

## 第三章 結果與討論

### 3.1 陽極處理氧化鋁 (AAO)

本實驗中，將鋁片置於陽極，碳棒為陰極，外加電壓後，經由電化學反應，電解後形成孔洞排列規則的氧化鋁，因而將產物稱為陽極處理氧化鋁，即樣品 A。

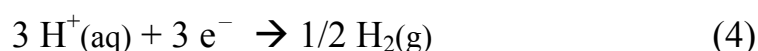
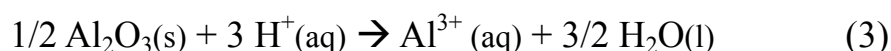
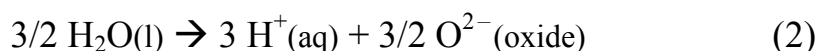
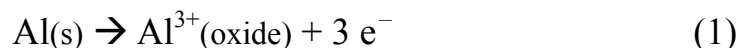
#### 3.1.1 以 SEM 與 EDX 觀察樣品之形貌

圖二為樣品 A 之 SEM 影像圖及 EDX 元素分析圖，此為經二次陽極處理後所得的氧化鋁，在低倍率的影像圖二(a)中，可見大範圍排列整齊的孔洞，在較高倍率的 SEM 影像圖二(c)中，可觀察到孔洞的直徑大小約為 60–80 nm 左右。圖三(a)中所見為洗去鋁層後的陽極處理氧化鋁障壁層，其呈現出近似六角形的細胞 (cell) 結構，每個細胞中即為一個孔洞，可由部分去除障壁層的區域中，見到孔洞裸露來證明之。除此之外，由其側視剖面 SEM 影像圖三(c)亦能見其孔洞的通道垂直向下延伸的縱向直通性。而 EDX 元素分析圖二(d)中只能見到鋁及氧的訊號，並無其他元素出現，可知其元素組成成為單純的鋁與氧。

#### 3.1.2 影響陽極處理氧化鋁之因素

在形成氧化鋁的反應中，以鋁片為陽極（與電源供應器的正極

相連接)，以碳棒為陰極（與負極相連接），加電壓後，所發生的電化學反應為<sup>[17]</sup>：



細部來說(圖四)，在金屬與氧化物的交界面(式 1)，鋁金屬會以鋁離子 ( $\text{Al}^{3+}$ ) 的方式移動進入氧化物層；在氧化物與電解液的交界處(式 2)，會進行水分子的分解反應，產生的氧離子 ( $\text{O}^{2-}$ ) 由氧化物/電解液界面移動至金屬/氧化物界面形成  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ；在電解質中(式 3)，氧化物會因酸的存在而被溶解，且根據文獻報導<sup>[17]</sup>，其溶解與生成的體積比例約為 3:7；(水合)氫離子可移動至陰極得到電子而生成氫氣(式 4)，此為完成一個反應迴路。為了使反應平衡，氧化鋁的生成(式 1)與氫氣的產生(式 4)反應速率相等。

當金屬鋁氧化形成氧化鋁，體積會膨脹約兩倍，此因氧化鋁中鋁原子的密度相較於金屬鋁來說要少了近二分之一，在氧化物生成的時候，這個因素會使相鄰的孔洞在金屬/氧化物界面間膨脹時產生機械性的壓縮應力，使材料只能在垂直的方向膨脹。此外，電場下的鋁離子在氧化層中是可流動的，某些鋁離子會在氧化物/電解液界

面注入電解液中而不參與形成氧化物，並且在氧化物/電解液界面由於會有水合反應發生，而會使氧化層溶解，因此，原本可膨脹至兩倍的體積會下降至少於兩倍，但是確切的結果還是得取決於電解液性質與電壓大小<sup>[14,15]</sup>。

影響陽極處理氧化鋁的因素有許多(見表一)，其結構整齊度會因為陽極處理時所提供的電壓值而改變，通常完美的蜂巢狀六角形結構其連續性都在  $\mu\text{m}$  大小的範圍內，鄰近的區域所得到的排列情形會不同，這歸因於晶粒的界限<sup>[15]</sup>，可將鋁在 673 K 下通氫氣鍛燒，或使用純度更高的鋁材來改善這樣的情形，另外也可以將陽極處理的時間拉長來使整齊的結構範圍加大<sup>[16]</sup>。

改變電解液或電壓、電流值雖然能得到不同大小的孔洞，但相對於不同的電解液，電壓（電流）值也得在一定的區間內才會形成整齊的孔洞排列。在較高的電壓（電流）下，所產生的熱能相對的會比較高，會使酸（電解液）溶解氧化物的情形更加嚴重，且高電壓使體積膨脹的更大而容易破壞結構；而過低的電壓（電流）下，因體積膨脹率太小，所得到的孔洞排列整齊度不佳<sup>[16]</sup>。一般說來，使用同一個電解液，在一定的電壓（電流）值範圍內，所供給的電壓（電流）大小與孔洞大小成線性關係<sup>[16]</sup>。而每個孔洞之間互相影響，使彼此的環境相同，所以得到的孔洞會傾向於等距。

二次陽極處理的用意在第一次陽極處理時，初期得到的結構較為混亂，是較隨機的（圖五），當時間拉長，因其自我排列效應，使每個小單元重新排列並減少缺陷及錯位，促使得到較整齊的結構，此時將第一次陽極處理的氧化鋁層移去，會在鋁片上留下障壁層波浪狀的形貌，由此型態的模式繼續氧化，第二次的陽極處理便可得到排列較整齊的氧化鋁，孔洞生成後，其通道長度會與電解的氧化時間成正比<sup>[14]</sup>。

除此之外，陽極處理的變因還有許多，例如：電解液的種類會影響孔洞大小及規則性，鋁的純度及內部的殘餘應力容易影響孔洞通道的直通性；表面粗糙度會影響其孔洞的規則性；電解液的攪拌可幫助消散氧化時產生的熱，避免熱量集中於局部而影響孔洞排列或是損壞已形成的氧化層等等變因<sup>[14-17]</sup>，這些都是在實驗中必須注意的。

### 3.2 利用瀝青製備奈米碳纖維

本實驗中，樣品 B 是將鋪於 AAO（直徑 60nm，長度數十  $\mu\text{m}$ ）上的瀝青在氫氣下加熱至 573 K，使其軟化後流入 AAO 的通道中，再升溫至 973 K，進行脫氫、環化及碳化反應來形成石墨層垂直於纖維長軸的奈米碳纖維。

另外，樣品 C 則是將利用孔洞大小為 200 nm 的 AAO，先進行

產生  $C@AAO^{[25]}$  的反應，再將瀝青鋪於其上，使之加熱軟化流入  $C@AAO$ ，藉以觀察先形成的六氯苯碳管對瀝青中多環芳香烴排列方向的影響。(見圖九)

### 3.2.1 以 SEM 與 EDX 觀察樣品之形貌

圖六為樣品 B 之 SEM 影像圖及 EDX 元素分析圖，在低倍率的影像圖六(a)中，可見產物為排列整齊成束狀的奈米碳纖維。在較高倍率的 SEM 影像圖六(c)中，可推算出奈米碳纖維的外徑大小約為 60–80 nm，與 AAO 模板的大小相符，並可見部分碳纖維出現 Y 型結構，這也是由於 AAO 模板內的分叉管道所造成的現象。

另外，有些許產物有狀似空心的形貌如圖七(a)，但從 TEM 的觀察中，圖七(c)為部分空心而非完全空心的管狀，推測是由於瀝青軟化流入 AAO 模板中時，由於管道中有氣體存在或是升溫加熱使瀝青釋出氣態產物，致使流動管道中出現氣泡空隙，而形成部分中空。經由 EDX 鑑定，在圖譜中只有碳的訊號，可因此得知樣品 B 的主要組成元素成分為碳。

樣品 C 中，大範圍的 SEM 影像圖十(a)中可見到六氯苯所形成的空心碳球，放大倍率後的圖十(c)可見其為大小約在 300 nm 左右的碳一維結構，外觀與單純瀝青奈米纖維的平滑而言是較凹凸不平的，並初步可見似為雙層結構，EDX 鑑定可知其具碳、鈉及鈹的訊

號，其中鈉的出現是因為以六氯苯為前驅物形成碳管時，會有副產物 NaCl 的生成或是未反應完全的鈉遇氧產生的氧化鈉，鈦則是為使樣品導電度增加所濺鍍於其上的。

### 3.2.2 以 TEM 與 HRTEM 觀察樣品之細部結構

圖九為樣品 B 之 TEM 影像圖及選區電子繞射圖譜 (SAED)，由 TEM 影像圖中可見奈米碳纖維為實心的一維結構，管徑約為 60–80 nm，與 SEM 影像圖相符。由圖八(d) 的 ED 影像中，可見一弧圈及二圈較明顯的繞射圈，以此三圈可計算出其 d-spacing，分別為 3.37 Å (最強)、2.15 Å (次強)、1.24 Å (最弱) 與石墨的 d-spacing： $d(002)$  3.35 Å、 $d(100)$  2.13 Å、 $d(110)$  1.23 Å 相符合。此外，部分空心的奈米碳纖維也可在 TEM 影像圖七(c)中得到印證，而樣品之 ED 中顯現的弧圈，因為是發生在單支纖維上，表示它的石墨層排列並非極為規則，若為石墨層排列非常均一的結構，所得的 ED 應為點狀圖，所以實驗所得的樣品 B，其石墨層排列雖不均一，但其大致上的排列方向是固定的，當其石墨層排列方式更為混亂時，所得到的 ED 圖中弧圈範圍將會更大；而所得的另兩圈繞射為圓形，則是因為繞射的圈選範圍是將兩邊的管壁同時圈入，又 (100) 及 (110) 這兩個晶面通常是與電子束方向平行的，所以得到的繞射訊號為對稱性的圓圈而非具方向性的弧圈。

在樣品 B 的 HRTEM 影像圖八(d)，可見其石墨層的排列方式並非平行於纖維的長軸方向，而是垂直於纖維的長軸方向，且可計算出其石墨層之層間距約略為 3.8 Å；相同的結果也可由 ED 影像圖中發現，其 (002) 晶面的弧圈方向與纖維長軸的方向平行，表示石墨層的排列方式與長軸垂直。可知此兩者所得之數據不謀而合。

以樣品 C 而言，圖十一中，其 TEM 中的一維結構多為實心，其邊緣與內部的顏色深淺不一，並由圖十一(d) HRTEM 中可見，邊緣的石墨層排列與內部並不相同，邊緣的石墨層排列方向不甚明顯，且其方向似乎為平行長軸的方向；內部石墨層的排列方向則是垂直於長軸，並可計算出其石墨層的間距約略為 3.9 Å。以圖十一(d) 的 ED 來看，因為垂直於長軸的排列較為明顯，其對 ED 的貢獻較大，故可見到 002 晶面所產生的弧圈為平行長軸的方向，其 d-spacing 為 3.34 Å，此外還有不明顯的繞射圈，約略可算出其 d-spacing 為 2.10 Å、1.217 Å，與 d (100) 2.13 Å、d (110) 2.03 Å 相符。

### 3.2.3 紅外線光譜之量測

圖十二為瀝青的傅立葉轉換紅外線光譜圖，從圖中可發現主要的震動訊號有：871、997  $\text{cm}^{-1}$  為  $\text{sp}^2$  的 C-H out-of-plane (oop) bending mode，1302  $\text{cm}^{-1}$  為  $\text{CH}_3$  oop bending mode，1541、1705  $\text{cm}^{-1}$  為芳

香環中 C = C stretching mode,  $2356\text{ cm}^{-1}$  為空氣中  $\text{CO}_2$  的 C = O vibration mode,  $2921\text{ cm}^{-1}$  為  $\text{sp}^3$  的 C-H stretching mode,  $3070\text{ cm}^{-1}$  為  $\text{sp}^2$  (或芳香環) 的 C-H stretching mode,  $3473\text{ cm}^{-1}$  為空氣中水分子的 O-H stretching vibration mode,  $3742$ 、 $3855\text{ cm}^{-1}$  為連接鋁的 O-H stretching vibration mode。

### 3.2.4 瀝青之衍生奈米碳纖維

瀝青通常是由多個 (三個以上) 芳香環(圖十三 a)所組成的, 反應所使用的石油瀝青與其他類別相比是含有較多的烷基, 也因此, 烷基的彈性 (flexible) 使其軟化溫度相對於其他而言比較低, 約在  $391$ – $397\text{ K}$ , 而固化溫度為  $723$ – $773\text{ K}$  <sup>[32]</sup>。以  $573\text{ K}$  來作為瀝青的反應溫度, 是因為實驗所使用的瀝青 A-240 在  $391\text{ K}$  開始會漸漸降低其黏度, 在溫度為  $473$ – $723\text{ K}$  附近, 為其黏度最低的狀態, 也就是流動度最高的區域<sup>[32]</sup>, 後再將反應溫度提高至  $1073\text{ K}$ , 使之進行裂解 (pyrolysis) 重組反應, 並在元素分析的結果中發現, 未進行反應前的瀝青碳氫比為  $1.47$ , 反應後為  $3.98$  (見表二), 可知瀝青經由加熱可進行脫氫裂解重組結合, 氫含量降低, 更接近石墨的組成。

瀝青以毛細作用力進入 AAO 管道中形成奈米纖維, 所得的產物最值得一提的特點, 是在圖九(d) 的 HRTEM 中, 發現纖維中石墨層結構垂直於奈米纖維的長軸, 這是因為瀝青中的多環芳香烴



(polycyclic aromatic hydrocarbon, PAH) 通常會形成圓盤狀 (discotic) 結構，而在瀝青軟化流動的時候，這些分子大小相近的多環芳香烴也慢慢地排列堆疊，造成產物的石墨層排列有大範圍的同向性，但並非就會以圓盤狀結構整齊的堆疊排列形成圓柱狀，因其內部所含之多環芳香烴不是全都具有相同大小的分子量，且反應溫度高於 673 K，會給予較多的能量而使排列方向的亂度能量增加，即分子雖呈平行排列但較無序<sup>[30]</sup>。

除此之外，圓盤狀的多環芳香烴分子排列方向會因基材表面的不同而不同，影響的原因包括：芳香烴分子的大小、基材表面的性質與樣貌、因為流動方向產生的摩擦而改變的表面紋理等。芳香烴分子與不同的基材表面之間通常有著微弱且不規則的非共價作用力，這可歸因於與基材表面幾何的不相配 (geometric mismatch) 而使得與基材表面間分散力的作用降低，較大的多環芳香烴分子與大多數的基材表面接觸時，會表現出 edge-on 而非 face-on 的分子方向 (圖十三)，即多環芳香烴的苯環面不會與基材表面成平行，而是以垂直或傾斜某個角度的方式存在，這樣的結構類型是因為大部分的情形下，液態的多環芳香族內部的  $\pi$ - $\pi$  鍵強度遠大於  $\pi$ -表面間的作用力，這種排列方式也會使得表面的自由能降低。此外，若欲形成 face-on 結構的產物，則須將基材改為石墨、雲母之類具原子

級薄片狀的物質，此類物質可與多環芳香族內的  $\pi$  系統之間產生較強的分散力來與內部的  $\pi$ - $\pi$  鍵相互競爭<sup>[30]</sup>。在圖九(d)，即奈米纖維之 HRTEM 影像中，組成瀝青的多環芳香烴分子是以圖十三(c) 的 edge-on 的結構做排列，而使得到的產物石墨層垂直於奈米纖維長軸的結構。

而在樣品 C 中，雖然六氯苯的碳結構已轉換為碳材，但因六氯苯形成的碳管其石墨層的排列不佳，不能使 PAH 的芳香環結構與六氯苯的  $\pi$  電子間產生較強的作用力來與 PAH 內部的  $\pi$ - $\pi$  鍵相互競爭，故原預想可藉由六氯苯脫氯所生成之碳管來使瀝青的石墨層進行重新排列之構想無法進行，而依然只得到石墨層排列為垂直於纖維長軸的結構，但根據這樣的理論，若是使用石墨層排列較佳的碳管作為模板，應可得到瀝青之石墨層排列為平行纖維長軸的結構。

### 3.3. 利用 $C_2H_2$ 為前驅物製備奈米碳管

本實驗利用 AAO (直徑 60 nm，長度數十  $\mu\text{m}$ ) 來作為模板，將 AAO 置於石英船中在氫氣下送入管狀高溫爐中，在爐中升溫至 1073 K，再改通入乙炔來進行裂解反應，而可在 AAO 管壁中形成奈米碳管。

#### 3.3.1 以 SEM 與 EDX 觀察樣品之形貌

圖十四為樣品 D 的 SEM 影像圖及 EDX 元素分析圖，在低倍率的影像圖十四(a)中，可見大範圍排列整齊成束狀的奈米碳管，且碳管上連接著一層碳層，而在碳層之上還會形成直徑大小約 1–2  $\mu\text{m}$  圓球狀的乙炔碳黑。在較高倍率的 SEM 影像圖十四(c)中，可推算出奈米碳管的外徑大小約為 50–70 nm，與 AAO 模板的大小相符，並可見部分碳管出現 Y 型結構，這也是由於 AAO 模板內的分叉管道所造成的現象。經由 EDX 鑑定，在圖十四(d)中只見碳的訊號，可因此得知樣品 D 的主要組成成分為碳。

### 3.3.2 以 TEM 與 HRTEM 觀察樣品之細部結構

圖十五為樣品 D 之 TEM 影像圖及 SAED 圖譜，由 TEM 影像圖中可見奈米碳管之外徑約為 50–60 nm，與 SEM 影像圖相符。並可由較高倍率的 TEM 影像中發現，此碳管的管壁厚度為 17–20 nm，內徑亦約為 17 nm 左右。由 ED 影像圖十五(d)，可見一弧圈及二圈較明顯的繞射圈，以此三圈可計算出其 d-spacing，分別為 3.57 Å (最強)、2.2 Å (次強)、1.16 Å (最弱)，此三圈繞射訊號與石墨的 d-spacing：d (002) 3.36 Å、d (100) 2.13 Å、d (110) 1.23 Å 相符合。

圖十五(c)為樣品 D 的 HRTEM 影像，其中可見其層狀構造的排列是平行於管的長軸，同樣的結果也可在 ED 影像圖中發現，其 (002) 的弧圈亦是垂直於管的長軸，兩者所得之結果相同。此外，還可從

HRTEM 影像中計算出其層狀構造之層間距為 3.8 Å，這也與 ED 的結果接近。

### 3.3.3 紅外線光譜之量測

圖十六為樣品 D 的傅立葉轉換紅外線光譜圖，從圖中可發現主要的震動訊號有：725、879  $\text{cm}^{-1}$  為  $\text{sp}^2$  (或 aromatic) 的  $=\text{C}-\text{H}$  oop bending mode，1437、1667  $\text{cm}^{-1}$  為芳香環中  $\text{C}=\text{C}$  stretching mode，2357  $\text{cm}^{-1}$  為空氣中  $\text{CO}_2$  的  $\text{C}=\text{O}$  vibration mode，3000–3500  $\text{cm}^{-1}$  為空氣中水分子的  $\text{O}-\text{H}$  stretching vibration mode。

### 3.3.4 氧化鋁催化乙炔生成碳管之研究

對於製備碳管來說，乙炔並不是個新的前驅物，但是所有利用乙炔的文獻中<sup>[19,20,33]</sup>，都需要金屬催化劑 (Fe、Co、Ni) 或具還原性的氣體 ( $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2$ ) 來幫助碳管的生成。曾經有人提出使用 AAO 來作為模板與乙炔反應可能亦有催化的性質<sup>[34]</sup>，這篇文獻提出因為金屬催化碳管生長的機制是極為複雜的系統，牽涉到在 AAO 管底之金屬顆粒與 AAO 模板本身兩者之間對於催化碳氫化合物分解反應的競爭。雖然金屬對於乙炔而言應該是活性較高的催化體，但氧化鋁在相似的條件下也有催化的能力；當乙炔的濃度增加，金屬表面的活性基會馬上被佔滿而使之活性急速降低，此時氧化鋁的催化

性質就佔了大宗，文獻中並提出沉積在 AAO 管壁上的為非晶相碳且會阻礙金屬催化。

此反應路徑之所以認定為可能是因氧化鋁的催化造成碳管的生成，而非為傳統的化學氣相沉積，是因為一般 CVD 對於孔洞溝槽的填充能力無法達到深寬比 (aspect ratio) 數十以上，故可排除一般 CVD 機制對於此反應的貢獻。而氧化鋁的催化性質並非近年來才發現的，其催化能力在於其表面因為鋁的高氧化數而呈現酸性，即其酸基 (acid site) 為  $\text{Al}^{3+}$ ，分類上為路易士酸型 (Lewis acid)，為電子對接受者，因此而可稱為固體酸，可應用於催化一些裂解 (cracking) 反應，其酸鹼性可以鹼液滴定或以吸附鹼性氮化物來鑑定其酸度。



乙炔一般在溫度高於 673 K 時即開始裂解 (pyrolysis)，主要的產物為  $\text{C}_4\text{H}_4$  與苯，若高於 1173 K，主要的產物則為煤灰 (soot)，但其分解過程極為複雜，會產生許多中間產物，如 CH、 $\text{C}_2\text{H}$  等，這樣的反應可能會使得生成的碳管上因為退火 (anneal) 等各種處理而使氫產生缺位而發生懸鍵 (dangling bond) <sup>[35]</sup>。

本實驗利用氧化鋁催化乙炔裂解，其反應途徑推測是當第一層乙炔吸附在氧化鋁孔道表面上，因氧化鋁中的  $\text{Al}^{3+}$  為酸基，電子可由乙炔的碳-碳三鍵(為電子給予者)轉移至  $\text{Al}^{3+}$ ，而氧化鋁中的氧為

鹼基，能與乙炔中具高活性的氫結合，來使乙炔脫去氫，兩者並行，使乙炔在 AAO 表面上能進一步反應形成苯環狀的結構，並互相結合形成石墨層；此外，當第一層分子吸附上 AAO 表面時，因 AAO 的催化性質而使得第一層分子的電子雲重新分佈，影響到後來吸附的第二、三層以上的分子結構，且其他未吸附的乙炔分子也會因高溫裂解而產生許多自由基來碰撞並吸附在 AAO 表面的乙炔分子，這兩個雙重效應使得反應形成的石墨層可一層層的堆疊上去，形成在 HRTEM 中所見到的影像。由 EA 的數據中，可以發現碳氫比由起始物的 1 變為產物的 5.9，與 IR 結合討論，發現的確有芳香環的振動訊號產生，在 HRTEM 中也可見到石墨的結構，故可知乙炔經由催化與升高加熱的過程，能裂解再結合重組得到石墨結構的產物。

### 3.4 以 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 製備一維結構奈米碳材

此實驗中的樣品 E 是利用氫化鈉置於鋁片上與乙炔在升溫至 573 K 時進行反應來得到碳的一維結構材料。樣品 F 則是將氫化鈉改為鈉金屬來進行相同的反應。

#### 3.4.1 以 SEM 與 EDX 觀察樣品之形貌

由樣品 E 的 SEM 影像圖及 EDX 元素分析圖，可發現在低倍率

的影像圖中，可見到大部分的產物皆為一維結構，其中參雜著一些大小不一或圓或不規則形狀的碳球。在較高倍率的 SEM 影像圖中，可詳細的觀察到直徑約為 1–3  $\mu\text{m}$ ，長度約在數十  $\mu\text{m}$  的長條狀產物，而這樣的產物又可細分為：E1 表面為具凹凸不平的顆粒或小柱狀體，類似長條狀的海膽，或海葵(圖十七、十八)；或 E2 表面具孔洞狀的長條狀產物(圖十九)，但 E2 的產量極少，多為 E1。

樣品 F 之 SEM 影像圖則可分為：F1 為直徑約數百 nm (圖二十一)，長度數十  $\mu\text{m}$  以上表面平滑的或直或捲曲線狀產物，另一 F2 為直徑約為 35–70 nm (圖二十二) 長度亦為數十  $\mu\text{m}$  以上之彎曲絲狀產物。除此之外，在未水洗的樣品中，樣品 E、F 皆可見具尖尾的長片狀結構，推測為未完全反應的鈉金屬遇空氣中的氧所形成的氧化鈉，經水洗後即可移除。經由 EDX 鑑定得知，樣品 E、F 中的一維結構主要組成成分皆為碳。

### 3.4.2 以 TEM 與 HRTEM 觀察樣品之細部結構

樣品 E 之 TEM 影像圖中可見到的產物，與 SEM 影像圖相符。E1、E2 如圖二十，可見直徑大小約為 1  $\mu\text{m}$ ，內為實心且表面具有許多突起物，為類似海膽的長條狀結構。F1 則如圖二十一(d)，為直徑數百的表面平滑的線狀產物，由 TEM 影像中可見，其內部應為空心。F2 如圖二十三，可由 TEM 影像圖中推算出其直徑大小分

佈範圍約為 35–70 nm 左右的彎曲絲狀產物，由較大倍率的 TEM 影像圖中可見，這樣的產物其實又分為兩種，圖二十三(b)為空心，圖二十三(c)為實心，空心者其壁厚為 20 nm，內徑約為 10–20 nm 左右。

樣品 E 及 F 的 ED 繞射圖中，可發現所有的產物皆為非晶相 (amorphous)，沒有任何繞射的訊號。

### 3.4.3 紅外線光譜之量測

圖二十四為樣品 E 的傅立葉轉換紅外線光譜圖，從圖中可發現在  $865\text{ cm}^{-1}$  為  $\text{sp}^2$  的  $=\text{C-H out-of-plane bending mode}$ ， $1459\text{ cm}^{-1}$  為  $\text{CH}_2\text{ bending}$ ， $1674\text{ cm}^{-1}$  為  $\text{C}=\text{C stretching mode}$ ， $2372\text{ cm}^{-1}$  為空氣中  $\text{CO}_2$  的  $\text{C}=\text{O vibration mode}$ ， $2978\text{ cm}^{-1}$  為  $\text{sp}^2$  的  $=\text{C-H stretching mode}$ ， $3200\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$  為空氣中水分子的  $\text{O-H stretching vibration mode}$ ，圖二十五為樣品 F 的圖譜，其與樣品 E 極為相似，所有特性吸收波長皆相同，同樣具有  $879$ 、 $1451$ 、 $1583$ 、 $2922$ 、 $3300\text{ cm}^{-1}$  等的相近特性吸收振動訊號。

### 3.3.4 乙炔與氫化鈉及鈉之反應路徑研究

實驗中，樣品 E 使用的氫化鈉在 623 K 下，會開始進行裂解反應，即熱裂解形成金屬鈉，但是因為實驗溫度一達 623 K 就通入反應氣體乙炔，氫化鈉沒有充分的時間裂解成鈉，致使氫化鈉必須一



邊裂解一邊與乙炔反應；而鈉金屬則可直接與乙炔反應。

乙炔與氫化鈉或鈉金屬的反應，因其所生成的產物不具晶相，且其 EA 的碳氫比亦不同於石墨結構所組成的碳材，反應後的產物碳氫比約略為 1.7 (樣品 F) 及 1.38 (樣品 E)，也就是說，這樣的產物以 EA 的結果來說，因其氫的含量過高，故應不會形成具石墨層的結構，而在 IR 中，明顯只能見到碳-碳雙鍵的訊號，又由於前驅物乙炔的  $\pi$  電子對常可用來攻擊其他分子來形成連結的新鍵結，故推測此反應可能為聚合反應，如圖二十六(a)。反應可能由鈉金屬因為溫度升高而與乙炔分子結合，形成乙炔化鈉  $\text{NaC}\equiv\text{CNa}$ ；或乙炔因為溫度的升高而進行裂解產生自由基  $\text{HC}=\text{CH}^\bullet$ ，這兩類物種都可成為聚合反應的起始劑 (initiator)，但反應並非是以乙炔單體無止境的連接成直鏈碳結構，其負電與自由基的位置可自由移動至非直鏈尾端碳上 (二級碳較穩定)，因此而可形成具支鏈的聚合物，當停止提供前驅物乙炔，反應即會停止，並在接觸到空氣中的水氣後進行終止反應 (termination reaction)。除此之外，三個乙炔結合亦可能形成環狀化合物，如圖二十六(b)。因此，推測反應中不僅僅只有具分支的長鏈碳化合物，亦可能有多環類產物，但因在 ED 中無法見到任何石墨構造之繞射訊號，因此可知多環類化合物可能極少，或產物並無明顯之規則性結構，或其產量不多。

氫化鈉與鈉金屬兩者所進行的反應途徑，推測應為相似，且皆以類似 VLS 機制的方式來進行反應，但兩者所得的產物型態大小卻不相同。可能原因如下：以氫化鈉來說，因其以粉末存在來進行反應，也就是說，在升高溫度裂解成鈉金屬後通入乙炔，其進行反應約以肉眼可見粉末顆粒的大小為最大單位，來形成產物大小約在數個微米的一維結構，但在與乙炔反應進行一維成長的同時，此一維結構上某些顆粒較小且未參與先前反應的氫化鈉會再裂解成鈉金屬與乙炔反應，可能因此而得到在一維結構上大小約在數十奈米的柱狀結構；並且在產物中可觀察到，反應容易由某個中心 (NaH 粉末顆粒) 開始，向四面八方產生放射狀的柱狀結構 (氫化鈉大顆粒粉末上的小顆粒裂解生成鈉金屬再與乙炔反應)，這樣的情形與上述說法相類似，這樣的結果在使用鈉金屬的反應中是無法得見的，由此可知，使用氫化鈉進行的反應與使用單純鈉金屬的反應略為不同。

另以鈉金屬來說，實驗是將鈉塊切小以刮勺塗佈在基材之上，故可能會有部分較厚而部分較薄的情形發生，在加溫至 623 K 後，達到鈉金屬的熔點而形成熔融態，故會因為表面張力而使鈉金屬薄層形成一顆顆的金屬鈉球，此時，鈉金屬薄層的厚度可能會影響形成的鈉球大小，但因反應中鈉的用量極少 (0.001g)，形成的薄層或

鈉球大小相較於肉眼可見的氫化鈉粉末而言還是比較小的，通入乙炔後，反應可能以鈉球的大小，或是其上的鈉金屬聚集成的小顆粒來進行，而形成直徑大小約為數百奈米至數微米的線狀產物或直徑為數十奈米的絲狀產物。



## 第四章 結論

在本研究中，成功的利用具等向性性質 (isotropic) 的瀝青來作為前驅物，使其在 573 K 下軟化流入陽極處理氧化鋁的孔道中，再予以升高溫度至 1073 K 碳化來得到石墨層排列為垂直纖維長軸且經 EDX 鑑定其成份為碳的的奈米纖維。其直徑大小在 60 nm，長度在數十  $\mu\text{m}$ ，與陽極處理氧化鋁模板相似。

改變前驅物為乙炔時，在 1073 K 下經氧化鋁作為固體酸的催化，乙炔可進行裂解並進行環化反應，能在陽極處理氧化鋁通道中形成奈米碳管，且其石墨層排列為平行碳管長軸，同樣的，碳管的外徑、長度皆符合模板大小，並經 EDX 鑑定其組成為碳。

另外，在鋁片上塗佈氫化鈉或鈉金屬，將溫度降低至 623 K，通入乙炔進行反應，能成功的得到不同型態的一維碳材，如大小在一至數  $\mu\text{m}$  的海膽狀長條結構或直徑為數十至數百 nm 彎曲的奈米碳絲線，由 EDX 結果可知其組成為碳，但所有的產物型態為非晶相結構，故推測其反應可能是以鈉為催化劑經 VLS 機制，來進行聚合反應形成一維構造。