

第二章 實驗

2.1 實驗試劑及其來源

◆ 鋁	Al	Aldrich
◆ 碳棒	C	Aldrich
◆ 乙醇	C ₂ H ₅ OH	Aldrich (99.99%)
◆ 過氯酸	HClO ₄	Riedel-de Haën (70%)
◆ 乙二酸	H ₂ C ₂ O ₄	J. T. Baker
◆ 鉻酸	CrO ₃	SHOWA
◆ 磷酸	H ₃ PO ₄	Riedel-de Haën (85%)
◆ 氯化銅	CuCl ₂	Strem
◆ 氫氯酸	HCl	Aldrich
◆ 瀝青	C	Ashland (A-240)
◆ 六氯苯	C ₆ Cl ₆	Aldrich
◆ 氫化鈉	NaH	Aldrich
◆ 鈉	Na	Aldrich
◆ 氫氟酸	HF	Tedia (48.9%)
◆ 氫氣	Ar	三福化工 (99.99%)
◆ 乙炔	C ₂ H ₂	三福化工 (99.99%)

2.2 分析儀器

- ◆ 傅立葉轉換紅外線光譜儀 (FT-IR PerkinElmer Spectrum One)

掃描範圍為 $450 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。

- ◆ 元素分析儀 (EA HERAEUS CHN-OS RAPID)

可測量元素的種類有碳、氫、氮，其測量方法為將固態樣品通入氧氣在 1223 K 以電熱燃燒，並偵測其燃燒後所得氣體成分來反推元素含量，誤差約在千分之幾。

- ◆ 場發射掃描式電子顯微鏡 (SEM HITACHI S-4000)

冷陰極場發射電子源，加速電壓為 $0.5 - 30 \text{ keV}$ ，放大倍率為 $20 - 3 \times 10^5$ ，解析度最高為 1.5 nm 。

- ◆ 場發射掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM JEOL JSM-6330F)

電子源為冷陰極場發射電子槍，加速電壓為 $0.5 - 30 \text{ keV}$ ，放大倍率為 $10 - 5 \times 10^5$ ，解析度為 1.5 nm (at 15 keV)， 5.0 nm (at 1 keV)。

- ◆ X 射線能量散佈分析儀 (EDX OXFORD Link Pentafet)

偵測器窗口為鈹窗，厚度為 $7.8 - 8 \text{ um}$ 對於鈉元素的 $K\alpha$ X 光 (1.041 keV) 來說，可以有 60% 的量穿過一 8 um 厚的鈹窗；但

氧元素的 $K\alpha$ X 光 (0.52 keV) 只有 1% 能通過。

◆ 穿透式電子顯微鏡 (TEM JEOL JEM-2000)

電子源為 LaB_6 ，加速電壓為 80 – 200 keV，放大倍率為 50 – 1.2×10^6 ，解析度為 0.25 nm。

◆ 分析式穿透式電子顯微鏡 (AEM/EDS JEOL, JEM-2010)

加速電壓為 80-200 keV，放大倍率 50– 1.2×10^6 ，解像力 0.25 nm。

◆ 穿透式電子顯微鏡 (TEM Philip TECNAI 20)

電子源為 LaB_6 ，加速電壓為 200 keV，放大倍率為 25 – 1.1×10^6 ，解析度為 0.24 nm。



2.3 化合物之製備

2.3.1 陽極處理氧化鋁 (AAO) 之製備

2.3.1.1 化學電拋光

將鋁片置於連接循環冷卻水槽的電解槽中，以鋁片為陽極（連接電源供應器之正極），碳棒為陰極（連接電源供應器之負極），電解液為乙醇與過氧酸的混合溶液，混合之體積比例為一比三（125 mL：375 mL），設定循環冷卻水槽之溫度為 275 K，電源供應器設定為直流電電壓 30 V，電解時間為三十秒。

2.3.1.2 二次陽極處理

化學電拋光完成後，將電解液改為 0.3 M 之乙二酸溶液，同樣以碳棒為陰極，化學電拋光後的鋁片為陽極，連接電源供應器，定電壓為 40 V，溫度固定為 273 K，持續電解十二小時，即為第一次陽極處理。電解完成後以去離子水沖洗，浸泡於 1.8 wt% 鉻酸與 6 wt% 磷酸的混合溶液中約十個小時，溫度維持於 333 K，此步驟之目的為除去第一次陽極處理後形成之排列較不規則的氧化鋁。接著再進行第二次電解，條件與第一次相同，為第二次陽極處理。二次陽極處理後，將氧化鋁浸泡於 5 wt% 之磷酸溶液四十分鐘，目的在蝕刻出較大的孔洞，並將障壁層除去。另可再利用 10% 之氫氯酸與 0.1 M 之氯化銅混合溶液，將連接氧化鋁底部的鋁層除去而可得純粹之陽極處理氧化鋁成品，是為樣品 A。

2.3.2 利用瀝青製備奈米碳纖維

將瀝青平均鋪在陽極處理氧化鋁 (AAO，直徑 60 nm，長度數十 μm) 上，送入管狀高溫爐中(實驗裝置如圖一)，氫氣流速控制在 20 sccm (standard cubic centimeter per minute) 的常壓下加熱至 573 K 再持續兩小時；在此溫度下，瀝青會開始軟化，且可因毛細作用力而流入 AAO 的孔道中，依 AAO 孔道的形貌來形成碳奈米纖維。隨後再將溫度於兩小時內緩慢地升高至 1073 K 並維持兩小時使產物進行脫

氫、環化及碳化反應，再慢慢冷卻回到室溫。熱處理後，室溫下將產物浸泡在 48 % 氫氟酸溶液十小時以除去 AAO，373 K 下乾燥後可得黑色粉末，為樣品 B。

在通入氫氣的狀態下，將瀝青鋪在已形成 C@AAO^[25]的樣品上，進行與樣品 B 相同的反應。反應完成後，室溫下將產物浸泡在 48 % 氫氟酸溶液十小時以除去 AAO，373 K 下乾燥後可得黑色粉末，為樣品 C。

2.3.3 利用 C₂H₂ 為前驅物製備奈米碳管

將陽極處理氧化鋁 (AAO，直徑 60 nm，長度數十 μm) 置於石英船中，送入管狀高溫爐中，在氫氣流速控制在 30 sccm 的常壓下，升溫至 1073 K，升溫完成後，關掉氫氣改通入乙炔，並使乙炔流量控制為 170 sccm，反應持續一小時，再關掉乙炔改通入氫氣，令其冷卻至室溫。得到的產物浸泡於 48 % 氫氟酸溶液十小時以除去 AAO，再的去離子水沖洗數次，在 373 K 下乾燥後可得黑色粉末產物，是為樣品 D。

2.3.4 以 C₂H₂ 製備碳的一維奈米材料

在通入氫氣的狀態下，將載有鋪著氫化鈉 (0.001 g, 0.044 mmole) 的鋁片 (1cm × 0.5 cm)，送入管狀高溫爐中，在氫氣流速控制在 30

sccm 的常壓下，升溫至 573 K，升溫完成後，關掉氫氣改通入乙炔，控制乙炔的流量為 500 sccm，反應持續一小時，再關掉乙炔改通入氫氣，令其冷卻至室溫。將得到的產物以去離子水沖洗數次，在 373 K 下乾燥後便可得黑色粉末，為樣品 E。

在通入氫氣的狀態下，將載有鋪上鈉金屬 (0.001 g, 0.042 mmole) 的鋁片 (1cm × 0.5 cm)，送入管狀高溫爐中，在氫氣流速控制為 30 sccm 的常壓下，升溫至 573 K，升溫完成後，關掉氫氣改通入乙炔，控制乙炔的流量為 500 sccm，反應持續一小時，再關掉乙炔改通入氫氣，令其冷卻至室溫。將得到的產物以去離子水沖洗數次，373 K 乾燥後便可得黑色粉末，為樣品 F。



上述所有反應得到的樣品置於碳膠上，並濺鍍上一層鈀/鉑 (Pd/Pt) 或金 (Au) 的薄膜 (~5 nm)，再利用 SEM 來觀察其外在形貌，EDX 得知其組成元素種類。

另外，將樣品以超音波震盪使之均勻分散在乙醇中，將此溶液滴於鍍有碳膜的銅網，經真空乾燥後可利用 TEM 及 HRTEM 來觀察細部結構，SAED 來得知其結晶情形。