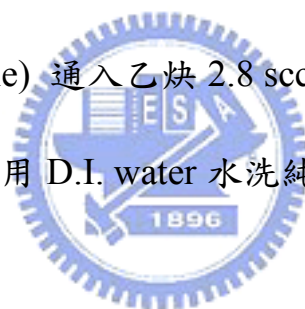


## 第三章 結果與討論

利用氫氧化鈉與乙炔進行反應，在改變不同實驗參數，包括反應時間、反應溫度、乙炔流量、氫氧化鈉重量，反應所得到之產物，經由水洗純化產物後，分別進行 SEM、TEM 的形貌觀察與 Raman、IR、XRD 的光譜分析，詳細的實驗參數數值列於表一。

### 3.1 樣品 A 系列 — 不同反應溫度 (523 K ~ 873 K)

取 NaOH (12.5 mmole) 通入乙炔 2.8 sccm，反應一小時，改變不同反應溫度 523 K~873 K，利用 D.I. water 水洗純化後烘乾得到樣品 A1-A7。



#### 3.1.1 利用 SEM 與 EDS 觀察樣品形貌及組成

圖二為在反應溫度 523 K 所得到的樣品 A1 之 SEM 影像圖與 EDS 元素分析圖，圖二 (a)、(b) 為低倍率 SEM 影像圖，主要產物為片狀及絲狀產物，透過圖二 (c) 高倍率的 SEM 觀察產物，發現部分的片狀產物中會出現大小不一的孔洞，經由圖二 (d) 對於產物進行元素分析，圖譜中出現的主要訊號為碳元素及些許金元素的訊號，金元素的訊號來源是鍍在樣品上的金膜，目的是為了增加導電度，因此確定產物的組成成分為碳。

圖三為升高反應溫度到 573 K 可得到樣品 A2 之 SEM 影像圖與 EDS 元

素分析圖，由圖三 (a) 低倍率 SEM 影像圖，主要產物為孔洞性結構，經由圖三 (b)、(c) 高倍率 SEM 影像圖，此孔洞性材料孔徑大小約為 150 nm~1  $\mu$ m，圖三 (d) 對產物進行元素分析，此孔洞性材料的組成成份為碳。

圖八為在反應溫度 623 K 下得到樣品 A3 之 SEM 影像圖，由圖八 (a) 低倍率 SEM 影像圖，可得到大面積產率極高且均為孔洞性結構的產物，透過圖八 (b)-(d) 高倍率 SEM 影像圖，可知孔洞性材料的孔徑大小均一，孔徑大小約為 50 nm~100 nm。

圖九是樣品 A4 在反應溫度 673 K 下所得到之 SEM 影像圖與 EDS 元素分析圖，由圖九 (a) 低倍率 SEM 影像圖可知，產物主要仍然為孔洞性結構，圖九 (b)、(c) 高倍率 SEM 影像圖，可知孔洞性材料的孔徑大小約為 100 nm~1  $\mu$ m，圖九 (d) 對產物進行元素分析，確定此孔洞性材料的組成成份為碳。

圖十一是樣品 A5 在反應溫度 723 K 下所得到之 SEM 影像圖與 EDS 元素分析，透過圖十一 (a) 低倍率 SEM 影像圖可知，此反應仍可得到主要為孔洞性結構的產物，經由圖十一 (b)、(c) 高倍率 SEM 影像圖對產物進行形貌觀察，此孔洞性材料的孔徑主要的大小約為 500 nm~1.5  $\mu$ m，圖十一 (d) 對產物進行元素分析，證明此孔洞性材料的組成成份為碳。

圖十二是樣品 A6 在反應溫度 773 K 下所得到之 SEM 影像圖與 EDS 元素分析，由圖十二 (a)、(b) 低倍率 SEM 影像圖可知，此反應所得到產物主

要為孔洞性結構，經由圖十二 (c) 高倍率 SEM 影像圖可知此孔洞性材料，孔徑大小約為 100 nm~500 nm，圖十二 (d) 對產物進行元素分析，可知此孔洞性材料的組成成份仍為碳。

圖十三是樣品 A7 在反應溫度 873 K 下所得到之 SEM 影像圖與 EDS 元素分析，圖十三 (a)、(b) 低倍率 SEM 影像圖可知，此反應所得到產物主要仍為孔洞性結構，經由圖十三 (c) 高倍率 SEM 影像圖可知此孔洞性材料，孔徑大小約為 100 nm~300 nm，圖十三 (d) 對產物進行元素分析，可知此孔洞性材料的組成成份仍為碳。

### 3.1.2 利用 TEM，HRTEM 與 SAED 觀察樣品形貌及組成

圖四為在反應溫度 573 K 所得到的樣品 A2 之 TEM 影像圖，HRTEM 原子影像圖與 SAED 繞射圖，圖四 (a) 為低倍率 TEM 影像圖，可知產物形貌為孔洞性結構，孔徑大小約為 150 nm~1  $\mu$ m，與圖三樣品 A2 之 SEM 影像圖所觀察之形貌及孔徑一致，由圖四 (b) 高倍率的 TEM 影像圖，發現部分小區域內存在孔徑約 5-20 nm 的中孔洞 (mesopore)，圖四 (c) 為產物之 SAED 繞射圖，沒有任何訊號，可知為一非晶相 (amorphous) 的材料，對於此孔洞性材料的孔壁進行 HRTEM 的分析 (圖四 (d))，可知此材料的微結構為一排列不規則的碳，此結果與 SAED 與 XRD (圖五) 的結果一致，說明此孔洞性的碳結構為一非結晶性的碳材料。

圖十為在反應溫度 673 K 所得到的樣品 A4 之 TEM 影像圖，HRTEM 原子影像圖與 SAED 繞射圖，圖十 (a)、(b) 為低倍率 TEM 影像圖，可知產物形貌為孔洞性結構，孔徑大小約為 50 nm ~ 200 nm，圖十 (c) 為產物之 SAED 繞射圖，沒有任何訊號，可知為此為一非晶相 (amorphous) 的材料，圖十 (d) 對此孔洞性材料的孔壁進行 HRTEM 的微結構分析，可知材料的微結構在此反應溫度下，仍為一排列不規則的碳，此結果與 SAED 與 XRD (圖十四) 的結果一致，證明此孔洞性的結構為一非結晶性的碳材料。

### 3.1.3 XRD 光譜的分析

圖五為在反應溫度 573 K 下製備得到的樣品 A2 之 XRD 光譜圖，約在  $2\theta = 5\sim 30$  度，最高峰約出現再  $2\theta = 15$  度，有一寬大的石墨(002)面的特徵峰，相較於標準石墨(002)面， $2\theta = 26.3$  度，層間距為 3.35 nm，顯示此碳材中石墨是不規則的層狀排列，為一非結晶性之碳材料；隨著反應溫度升高到 873 K，圖十四為製備樣品 A7 之 XRD 光譜圖，約在  $2\theta = 5\sim 30$  度，最高峰約出現再  $2\theta = 22$  度，也有一寬大的石墨(002)面的特徵峰，仍為一非結晶性之碳材料，此特徵峰較窄且最高峰較接近標準石墨位置。

### 3.1.4 Raman 光譜的分析

圖六為樣品 A2 在反應溫度為 573 K 下所得之 Raman 光譜圖，表二為樣

品A1-A7 在改變反應溫度 (523 K – 873 K) 與 $I_D/I_G$ 數值的關係，以碳材料而言，會出現兩個特徵峰： $I_D$  表示D特徵峰 ( $1360\text{ cm}^{-1}$ ) 的面積， $I_G$  表示G特徵峰( $1580\text{ cm}^{-1}$ )的面積，D特徵峰為一排列混亂碳的特徵，G特徵峰為一具有規則石墨層狀排列碳的特徵。因此， $I_D/I_G$  值越小，排列整齊的石墨層越多。在反應溫度 523 K 得到 $I_D/I_G=2.1$ ，在最高的反應溫度 873 K 可得 $I_D/I_G=1.3$ ，隨著反應溫度升高， $I_D/I_G$  數值隨之下降，不同反應溫度所得樣品A系列與 $I_D/I_G$  數值關係示於圖十五。表三為比較樣品與商業化石墨及在高溫反應下所得到的石墨碳纖維， $I_D/I_G$  數值關係，由比較結果可知，本材料整齊的石墨排列不多，大多為排列混亂的碳材料。<sup>34-36</sup>



### 3.1.5 IR 光譜的分析

圖七為樣品A2 的傅立葉轉換紅外線光譜圖，從圖中可發現在  $865\text{ cm}^{-1}$  為 $sp^2$  的 =C-H out-of-plane bending mode， $1459\text{ cm}^{-1}$  為 $CH_2$  bending， $1674\text{ cm}^{-1}$  為C = C stretching mode， $2372\text{ cm}^{-1}$  為空氣中 $CO_2$ 的C = O vibration mode， $2978\text{ cm}^{-1}$  為 $sp^2$  的=C-H stretching mode， $3200-3500\text{ cm}^{-1}$  為空氣中水分子的O-H stretching vibration mode。

## 3.2 樣品 B 系列—不同乙炔流量 (1.45 sccm ~ 8.3 sccm)

取 NaOH (12.5 mmole) 於 573 K 與乙炔反應，反應時間 1 小時，改變不

同乙炔流量 1.5 sccm ~ 8.3 sccm，利用 D.I. water 水洗純化後烘乾得到樣品 B1-B5。

### 3.2.1 利用 SEM 與 EDS 觀察樣品形貌及組成

圖十六為在乙炔流量 1.5 sccm 所得到的樣品 B1 之 SEM 影像圖，圖十六 (a)-(c) 為低倍率 SEM 影像圖，主要產物為孔洞性結構，經由圖十六 (d) 高倍率 SEM 影像圖，此孔洞性材料孔徑大小約為 200 nm ~ 1  $\mu$ m。

圖十七為在乙炔流量 4.2 sccm 所得到的樣品 B3 之 SEM 影圖與 EDS 元素分析，圖十七 (a) 為低倍率 SEM 影像圖，主要產物為孔洞性結構，經由圖十七 (b) 高倍率 SEM 影像圖，此孔洞性材料孔徑大小約為 100 nm~1  $\mu$ m，在部份區域會有表面突起的大顆粒出現，如圖十七 (c) 所示，經由圖十七 (d) 對突起粒狀物進行元素分析，可知此粒狀產物的主要組成成份為碳以及少許鈉與氧存在，推測在相同反應時間下較高濃度的乙炔流量，會讓部分的鈉金屬被大量生成的碳所包覆，使得催化反應終止。

圖十八為在乙炔流量 5.5 sccm 所得到的樣品 B4 之 SEM 影像圖與 EDS 元素分析，圖十八 (a) 為低倍率 SEM 影像圖，發現產物主要為孔洞性結構，由圖十八 (b) 高倍率 SEM 影像圖，此孔洞性材料孔徑大小約為 200 nm~1  $\mu$ m；對於圖十八(c) 圓形突起結構，經由圖十八 (d) 對其進行元素分析，可得產物的主要組成成份為碳以及少許鈉與氧，推測在相同反應時間下較高濃度的乙炔流量，會讓部分的鈉金屬被大量生成的碳所包覆，使得



催化反應終止。

圖十九為在乙炔流量 8.3 sccm 所得到的樣品 B5 之 SEM 影像圖與 EDS 元素分析，圖十九 (a) 為低倍率 SEM 影像圖，主要產物為孔洞性結構，經由圖十九 (b) 高倍率 SEM 影像圖，此孔洞性材料孔徑大小約為 50 nm~800 nm。圖十九 (c) 可見部份產物為大面積塊狀材料，經由圖十九 (d) 對此材料進行元素分析，可得產物的主要組成成份為碳以及少許鈉與氧，推測在相同反應時間下最高濃度的乙炔流量，會讓部分的鈉金屬被大量生成的碳所包覆，形成大面積塊狀碳材料，使得催化反應終止。

### 3.3 樣品 C 系列—不同反應時間 (1 h ~ 9 h)

取 NaOH (12.5 mmole) 通入乙炔 2.8 sccm，在 523 K 的反應溫度下，改變反應時間一小時到九小時，利用 D.I. water 水洗純化後烘乾得到樣品 C1-C7。

#### 3.3.1 利用 SEM 與 EDS 觀察樣品形貌及組成

圖二十為增加反應時間到 2 小時，得到樣品 C2 之 SEM 影像圖與 EDS 元素分析圖，由圖二十 (a) 低倍率 SEM 影像圖，主要產物為孔洞性結構，經由圖二十 (b) 高倍率 SEM 影像圖，此孔洞性材料孔徑大小約為 500 nm ~ 2 μm，圖二十 (c) 對產物進行元素分析，此孔洞性材料的組成成份為碳。

圖二十一為增加反應時間到 3 小時，得到樣品 C3 之 SEM 影像圖，由

圖二十一 (a) 低倍率 SEM 影像圖，主要產物為孔洞性結構，透過圖二十一 (b)-(d) 高倍率 SEM 影像圖，此孔洞性材料孔徑大小約為 100 nm~ 1  $\mu$ m。

圖二十二為增加反應時間到 6 小時，得到樣品 C5 之 SEM 影像圖與 EDS 元素分析圖，圖二十二 (a) 低倍率 SEM 影像圖，部份產物為孔洞性結構，經由圖二十二 (b) 高倍率 SEM 影像圖，可知部份產物為塊狀結構，表面有少數孔洞存在；在部份區域會發現有圓形突起顆粒結構出現，如圖二十二 (c)-(d)，圖二十二 (e) 對此結構進行元素分析，主要組成成份為碳以及鈉與氧，推測在相同濃度的乙炔流量下，較長的反應時間，會讓部分的鈉金屬被生成的碳所包覆，使得催化反應終止。

圖二十三為增加反應時間到 9 小時，得到樣品 C7 之 SEM 影像圖與 EDS 元素分析圖，圖二十三 (a) 低倍率 SEM 影像圖，產物為孔洞性結構，經由圖二十三 (b) 高倍率 SEM 影像圖，可知此孔洞結構的孔徑約為 100 nm ~ 500 nm；在部份區域會發現有大面積塊狀結構出現，如圖二十三 (c)，由圖二十三 (d) 對此結構進行元素分析，主要組成成份為碳以及鈉與氧，推測在相同濃度的乙炔流量下，較長的反應時間，會讓部分的鈉金屬被生成的碳所包覆，使得催化反應終止。

### 3.4 樣品 E 系列—不同 NaOH 重量 (1.25 mmole ~ 12.5 mmole)

取不同量 NaOH (1.25 mmole ~ 12.5 mmole)，通入乙炔 2.8 sccm，在 523



K 的反應溫度下，反應時間一小時，利用 D.I. water 水洗純化後烘乾得到樣品 E1-E3。

### 3.4.1 利用 SEM 與 EDS 觀察樣品形貌及組成

圖二十四為取反應物 NaOH 1.25 mmole 進行反應，所得到樣品 E1 之 SEM 影像圖，由圖二十四 (a)-(c) 低倍率 SEM 影像圖，產物仍以孔洞性結構為主，透過圖二十四 (d) 高倍率 SEM 影像圖，此孔洞性材料中存在小孔洞孔徑大小約為 50 nm ~ 150 nm，也有大孔洞出現孔徑大小約為 500 nm ~ 2  $\mu\text{m}$ 。

圖二十五為取反應物 NaOH 2.5 mmole 進行反應，所得到樣品 E2 之 SEM 影像圖與 EDS 元素分析圖，由圖二十五 (a)-(b) 低倍率 SEM 影像圖，產物出現部份孔洞性結構，透過圖二十五 (c)-(d) 高倍率 SEM 影像圖，此孔洞性材料中存在較小孔洞，孔徑大小約為 50 nm ~ 200 nm，也有大孔洞出現孔徑大小約為 1  $\mu\text{m}$  ~ 3  $\mu\text{m}$ 。

### 3.5 樣品 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 氮氣吸脫附分析

從SEM與TEM的影像圖可知，所合成的碳材本身具有數十到數百奈米的孔洞存在，圖二十六 (a) 為樣品在 573 K所作的BET氮氣吸脫附實驗結果，在較高的 $P/P_0$ 的區域 ( $P/P_0 > 1$ )，吸附取線呈現陡峭的上升，此結果說

明材料中存在為數不少的巨孔洞 (macropore) 存在，這與SEM與TEM所觀察到碳材料孔徑大小分佈結果一致，透過此吸脫附曲線可估計此孔洞性材料BET表面吸附面積約為  $87 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ，此結果與利用模板法或化學物理活化法所製備得到常見碳的孔洞性材料<sup>37-38</sup>，具有高的比表面積  $1000\sim 2000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ，數值有很大的差異，因此推測本材料的孔洞結構類似於泡棉或海綿狀的結構，主要是以大孔洞存在，真正有貢獻吸附氣體的面積很小；進一步利用BJH (Barret-Joyner-Halenda) 方法，從氮氣的脫附曲線可計算出孔徑分布的情況，如圖二十六 (b)，除了有孔徑大於 50 奈米巨孔洞存在，也存在一些孔徑較小的中孔洞 (mesopore)。



## 第四章 孔洞生成途徑與反應機制推測

本章討論產物形成孔洞性材料的原因，形成的成因推測是反應所生成的氣泡作為模板，在反應溫度 523 K ~ 873 K 下產生氣泡導致形成孔洞性碳材，利用動態攝影直接對於實驗進行中所伴隨生成的氣泡進行觀察，輔以 GC 對於生成的蒸氣進行成份鑑定。在改變不同實驗參數，包括反應時間、反應溫度、乙炔流量、氫氧化鈉重量，將反應所得到之產物，經由水洗純化後，對於產物孔洞性碳材料進行稱重，將產物與氫氧化鈉莫耳比對各個實驗參數作圖，由以上實驗結果推測，在反應一開始首先進行化學計量反應，反應為： $2 \text{NaOH} + 1 \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{C} + 2 \text{Na} + 2 \text{H}_2\text{O}$ ，在反應的後期，生成的鈉金屬則作為催化劑與乙炔進行催化反應。

### 4.1 孔洞生成途徑

圖二十七對於反應過程隨著時間變化進行靜態攝影，在室溫 20 度反應 0 分鐘時，可見石英船上鋪滿白色的氫氧化鈉粉末，隨著升溫到 573 K 通入乙炔 10 秒後，此時白色氫氧化鈉粉末會熔解形成透明氫氧化鈉液體，通入乙炔 3 分鐘後，可見小部份黑色產物生成，隨著反應時間增加，黑色產物的產量隨之增加，在通入乙炔 15 分鐘後，

觀察石英船上產物顏色的變化，發現已有超過一半以上的面積，生成黑色的產物，最終，在通入乙炔與氫氧化鈉反應 1 小時後，石英船上原本白色的氫氧化鈉粉末已完全轉變為黑色的產物。圖二十八 (a)、(b) 對於石英船上反應生成原始產物利用數位攝影機，進行表面形貌觀察，發現產物表面為高低不平且同時存在為數不少的孔洞性結構，圖二十八 (c)、(d) 對於原始產物以 SEM 進行高倍率形貌觀察，可知產物主要仍以孔洞性結構為主，進一步利用 EDS 對時此孔洞性材料進行成份鑑定，如圖二十八 (e)，確定此孔洞性材料中的組成為碳及鈉與氧，其中氧訊號的來源，推測部份生成的鈉金屬會與水氣反應生成氧化鈉被碳所包覆。



圖二十九 (a)、(b) 對於實驗過程進高倍率動態攝影，在生成黑色碳材料的同時會伴隨有氣泡生成，如圖二十九箭頭所示，推測在這裡所生成的氣泡當作模板造成孔洞性結構生成。我們試圖將水氣收集以進行成份的鑑定，圖三十 (a) 為反應爐管後端，石英管反應前的影像，此時石英管內壁呈現乾燥的狀態，圖三十 (b)，在通入乙炔與氫氧化鈉在 523 K 反應一小時後，原本乾燥的石英管內壁會出現液狀的水珠，將此液體收集後，送入 GC 進行分析，圖三十 (c)，紀錄從滯留時間 0~10 分鐘的變化，在滯留時間 1.25 分鐘的位置出現一明顯的特徵峰，無任何其他訊號，此特徵峰出現的位置與標準品 D. I. Water

滯留時間出現的位置完全相同，因此可知此液體為水，證明在實驗進行中伴隨出現的氣泡是水蒸氣，在爐管的後端遇冷凝結於石英管壁內。

## 4.2 反應機制

圖三十一為改變不同反應溫度(523 K ~ 823 K) 對所得樣品A系列碳與氫氧化鈉莫耳比之關係，在反應溫度 523 K ~ 723 K 反應所生成的孔洞性碳材料，重量與反應溫度呈正比，隨著反應溫度的升高產物的重量隨之增加，在 783 K 與 823 K 的高溫反應下，產物的重量反而隨著反應溫度的升高而減少，主要原因推測在較高的反應溫度下，有部份的乙炔開始產生熱裂解 (pyrolysis)，部份會進行副反應導致產率下降，一般乙炔在高於 673 K 即會開始自身熱裂解，主要的產物有  $C_4H_4$  與苯。

圖三十二為改變乙炔流速 (1.5 sccm ~ 8.3 sccm) 對所得樣品 B 系列碳與氫氧化鈉莫耳比之關係，在改變乙炔流速 1.5 sccm ~ 4.2 sccm 反應下所生成的孔洞性碳材，其重量與乙炔流速呈正比，隨著乙炔流速的增加，產物的重量隨之增加，在通入 5.5 sccm 與 8.3 sccm 較高的乙炔流量反應下，產物的重量不會隨著乙炔流速的升高而有明顯增加，推測在此相同的反應時間內，高濃度的乙炔會使得部份的鈉

金屬被包覆，使得催化反應終止，在部份產物的 SEM 影像圖會出現大面積塊狀碳材料，可進一步證明此推論，如圖十八 (c)、十九 (c)。

圖三十三為改變反應時間 (1 小時 ~ 9 小時) 對所得樣品 C 系列碳與氫氧化鈉莫耳比之關係，在改變反應時間 1 小時 ~ 6 小時所生成的孔洞性碳材，其重量與反應時間呈正比，隨著反應時間的增加產物的重量隨之增加，在增長反應時間 7.5 小時與 9 小時，此時產物的重量不會隨著增長的反應時間而有明顯增加，推測在反應時間 6 小時以後，鈉金屬已被生成的碳所包覆，而終止催化反應，在反應時間 6 小時的產物所得 SEM 影像圖，如圖二十二 (c)、(d) 所示，會出現大粒子類似鈉金屬被包覆的影像，在反應時間 9 小時所得的產物進行 SEM 影像觀察形貌，如圖二十三 (c) 所示，此時會有更大面積的塊狀碳材生成。

圖三十四為改變反應物氫氧化鈉莫耳數(1.25 mmole ~ 12.5 mmole) 在不同反應溫度 623 K、673 K、723 K 對分別得到樣品 E、A、F 系列碳莫耳數之關係，在此範圍內的每個系列產物莫耳數與反應物氫氧化鈉莫耳數呈正比，隨著增加反應物的莫耳數，產物的莫耳數隨之增加；從此關係可知，在越高的反應溫度下越有利於催化反應的進行，在最高的反應溫度 723 K 會有最佳的催化性質，此外，由生成產物莫耳數與反應物氫氧化鈉莫耳數關係可知，以越少量的反應物氫氧



化鈉進行反應，同樣越有利催化反應的進行。

圖三十五為取不同反應溫度 (523 K ~ 823 K) 之倒數對所得樣品 A 系列碳生成速率之關係，在反應溫度  $0.00191 \text{ K}^{-1} \sim 0.00138 \text{ K}^{-1}$  (523 K ~ 723 K) 反應所生成的孔洞性碳材，其重量與反應溫度呈正比，隨著反應溫度的升高產物的重量隨之增加，此關係以阿瑞尼亞斯方程式 (Arrhenius plot) 可利用斜率求得在鈉金屬的輔助下進行催化反應，此時分解乙炔的能量可低到只需  $64 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，遠低於分解氣態乙炔要達到斷其中碳氫鍵 (dissociation energy of acetylene,  $\text{HC}_2\text{-H}$ )<sup>39</sup> 所需的能量  $523 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，另外比較本實驗室利用陽極處理氧化鋁 (AAO, Anodic Aluminum Oxide) 作為一活性反應模板與乙炔反應，也能達到降低斷氣態乙炔碳氫鍵的能量，此反應為  $80 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，此數值略大於本論文反應所得到的結果且需要更高的反應溫度 (773 K - 973 K)，此外，為了更進一步確定鈉金屬在反應中所扮演的催化角色，利用另一反應物氫化鈉與乙炔在相同的反應條件下進行反應，此反應的反應途徑與氫氧化鈉與乙炔的反應極為相似，皆會產生金屬鈉催化輔助生長碳材，以氫化鈉與乙炔反應，此時斷氣態乙炔碳氫鍵的能量為  $65 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，各個不同反應條件之數值比較列於表四。

根據上述各項實驗數據，推測在實驗一開始，先進行化學計量反應，在常溫下本反應為一非自發性的反應  $\Delta H_r^0 = 33.66 \text{ kcal mol}^{-1}$ ，隨著

反應溫度升高會越有利於反應的進行；在反應後期，所生成的鈉金屬可作為催化劑，在這裡扮演催化角色，會輔助乙炔分解成非晶相的碳及氫氣產生，推測可能的催化反應路徑於圖三十六，首先利用氫氧化鈉當作反應物，乙炔當前驅物通入與其反應，會產生鈉金屬當催化劑，所產生水氣可作為自生成的模板，輔助形成孔洞性結構，也會生成氫化鈉和 $\text{NaC}_2\text{H}$ ，這些中間態產物 (intermediate) 在高的反應溫度下，會分解成為非晶相的碳與氫氣，鈉金屬在其中不斷的循環，可重覆當做催化劑，促使催化反應進行。



## 第五章 結論

本論文成功以氫氧化鈉與乙炔進行反應，由反應溫度、反應時間、乙炔流量以及反應物氫氧化鈉重量不同實驗參數之改變，將上述參數對產物重量做圖，可得知本反應初期為計量化學反應，反應後期是以生成的鈉金屬作為催化劑，進行催化反應，反應所產生的氣體可作為模板，輔助生成孔洞性碳材。其中，可利用反應溫度對產物重量做圖，由阿瑞尼亞斯方程式可得到氫氧化鈉與乙炔反應活化能為  $64 \text{ kJmol}^{-1}$ ，遠小於乙炔斷碳氫鍵生成碳的能量。

反應後將產物水洗純化，對其形貌及成分作一系列特性鑑定，由SEM影像圖可知產物主要為孔洞性結構，由EDS光譜圖可知其組成成份為碳，進一步由TEM影像圖知此材料內部微結構存在更多細小孔洞，由BET氮氣吸脫附實驗可知本實驗所得到之孔洞性材料之比表面積為  $87 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ，利用SAED繞射圖、XRD圖譜以及Raman光譜圖可知產物為一非晶相碳材料。