

二、奈米碳管及電雙層電容器簡介

2.1 奈米碳管發展史

早在 1970 年，日本大澤映二就在”化學”期刊上發表的論文中預見由 sp^2 鍵結可形成球形的結構，並且準確勾勒出C60 的圖形^[2]，但當時並未引起重視。1985 年Kroto 和Smalley等利用質譜儀的研究發現了C60，並將此籠狀結構物命名為富勒烯^[3]。W. Kratschmer於 1990 年利用直流電弧放電在石墨電極上獲得了較大量的C60，在此之後，進一步的確認了C60 的存在並推動了大量富勒烯的研究^[4]。

在富勒烯被發現後，1990 年初期開始有桶狀富勒烯分子結構的理論性研究^[5]，然而奈米碳管的發現仍然屬於NEC的S. Iijima，之後才爆發了奈米碳管科學和技術的研究熱潮。他早期就曾在真空的條件下利用電弧蒸發法在腔體壁上發現並收集到碳膜產物，其結構大部分為無定型碳，很少有明顯、長範圍的結構存在，當中含有類似碳管一樣的石墨粒子結構，但當時只被認為是 sp^3 鍵結的結果；後來對石墨陰極上的硬質結構物觀察時，發現碳黑當中含有一些針狀物，直徑為4~30nm，長度約為1 μ m，並由2~50個同心管所構成，此種新結構比之前所看到的長形中空纖維還要更細小更完整，該結果隨即發表在Nature雜誌上^[6]。唯一美中不足的是利用此方式所合成的奈米碳管，有收集率過低的情況。之後所帶動的全球性的研究過程當中，便朝著

多量化、相異形態、單壁合成、連續性合成、定向成長排列及利用不同製程設備成長奈米碳管的多種方向進行研究。例如，1992年，T. W. Ebbesen和P. M. Ajayan 合成出克量級及更高純度的奈米碳管^[7]；Iijima (NEC) 和D. Bethune(IBM)在1993年分別在石墨電極中加入Fe和Co，各自獨立地合成了單壁奈米碳管^[8、9]，具有更加理想的奈米管狀結構和性能的單壁奈米碳管，對科學工作者來說，這又是一項重大的進展；值得一提的是，M. J. Yacaman等人在1993年以乙炔為碳源、鐵為催化劑，首次利用化學氣相沉積法(chemical vapor deposition)針對性地成功合成多壁奈米碳管^[10]，此法針對日後的批量成長和大面積化有著極大的開發潛力。圖2.1為碳的多種同素異形體。

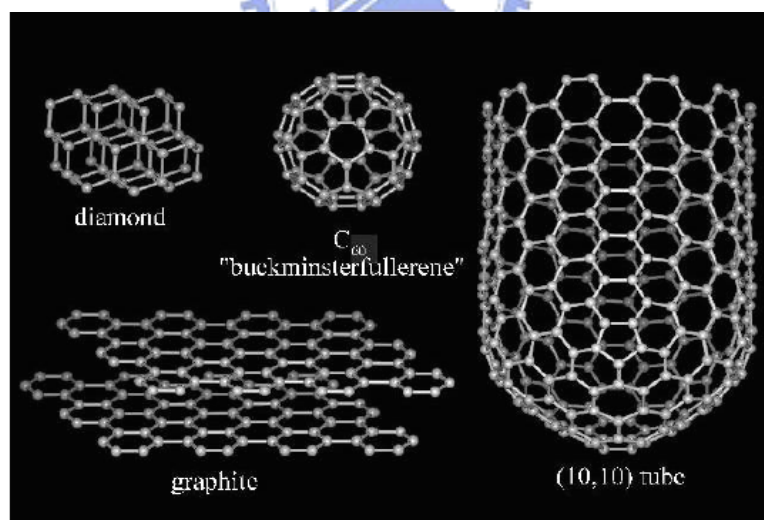


圖2.1 碳的各種結構圖

2.2 奈米碳管的製作方式

奈米碳管的成長方法有很多種，如電弧放電法(Arc discharge)、雷射剝削法(Laser ablation)、觸媒式化學氣相沈積法.....等等。很多奈米碳管的研究挑戰在於無法精確控制其結構，因此在各種製程中仍然可見不同長度、直徑、捲曲性的奈米碳管，甚至其他型態的碳混雜其中。雖然如此，仍可藉由進一步的處理，像是純化或退火來改善其品質。

2.2.1 電弧放電法 (Arc Discharge) [11,12,13]

電弧放電法為首先用來製造及鑑定出MWNTs及SWNTs的有效方法。值得注意的是，用此法製造碳纖維已行之有年，因此很可能奈米碳管在 1991 年被發現之前就已經被製造出來^[14]，只是尚未有先進的技術和設備可供研究。此法的原理為：在一不銹鋼的真空腔中，通以約 500torr壓力的He，以兩石墨棒為電極，兩極距離十分接近，施加 25~40V的電壓，50~150A高電流的直流電源，使其產生電弧，造成石墨被蒸發，沈積在陰極和真空腔壁上，產物包括富勒稀、碳管、奈米粒子及非晶質碳的混合物，反應時間約為 30~60 秒。然而在電弧放電法中，除了產生奈米碳管外，還包含了非晶質碳、石墨微粒及煤灰等雜質，因此需要純化，而純化方法也分為固相、液相、氣相及石墨層間化合等方法^[15]。

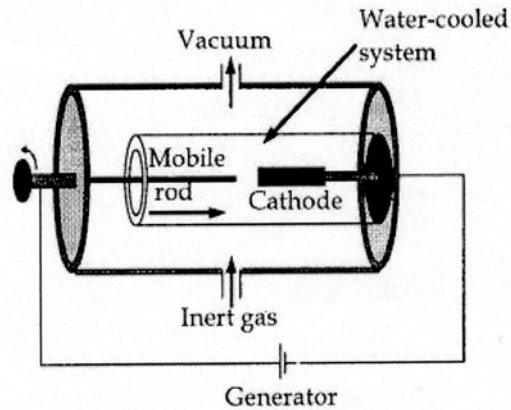


圖 2.2 電弧放電法(Arc discharge)

2.2.2 雷射剝削法 (Laser ablation) [16]

Smalley的研究群在 1996 年所使用的雷射剝削法，為一種產生 SWNTs 的方法，因而吸引很多研究群的注意。此法為利用連續式 CO₂ 雷射或脈衝式 Nd:YAG 雷射照射在石墨靶材上使其蒸發，並通以 Ar 或 He 氣體，將蒸發物帶至冷卻的銅指 (Copper finger) 或銅線，使沈積成奈米粒子或碳管，如圖 2.3。此法可得單壁奈米碳管 (Single-Wall Nanotubes; SWNTs)，而且具有較高的產率，唯其設備昂貴。

2.2.3 觸媒式化學氣相沈積法 [16,17,18,19]

這種方法除了傳統的高溫熱分解法外，還有熱燈絲法、微波電漿化學氣相沈積法(如圖 2-4)等數類。其特點是利用碳氫化合物的氣體 (一般為 CH₄、C₂H₂、C₂H₄ 或 C₆H₆ 等等) 混合氫氣在一些過渡金屬上施予能量使其產生熱裂解。所得產物可能為奈米碳管、非晶質碳或

碳纖等等，和成長時溫度、氣體流量、氣源、成長時間、外加偏壓，以及所使用的觸媒種類息息相關。其優點是製程溫度低 ($550^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$)、分佈均勻、純度高、不需純化、製程便宜方便、可摻雜硼氮等元素、大面積及易成長排列整齊的奈米碳管。

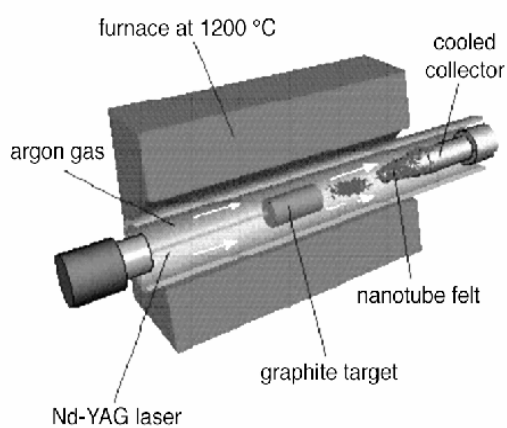


圖 2.3 雷射剝削法 (Laser ablation) 示意圖

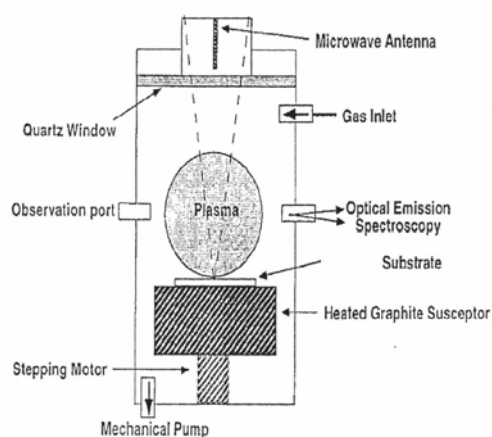


圖 2.4 微波電漿化學氣相沈積法示意圖

依據上訴三種方法，其比較如下表 2-1：

表 2-1 主要碳管成長方式比較表：

製造方法	原理	優點	缺點
電弧放電法	惰性氣氛下，石墨棒直流電弧放電 氣壓 200~500torr 電流 60~100A 電壓 19~25V	1.多層/單層碳管 2.製程溫度高 (~4000k) 3.產量高 4.準直性良好	1.放電劇烈，過程及產物難以控制 2.夾雜大量非晶質碳和碳奈米顆粒，需進行純化處理。 3.無定向性，難以分散。
雷射剝削法	在金屬催化劑作用下，用脈衝雷射剝蝕石墨表面，生長出奈米碳管。	1.適合製造單層奈米碳管 2.反應溫度高，石墨化程度高 3.可獲得定性的奈米碳管	1.設備昂貴，產率低，成本高。 2.碳管中易夾雜金屬催化劑顆粒。
法 觸媒式化學氣相沈積	在金屬催化劑的作用下，碳氫氣體在 600~1000°C 溫度下催化分解成碳原子，並在金屬催化劑顆粒上沉積成長出奈米碳管。	1.反應過程易控制 2.反應溫度低 3.製程裝置容易設計 4.適用於大量製造 5.容易製造定向奈米碳管	1.碳管石墨化程度低，缺陷多，表面易包覆一層非晶質碳。 2. 碳管中易夾雜金屬催化劑顆粒。 3.碳管尺寸及形貌變化大。

2.3 奈米碳管的特性、應用價值及發展方向

2.3.1 奈米碳管的特性

碳管是由碳原子中的 sp^2 混成的結果，當中再加上 sp^3 混成所構成的結構，而單壁奈米碳管則是理想的分子纖維。碳管可看作是由片狀石墨層所捲曲而成，因此具有與石墨同等級而優良的特性，如耐高溫、耐腐蝕、良好的導電性及導熱性、高溫強度 以及自有的潤滑性等諸多綜合性能。石墨單晶具有高度的方向性， c 軸方向（層間）的熱膨脹係數較 a 軸方向（面向）大，由於奈米碳管的管壁結構與石墨相似以及受到幾何形狀的限制，垂直於中心軸方向的膨脹幾乎為零，也具有同樣的化學惰性；然而，由於管壁中有大量的幾何圖形缺陷（成對五元環、七元環），在整個結構及彎曲中並未引起任何看得見變化的缺陷，本質上碳管的表面比其他的石墨異形體有更大的反應活性，利用此一特性，經過適當的氧化過程可以使碳管開口；也由於彎曲的碳管管壁，跟石墨比較相形之下有著更快的電荷傳輸。總之，碳管的尺度、結構及幾何圖形等因素，賦予碳管有著極為獨特及廣泛應用的性能。歸納出以下三點

- (1) **奈米尺度的微結構**：顧名思義，碳管的管徑是位於奈米級，一般來說，單壁碳管的管徑為 $0.4\sim 2\text{nm}$ ，多壁碳管的管徑大多不超過 50nm ，長度則可以達到數微米至數個毫米，因此具有極大的長寬比；經過理論模型預測及實驗的結果，目前已初步奠定

了奈米碳管結構及尺度的物理基礎。構成奈米碳管的碳原子基本上都位在表面，故具有大大的比表面積。理論說明，單壁及多壁碳管的比表面積分別可在 50~1315、10~20 m²/g 的範圍內變化，此值一般比石墨大但比多孔性活性碳小，而單壁的碳管要比多壁碳管在大一個數量級^[20]。

(2) 從價電代進入導電帶的能隙可以從接近零（類金屬）連續變化至 1eV（半導體），即導電性可以是金屬、類金屬或半導體。目前尚未發現其他物質可如此容易地變化其能隙大小；若參雜其他元素，還可以進一步改變其導電特性。碳管的電性也跟所處的氣氛環境有關，例如，碳管壁上接有大量的NO₂時，其電阻值會減小，跟微量的NH₃接觸時，結果恰好相反，因此可利用碳管的導電率的變化來偵測NO₂ 和NH₃氣體的濃度^[21]。

(3) 力學性質：碳管的基本結構和石墨一樣，是由 sp² 混成形成的 C=C 共價鍵結所組成，因此奈米碳管是目前已知材料中強度最高、結構最結實的材料之一，其理論估計的彈性模數甚至高過石墨片（約 1 TPa ~ 1.8 TPa）。由於碳管是中空且封閉的網管狀物，可以經由體積變化來呈現它的彈性，能夠承受 >40% 的張力應變量而不會有脆性、塑性變形或斷裂的情形發生。

2.3.2 奈米碳管的應用

基於種種特性，人們已經開始思索碳管在商業化產品中的實用性及利用價值，特別是在微電子領域方面的應用。表 2.2 說明了碳管的可能應用。

表 2.2 奈米碳管的可能應用：

尺度	領域	應用
奈米技術	奈米製造	掃描碳針顯微鏡碳針、奈米材料的模板、奈米管道等
	電子材料和元件	奈米導線、分子及開關、儲存器、微電池電極、微波增幅器等
	生醫技術	注射器、生物感測器
	化學	奈米化學、奈米反應器、化學感測器等
巨觀材料	複合材料	碳的複合材料、導電性複合材料、電磁屏蔽材料等
	電極材料	鋰電池電極、電雙層電容（超級電容）等
	電子源	場發射型電子源、平面顯示器等
	能源材料	電化學或氣態儲氫材料等
	化學	催化劑及其載體、有機化學原料等

2.3.3 奈米碳管的發展方向

自 1991 年 Iijima 發現奈米碳管以來，相關的科學及技術已有相當明顯的進展，目前已經知道如何大量製備奈米碳管，並將其純化，也有方法使其形成管束或在基材上形成陣列。如何進一步開發實用、價格低廉的批量合成方法和控制其合成產品特性（尺度、結構、位置）的技術是今後最為重要的發展方向。儘管碳管的應用研究已取得相當大的進展，但離實際應用還有一段距離。能在大量製造碳管的前提下，如何應用於各個領域也將是一個重要的課題。

2.4 奈米碳管結構及電容特性

2.4.1 奈米碳管結構

理想狀態下，奈米碳管以單壁（single-wall）或多壁（multi-wall）石墨層以層距 0.34~0.36nm 的多層圓柱所組成如圖 2.5 所示^[5]。

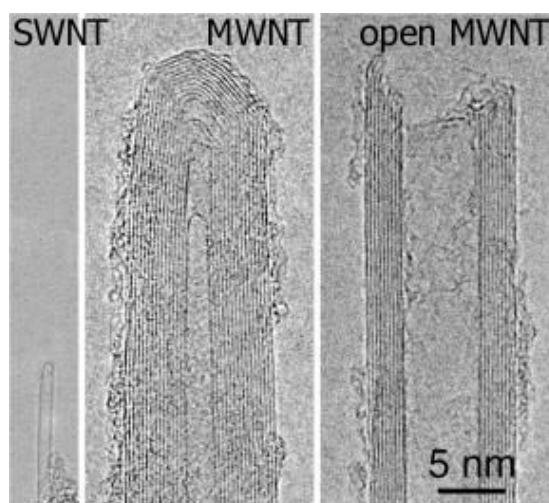


圖 2.5 單壁及多壁奈米碳管

然而，以片狀石墨所形成的管狀結構可有多種形式。單層奈米碳

管可視為二維石墨層捲曲起來，而其捲曲的方向可用兩個向量來表示：
示：(如圖 2-6)

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$$

其中 \mathbf{C}_h 為 chiral vector， \mathbf{C}_h 和 \mathbf{a}_1 夾角稱為 chiral angle

當 $n=m$ 時，奈米碳管稱為 Armchair nanotube， $n=0$ 或 $m=0$ 時，奈米碳管稱為 Zigzag nanotube，其他則稱為 Chiral nanotube 如圖 2-7 所示。

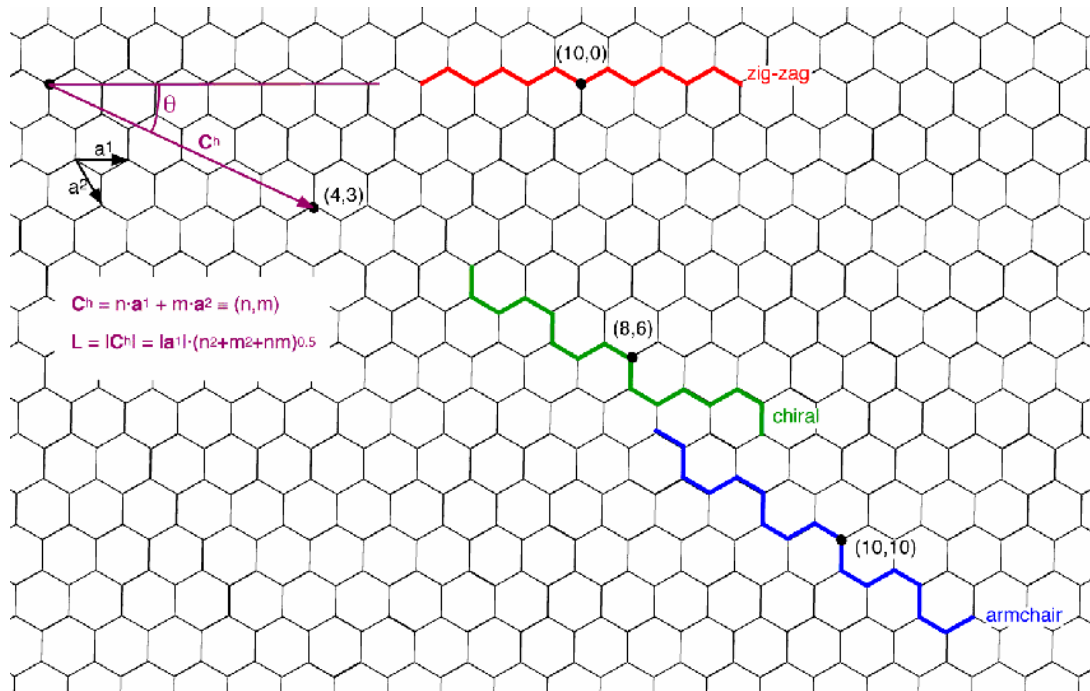


圖 2.6 單層奈米碳管的分類方法

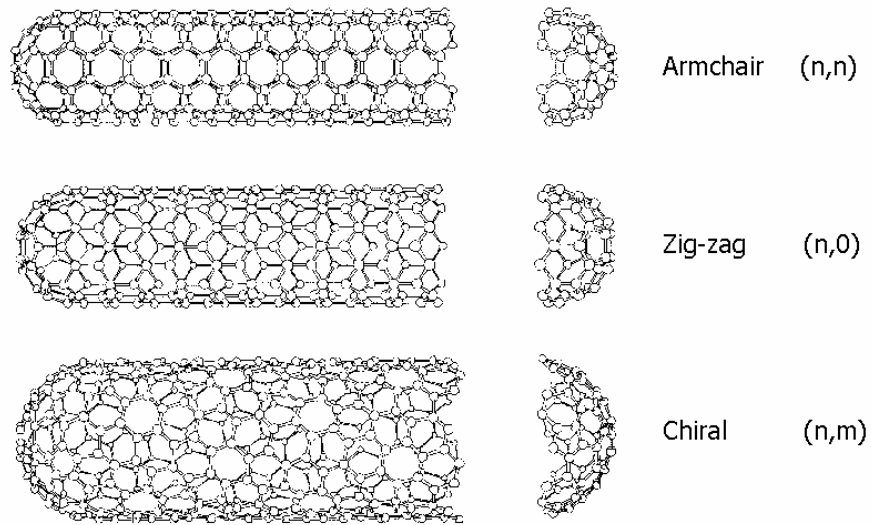


圖 2.7 單層奈米碳管的分類

2.4.2 奈米碳管的電容特性

隨著人口的急劇增加以及經濟的快速發展，日漸短缺的能源及日益惡化的環境，人類不得不開發更潔淨、可再生的新能源。具有高功率、瞬間充放電、高循環次數及無污染等多項優點的電化學電容器（electrochemical capacitor）便可作為一種新型的儲能裝置，同時可經由電容器的串、並聯組合來調整並提供電力，進年來已經受到廣泛關注並迅速發展；一般來說，影響極化電極比電容的主要因素可分為以下幾點：（1）比表面積（2）孔徑分佈（3）表面官能基（4）碳材料中的石墨微晶取向（5）電極密度（6）電極厚度。碳管具有奈米尺度的孔隙，比表面積大，導電性良好，因此可作為電化學電容器的理想電極材料。

電化學電容器的研究中最常用的電極材料是活性碳（active

carbon) 或是活性碳纖維，活性碳的比表面積很大，一般可達到 1000~2000 m²/g，但活性碳的表面積使用率極低，僅有少量的表面可對電容量有所貢獻，約佔總比表面積的 1/3，造成利用率低的主要原因是因為活性碳的比表面積主要由微孔洞 (micropores) 所組成，但可行成電雙層的孔洞基本上是大於 2nm (mesopores)，佔活性碳中的孔洞比率甚至不到 1/3。

碳管具有獨特的中空結構、良好導電性、大表比面積等特性，基本上來說，奈米碳管為中孔性，孔的利用率較高，適合電解液中的離子在交互纏繞的奈米尺度網狀結構中移動。同時因為碳管的管壁具有很好的晶體結構，可以看作是經由石墨捲曲而成，在比表面積相同時，採用碳管當作電極材料可獲得比活性碳電及更高的電容量。即使溫度升高，碳管的中孔洞面積也幾乎不變，在用黏著劑製備複合物電極時，受到處理溫度和時間的影響較小。碳管也可透過特殊的處理使其開口、活化以及提高比表面積而獲得更高的電容量。初步的研究顯示以碳管製備的電容器的等效串聯電阻、漏電流、響應頻率、功率特性等均優於活性碳電極的電容器，因此被認為是電化學電容器的理想材料，表 2-3 整理出相關的實驗結果：

表 2-3 奈米碳管作為電化學電容器電極材料的性能比較表：

碳管管徑	電解液	比表面積	處理方式	比電容量
8nm	38% H ₂ SO ₄	250~430 m ² /g	HNO ₃	49~113 F/g
10~20nm	6M KOH	410 m ² /g	69% HNO ₃ 80°C 1hr	4~135 F/g
10~25nm	1M H ₂ SO ₄	430 m ² /g		163 F/g
20~30nm	38% H ₂ SO ₄	120 m ² /g	20% HNO ₃ 24hr	107 F/g
100nm	1M LiClO ₄ / EC+PC	100 m ² /g	HNO ₃	16.6 F/g
管束 10~20nm	7.5M KOH	357 m ² /g	熱處理	180 F/g

電化學電容器是一種較為複雜的系統，必須綜合考慮各種因素才能得到最佳性能，採用不同型態的奈米碳管作為電化學電容器的電極材料時，比電容不但和其自身的比表面積、表面官能基等微結構以及催化劑含量等因素有關，而且碳管的處理方式以及電解液種類、電極大小等因素也有所影響，所以各家結果也會有所不同。但無論是由定電流充放電、阻抗分析或是循環伏安法來測定時，其電容量的值之間都能有較好的關聯性。

由於壽命長、循環次數多、充放電快以及較不受環境的影響等因素，電化學電容器有著較為廣泛的應用。目前電化學電容器最大的應用領域是電子產品，主要是充當記憶體、電腦、計時器的後備電源，

當主要電源被中斷、接觸不良或是其他因素引起系統突然的電壓降時，電化學電容器便能有所作用。在這類的運用當中，電化學電容器的價格與可充電電池相較之下，會有一定的優勢。電化學電容器也適合作為替代能源，可應用的有太陽能手錶或是交通號誌燈等，能長時間使用，不需要任何的維護。電化學電池也可最為主要電源使用，經一個或數個電化學電容器持續釋放幾毫秒到幾秒的大電流，電化學電容器放電之後再由低功率的電源充電。

近年來，隨著電化學電容器的應用領域持續擴展，用各種碳材料作為電極的研究也日益增多，有鑒於奈米碳管的特殊性質，大家已開始將它用作電化學電容器的極化電極，今後如何再研究樣品孔洞結構跟表面特徵等參數的同時，有系統的研究他們的各項電化學性能，努力研制具有實用性的奈米碳管電化學電容器，將會是有意義有前景的一項工作。

2.5 電雙層基本結構及原理

2.5.1 電雙層電性原理

雖然電容器的作用原理都是相同的，但是因為電容器內部所用之材料不盡相同，使得其儲電機制也因此產生差異。研究中藉由在電極表面形成電雙層（EDL）來達到儲存電荷的目的，在此對各學者提出

的電雙層理論作一簡單說明：

2.5.2 Helmholtz 及 Stern 電雙層模型

(1) Helmholtz 電雙層模型

當電極上形成電雙層時，會發現有過多與電極上電性相反的離子存在於電極和電解質間的界面上。這些離子十分靠近電極而整齊的排列於其表面，而電雙層包含了兩個不同的電荷層：一為存在於電極面上之金屬離子層，一為存在於溶液中的陰離子層。如圖2.8所示。此圖即為著名的電雙層理論結構—Helmholtz model。在此結構中，電雙層分成金屬電極與具有過多相對離子的溶液兩個部分，這兩部分是以帶電離子（溶質）的半徑大小來定義其分開的距離，而且將通過所有帶電離子中心的平面稱為Helmholtz plane。如此的電雙層結構，就跟傳統電容器一樣，將電荷儲藏在兩個距離為 $a/2$ 的平面之間。經由推導，可以得到下列公式，並說明了在這電雙層結構模型中的電位是隨著距離不同而成線性變化。

$$\varphi = \varphi_M - \frac{(\varphi_M - \varphi_S)x}{2a} \quad 0 \leq x \leq a/2$$

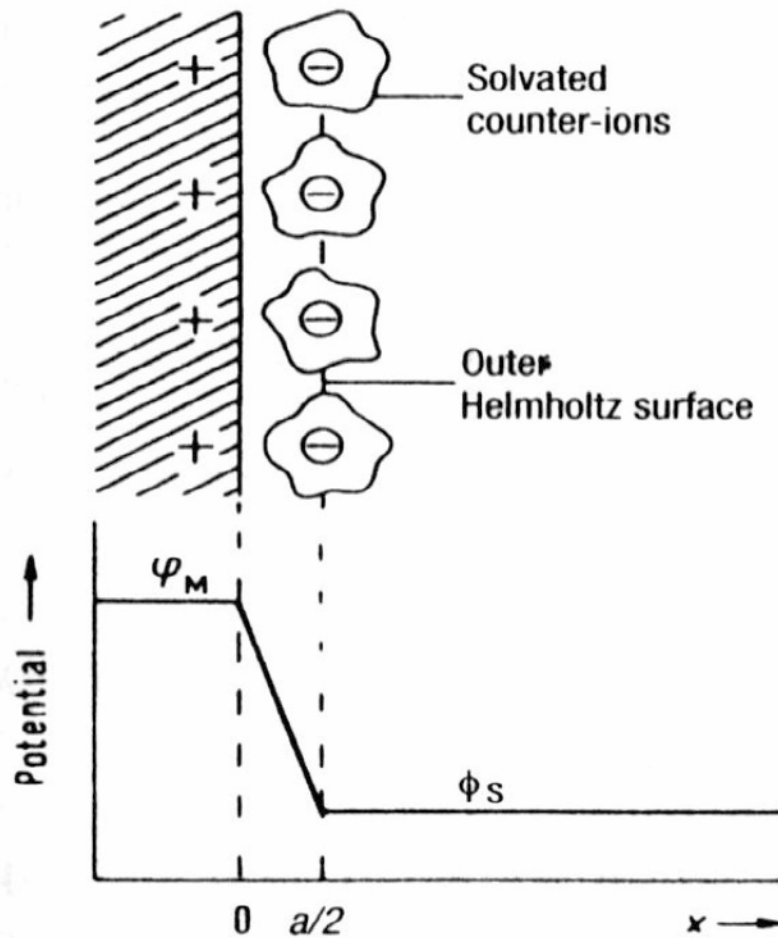


圖 2.8 Helmholtz 電雙層結構模型與電位分佈圖^[22]

(2) Stern 電雙層模型

雖然 Helmholtz model 提供了一個很清楚的電雙層結構理論，可是這個理論並不完整，因為它只認為離子在界面上都是緊密的排列，而忽略了離子會由此緊密層鬆脫的熱力學現象。Gouy 與 Chapman 兩位學者首先考慮到此現象對電雙層的影響。他們提出電雙層結構除了包含原有的 Helmholtz layer，還有一段由電極附近延伸出去、可供不同電荷離子移動的擴散層。在這個擴散層中，與電極電性相反的離

子濃度比整個溶液高，而帶相同電性的離子濃度則較低。藉由他們的假設推論，Stern 建立了一個較為完整的電雙層結構模型，如圖 2.9 所示。爾後 Stern 並指出了其中的一項很重要訊息，Helmholtz plane 的位置會隨吸附離子不同而改變：有些離子會鬆開包在他們外面的溶合層(solvation sheaths)而非常靠近電極板，其餘的離子可能還是由其外部的溶合層來決定與電極間的距離。藉由如此的推論，決定了兩個不同平面 —inner Helmholtz plane(IHP) 跟 outer Helmholtz plane(OHP)。通常我們將電解液中與電極電性相反的最大溶質離子直徑定為 a ，其中心($a/2$)即為 outer Helmholtz plane 的所在。由圖上的可以看出，電位改變在 IHP 和 OHP 中是成線性的變化，但到了擴散層之後，由於電荷的分佈造成電位成指數級之變化，一直持續改變至整個溶液中。

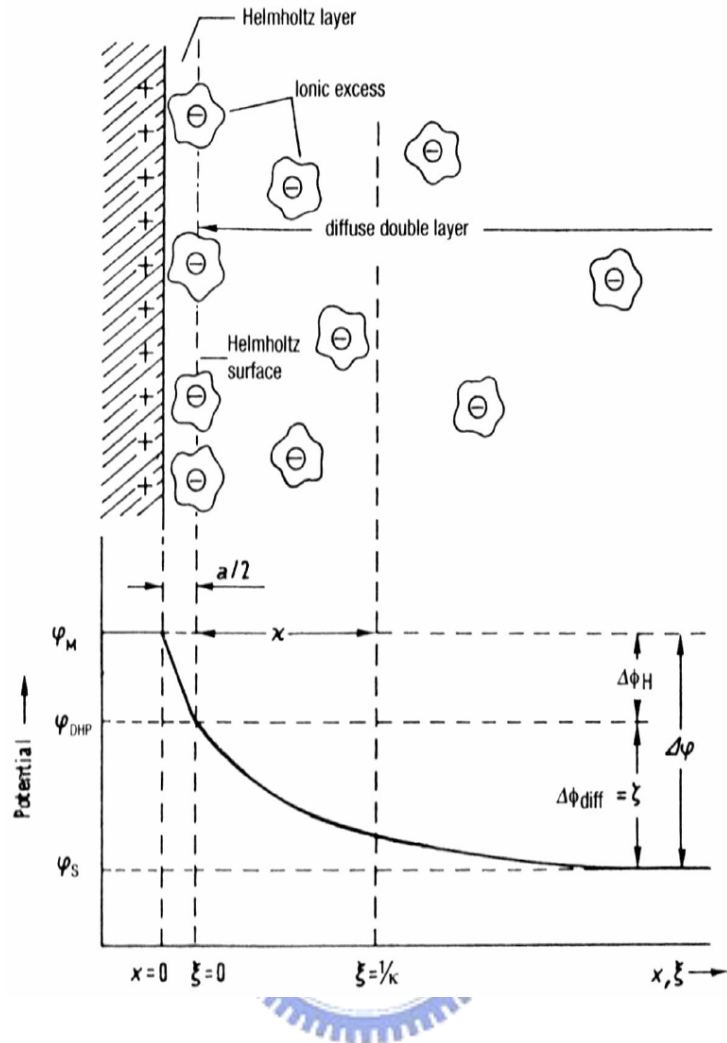


圖 2.9 Stern 電雙層結構模型與電位分佈圖^[23]

2.5.3 電雙層結構

從圖 2.10 中，能瞭解到，電雙層的組成事實上比我們想像中還要複雜，不論是離子、極性溶劑或者中性分子都能藉著凡得瓦爾力或是庫倫靜電力吸附於電極表面。通常這些被吸附物質會隨著電位變化，以增強或減弱它們的吸附力。部分物質，特別是陰離子，吸附行為並非如此，它們與電極間有強大的吸引力，以特定吸附(specific-

adsorption)的方式附著在電極上，就算是在帶負電的電極上也不例外。所以在進行特定吸附時，陰離子會與其外部的溶合分子分離，再直接吸附於電極表面。從圖上可以自出，這些陰離子能吸附得比陽離子更靠近電極表面，陽離子就如同被陰離子抬起而立於陰離子之上，這些十分靠近電極表面的陰離子即構成所謂的 inner Helmholtz plane。在這種電雙層的結構下，電位變化也就更趨於複雜化了。

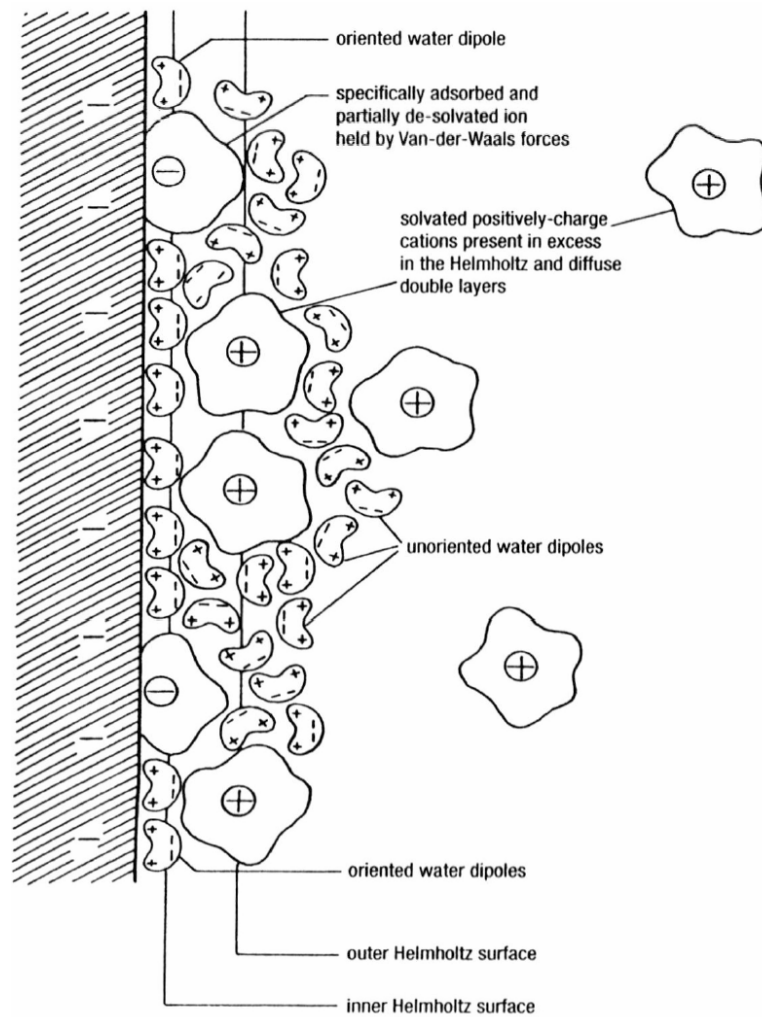


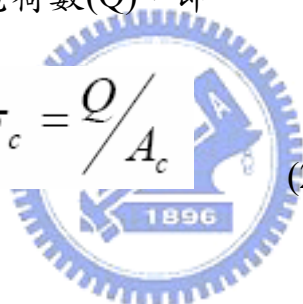
圖 2.10 電雙層結構示意圖^[23]

2.5.4 電容器

只要有任何兩導體被一絕緣體隔開就可形成一電容器。其在電化學表示上常以表示之。當敘述一電容器具有電荷 Q 時，也就是指有較高電位的導電極板擁有電荷 Q ，反之，另一較低電位的導電極板其電荷為 $-Q$ ^[23]。

2.5.4.1 平行板電容器

若 E' 為電場。 σ_c 為單片電極表面電荷密度的大小，也就是單片電極表面積(A_c)所含的電荷數(Q)，即


$$\sigma_c = \frac{Q}{A_c} \quad (2-1)$$

電場 E 表示為

$$E' = \frac{\sigma_c}{\epsilon'} = \frac{Q}{\epsilon' A_c} \quad (2-2)$$

電場 E' 的單位為(N/Coulom， ϵ' 為一常數，單位為 Coulomb²/(Nm²)。

假設兩電極之間為一均勻的電場，兩電極平板間的距離為 d ，則 a 、

b 兩點的電壓差(V_{ab})為下式^[23]

$$V_{ab} = E' \times d = \frac{1}{\epsilon'} \frac{Qd}{A_c} \quad (2-3)$$

將式(2-3)代入(2-1)則

$$C = \frac{Q}{V_{ab}} = \varepsilon' \frac{A_c}{d} \quad (2-4)$$

由(2-4)式知，電容與表面積成正比，與電極板間的距離成反比。

2.5.4.2 二極式及三極式電容器

三極式電容器，包含工作電極、相對電極和參考電極三極。二極式電容器，只包含工作電極及相對電極。這兩種裝置的差異只在於參考電極的有無而已。一般而言，在兩極式電容器為了避免相對電極在測試電壓範圍內有反應的發生，干擾到參考電位的準確性，三極式的參考電極使用便是一種使電化學實驗電位較準確的替代方法。常用的參考電極有甘汞電極(SCE)或銀-氯化銀(Ag/AgCl)電極等^[24]。圖2.11(a)為三極式電容器^[23]。C_{3E} 代表整個電容器系統所含之電容，又因為系統只含有一碳電極，所以 C_{3E} 亦可說是一片電極所含之電容，即

$$C_{3E} = C$$

又C_{spec-3E}為電極單位重量所含之比電容，其中 m 為單片電極之重量

$$C_{spec-3E} = \frac{C_{3E}}{m} = \frac{C}{m}$$

圖2.11(b)為二極式電容器。C₁、C₂、分別為兩片電極所含電容，且因每片電極所含之電容相同，即

$$C_1 = C_2 = C$$

C_{2E} 為整個電容器系統所含之電容，利用式(2-2)

可得

$$C_{2E} = \frac{1}{2}C$$

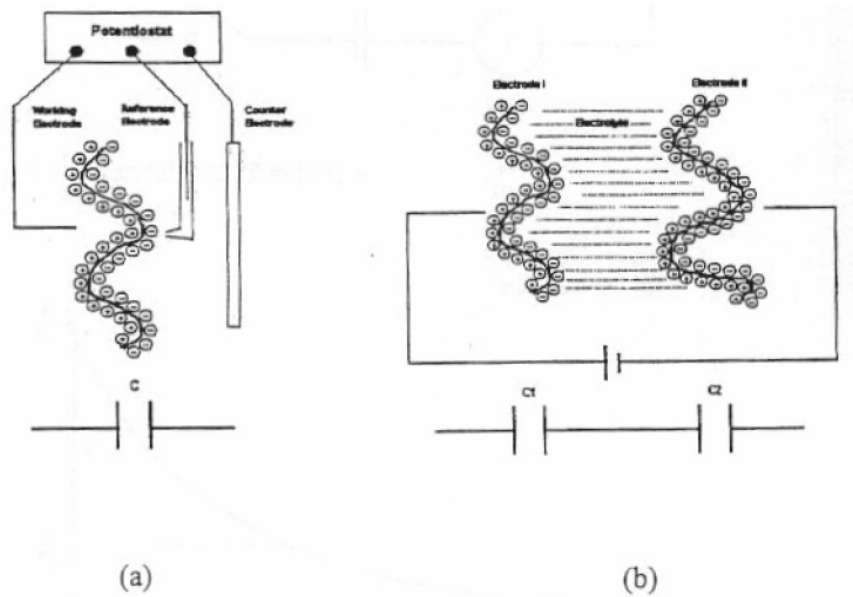


圖 2.11 三極(a)和二極(b)的電雙層電容器及相當電路^[25]

$C_{spec-2E}$ 為電容器單位重量所含之電容。因為二極式電容器含有兩片碳電極，故重量必須以兩倍單片電極(2 m)計算，即

$$C_{spec-2E} = \frac{C_{2E}}{2m} = \frac{1}{4} \left(\frac{C}{m} \right)$$

$$C_{spec-3E} = 4 \times C_{spec-2E} \quad (2-5)$$

由式(2-5)可知，單片電極所得到之比電容(Fg^{-1})是整組電容器之比電容(Fg^{-1})的 4 倍^[25]。