省電效率將是未來研究重點之一。

本系統藉由無線感測網路可以即時地監測照明設備的狀態，進而可快速地派遣人員對異常設備進行維修；同時，本系統之遙控機制可透過網路進行照明設備之開關作業，可大幅減少人員巡查之時耗。相信本論文之研發成果可作為發展照明設備遠端監控系統之有用參考。

誌謝

本研究承蒙國防大學理工學院 98 年度教師專題研究計畫經費補助，以及國科會研究計畫補助(編號：NSC 98-2221-E-606-019)，使本研究得以順利完成，謹誌謝忱。

參考文獻

[1] M. Punchimudiyanse, "Environment Monitoring System for Distributed Network Cabinets in Typical Campus Network," Proceedings of the Second International Conference on Industrial and Information Systems, Peradeniya, Sri Lanka, pp. 17-20, 2007.

[2] A.-R. Al-Ali, and M. AL-Rousan, "Java-Based Home Automation System," IEEE Transactions on Consumer Electronics, Vol. 50, No. 2, pp. 498-504, May, 2004.

[3] P. Bartolomeu, J. Fonseca, and O. Pacheco, "Distributed Monitoring Subsystems based on a Bluetooth Implementation," Proceedings of IEEE Conference on Emerging Technologies and Factory Automation, Vol. 2, pp. 121-124, September, 2003.

[4] T. Kimura, and Y. Kanda, "Development of a Remote Monitoring System for a Manufacturing Support System for Small and Medium-Sized Enterprises," Computer in Industry, Vol. 56, pp. 3-12, 2005.

[5] C.-H. Wu, and R.-H. Jan, "System Integration of WAP and SMS for Home Network System," Computer Networks, Vol. 42, pp. 493-502, 2003.

[6] K. Crowley, J. Frisby, S. Murphy, M. Roantree, and D. Diamond, "Web-Based Real-Time Temperature Monitoring of Shellfish Catches Using a Wireless Sensor Network," Physica A: Sensors and Actuators, Vol. 122, pp. 220-230, July 2005.

[7] C. Hsin, and M. Liu, "Self-Monitoring of Wireless Sensor Networks," Computer Communications, Vol. 29, pp. 462-476, February 2006.

[8] A. Malatras, A. Asgari, and T. Bauge, "Web Enabled Wireless Sensor Networks for Facilities Management," IEEE Systems Journal, Vol. 2, Issue 4, pp. 500-512, December 2008.

[9] ZigBee Web Site. http://www.zigbee.org/

[10] A. Milenković, , C. Otto, and E. Jovanov, "Wireless sensor networks for personal health monitoring: Issues and an implementation," Computer Communications, Vol. 29, Issues 13-14, pp. 2521-2533, Aug. 2006.

[11] Y.-D. Lee, and W.-Y. Chung, "Wireless sensor network based wearable smart shirt for ubiquitous health and activity monitoring," Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 140, Issue 2, pp. 390-395, July 2009

[12] S. Patel, K. Lorincz, R. Hughes, N. Huggins, J. Growden, D. Standaert, M. Akay, J. Dy, M. Welsh, and P. Bonato, "Monitoring Motor Fluctuations in Patients With Parkinson's Disease Using Wearable Sensors," IEEE Transactions on Information Technology in Biomedicine, Vol. 13, Number 6, 2009.

[13] F. Hu, M. Jiang, L. Celentano, and Y. Xiao, "Robust medical ad hoc sensor networks (MASN) with wavelet-based ECG data mining," Ad Hoc Networks, Vol. 6, Issue 7, pp.986-1012, Sept. 2008.

[14] C.-C. Lai, R.-G. Lee, C.-C. Hsiao, H.-S. Liu, and C.-C. Chen, "A H-QoS-demand personalized home physiological monitoring system over a wireless multi-hop relay network for mobile home healthcare applications," Journal of Network and Computer Applications, Vol. 32, Issue 6, pp. 1229-1241, Nov. 2009.

[15] S. Junnila, H. Kailanto, J. Merilahti, A.-M. Vainio, A. Vehkaoja, M. Zakrzewski, and J. Hyttinen, "Wireless, Multipurpose In-Home Health Monitoring Platform: Two Case Trials," IEEE Transactions on Information Technology in Biomedicine, Vol. 14, Issue 2, pp. 447-455, 2010.

[16] F.-J. Pierce, and T.-V. Elliott, "Regional and on-farm wireless sensor networks for agricultural systems in Eastern Washington," Computers and Electronics in Agriculture, Vol.61, Issue 1, pp 32-43, 2008.

[17] X.-H. Cao, J.-M.Chen, Y. Zhang, and Y.-X. Sun, "Development of an integrated wireless sensor network micro-environmental monitoring system," Isa Transactions, Vol. 47, Issue 3, pp. 247-255, 2008.

[18] S. Wu, and D. Clements-Croome, "Understanding the indoor environment through mining sensory data—A case study," Energy and Buildings, Vol. 39, Issue 11, pp. 1183-1191, Nov. 2007.

[19] Web Services Web Site. http://www.webservices.org/

[20] M.-H. Hung, F.-T. Cheng, and S.-C. Yeh, "Development of a Web-Services-Based e-Diagnostics Framework for Semiconductor Manufacturing Industry," IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing, Vol. 17, No. 5, pp. 122-135, 2005.

[21] M.-H. Hung, T.-L. Wang, F.-Y. Hsu, and F.-T. Cheng, "Development of an Interface C Framework for Semiconductor e-Diagnostics Systems," Robotics and Computer-Integration Manufacturing, Vol. 24, Issue 3, pp. 370-383, 2008.

[22] 今華電子有限公司，http://www.jin-hua.com.tw/webdesign/admin/product_mang/pdf/S1133.gif

[23] 吳文旭，李錫泉著，"快速OrCAD/PCB II 電路板設計"，儒林出版社，1992年。

[24] 阿爾比卡科技有限公司。http://www.asponline.com.tw/DesktopDefault.aspx

[25] Microsoft .NET Web Site http://www.microsoft.com/net/

[26] IAR Web Site http://iar.com/website1/1.0.1.0/3/1/

[27] S. Xiao, A. Dhamdhere, V. Sivaraman, and A. Burdett, "Transmission Power Control in Body Area Sensor Networks for Healthcare Monitoring," IEEE Journal on Selected Areas in Communications, Vol. 27, Issue 1, pp.37-48, 2009.

華岡工程學報第 27 期 民國一百年一月 中國文化大學工學院
Hua Kang Journal of Engineering Chinese Culture University 27 (2011) 141-147

鋰電池之累積充電能量的二次高斯函數模型

林庭笙、翁志祁*

中國文化大學電機工程學系

*Email: cweng@faculty.pccu.edu.tw

摘要

此研究提供一個模型來模擬鋰離子電池的充電行為，以預測充電過程中所累積的能量(瓦特-小時)。它是以二次高斯函數和一個極限值來預測電池的能量。在以來自兩個不同製造商的電池組合成兩個三串二並的電池組，各在常溫及低溫的環境下模擬。所得到模型的表現與實際樣本的累積能量的比較，常溫下平均誤差各為 0.29%及 0.22%，最大誤差為 0.67%。低溫下平均誤差各為 0.47%及 0.36%，最大誤差則為 1.15%。由此可知，本模型可以有效描述並預測鋰離子電池的充電累積能量。而此模型比較適合模擬常溫下的電池行為，在低溫下會有比較大的誤差，但仍在可接受的範圍之內。另再以一個四串一並的電池在常溫下模擬，平均誤差為 0.30%，最大誤差也在 0.76%之內。未來將研究更多不同廠商、不同的組態、在不同的溫度下的充電行為，讓本模型更為周延。

關鍵字：鋰離子電池、二次高斯函數、電池充電能量、瓦特-小時、電池組態。

Using a Quadratic Gaussian Function to Describe the Accumulated Charging Energy of a Lithium-Ion Battery

Ting-Sheng Ling and Che-Chi Weng*

Department of Electrical Engineering, Chinese Culture University

Abstract

This study provided a model to simulate the behavior of lithium-ion batteries and predicted the accumulated energy (watt - hours) at charging process. It is formed by a limit value and a quadratic Gaussian function. Two 3S2P battery packs, from two different manufacturers, operated at room temperature and low temperature are studied. The performance of this model is satisfactory. At room temperature, the average energy differences between our model and the actual data are 0.29% and 0.22%. The maximum

difference of these two is 0.67%. At low temperature, the average energy differences between our model and the actual data are 0.47% and 0.36%. The maximum difference of the two is 1.15%. Thus, this model is believed to perform better at room temperature than at low temperature. Furthermore, a 4S1P battery pack is inspected at room temperature. The result is much alike that of 3S2P. The average energy differences between our model and the actual data are 0.30%, and the maximum difference is 0.76%. In the future, a more variety of charge data from different manufacturers, different configurations, and different operating temperatures will be examined to make our model more robust.

Keywords: Lithium-ion battery, quadratic Gaussian function, battery charge energy, watt – hours, battery configuration.

一、前言

電池依據能否重覆使用可分爲兩類：電池內部的化學物質反應後，不能進行逆向反應稱爲一次電池；而可以利用充電進行逆向的化學反應，則稱爲二次電池。

重複使用的特性符合環保而被應用在越來越多的地方。 但也有些電池如鎳鎘電池，因爲其鎘的重金屬汙染，並不符合環保，目前在一些國家中是被限制使用的[1]。

而鋰電池的高能量密度、充電快、體積小、重量輕，又不含有重金屬鎘等優點，在多數應用中，漸漸取代了鎳鎘電池。

鋰離子電池由三個部分組成：正極、負極和電解液，正極部分由鋰離子與金屬氧化物，負極大部分採用石炭，電解液中溶質部分最常採用爲鋰鹽，而溶劑則常使用有機溶劑，如乙醚、乙烯碳酸酯等。

鋰電池分爲鋰鈷電池、鋰錳電池、鋰鎳電池以及於1997年所研發出來的磷酸鋰鐵電池，它具有充放電性佳、安全性高、高功率、高能量、輕巧壽命長、安全優點等，近年來也成爲主流材料[2]。

二、研究目的

鋰二次電池體積小、重量輕、能量密度高等優點[3]和IC製程技術的發達，使得過去有許多體積龐大的電器產品得以縮小，加速了可攜式產品的普及化。

可攜式產品扮演的腳色越來越重要，在人們的生活當中幾乎不可或缺，而現今許多可攜式產品都是由鋰電池來驅動，如何預測剩餘能量，以免使用中發生電量不足的窘境，是一個重要課題[4,5,6]，然而在電池充電的過程中，能量累積的過程也值得探討，因爲使用者可能無法在每次充電的時候，都有足夠的時間等待完全充電；但在提早中止充電的時候，使用者又希望知道當時電池的充電能量。所以，本研究的目的在提供使用者瞭解充電過程的每個時間點所累積的充電能量。

三、建立充電模型之步驟

首先研究以 Samsung SDI 三串二並(3S2P)電池組充電時收集到的數據爲樣本，其初始充電的溫度爲 28℃。將該電池組的累積充電能量的數據，以及最終的能量極限值當作常數，並將兩者繪製成圖 1。

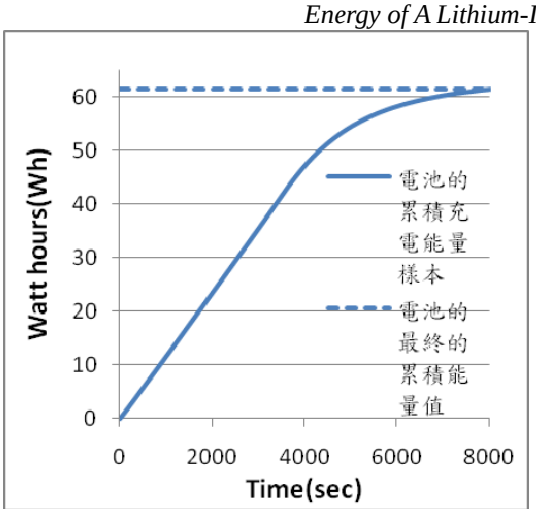


圖 1 Samsung SDI 電池組的累積充電能量的樣本和最終的能量極限值。橫軸爲時間(秒)，縱軸爲能量(瓦特-小時)。

接下來將電池組最終的能量極限值減去樣本後，曲線如圖 2 所示。

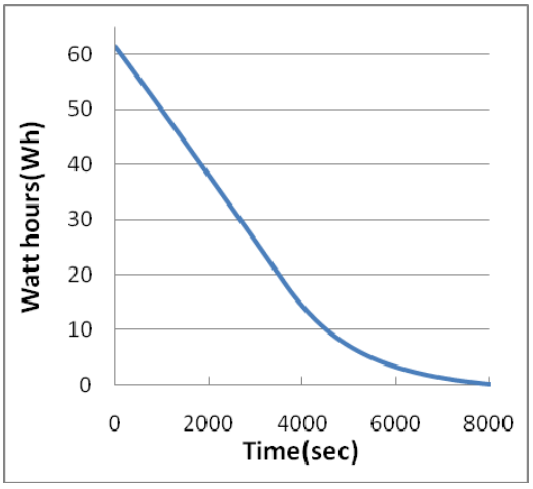


圖 2 Samsung SDI 電池組累積充電能量的樣本與最終的能量極限值相減後的曲線圖。

再來開啓 Matlab 軟體，以二次高斯函數模擬，即可得公式(1)如下：

$$f(t) = 14.25 \times e^{-((t+668.3)/1182)^2} + 50.89 \times e^{-((t-123.4)/3472)^2} \quad (1)$$

接下來將公式(1)分成兩項來說明，並將這兩項算式各別繪製成圖 3、圖 4，以方便說明。

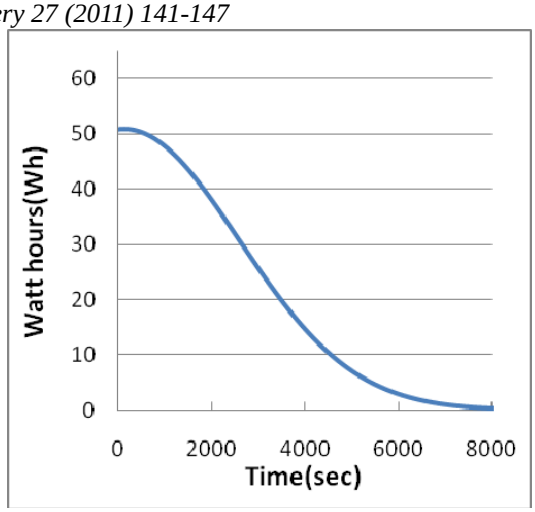


圖 3 二次高斯函數中的第一項算式：爲一次高斯模型曲線。

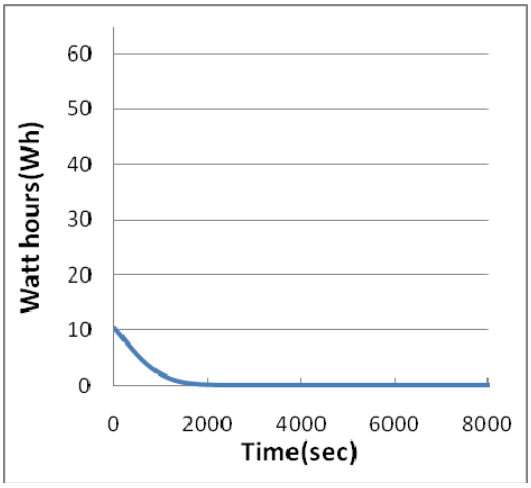


圖 4 二次高斯函數中的第二項算式：爲一次高斯模型曲線。

由圖 3、圖 4 中了解，公式(1)的第一項是負責模擬 2000~8000 秒間的樣本曲線，第二項則是爲了補足第一項算式在 0~2000 秒中不準確的部分，在這裡了解到這兩項算式彼此爲互補的角色，兩者缺一不可，也因爲如此，這兩項算式必須在輸入時間爲無限大時，不能有任何不合邏輯的結果出現，而這可以藉由圖 3 與圖 4 的曲線來說明，在這兩張圖中看到曲線右側末端最後都是以逼近於零的方式呈現，因此，不必擔心使用高斯函數，在時間無限大時，會有輸出無限大的問題。

最後，將最終的能量極限值減去二次高斯模型之後，即可得到充電模型與樣本比較，如圖 5 所示。圖 5 中本模型與樣本數據相當接近，因此

我們相信此模型應可爲有效模型，並可用公式(2)來表示。

$$f(t) = C - A_1 \times e^{-((t-B_1)/C_1)^2} + A_2 \times e^{-((t-B_2)/C_2)^2} \quad (2)$$

完成後的充電模型與樣本比較，如圖 5 所示。

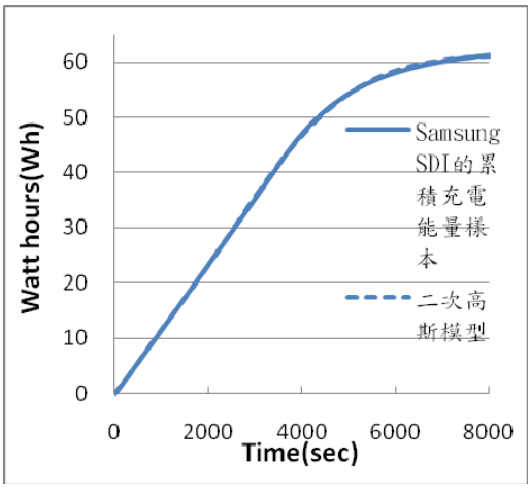


圖 5 Samsung SDI 的累積充電能量樣本和二次高斯模型的比較圖。

本研究就利用此模型對不同的電池組進行模擬，以驗證此模型的有效性。

四、電池樣本之充電行為模擬

首先說明公式(2)的組成，在公式(2)中，*f(t)*爲電池組的能量(瓦特-小時)，*t* 爲電池組的充電時間(秒)，算式由常數 *C* 和二次高斯函數所組成，其中 C 爲電池組的最終的能量極限值(瓦特-小時)。

在本次研究中主要分爲三組，並且以樣本組一、樣本組二、樣本組三來命名。樣本組一是來自兩個不同廠商的 3S2P 電池組，在常溫下的充電數據，樣本組二則是這兩家廠商電池組，在低溫下的充電數據，樣本組三則取其中一個廠商的 4S1P 電池組，在常溫下的充電數據，然後將完成後的模型與樣本做比較，確認誤差大小是否在 3%以內的誤差。要特別注意的是，此研究中誤差的計算，都是以該電池組最終的累積能量爲分母。

首先是樣本組一的部分，這裡選用 Samsung SDI 和 Sony，容量爲 2600mAh ，初始充電的溫度都在 28℃下的 3S2P 電池組，再使用 Matlab 以二次高斯函數方程式分別模擬，將模擬後的係數整理成表 1，表 1 是這兩家廠商的電池組在公式(2)的係數。

表 1 將 Samsung SDI , Sony 電池組(3S2P)在 28℃下的充電數據以二次高斯函數模擬後的公式係數。

係數	Samsung SDI	SONY
A_1	14.25	14.3
B_1	-668.3	-691.1
C_1	1182	1194
A_2	50.89	48.62
B_2	123.4	138.7
C_2	3472	3342
C	61.364	58.936

接下來將表 1 中的 Samsung SDI 電池組的二次高斯函數的係數，也就是分別將 A_1、B_1、C_1、A_2、B_2、C_2 和 C 係數代入公式(2)中，以公式(3)表示。

$$f(t) = 61.364 - 14.25 \times e^{-((t+668.3)/1182)^2} + 50.89 \times e^{-((t-123.4)/3472)^2} \quad (3)$$

在公式(3)中 *f(t)*爲電池組的能量，*t* 爲電池組的充電時間。

圖 6 爲 Samsung SDI 電池組累積充電能量樣本與模型圖，總充電時間爲 8030 秒，充電完成後的能量極限值爲 61.079Wh，與測量到的能量極限值 61.364Wh，相差 0.285Wh。此模型與樣本的累積能量比較後，平均誤差爲 0.29%，最大誤差爲 0.67%。

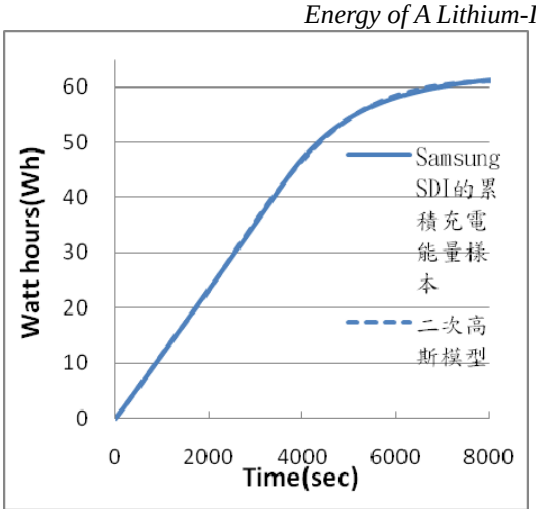


圖 6 Samsung SDI 電池組(3S2P)在 28℃下的累積充電能量樣本與其二次高斯模型比較。

同樣也將表 1 中 Sony 的 A_1、B_1、C_1、A_2、B_2、C_2 和 C 係數代入公式(2)中，形成公式(4)。

$$f(t) = 58.936 - 14.3 \times e^{-((t+691.1)/1194)^2} + 48.62 \times e^{-((t-138.7)/3342)^2} \quad (4)$$

在公式(4)中 $f(t)$ 爲電池組的能量，t 爲充電時間。

圖 7 爲 SONY 電池組的累積充電能量與模型的比較。

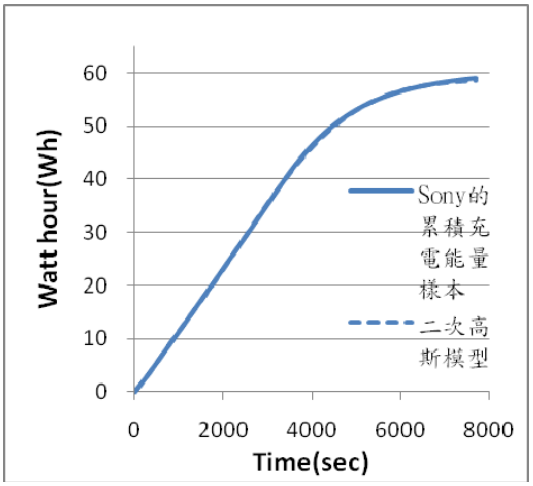


圖 7 SONY 電池組(3S2P)在 28℃下的累積充電能量樣本與其二次高斯模型曲線比較。

圖 7 中 SONY 電池組的二次高斯函數模型中，總充電時間爲 7690 秒，最終的能量極限值爲 58.64Wh，與測量到的能量極限值 58.936Wh，相差 0.296Wh。此模型與樣本的累積能量比較後，平均誤差爲 0.22%，最大誤差爲 0.50%，以上兩者皆符合 3%以內的誤差。

在樣本組二中則是選用 Samsung SDI 和 Sony 廠牌，容量爲 2200mAh ，初始充電的溫度在 5℃的 3S2P 電池組，再使用 Matlab，分別以二次高斯函數模擬，將模擬後的係數整理成表 2，表 2 是這兩家廠商的電池組在公式(2)的係數。

表 2 將 Samsung SDI，Sony 電池組(3S2P)在 5℃下的充電數據以二次高斯函數模擬後的公式係數。

係數	Samsung SDI	SONY
A_1	23.08	1.06
B_1	-722.8	-85.68
C_1	1322	358.2
A_2	33.06	52.73
B_2	843.4	-1277
C_2	2598	4064
C	47.137	48.829

將表 2 中 Samsung SDI 的 A_1、B_1、C_1、A_2、B_2、C_2 和 C 係數代入公式(2)中，形成公式(5)：

$$f(t) = 47.137 - 23.08 \times e^{-((t+722.8)/1322)^2} + 33.06 \times e^{-((t-843.4)/2598)^2} \quad (5)$$

在公式(5)中 $f(t)$ 爲電池組的能量，t 爲充電時間。

圖 8 爲 Samsung SDI 電池組的累積充電能量樣本與模型的比較。

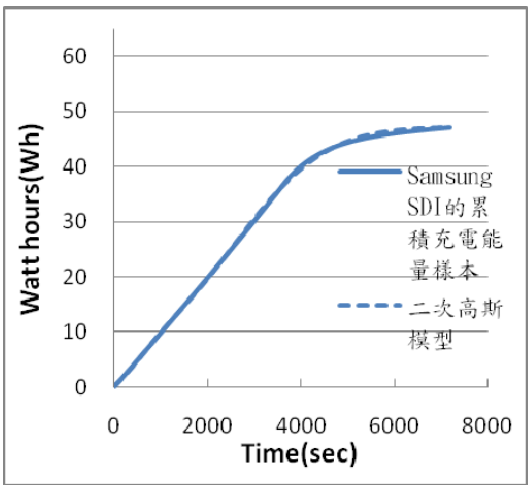


圖 8 Samsung SDI 電池組(3S2P)在 5℃下的累積充電能量樣本與其二次高斯模型曲線比較。

圖 8 中 Samsung SDI 電池組的二次高斯函數模型中，總充電時間爲 7190 秒，最終的能量極限值爲 47.053Wh，與測量到的能量極限值 47.137Wh，相差 0.084Wh。此模型與樣本的累積能量比較後，平均誤差爲 0.47%，最大誤差爲 1.15%。

再來將表 2 中 Sony 電池組的 A_1、B_1、C_1、A_2、B_2、C_2 和 C 係數代入公式(2)，形成公式(6)：

$$f(t) = 48.829 - 1.06 \times e^{-((t+85.68)/358.2)^2} + 52.73 \times e^{-((t+1277)/4064)^2} \quad (6)$$

在公式(6)中 $f(t)$爲電池組的能量，t 爲充電時間。圖 9 爲 SONY 電池組累積充電能量樣本與模型的比較。

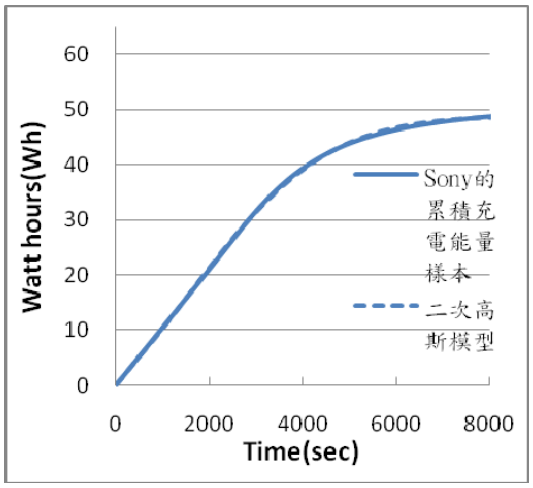


圖 9 SONY 電池組(3S2P)在 5℃下的累積充電能量樣本與其二次高斯模型曲線比較。

圖 9 中 SONY 電池組的二次高斯函數模型中，總充電時間爲 8070 秒，最終的能量極限值爲 48.563Wh，與測量到的能量極限值 48.829Wh 相差 0.266Wh。此模型與樣本的累積能量比較後，平均誤差爲 0.36%，最大誤差爲 0.70%，也在 3%的誤差以內。

在樣本一與樣本二中，都是取用 3S2P 的電池組充電數據，在樣本組三將嘗試取四串一並(4S1P)電池組的充電數據。

在樣本組三中選用 Samsung SDI 廠牌，容量爲 2800mAh，初始充電的溫度在 30℃下的 4S1P 電池組，再來使用 Matlab，以二次高斯函數模擬，將模擬後的係數整理成表 3，表 3 爲這兩家廠商的電池組在公式(2) 的係數。

表 3 將 Samsung SDI 電池組(4S1P)在 30℃下的充電數據以二次高斯函數模擬後的公式係數。

係數	Samsung SDI
A_1	31.52
B_1	-977
C_1	1749
A_2	26.99
B_2	1304
C_2	2577
C	44.092

接下來表 3 中 Samsung SDI 的 A_1、B_1、C_1、A_2、B_2、C_2 和 C 係數代入公式(2)中，形成公式(7)：

$$f(t) = 44.092 - 31.52 \times e^{-((t+977)/1749)^2} + 26.99 \times e^{-((t-1304)/2577)^2} \quad (7)$$

在公式(7)中輸出函數 $f(t)$爲電池組的能量，t 爲充電時間。

圖 10 爲 Samsung SDI 電池組的累積充電能量與模型的比較。

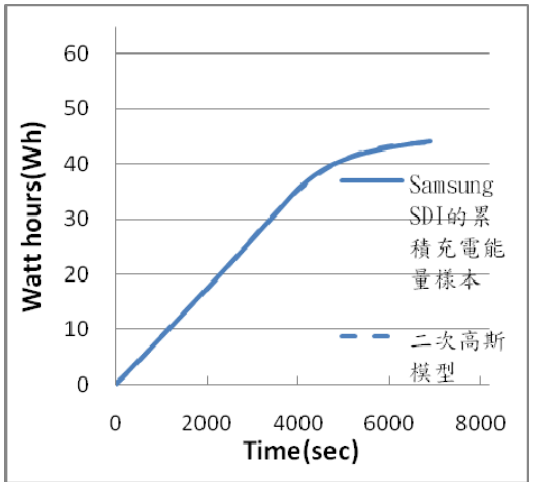


圖 10 Samsung SDI 電池組(4S1P)在 30℃下的累積充電能量樣本與其二次高斯模型曲線比較。

Samsung SDI 電池組的二次高斯函數模型中，總充電時間爲 6910 秒，最終的能量極限值爲 43.872Wh，與測量到的能量極限值 44.092Wh，相差 0.22Wh，此模型與樣本的累積能量比較後，平均誤差爲 0.30%，最大誤差爲 0.76%，也是符合誤差在 3%以內的標準。

五、結論

在這次研究中，先以兩個不同製造商的電池組組合成兩個 3S2P 的電池組，在 28℃的環境下做模擬，完成後的二次高斯模型與樣本的累積能量的平均誤差各爲 0.29%、0.22%，最大誤差爲 0.67%。另外也挑選兩個 3S2P 的電池組在 5℃的環境下做模擬，模型與樣本的累積能量的平均誤差各爲 0.47%、0.36%，最大誤差爲 1.15%。此結果顯示本模型在 28℃下的表現較佳，5℃下的模擬誤差會比較大，但是還是在可以接受的誤差 3%的範圍之內，另外還挑選了 4S1P 的電池組，在 30℃的環境下做模擬，模型與樣本的累積能量的平均誤差爲 0.30%，最大誤差爲 0.76%，也在可以接受的 3%範圍之內。因此，本模型可以有效描述並預測鋰離子電池在 3S2P 與 4S1P 的 28℃至 30℃的常溫下，以及 3S2P 在 5℃的低溫下的充電累積能量。

電池組在不同組態及不同溫度下，可能會有不同的充電特性，所以在未來打算研究更多不同廠商，不同組態以及在不同溫度下的鋰電池之充電行爲，讓充電模型更加的周延可靠。

參考文獻

[1] global sources 電子工程專輯電子工程專輯首頁/功率設計新聞與趨勢：跨出消費性應用侷限 鋰電池重要性日益顯著，2010.6.21。http://www.eettaiwan.com/ART_8800609983_675763_NT_642f810f.HTM

[2] MonneyDj 理財網，財經百科，主題：磷酸鋰鐵電池。http://www.funddj.com/KMDJ/wiki/wikiviewer.aspx?keyid=165c0fc6-54d1-49ec-b51d-1107e6c95645

[3] 李昱翰“奈米鋰電池陰極材料之製備及其改質之電池性能探討”國立中央大學化學研究所 碩士論文。中華民國九十四年六月。

[4] Weng, Che-Chi, ”A Gaussian-Polynomial Approximation Model for the Discharge Behavior of a Lithium-Ion Battery,” Hwa Kang Journal of Engineering, Vol.19, 65-72, June 2005.

[5] C. C. Weng, L. S. Pon, “Gaussian- Polynomial Temperature Model for the Discharge Behavior of a Lithium-Ion Battery”, 華岡工程學報, 21 (2007) 193-198

[6] 徐晟峻, 翁志祁“鋰電池放電行爲高斯-多項式的三角函數溫度模型”,華岡工程學報, 22 (2008) 193-198

華岡工程學報第 27 期 民國一百年一月 中國文化大學工學院
Hua Kang Journal of Engineering Chinese Culture University 27 (2011) 148-153

CANbus 用於生理資訊的擷取與應用

許甫浩、劉宗慶*
中國文化大學電機工程學系
*Email: tcliu@faculty.pccu.edu.tw

摘要

CANBUS 網路用於汽車控制已經行之有年，該網路由兩條線串接所有元件，可以簡化線材。本研究之目的與貢獻在探討以 CANbus 的方式，建立一低功率之感知器網路，網路的架構包含各種感知器，能達到非侵入式的偵測人體生理的狀況，在方法論上完成一些電子衣的應用設計(Interactive Electronic Textile)的可能性，並示範將該設計所擷取生理資訊整合在已有的汽車控制系統上，可用於交通意外的黑盒子判定，或用於車隊 FMS(Fleet Management System)的駕駛者之監控。
關鍵詞: CANbus、生理信號、Flowcode

The Use of CANbus for Biological Signal Sensing and Applications

Fu-Hao Hsu, Tsung-Ching Liu*
Department of Electrical Engineering, Chinese Culture University

Abstract

The CANbus has been used in automobile industry as a standard for reducing the wire connections. In this research we use the CANbus for biological signal sensing and collection. Eventually the idea can be implemented in the electronic textile like MAC(Motion Aware Clothing). The combination of driver's biological status and vehicle driving condition can be recorded or monitored at the same time that can be used for traffic accident analysis and FMS (Fleet Management System) control.
Keywords: CANbus、Flowcode、Biological signal sensing

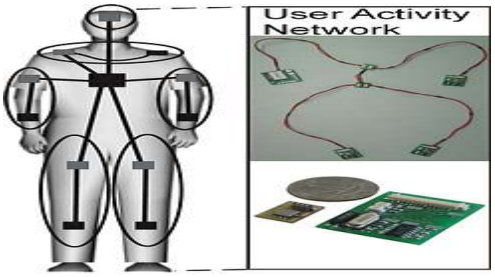
一、研究動機與研究問題

時至今日衣服的發展已不再是只是提供保暖與美觀的功用而已，它可充份的發揮資訊科技的服務。一件具有智慧型功能的衣服[1]，可使人類達成私密性的人機互動。紡織與材料科技的發展設計出導電性的織物，如防 EMI 與靜電的衣服已應用於市面，使得"電子織物" (Electronic textile) 的前景邁向新的里程，"電子" 在賦予"織物" 資訊交換的能力，只要織物能自動記錄、分析、儲存、傳送和顯示資料，智慧型科技衣服的應用發展無可限量。

我們使用 PIC 微處理器爲主的 CANbus 模組，來完成 CANbus 於生理資訊的擷取，可用於電子衣的設計，是一創新。考慮的主因在於網路線材的節省，以及可利用市面上已有的 Flowcode 圖形式快速開發工具的優點。同時，該生理資訊的擷取可輕易的與汽車控制系統結合，以提供駕駛資訊判讀與管理。本研究僅提供第一階段的方法論與可行性探討，因此微小化，不在討論範圍。

二、文獻回顧與探討

目前文獻上已開發的 MAC(Motion Aware Clothing)[2-4]，十年前就已開始，其中一例簡述如下(圖一):

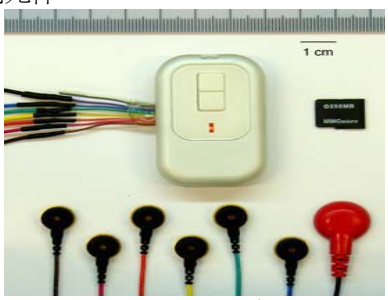


圖一、Padnet MAC

身體主動式偵測使用感知器(加速器、陀螺儀)偵測姿態與手勢的辨知，經特別的設計將多個感知器接至一個或多個通道(Padnet)。Padnet 的硬體及網路的設計如圖一所示:每個感知器節點包含雙軸向的加速表，可量測三度空間+/-2g 的加速度，低功率 16-Bit 微處理器(TI MSP430149)以 6MHz 的最大 clock rate 讀與傳遞信號，I/O pin 連接感知器至 Padnet，電源及 GPS 接收器放於中央控制串接至電腦的 I/O。

該網路的節點用 5 條線的 BUS，兩條 線用於電源供給，兩條以 I2C-bus 方式做通信用，最後一條用做整個網路各感知器同步 clock 用。感知器平台的設計使得每一個觀測的通道形成一次網路，在該網路內每一感知器形成一主體，(master)而將其它感知器在該通道內當做從體(Slave)，圖一、Padnet MAC 而所有主體又爲上一層網路的從體。其上一層網路由中央控制器控制(HitachiSH-1)，此種雙層式架構可 使得某些資料的預算可於從體中執行以最佳化系統。此分散式架構的好處可減低中央處理的運算負擔。

目前在日新月異、 競爭激烈的環境下, 已有廠商(K&Y Lab麗台)發展出更強的感知元件，有快速的資料收集的速度與準確度。「微型多頻道生理訊號記錄儀(8G01) (圖二) (8G03H)」，爲最新開發的體積小、功能強大，可媲美大型設備的微型多頻道生理訊號記錄儀，可以將生理參數: 心率變異(HRV) 、心電圖(ECG)、肌電圖(EMG)、腦波圖(EEG)與體溫及加速度(X、Y、Z軸)等八種生理訊號同時收集並轉換成頻譜圖，不但超越傳統檢查的限制，並可進行研究日常生活、睡眠、運動與患病時心臟的神經調控狀況。微型多頻道生理訊號記錄儀 (8G01)的功能及特色如下:
可同時收集八種生理訊號 (頻道)，包含 EMG, EOG, EEG, ECG, 溫度, X方向加速度、Y方向加速度與Z 方向加速度，且體積小(如下圖), 方便配帶; 耗電上 可連續使用超過24小時，並進行無線傳輸或儲放至Micro SD 或 MMC Micro 記憶卡。無線發射功能(2.4GHz)使受試者可自由活動並加以記錄。該元件亦可依顧客所需(價格負擔能力)使用單一感測元件。



圖二、8G01產品圖，配件包含：訊號線、接收板、充電板、充電用變壓器、Micro SD記憶卡及轉卡

前述二種MAC的方法，第一種爲分散式感知元件配置，較適合一般日常生活用之電子衣，但採用五條線，且該系統無法發射感知功能。第二種爲集總式感知但有無線發射功能，因爲是集總式，每一種sensor就需用一組(兩條線)電線，8種sensor就需要16條線，太多的線使得該元件不適合直接鑲入衣物形成電子衣，比較適合專門爲測試而配戴的方式。爲考慮較少的線材使用，我們試著採用CANbus的系統，用兩條線串接不同的感知器，如需無線感測亦可以使用Zigbee (圖三)的方式與CANbus的節點相連。串接CANbus的元件可依需檢測的數量自由增減。

圖三、盛暘科技的 Zigbee 模組

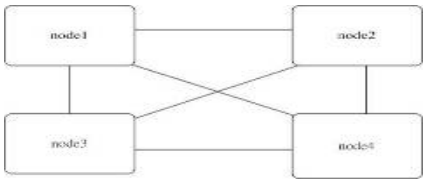
CANbus[5]原設計爲汽車工業用，以雙條線接取串接各種感測器的信號，可以增加可靠度與維修度，且有低的價格/性能比，目前已被工業界採用爲標準控制網路(ISO 11898-1)科技。

CANbus 簡介

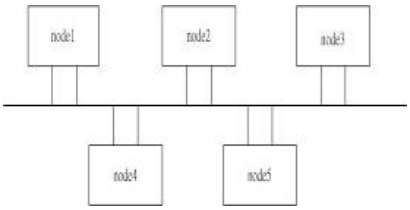
1986 年 2 月，Robert Bosch 公司在 SAE（汽車工程協會）大會上介紹了一種新型的串列匯流排-CAN 控制器局域網。在 1983 年初，Uwe Kiencke 開始研究 一種新的串列匯流排，新匯流排的主要方向是增加新功能與減少電氣連接線，使其能夠用於產品，而非用於驅動技術。1986 年 2 月，在底特律的汽車工程協會大會上，由 Bosch 公司研究的新匯流排系統被稱爲“汽車串列控制器局域網”。Uwe Kiencke、 Siegfried Dais 和 Martin Litschel 分別介紹了這種多主網路方案，此方案基於非破壞性的仲裁機制，能夠確保高優先

順序報文的無延遲傳輸。在這種革新的通訊方案的大部分文字內容制定之後，於 1987 年中期，Intel 提前計畫 2 個月交付了 首枚 CAN 控制器：82526，這是 CAN 方案首次通過硬體實現。

CAN→Controller Area Network 中文名爲區域網路控制匯流排，CAN 的系統早期是用來汽車上面的控制，在 1993 年被制定爲標準化 ISO，其主要特性是利用網路的特性來達到發送與接受的功用。CAN 本身就爲一種網路，強調點對多點的傳輸。 傳統的網路(圖四)是將控制器與感應器利用點對點的方式連接，利用傳輸線作爲中間的媒介作傳輸; CANbus 的設計概念(圖五)就是以串連方式串連所有的裝置(包含控制器與感應器)。



圖四、圖傳統網路



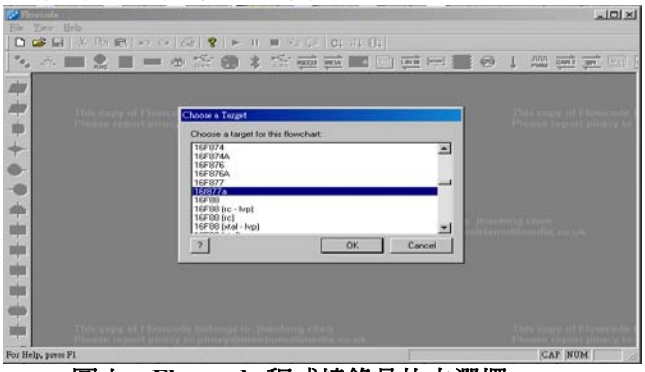
圖五、Can網路

CAN 的資料傳輸是利用訊息識別(Message Identifier，每個 message idetifier 都是獨一的)，來定義內容和資料的傳輸順序，每一個結點都有其獨一的 message id，當發送端傳送一筆資料過來，若它們的 id 相同，那這兩個 node 便會 match 則接受端便會做出反應。CAN 的整體架構上只需要兩條線 CAN-HIGH 與 CAN-LOW 便可達到發送與接受的功用，其主要原理是運用高電位與低電位來傳遞一個差動信號，0 與 1 兩種位準，這種特色可使的線材的使用量大幅降低，以達到節省成本與方便偵錯的效用。因此運用 CAN 的特色，便可將多筆生理擷取的數據傳回控制端(主控板)。也由於其可同時處理多項資料的特性與省線性質，我們便可將 CAN 與衣服做結合。

3. 研究方法及步驟

3-1 初始步驟

(1)首先我們先以已有之模組(Matrix Multimedia Ltd)[6]來進行實驗操作，並運用 Flowcode 程式來進行編寫與燒錄，其所使用的晶片爲 16F877A，隨著晶片的不同其所能支援的功能也不同。在此我們先以 16F877A 來做支援，在程式編寫第一步必須先選好晶片，不然會因晶片的不同，而導致燒錄的失敗，如下圖六所示。



圖六、Flowcode 程式燒錄晶片之選擇

(2)在將各個硬體模組(如 EB006、EB004、EB005 等等)Board 接連到相對應的五個 PORT，但這裡必須注意到的是五個 PORT 所支援的功能皆不同，例如感測板要接 SENSOR 去量測數據，則必須接到 PORT A，CAN 的控制板 EB018 需接到 PORT C 方可運作。

(3)進行程式的燒入動作，此處可運用 Flowcode 的模擬功能來檢查其程式正確性。

3-2 CANbus 的硬體架構

(1)模組式中心控制板(Multi-Programmer)

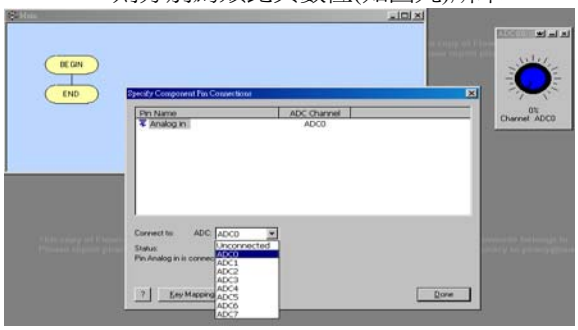
圖七、模組式中心控制板 EB006

圖七爲一個模組式中心控制板，上面附有一顆晶片(16F877A) ，可以支援周邊多個 port 的運用，分別爲 A、B、C、D、E 五個 PORT，每個 PORT 皆有不同的運作功能，如圖下的 SENSOR BOARD 主要接在 PORT A，CAN BOARD 則接在 PORT C，其餘的模組如 LED 板或 LCD 板則可自由接在其它的 PORT 上。

(2) SENSOR BOARD

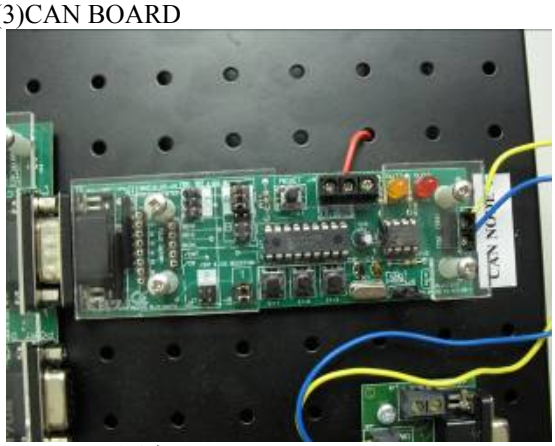
圖八、SENSOR BOARD EB003

圖八為一個感應模組板，為連結各種感測器的介面，主要有分類比與數位兩種卡栓，不同的感應器需對應到正確的接頭。另外此感應板上也附有 LDR(光感器)，可使這塊板子能有更多的擴充運用，因此在編寫程式時也需設定其所對應的 PORT BIT，一般設定在 BIT 0 時 LDR 會運做，BIT 3、BIT 4 則分別為類比與數位(如圖九)所示。



圖九、Analog Digital Converter bit 腳位

(3)CAN BOARD



圖十、CAN BOARD EB018

CAN BOARD 上的晶片為 SJA1000，主要是用在 CAN 的控制方面，SJA1000 可支持多種微處理器的時序特性，如 Intel 或 Motorola 模式，SJA1000 分為兩種工作模式，分別為復位與工作模式兩種。

(4) 感測器

以下介紹可植入的感測元件的種類:

圖十一、心跳感測器

圖十一為一心跳感測器，將 sensor 貼放在胸口，將所讀取到的數據傳送到 Sensor board 之上，在把類比訊號轉變為數位型式。圖十二為可使用的 EKG 感測器，但因所需使用的 sensor 較多，雖可植入衣物，但使用性較不方便。圖十三為血壓感測元件，雖不在我們所實驗的內容，但可作為設計參考。

圖十二、EKG 感測器

圖十三、血壓感測元件

(5)Zigbee 模組

CANbus 上的 Zigbee 模組如圖十四所示，可用於有無線感測需求時，用於與連結心跳感測器終端或溫度感測器等元件的 Zigbee 模組通訊。

圖十四、CANbus 上的 Zigbee 模組 EB051

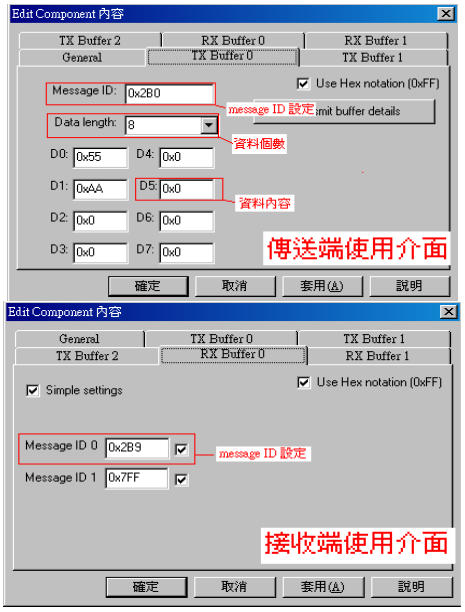
3-3 軟體應用

(1) Flowcode 簡介

Flowcode 為一種圖形化介面的高階語言，可應用在多種方面，如藍芽、CAN、Zigbee 等等系統，其在編碼過程會將其 Flowcode 的 block 圖轉為 Pic 的機器語言然後在經由 USB 線與電腦的連結來達到燒入的效果，此外也可支援多種晶片如 16F877、16F77A、16F88..等等，其最主要特色就是運用其所含有之 MACRO(巨集)，來減少開發時間。

(2) CANbus 節點傳輸程式

CANbus 節點(node)的傳送與接收介面設定如圖十五。



圖十五、CANbus 傳送與接收端介面

CAN 本身會比較其 message id 大小，就如同前面所說的，每個 node 都有其獨特的 id，message，id 愈小其優先權愈大，即 node1>node 2>node 3…..，多數的系統當偵測到有兩個或多個結點同時發送資訊時，會無法做出判別或是要運用更多的處理空間來判定，而 CAN 的報文優先權比較(老大系統)，可迅速處理判別其多筆資料。即時資訊傳輸使得訊息的傳送順序以重要性來分，重要的訊息會比不重要的訊息來傳的頻繁，此爲 CAN 的一個重要特色，因此當設計結合汽車資訊與生理感測時的運用時，需排優先順續。

(3) 程式的編寫

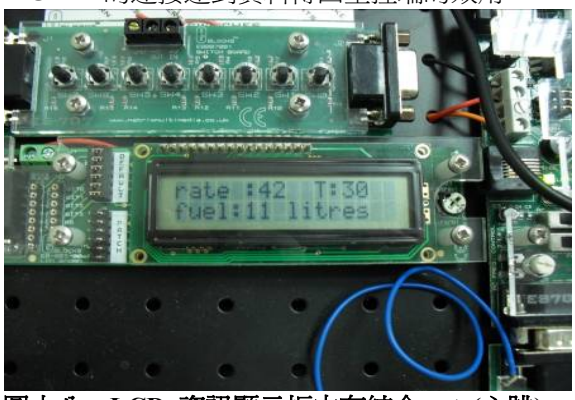
以下爲 flowcode 的設計範例，圖十六爲由 Node2 (心跳感測器終端所連結的 node)傳送感測心跳資訊以及控制燈號結果至 node1(儀表顯示所連結的 node); 圖十七爲由 node4 傳送溫度(溫度感測器所連結的 node)加油表感測之結果至 node1。汽車的燈號與油表接於其他 node。此處設計心跳的優先權大於溫度在於其對安全重要性。他如汽車的煞車的優先權大於油表的優先權，亦是如是考量。圖十一的心跳感測器以超音波傳送脈波至終端器，並於終端器將數位值送入 CANbus。圖中 ADC 表 A/D 轉換，用於燈號、油表與溫度的類比電壓轉爲數位值再送入 CANbus。

圖十六、爲由 Node2 傳送感測心跳資訊以及控制燈號結果至 node1

圖十七 NODE4→node4 傳送溫度與油表感測之結果至 node1

(4) 資訊整合與顯示

如圖十八，我們成功的擷取與結合多筆資訊包含心跳率、溫度與油表等資訊並顯示於 LCD 顯示板上。圖中”rate: 42”爲人體心跳率的測試值; “T: 30”爲人體溫度的測試值; “fuel: 11 litres”爲模擬汽車油表的測試值(經電壓轉換後)。因此我們可再對 CAN 系統做多點擴充，這樣便可截取更多筆資料進來。如需無線感測，可再透過 CAN 與 ZIGBEE 的連接達到資料傳回主控端的效用。



圖十八、LCD 資訊顯示板中有結合 rate(心跳)、T(溫度)與 fuel(油量)的顯示

四、實驗結果與討論

我們利用 CANbus 將生理資訊擷取的功能成功的做出，達成非侵入式的生理偵測。該系統可同時結合生理資訊與汽車控制的資訊，可用於交通意外的黑盒子判定，或用於車隊 FMS(Fleet Management System)的駕駛者之監控。且網路若與 Zigbee 的結合，可達到無線監控的目的。在 2002 年主要的歐洲商業大聯結車製造商包含 Daimler Chrysler, MAN AG, Scania, DAF, IVECO, Volvo, 與 Renault, 同意讓第三者製造商經由 CANbus 擷取其汽車行駛資訊，FMS(Fleet Management System)爲一公開的標準[7]，可經由 CANbus 擷取如耗油率，引擎操作資訊(加速、減速、剎車等)、聯結車載重等資訊，並以此判斷駕駛者的情緒狀態或駕駛習慣，以執行駕駛安全性管理的監控與判斷，或省油駕駛的考核。本實驗成功的增加生

理的資訊的擷取融於 CANbus 的節點，將更能增加駕駛行爲統計資訊的判斷的應用[8]。

我們雖然功能性測試成功，且達到節省線材的目的(僅使用兩條線)，但真實製作電子衣時，感應元件與各模板的微小化，皆有待元件製造商更進一步的研究。

參考文獻

[1] Dina Meoli and Traci May-Plumlee "Interactive Textile Development: A review of Technology" Journal of Textile and Apparel Technology and Management, Vol 2, Issue 2, Spring 2002.

[2] Joshua N. Edmison" Electronic Textiles for Motion Analysis" Virginia Polytechnic Institute and State University, MS Thesis 2004.

[3] http://www.biomedix.com/products/padnet_plus.asp

[4] Thomas von Büren, Paul D. Mitcheson, Tim C. Green, Eric M. Yeatman, Andrew S. Holmes, and Gerhard Tröster "Optimization of Inertial Micropower Generators for Human Walking Motion" IEEE SENSORS JOURNAL, VOL. 6, NO. 1, FEBRUARY 2006

[5] http://www.canbus.us/

[6] http://www.matrixmultimedia.co.uk

[7] http://www.fms-standard.com/

[8] Baoruh "intelligent Fleet Management Software" http://kk12532.hi178.com/T3001ShowUploadFile?y_SketchName=Sketch1-2_Hi178&y_HrefId=140879&y_KindId=140882

華岡工程學報第 27 期 民國一百年一月 中國文化大學工學院
Hua Kang Journal of Engineering Chinese Culture University 27 (2011) 154-161

Android 手機於燈光與電腦音樂的控制應用

謝宇軒、劉宗慶*、陳義揚
中國文化大學電機工程學系
*Email: tcliu@faculty.pccu.edu.tw

摘要

近年來，智慧型手機崛起，伴隨著手機的作業系統也逐漸的受到重視。以往手機的作業系統大都是各手機大廠自行開發且為封閉式的，如蘋果電腦的 I Phone，但自從 Google[1]開始覬覦手機市場的龐大商機，投入資源開發一個完全免費且開放式的手機軟體平台 Android[2]，它所使用的是 Linux[3]作業系統。此外，全球各相關業界與學界便開始爭相探討，也替 Linux 在智慧型手機的開發與應用上增添了許多趣味。本研究是探討與介紹於桌上型電腦中，使用 Java 軟體設計應用程式於 Google Android 作業系統的開發環境中模擬，修改 Amarino[4]應用程式經由藍芽來對 Arduino[5]電路板進行控制以及數據傳輸，藉此控制燈光變化或電腦音樂的應用，包含設計一些 MAX/MSP[6]電腦音樂表現的應用程式，並依應用的需求設計 Arduino 的控制程式及相關的電子電路。最後，並將應用程式安裝於市售的 HTC[7]手機上，配合 Arduino 微控制器作實驗。
關鍵詞: Android、Linux、藍芽、Arduino、MAX/MSP、Amarino、電腦音樂

The Control of Lighting and Computer Music Using Android Phone

Yu-Shiuan Hsieh, Tsung-Ching Liu*, Yih-Young Chen
Department of Electrical Engineering, Chinese Culture University

Abstract

Intelligent cell phone is becoming more popular today. All the traditional intelligent cell phones use closed operating system. Until recently, initiated by Google[1], people use open Linux[3] operating system platform for the cell phone that has facilitated various application designs to be more accessible by common parties. The study here is to utilize a Google Android[2] phone for remote control applications. Specifically, we use a HTC[7] cell phone to combine the recently popular Arduino [5] micro-controller with add-on Bluetooth module for remote control. The Arduino can perform the controller interface for practical control applications like lighting and motor control. Moreover, its JAVA programming environment allows interactive computer music control applicable using the MAX/MSP software [6].
Keywords: Android、Linux、Bluetooth、Arduino、MAX/MSP、Amarino、Computer Music

一、 研究背景與動機

自從 Google 覬覦手機市場的龐大商機，宣佈正式進軍智慧型手機市場。Google 爲此開發一個完全免費且開放的手機軟體平台，企圖藉此軟體平台進軍手機市場。於西元 2008 年，Google 推出了第一款 Google Android 手機 T-Mobile G1/HTC Dream，且公開了 Android 軟體平台的內部程式碼，供全球相關廠商及開發人員免費使用，眾多廠商及軟體開發工作者也嘗試著將 Android 應用到不同的方向上。

雖然 Android 已經成爲時下最熱門的話題之一，但學術界大多還是以 Android 模擬器或是 Android 手機當作爲研究工具。況且 Android 的內部程式碼才公開不久，市面上能提供相關軟體套件的廠商不多，因爲此研究工作需要相當多的相關知識，包含 Java、Linux、Eclipse、藍芽和微控制器的操作模擬及相關的開發工具。

智慧型手機的應用開發已越來越成熟，引人注目的例子包括:遊戲控制器和自動化電器，以有線或無線的方式建立橫跨科學與設計藝術間的組合應用。但研究這些應用程式是一個艱辛的過程，需要相當大的電子、工業和互動設計的專業知識來完成。

Android 系統的發展由結合各種實際平台的研究[8][9][10]，到近期的一些以 Android 手機結合微控制器的研究[11][12]，受到廣泛的討論。

但研究這些應用程式是一個艱辛的過程，需要相當大的電子、工業和互動設計的專業知識來完成。在智慧型手機與微控器連結的應用設計中，需要結合以下三種專業:1. 熟悉智慧型手機的操作系統平台 2. 手機與微控器之間的通信協定(例如藍芽) 3. 有關微控器連結感知器與相關電子電路設計的知識。多數的人的經驗僅包含上述三種裡面的一種或二種，鮮有都精通的人，造成設計應用的困難。爲達成此一研究的基本應用，MIT Media Lab 的 High-low Tech Group[13] 研發了一種名叫Amarino的應用程式。Amarino的開發即在提供前二種的功能，一般手機控制應用的設計者可將大部分的時間著重在第三部分。Amarino選中名爲Arduino的微控器與手機連結，在於Arduino亦是屬於開放源碼的架構，其技術資料完整，且最近幾年有廣大的使用者，在Java語言都可以溝通的環境下，提供開發的便利性。

Amarino是一個工具包，能讓應用程式的設計者，快速的將Android應用程式，傳輸到Arduino微控制器平台的操作系統。它包含一個 Android 應用程式、一個Arduino函式庫及文字檔的敘述和實例。這套應用程式的主要工具包含兩種功能: 1. 讓使用者能執行Android 的應用控制(如：指南針的方向、加速度計的資料和所收到的文字訊息)，傳送到Arduino微控器，免除了所需的Android程式編譯。2.讓我們可快速開發Android應用程式來接收或發送數據，以藍芽的方式與Arduino微控器溝通，Arduino則與外在的感知器或待控體連結。有此方面應用的便利性，我們的目的是將Amarino與Arduino結合到互動式電腦音樂上。

電腦音樂已受到廣大的重視，其中結合數據手套(P5或d5)或是利用身體與電場的感應與Max/MSP的電腦音樂[14][15][16]，本次研究的構想，即在探討利用Android手機與Arduino 微控制器連結，以手機控制音樂的參數與舞台燈光的一種互動式的系統。因Arduino是以Java爲程式設計環境，可與許多互動式電腦音樂的應用軟體(如MAX/MSP)相容，可提供設計的便利性。互動式電腦音樂的程控，是以MAX/MSP所編寫而成，並與Arduino組合成接收端，由觸碰手機的螢幕或是依手機的方位與傾斜度，來決定所發出的MIDI控制信號或音符的變化，且Arduino亦可連結顯示器實體與音樂連動，此實體爲LED或LED模組燈，能增加姿態與觸感式的互動音樂(Gesture and Haptic interactive music)表演環境的娛樂性。利用智慧型手機爲互動的控制，超越其他的現有方式的地方，在於它可增大應用的想像空間，包含遠端連網互動的發展等。本研究將包含Amarino的程式要於Android模擬器中修改，僅保留藍芽通信的部分;而Arduino的控制程式需依我所設計的MAX/MSP應用程式而設計。進而提出設計一些MAX/MSP互動式音樂表現的應用系統，並依應用的需求設計Arduino的控制程式及相關的電子電路。Android手機的應用程式是先以模擬器進行編輯與測試，再上傳至HTC手機作實驗。

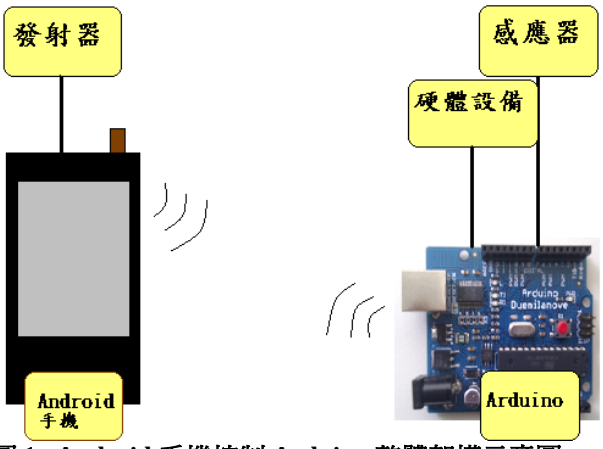


圖 1、Android 手機控制 Arduino 整體架構示意圖

二、 研究方法及步驟

(一)Android 作業系統簡介

Android 是基於 Linux 的軟體平台和作業系統，是 Google 在 2007 年 11 月 5 日公佈的智慧型手機系統平台，後由開放手機聯盟（Open Handset Alliance）開發。它採用了軟體堆層（software stack，又名以軟體疊層）的架構，主要分爲三個部分;低層是以 Linux 核心工作爲基礎，只提供基本功能，其他的應用軟體則由各公司自行開發，以 Java 爲編程語言，使 Android 從介面到功能，都有層出不窮的變化。

目前Android 的 Linux kernel控制包括安全、記憶體管理、程式管理、網路堆疊、驅動程式等。下載Android原始碼之前，先要安裝其構建工具Repo來初始化源碼。Repo 是 Android 用來輔助Git[17]工作的一個工具。

(二)Android模擬器介紹

Android在Linux核心的基礎上，提供了各種合用的函式庫和一個完整的應用程式框架，以Linux的核心上Google提供了自製的應用程式運行環境（稱作Dalvik)，並提供免費的Eclipse整合開發環境（IDE）、跨平台（Windows、MacOS X、Linux）的開發工具（SDK），便於應用程式開發者學習與使用。於Eclipse中會顯示的區塊如下:專案區-就是專案所屬的檔案及函式庫都會在這裡編輯，是所見即所得的GUI編輯器。可以直接在Activity上放入想要使用的元件，所有的元件的設定均全存放在一個xml裡的參數區。如圖2所示。

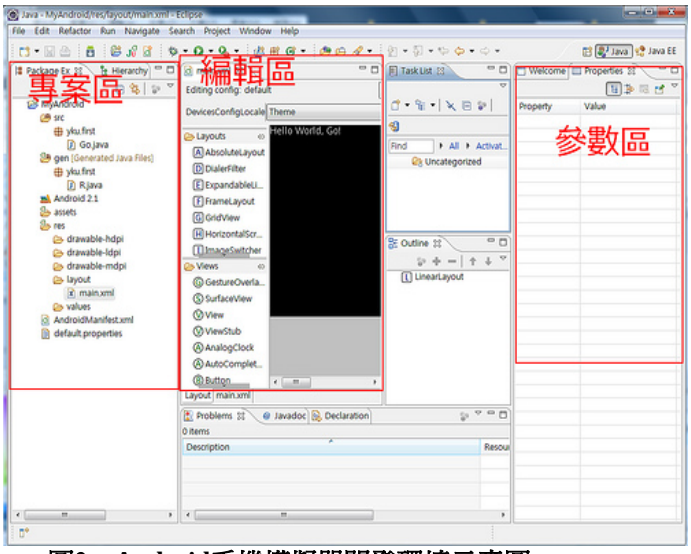


圖2、Android手機模擬器開發環境示意圖

專案區裡的目錄結構爲src(程式碼所在)、gen(資源檔程式碼)、res(是資料檔目錄，存放圖檔、音樂檔等，畫面設計好後會存放在main.xm裡)。如圖3所示。

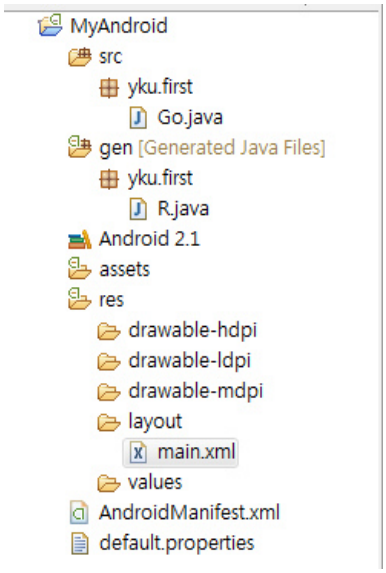


圖3、手機模擬器的專案區

直接雙擊 res 裡的layout main.xml 則會開啓GUI畫面(左一爲Layouts 爲一層一層的Layout)、(左二爲Views爲元件)、(下方 爲Properties爲屬性設定窗)、(右一爲Outline 爲元件列表)。如圖4所示。

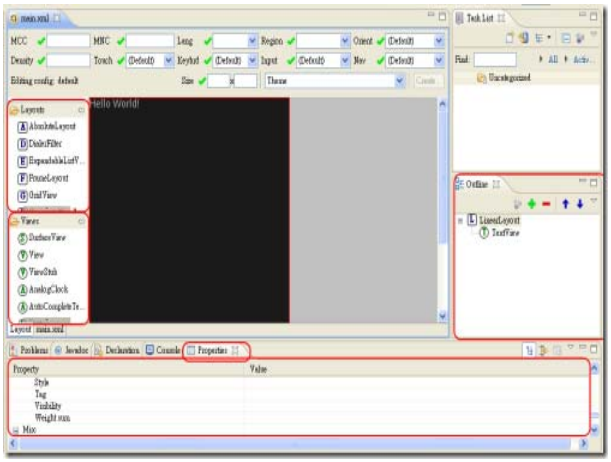


圖 4、模擬器開啓 main.xml 出現的 GUI 編輯器畫面

再來從 Views 拉二個元件-Button 及 EditText 放到畫面試看看，然後可以再選擇 EditText 物件，在屬性窗裡找到 Text 設定它的 Value 。如圖 5 所示。

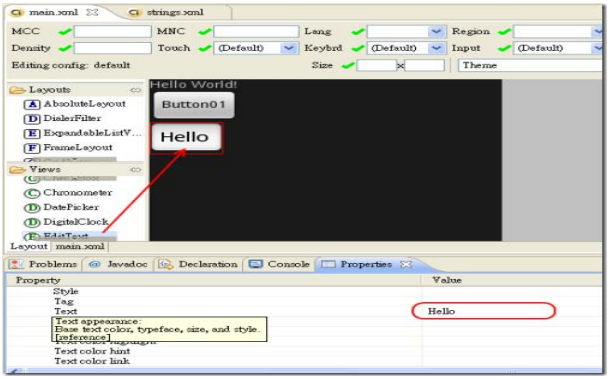


圖 5、模擬器內部的屬性視窗

以下是開啓 main.xml 所出現的程式檔。如圖 6 所示。

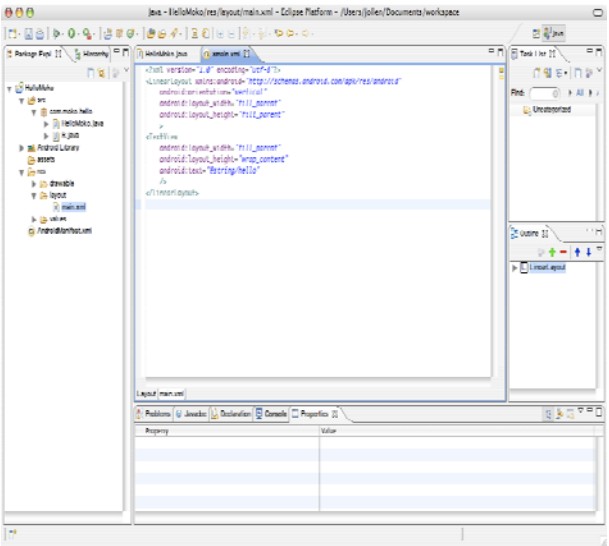


圖 6、模擬器中開啓 main.xml 出現的程式檔

以下是開啓模擬器的畫面，就跟真的手機一樣，還可以上網。如圖 7 所示。

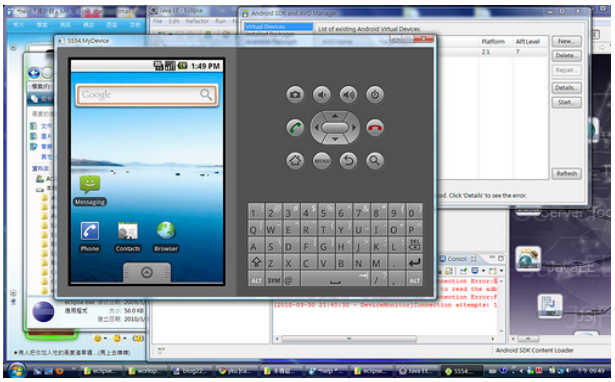


圖 7、由模擬器啓動後的手機畫面

(三) Arduino 簡介

Arduino 的原始構想是希望讓設計師及藝術家們，透過 Arduino 很快的學習電子和感測器的基本知識，快速的設計、製作作品的原型，很容易與目前設計系所學的 Flash, MAX/MSP, Virtool 等軟體整合，使得虛擬與現實的互動更加容易。互動的內容設計才是設計師的主要訴求，至於怎麼拼湊一個單晶片開發板，或是當中涉及如何構築電路之類的知識，就並非設計師需要了解的。它是一個基於開放原始碼的軟硬體平台，也是構建於開放的原始碼 simple I/O 的介面板，並且具有使用類似 Java 與 C 語言的 Processing/Wiring 開發環境，作各種控制應用。因是使用 Java 語言環境，所以亦可讓人可以快速使用 Arduino 與 Macromedia Flash、 Processing、Max/MSP、PureData、 SuperCollider…等軟體溝通，而作出互動作品。

圖8、Arduino硬體介紹

如圖8所示，Arduino 包含了硬體與軟體兩大部分，硬體部分是一個約手掌大小的控制板(寬

70mm X 高54mm)，核心使用八位元ATMEGA8系列的的微控制器，提供14 個數位式輸出/入端，6 個類比式輸出/入端，支援USB 資料傳輸，可以使用自備電源(5V~9V)或是直接使用USB 電源，使用者可以在數位式輸出/入端上接上不同的電子裝置，例如LED燈、喇叭、馬達，然後再由控制器來驅動燈的亮滅、喇叭的發聲與馬達的運轉。原始的Arduino板沒有藍芽，爲了要跟Android手機藍芽互通，必須用另一種組合，使用Arduino Nano板與藍芽模組套件結合在擴充板上，DFRobot所開發的DF-Bluetooth V3[18]，其具有2個直流電源輸入，高電源（3.5V～8V）和3.3V電源，適合各種應用。它的初始波特率(Baud Rate)爲115200，但可依需求於PC的環境下更改波特率。 Arduino Nano[19]則是一個體積小(一手指寬)，但功能跟一般的Arduino相同的電路板。圖9是DF-Bluetooth V3模組套件與Arduino Nano的整合，此整合套件在拍賣網即可購得，且價錢便宜。

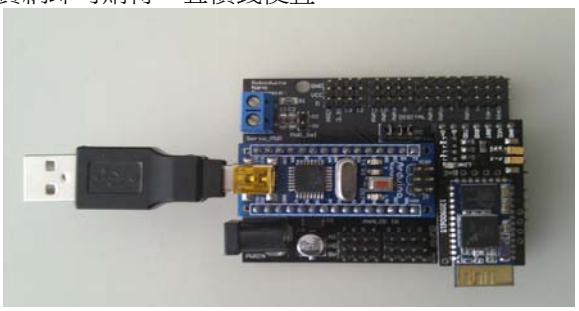


圖9、DF-Bluetooth V3藍芽模組與Arduino Nano整合

(四)Arduino的韌體設計部分(開發環境介紹)

Arduino目前最新版本出到0021 版，使用的語法和C/C++相仿，實際上底層使用的是avr-gcc 的編譯器，稍具C/C++程式設計經驗，很容易就能上手。

圖10就是Arduino IDE 執行的畫面，中間爲程式撰寫區，底部爲相關的訊息顯示區。

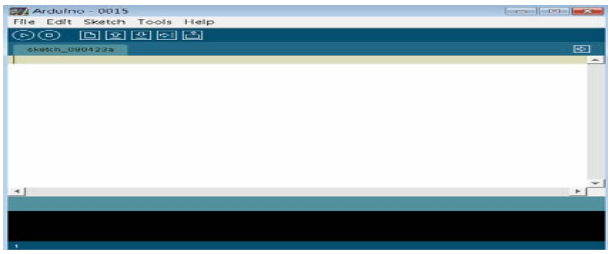


圖10、開啓Arduino IDE後出現的訊息顯示區

接下來用USB傳輸線將控制板與PC連線後，再回到IDE 環境中，點選Tools -> Board 選擇控制板的型號，如圖11所示。

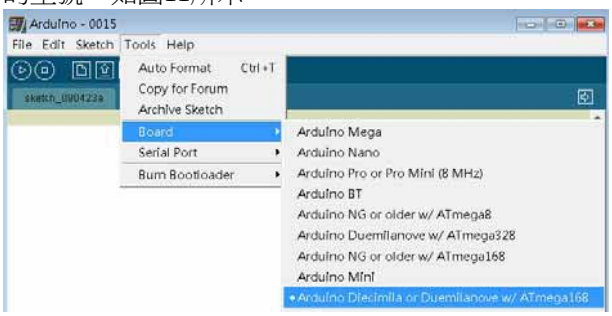


圖 11、Arduino IDE 中選擇控制板型號

再點選 Tools->Serial Port 選擇正確 Serial Port，這樣才能程式正常驅動。如圖 12 所示。

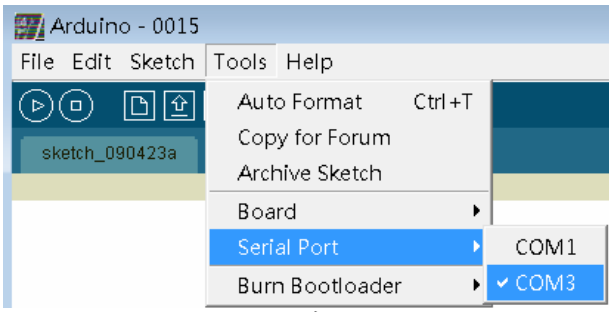


圖12、Arduino IDE中選擇Serial Port

接下來就把編寫好的程式開啓。如圖13所示。

圖13、Arduino用於燈光控制的程式碼

程式撰寫完畢後，點選 Sketch->Verify 開始編譯；若編譯成功，接著點選 File->Upload to I/O board 將程式上傳到 Arduino 控制板，程式上傳過

程中，會看到控制板上的 TX/RX 小燈不斷閃亮，當傳輸結束後，約等 2~3 秒後 Pin13 連接的小紅燈會開始閃爍，這代表程式已經成功上傳且開始運作。現在 Arduino 的藍芽已經建立起來了，就等手機與它連結。

(五) Amarino的使用

先安裝 Amarino 至手機，啓動後可以看到，需要先增一個藍芽裝置到 Amarino 裡面，按下左下的 Add BT Device，讓手機開始搜尋附近的藍芽裝置。如圖 14 所示。

圖 14、開啓 Amarino 所顯示的畫面

可以到看它收尋到兩個藍芽裝置，選取剛剛 Arduino 的藍芽裝置。如圖 15 所示。

圖 15、於 Amarino 中搜尋藍芽裝置

選取之後會出現要不要連結，此時按下 Connect 按鈕，當與 Arduino 連接成功會出現綠色的燈。如圖 16 所示。

圖 16、將手機連結 Arduino

由於藍芽是一個對等通信協議，所以一次只有一個藍芽設備與 Arduino 進行通信，在監測畫面會顯示數據流量及被發送端和接收端的數據。如圖 17 所示。

圖 17、手機中傳輸數據流量監測

如圖 18 所示，利用 Amarino 藉由智慧型手機，來改變 Arduino 上 LED 燈的閃爍速度，把手機放在一個平面的桌子上，利用手機上的 Amarino 所發送的隨機數據，經由藍芽傳到 Arduino 上，由接收的隨機數據來更改連接於 Arduino 的 LED 燈的延遲時間，使的 LED 燈發出不同的閃爍速度。

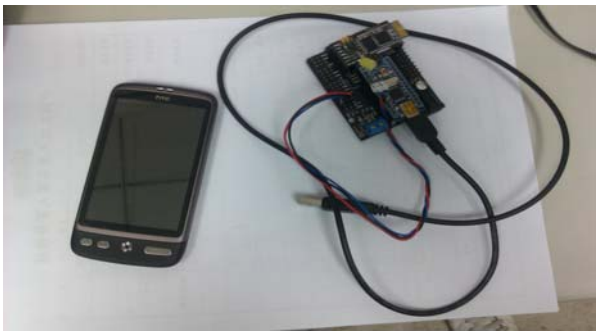


圖 18、實體實驗設備

先開啓Amarino讓它與Arduino上的藍芽接收配對，再把程式編譯在 Arduino 電路板上，指定要從手機發送數據編程從 Amarino 發送 0~255 隨機數據，這將會使 Arduino 經由藍芽接受到此隨機數據，而更改LED的延遲時間，不同的數據會使LED產生不同的延遲時間，而造成 LED 燈光的閃爍速度，有時快，有時慢。一旦 Arduino 被編程，就可以直接從 Android 系統控制 LED 燈，可以讓手機變成一個變化燈光閃爍速度的遙控器。當然亦可以研究如何將 Sin 波的訊號擷取出每段的數據，編程至 Amarino 與 Arduino 程式碼中，而產生波浪式快慢的閃爍速度，也可以將此研究與電腦音樂做結合，電腦音樂主要都是用 MAX/MSP 所編程的，MAX 是 MAX/MSP 這套軟體的核心，處理數值運算、資料記載、MIDI 訊號等。MSP 則專門處理聲音訊號的物件組。

(六) MAX/MSP的介紹

MAX/MSP，爲電腦音樂與數位藝術最重要的軟體之一。發明者Miller Puckette鑒於科技藝術家在創作的過程中，除了要有藝術設計的概念外，還必須學習電路原理跟程式語言，因而開發了這套軟體MAX/MSP，使藝術家們能夠很快的學習上手。MAX是MAX/MSP這套軟體的核心，處理數值運算、資料記載、MIDI訊號等。MSP則專門處理聲音訊號的物件組。在這裡，我們可以運用MAX/MSP的功能，由外部接收MIDI訊號，並傳入MAX中的特定處理MIDI訊號的物件，解譯出MIDI訊號的各類訊息，用數值去顯示，進而改變其數值，或是運用各類的運算方式，使其數值改變，最後再重組訊息，變回一個MIDI訊號，把這個改變過的MIDI訊號傳送至外部的合成器，使其發出聲音。

三、 實驗結果與討論

Arduino程式完成後，先以外接可變電阻測試與MAX互動的功能，電路的接法如圖19所示。最後電路圖中的MIDI傳輸線接至MIDI Interface的MIDI In並且MIDI Interface與電腦連接。上述完成後，整個過程由Arduino發射MIDI的Control Change Messages送出去，經電路接至一個MIDI Interface電腦做連接，再由Max這套軟體讀取其送出的MIDI訊號。下圖(20)是測試出來的MAX/MSP Program。

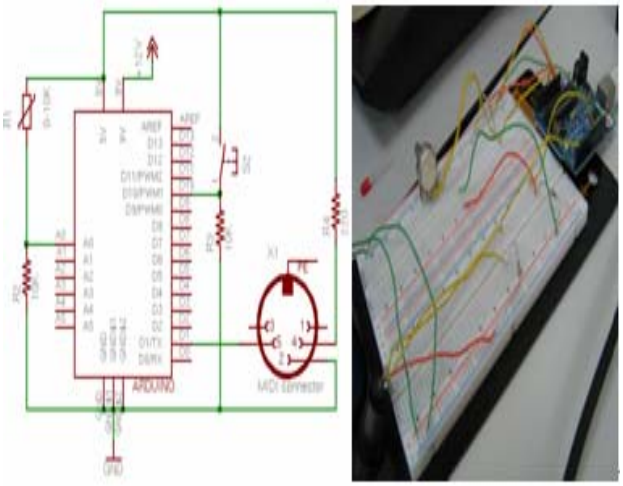


圖19、左圖爲外部可變電阻控制arduino的control change number 的參數、右圖爲實際接線

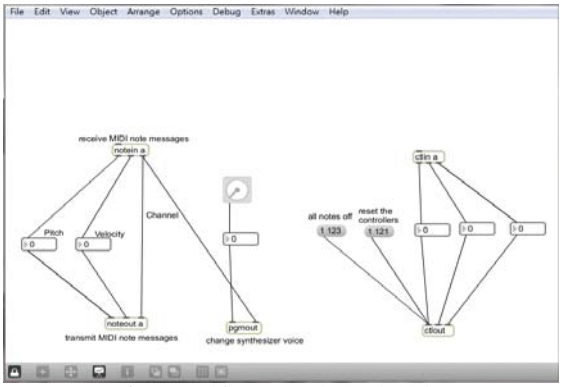


圖20、(圖右)與外接主控鍵盤的音符輸入 (左圖)的控制應用，arduino的control change參數的改變用於改變主控鍵盤

此程式可分成左右兩半部。右半部上方的ctlin物件即爲接收由Arduino發射MIDI的控制改變訊號。ctlin下面接了三個方塊顯示其數值，最後再連至最下方的ctlout物件輸出至合成器，改變其聲音特性。

另外，可以從外部接一台有MIDI訊號輸出的電子琴，一樣藉由MIDI 界面與電腦做連接，再用Max讀取電子琴送出的訊號。這部份的訊號用圖控程式的左半部去接收;從左半部最上方的notein物件接收電子琴傳來的MIDI訊號，經由物件可分析出音高、力道、通道三種訊息，用方塊去顯示數字，最後再接至noteout物件輸出至合成器，由合成器送至喇叭發出聲音。這些音樂的改變都可以從Amarino中產生的參數傳至Arduino，並藉由

Arduino與MAX的連結而改變。該測試電路完成後我們將輸入電壓的改變直接以Android手機傳送數據於Arduino再導入MAX。圖20中鍵盤演奏的音樂會依手機所送的參數來改變顫音與回音。

MAX的應用程式亦可設計成直接接受arduino傳來的控制信號來演奏音符，圖21是測試出來的應用程式。

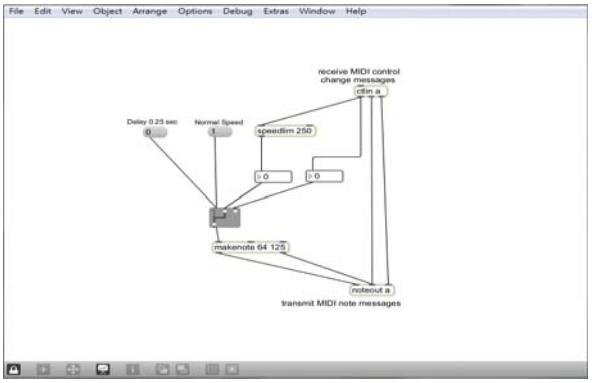


圖21、完全由arduino彈奏MIDI音符的程式設計，可用於隨機音樂的設計

一樣的，我們用ctlin物件去接收由Arduino發射MIDI的Control Change Messages。但這裡我們使用一個makenote物件去把Control Change Messages變成聲音，並且設定了聲音的發聲時間，最後再接至noteout物件使其訊號傳至合成器，由合成器傳至喇叭發聲。由於MAX/MSP，Android 與Arduino這三者都是以Java的環境在進行的，所以我們可以把這三者連結起來，先擷取當中MIDI的數據訊號，編程至Arduino程式碼中，產生電腦音樂所發出的高低音，而LED燈也會隨著音階的高低，發出不同閃爍速度，可以作爲大型舞台的音樂燈光控制，營造出更好的娛樂環境。

本研究成功的實驗有關Android手機結合Arduino用於遙控互動控制的應用，雖僅完成方法論的實驗介紹，且以LED代替實際的燈光，是一個開端，未來的實體應用必無可限量。

參考文獻

[1] Google,http://www.google.com.tw/
[2] Android Developers, http://developer.android.com/index.html
[3] Linux, http://www.linux.com/
[4] Bonifaz Kaufmann and Leah Buechley, “A Toolkit for the Rapid Prototyping of Mobile Ubiquitous Computing,” , Cambridge, USA, 2010
[5] Arduino, http://arduino.cc/en/
[6] Max/Msp,http://www.maxmspjitter.com/
[7] HTC,http://www.htc.com/tw/
[8] 鍾文昌。『Android作業系統移植之研究與實現』。國立台北科技大學碩士論文。2009
[9] 黃雋幃。『基於傳輸減量之Android平台電力節約機制』。大同大學碩士論文。2009
[10] 張騰文。『Android/OSGi平台於遠距車載網路管理應用』。國立東華大學碩士論文。2009
[11] http://www.talkandroid.com/13399-nes-controller-used-on-an-android-phone/
[12] http://robots-everywhere.com/re_wiki/index.php?title=Serial_on_Android_using_the_audio_port
[13] MIT Media Lab, http://www.media.mit.edu/
[14] Matthew Burtner “A Theory of Modulated Objects for New Shamanic Controller Design” University of Virginia/VCCM
[15] David Michael Waxman “Digital Theremins:Interactive Musical Experiences for Amateurs Using Electric Field Sensing” MIT 1995 Master Thesis of Media Arts and Sciences Dept.
[16] Andrei Smirnov “Music and Gesture: Sensor Technologies in Interactive Music and the Theremin based Space Control” Systems” Theremin Center for Electroacoustic Music at Moscow State Conservatory Bolshaya Nikitskaya 13, Moscow 103871, Russia 2000
[17] http://zh.wikipedia.org/zh-tw/Git
[18] DFRobot,http://www.dfrobot.com/
[19] Arduino Nano, http://arduino.cc/en/Main/ArduinoBoardNano

中國文化大學工學院

華岡工程學報編輯委員會

主任委員：洪敏雄　資訊科學系教授

執行委員：曹春暉　奈米材料所教授

委　　員：林嘉淦　聖約翰科技大學電子系教授

鍾清枝　台北科技大學機電所教授

李璜桂　化學工程與材料工程學系副教授

劉宗慶　電機工程學系副教授

張松國　機械工程學系副教授

傅鶴齡　數位機電所副教授

王權泉　紡織工程學系教授

秘　　書：陳秋英、陳純鈴

謝　誌

第 27 期「華岡工程學報」如期順利發行。本期學報分成「材料及奈米科技」與「數位及機電科技」兩大領域徵稿，感謝作者們的踴躍投稿，本期共選刊二十篇論文，其中國立清華大學材料科學工程學系葉均蔚教授撰寫之「高熵合金的發展」為本期學報特邀之回顧論文，葉教授以其豐富之學養，旁徵博引，內容精彩，兼具理論與實務的參考價值，本學報謹表萬分謝意，並向讀者鄭重推薦。

本學報為進一步提升水準及建立制度，本期稿件均分送校外學者專家匿名審查，非常感激外審委員們的費心審稿。新年度「華岡工程學報」編輯委員會業經改組，編委會並推薦洪敏雄教授為主任委員，曹春暉教授為執行委員，編委們皆積極投入編務，熱忱令人感佩。

本期學報印刷費惠承本院電機系前主任涂進益博士全額贊助，涂主任自本校轉換跑道後，經營事業有成，對本院院務發展仍極關心，近年持續贊助學報印刷費，高誼隆情，本院衷心銘感。本期學報承天祥公司、佳魁公司及傳亞公司贊助文教廣告，特此申謝。

工學院院長

陳義揚 謹識

100.1.11

華岡工程學報

第二十七期

出刊者：中國文化大學工學院
發行人：陳義揚 院長
編輯者：華岡工程學報編輯委員會
ISSN ：2077-009X

地址：台北市陽明山華岡路五十五號
電話：(02) 2861-8287
(02) 2861-0511 (轉 33005)
傳真：(02) 2861-8287
中華民國一〇〇年一月

（版權所有，非經同意請勿翻印、翻譯或轉載）

華岡工程學報徵稿簡則

- 華岡工程學報爲「材料及奈米科技」與「數位及機電科技」領域之學術刊物，常年性徵稿，歡迎賜稿。
- 本刊以刊載未經其他刊物發表之相關學術論文及研究成果爲限。
- 來稿中英文不拘(中文稿需附英文摘要，英文稿需附中文摘要)，文章一律用單面稿紙。中文者橫寫，由左至右，並加標點，英文者請用加間行打出(Double Space)。
- 來稿請依一般學術論文規格撰寫(包括標題、本文、注釋、參考文獻等)，請以電子郵件傳遞WORD 檔，連同「著作權授權書」、「投稿基本資料表」郵寄本刊。詳細來稿編排格式請參閱中國文化大學工學院網站（http：//www2.pccu.edu.tw/CRE）。
- 投稿文章字數原則以 7,000 字及八頁內爲限(含圖表及中、英文摘要)。
- 中文、英文摘要字數皆在200 字以內爲限；並請附上4 至6 個與主題有關之中、英文關鍵字；中文投稿者，中文摘要置於英文摘要之前，英文投稿者則英文摘要置於前。
- 來稿均經審查程序，由本刊邀請二位學者專家審查，本刊所發表之論著，文責由作者自負。
- 經本刊登載之論文版權歸屬本刊及作者共同所有，非經共同同意，不得轉載於其他刊物。來稿若經刊登，將寄送本稿PDF電子檔案供參。
- 來稿請註明詳細通訊地址及電話號碼，審查不合用之文稿，由編輯委員會退還原作者。

來稿請寄「111 台北市陽明山華岡路 55 號 中國文化大學工學院 華岡工程學報編輯委員會」收。