

一維奈米碳材料之合成

研究生：陳文昭

指導教授：裘性天 博士

國立交通大學應用化學所

摘要

在本研究分為三大部分，其一為利用具等向性性質 (isotropic) 的瀝青來作為前驅物，使其在 573 K 軟化流入陽極處理氧化鋁 (Anodic Aluminum oxide, AAO) 的孔道中，再予以升溫至 973 K 來碳化而可得到石墨層排列為垂直纖維長軸，且與 AAO 孔洞大小相似 (直徑為 60 - 200 nm、長度為數十 nm) 的奈米碳纖維，其石墨層間距約為 0.39 nm。

其二為在 1073 K 下通入乙炔，由於氧化鋁的催化性質，會使乙炔在 AAO 的孔道中進行裂解環化反應，而可得到石墨層排列為平行碳管長軸且與 AAO 孔洞大小相似的奈米碳管，且其石墨層間距約為 0.38 nm，管壁厚度為 17 - 20 nm。

其三以鋁片為基材，其上塗佈氫化鈉或鈉金屬作為催化劑前驅物，在溫度為 623 K 時通入乙炔一小時來進行反應，此法能成功的得到不同型態的一維碳材，如直徑約在數 μm 的海膽狀長條結構或直徑為數十至數百 nm 的彎曲奈米碳絲線等，這些產物長度皆在數十 μm 且為非結晶性。

Synthesis of One Dimensional Carbon Nanomaterials

Student : Wen-Chao Chen

Advisor : Dr. Hsin-Tien Chiu

Institute of Applied Chemistry
National Chiao Tung University

Abstract

The thesis are divided into three parts. In the first part, a simple method to prepare carbon nanofibers is described. Pitch powders were placed above anodic aluminum oxide membranes (AAO) and heated in a tube furnace at 573 K to soften the pitch so that it can flow into the AAO channels. Then, the temperature was raised to 973 K for further carbonization. The diameter of the nanofibers (60 – 200nm) can be controlled by the pore size of AAO. The graphene layers of the carbon nanofibers were perpendicular (orthogonal) to the fiber axis. The d – spacing of the graphene layers was estimated to be 0.39 nm.

In the second part, acetylene was decomposed inside the AAO channels to form carbon nanotubes at 1073 K. The CNT diameter varied with the diameter of the AAO channels. The graphene layers of carbon nanotubes were parallel to the tube axis, and the d – spacing of the graphene layers was estimated to be 0.38 nm.

In the third part, aluminum foils coated with sodium or sodium hydride was served as substrates, and acetylene was used as the carbon source. The reaction was kept at 623 K for 1h to grow one-dimensional

carbon structures, such as rods with diameters of several micrometers and wires with diameters of tens to hundreds nanometers. All these products were amorphous.



誌謝

在交大的兩年，說長不長，說短不短，卻不知不覺中就已經走到研究生生活的盡頭；這兩年之中，最要感謝的，是我的指導老師裘性天教授。老師不僅僅給我實驗上的指導，在生活上的鼓勵也一點不缺；另外還要感謝李紫原老師給予的細心指導，陳登銘老師及陳福榮老師對我的論文加以指點，使我的論文更加完善。

我很慶幸自己能進入裘性天老師實驗室，因為這個機緣，讓我認識了這麼多對我很好的朋友。簡俊雄學長由於在職的身分而不常在實驗室，不過每次來都能讓我們的實驗室生活多了許多樂趣；張裕煦學長總是以誇張的語氣說著“唷~小昭做實驗耶!”，雖然讓我哭笑不得，但也常能給我一些新的想法及幫助；閻明宇學長一直不厭其煩的解答我一個又一個奇怪的疑問，並熱心的幫助我解決實驗上的難題；蔣嘉渝學姊則是常常帶好吃的東西來給我們這些窮困的學生解饞；宜萱學姊總是東奔西跑而不常見面，但每次聊天總能給我很好的建議及鼓勵；王隆昇學長雖然常罵我笨蛋外還打我頭，但其實他對我的幫忙與照顧一點都不少，我都是因為做他的拖油瓶，才能順利畢業；彭治偉學長常處在遙遠的法國，每次回來都會讓實驗室有好吃的甜點可以吃；baken 是在實驗室中最能當我心靈導師的好朋友，我們總是躲在角落快樂的偷偷講八卦，不過妳對棒球的狂熱我想可以降低一點；志

豪是我們同屆之中感覺最讓人穩重可依靠的，最奇怪的是他竟然是獨子，在趕論文的最後幾個星期常常麻煩他幫忙照 TEM，非常感謝他的不辭辛勞；小黑雖然是傳說中的數理資優生，但卻沒有一絲驕傲的氣息，不過他說的話不但常常搞的場面很冷，還讓大家都搞不清楚狀況，因此貢獻了不少實驗室的笑話；阿猴是實驗室最稱職的管家，還常常說些白痴話讓我跟 baken 笑到不行，不過他的心思細膩又非常體貼，所以其實我一直認為他變成女生跟我們當姊妹淘是最好的；曜安是我們之中唯一兩年都住外面的，所以在實驗室中除了做實驗之外，還常常幫我們測試電腦的性能及網路速度的極限；研一的學弟們因為太熱中於唸書了，以致於讓我常常忘記他們的存在，不過仍要感謝他們在我口試準備上的幫助。研究所認識的同學及學弟們，霹靂喵、蕭蕭、浩翔、小不點等，也為我的研究生生活增加許多樂趣。

此外，謝謝我的大學同學育申、婉柔、柏亨、黃河、意惠、達奇等，高中同學蒨、信宏、俊偉，在我挫折難過的時候給我鼓勵及幫助，讓我有繼續走下去的勇氣。

最要感謝的是我的父母及家人，讓我成長至今，總是支持任性的我所做的任何決定，並讓我離家到新竹求學而能拿到這個碩士學位。最後，謝謝所有幫助過我的人，也希望所有的人在自己的人生道路上都健康順利。

目錄

	頁次
中文摘要-----	I
英文摘要-----	II
誌謝-----	IV
目錄-----	VI
表目錄-----	VIII
圖目錄-----	IX
第一章 序論-----	1
第二章 實驗部分-----	5
2.1 試劑-----	5
2.2 分析儀器-----	6
2.3 化合物之合成-----	7
2.3.1 陽極處理氧化鋁之製備-----	7
2.3.1.1 化學電拋光-----	7
2.3.1.2 二次陽極處理-----	8
2.3.2 利用瀝青製備奈米碳纖維-----	8
2.3.3 利用 C ₂ H ₂ 為前驅物製備奈米碳管-----	9
2.3.4 利用 C ₂ H ₂ 製備碳的一維奈米材料-----	9
第三章 結果與討論-----	11
3.1 陽極處理氧化鋁-----	11
3.1.1 以 SEM 與 EDX 觀察樣品之形貌-----	11
3.1.2 影響陽極處理氧化鋁之因素-----	11
3.2 利用瀝青為前驅物製備奈米碳纖維-----	14

3.2.1 以 SEM 與 EDX 觀察樣品之形貌 -----	15
3.2.2 以 TEM 與 HRTEM 觀察樣品之細部結構-----	16
3.2.3 紅外線光譜之量測-----	17
3.2.4 瀝青之衍生奈米碳纖維-----	18
3.3 利用 C ₂ H ₂ 為前驅物製備奈米碳管-----	20
3.3.1 以 SEM 與 EDX 觀察樣品之形貌-----	20
3.3.2 以 TEM 與 HRTEM 觀察樣品之細部結構-----	21
3.3.3 紅外線光譜之量測-----	22
3.3.4 氧化鋁催化乙炔生成碳管之研究-----	22
3.4 以 C ₂ H ₂ 製備一維奈米碳材-----	24
3.4.1 以 SEM 與 EDX 觀察樣品之形貌-----	24
3.4.2 以 TEM 觀察樣品之細部結構 -----	25
3.4.3 紅外線光譜之量測-----	26
3.4.4 綜合討論-----	26
第四章 結論-----	30
參考文獻-----	31



表目錄

表一	影響陽極處理氧化鋁的因素-----	34
表二	元素分析儀之結果-----	35



圖目錄

圖一	實驗裝置圖。-----	36
圖二	陽極處理氧化鋁，(a)、(b) 及(c)為樣品 A 之掃描式電子顯微鏡影像圖，(d)為其表面之元素分析圖。-----	37
圖三	陽極處理氧化鋁，(a)、(b)樣品 A 之障壁層與其部分裸露的孔洞，(c)、(d)側視剖面之掃描式電子顯微鏡影像圖。-----	38
圖四	陽極處理氧化鋁之細部示意圖，顯示離子的移動方向及鋁經氧化後體積的膨脹方向。-----	39
圖五	陽極處理氧化鋁之處理過程。-----	40
圖六	樣品 B，以瀝青製備的奈米碳纖維陣列之掃描式電子顯微鏡影像圖，(d)為其元素分析圖。-----	41
圖七	樣品 B，以瀝青製備的奈米碳纖維陣列之(a)、(b)掃描式電子顯微鏡影像圖，(c)穿透式電子顯微鏡影像圖。-----	42
圖八	樣品 B，以瀝青製備的奈米碳纖維陣列之(a)、(b) TEM 影像圖，(c) 圖(b)之 SAED 影像圖，(d) HRTEM 影像圖。-----	43
圖九	樣品 C，以 C@AAO 為模板，再將瀝青軟化流入其中所得之奈米碳纖維反應示意圖。-----	44
圖十	樣品 C，以六氯苯反應所得之碳管為模板，再填入瀝青後所得奈米碳纖維之掃描式電子顯微鏡影像圖，(d)為其元素分析圖。-----	45
圖十一	樣品 C，以六氯苯反應所得之碳管為模板，再填入瀝青後所得奈米碳纖維之(a)、(b) TEM 影像圖，(c) 圖(b)之 SAED 影像圖，(d) HRTEM 影像圖。-----	46

圖十二	樣品 B，以瀝青製備的奈米碳纖維 FT - IR 光譜圖。 -	47
圖十三	(a)多環芳香烴分子 (PAHS)，PAHS 與基材表面接觸時的可能情形，(b)苯環面與基材表面平行 (face-on)，(c) 苯環面與基材表面垂直 (edge-on)。-----	48
圖十四	樣品 D，以乙炔為前驅物所製備的 (a)乙炔碳黑，(b)、(c)奈米碳管陣列之掃描式電子顯微鏡影像圖，(d)為碳管之元素分析圖。-----	49
圖十五	樣品 D，以乙炔為前驅物所製備的奈米碳管陣列之 (a)、(b) TEM 影像圖，(c) 圖(b)之 SAED 影像圖，(d) HRTEM 影像圖。-----	50
圖十六	樣品 D，以乙炔為前驅物所製備的奈米碳管陣列之 FT - IR 光譜圖。-----	51
圖十七	樣品 E，類型 E1，以乙炔與氫化鈉反應所得的一維碳材之掃描式電子顯微鏡影像圖及元素分析圖。-----	52
圖十八	樣品 E，類型 E1，以乙炔與氫化鈉反應所得的一維碳材之掃描式電子顯微鏡影像圖及元素分析圖。-----	53
圖十九	樣品 E，類型 E2，以乙炔與氫化鈉反應所得的一維碳材之掃描式電子顯微鏡影像圖。-----	54
圖二十	樣品 E，以乙炔與氫化鈉反應所得的一維碳材之(a)、(b) 及(c)TEM 影像圖，(d) 其 SAED 影像圖。-----	55
圖二十一	樣品 F，類型 F1，以乙炔與鈉金屬反應所得的一維碳材之掃描式電子顯微鏡影像圖，(d)為 TEM 影像圖。 -	56
圖二十二	樣品 F，類型 F2，以乙炔與鈉金屬反應所得的一維碳材之掃描式電子顯微鏡影像圖，(d)為元素分析圖。--	57
圖二十三	樣品 F，以乙炔與鈉金屬反應所得的一維碳材之(a)、	

	(b)及(c)TEM 影像圖，(d) 圖(b)之 SAED 影像圖。---	58
圖二十四	樣品 E，以乙炔與鈉金屬反應所得的一維碳材之 FT-IR 光譜圖。-----	59
圖二十五	樣品 F，以乙炔與氫化鈉反應所得的一維碳材之 FT-IR 光譜圖。-----	60
圖二十六	聚合反應示意圖。-----	61

