

## 第三章 實驗器材與流程

### 3.1 實驗藥品

以下為本實驗所使用之化學藥品和溶劑：

藥品或溶劑	分子式	分子量	溶點或沸點
氯化鉑 Platinum(IV) chloride	PtCl <sub>4</sub>	336.89	m.p. 370°C
氯化鈦 Ruthenium(III) chloride	RuCl <sub>3</sub>	207.43	m.p.>500°C
氫氧化鈉 Sodium hydroxide	NaOH	40.00	m.p. 318°C
十二烷基硫酸鈉 Sodium dodecyl sulfate, SDS	NaC <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SO <sub>4</sub>	288.38	m.p. 206°C
甲醇 Methanol	CH <sub>4</sub> O	32.04	b.p. 64.7°C
乙二醇 Ethylene glycol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	62.07	b.p. 197°C
丙酮 Acetone	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	58.08	b.p. 56°C
鹽酸 Hydrochloric acid	HCl	36.45	b.p. 57°C
硝酸 Nitric acid	HNO <sub>3</sub>	63.01	b.p. 83°C
硫酸 Sulfuric acid	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98.07	b.p. 290°C

### 3.2 製程儀器

#### 3.2.1 離子束濺鍍沈積系統(Ion Beam Sputtering Deposition, IBSD)

本實驗中碳布上成長奈米碳管所需的鐵/鈦觸媒層的製作乃是使用 Commonwealth Scientific 公司所製造的離子濺鍍鍍膜系統。使用機

械幫浦(mechanical pump)及渦輪分子幫浦(turbo molecular pump)將真空腔內的壓力抽至  $5 \times 10^{-6}$  torr 的基準壓力下，待腔內壓力平衡，再利用質流控制器(mass flow controller)將氬氣導入真空管內產生離子源，解離的離子經由電場加速撞擊靶材，使得靶材的原子被擊出後沈積在基板上，靶材到樣品的距離為 10 公分。如圖 3-1(a)、(b)所示：

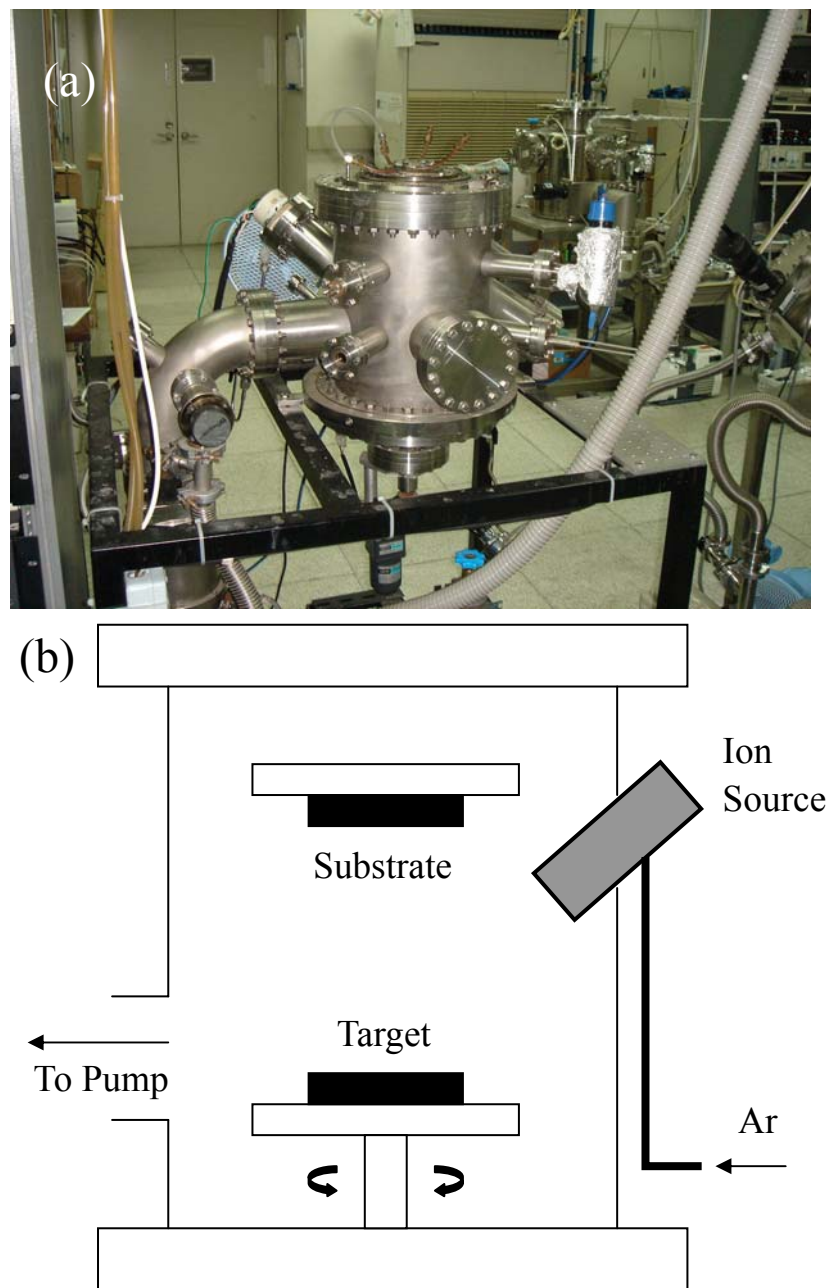


圖 3-1 (a)離子束濺鍍系統機台(b)離子束濺鍍系統示意圖

### 3.2.2 微波電漿輔助化學氣相沈積系統(Microwave Plasma Enhanced-Chemical Vapor Deposition, MW-PECVD)

在鍍有鐵-鈦合金觸媒層的碳布上成長奈米碳管所需的主要實驗儀器之一為 AsTex 5kW 微波電漿輔助化學氣相沈積系統，如圖 3-2 所示。其工作原理是由磁控管(magnetron)產生微波經由波導裝置進入反應腔體(chamber)，腔體內之氣體吸收微波而解離成電漿態。在電漿區裡，混合的氣體經過激烈的化學反應後，形成的離子、原子或分子，沈積至基板表面。

成長碳管前反應腔體的基準壓力是由機械幫浦維持大約在  $10^{-3}$  torr，實驗進行時腔體的工作壓力則由蝴蝶閥自動控制開關，使腔體壓力維持在設定值。各種不同的反應氣體在進入腔體前由流量控制器依據設定的流量值進入反應腔體。

整體而言，高功率微波電漿輔助化學氣相沈積法與熱分解化學氣相沈積法相比較，對於反應氣體有較佳的解離作用，做為奈米碳管的製作程序，可期待有較高的產率。

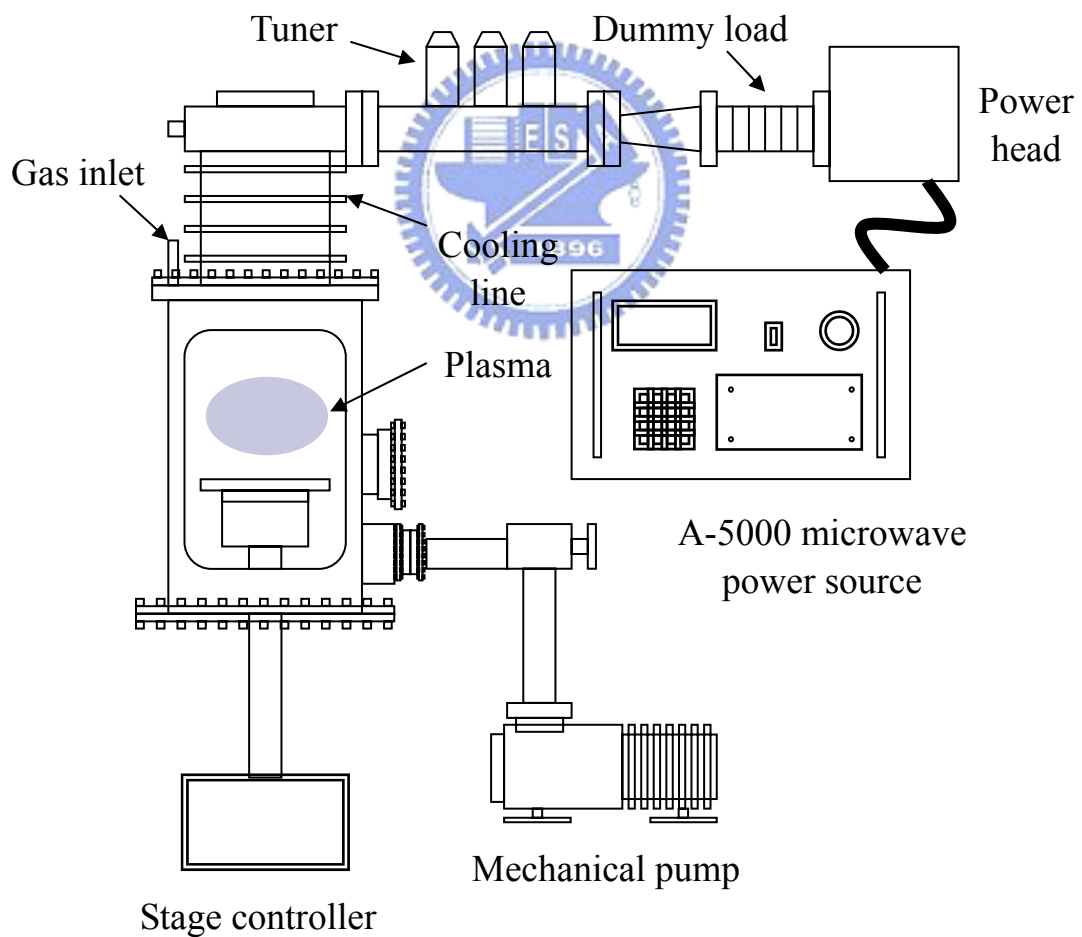
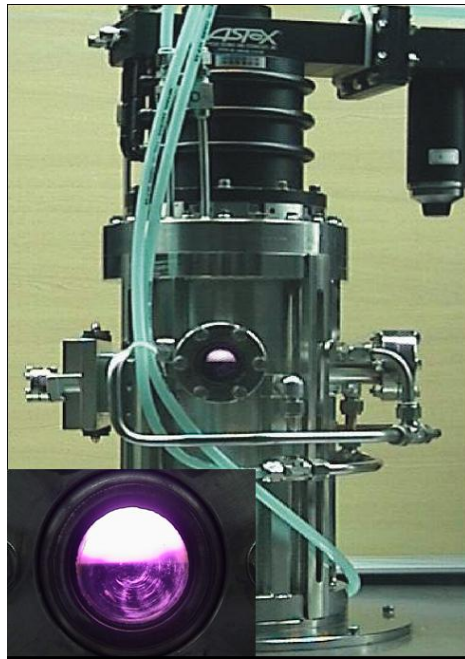


圖 3-2 微波電漿輔助化學氣相沈積系統示意圖

### 3.2.3 電泳裝置

首先裁剪長 2.5 cm、寬 1.2 cm 大小的碳布或奈米碳管/碳布，並以不銹鋼夾具將其與金電極片夾緊後，接於電源供應器的正極，而白金電極片則接於電源供應器的負極，兩者一起放入已合成好的膠體溶液中，固定兩者間的距離為 0.5 cm，利用三用電表校正電源供應器輸出的電壓為所需的電壓後，即可開始進行電泳沈積，如圖 3-3 所示。

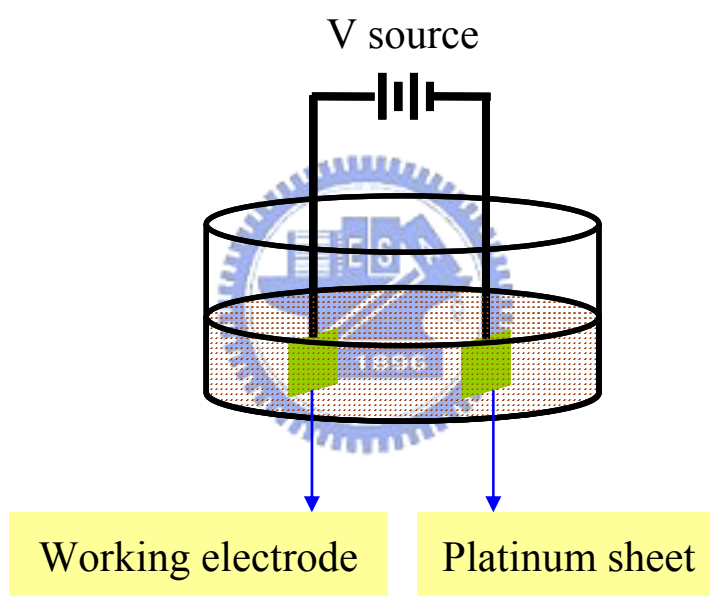


圖 3-3 電泳裝置示意圖

### 3.3 分析儀器

#### 3.3.1 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)

本實驗以 SEM(如圖 3-4 所示)觀察分佈在碳布或奈米碳管表面上的鉑或鉑鈦觸媒顆粒的形態，其原理為利用入射電子束與樣品間的相互作用，經電子控制與成像系統將激發的二次電子與反射電子訊號放大處理後，將試片表面任一點產生的訊號強度，一一對應到螢光幕上對應點的強度，透過螢光幕呈現試片表面的形貌與特徵。由於 SEM 樣品製備簡單且影像解析度高，透過它可以觀察奈米碳管成長在碳布上的形貌及分佈在其表面之觸媒顆粒的大小和外觀。



圖 3-4 SEM (JEOL JSM-6700F)儀器圖

### 3.3.2 穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscope, TEM)

穿透式電子顯微鏡(如圖 3-5 所示)是利用入射電子與試片內部原子間的彈性散射，所產生的影像可用來鑑定試片的晶體結構(crystal structure)、疊差缺陷(stacking fault)及分析晶界(grain boundary)等試片內部的細微結構，而由其電子繞射圖可判斷試片的結晶性。

根據電子與物質作用所產生的訊號，穿透式電子顯微鏡分析主要偵測的資料可分為數種：即是擷取穿透物質的直射電子(transmitted electron)或彈性散射電子(elastic scattering electron)成像，做成電子繞射圖樣(diffraction pattern, DP)，並以此作為微細組織和晶體結構的研究，也可以搭配 X 光能譜分析儀(EDX)或電子能量散失分析儀(Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS)來進行化學成份的分析。隨著儀器的改良，目前分析式電子顯微鏡(Analytical Electron Microscope)與高解析像能電子顯微鏡(High Resolution Electron Microscope)已能合為一體，除了穿透式電子成像之外，尚能做極微小區域( $\sim 10\text{\AA}$ )的繞射圖樣(Nano Beam Diffraction, NBD)和聚合電子束繞射圖樣(Convergent Beam Diffraction, CBD)，具有多元化的能力，幾乎可滿足各層面的分析需求。



圖 3-5 FETEM (JEOL JEM-2100)儀器圖

### 3.3.3 X 光繞射分析儀(X-ray Diffraction Spectrometer, XRD)

本實驗使用 Cu 靶做為激發源，其  $K\alpha_1$  的波長  $\lambda$  為  $1.540562 \text{ \AA}$ ，如圖 3-6 所示。本系統具有廣角粉末 (powder) 與 TFD (thin film diffraction) 兩種量測模式，其中 TFD 除了標準的  $\theta$ - $2\theta$  out of plane scan 方式外，還可以轉入射角  $\theta$  小角度 (低於  $10^\circ$ ) 避開單晶做低掠射角  $2\theta$  scan 量測，並且樣品可作固定平面式的旋轉，而量測到整個樣品二維的入射面，達到均向取樣的目的。使用的功率是  $1.6 \text{ kW}$  ( $40 \text{ kV} \times 40 \text{ mA}$ )，若 tube 前的 slit 是使用  $0.3 \text{ mm}$ ，再配合入射角  $\theta = 7^\circ$  的低掠射角  $2\theta$  scan，可量測到的樣品面積為  $5 \text{ mm}$  直徑的範圍，儀器裝置圖如圖 3-7 所示。



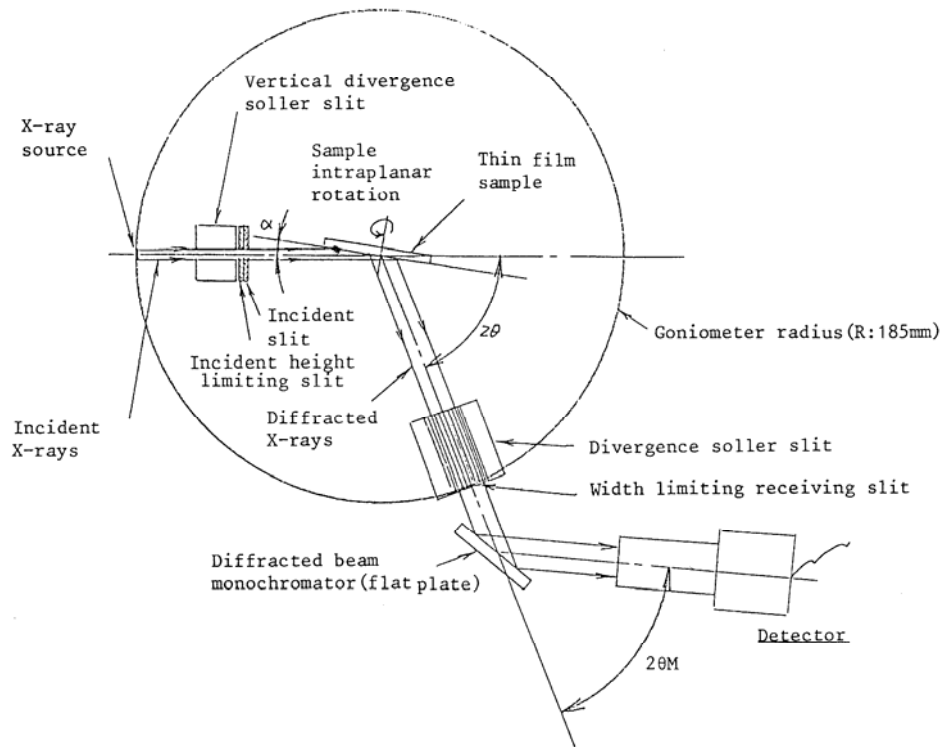


圖 3-6 XRD 分析示意圖



圖 3-7 XRD 機台裝置圖

### 3.3.4 X 光光電子能譜儀

當 X 光束照射物質時，物質原子的內層電子會被激發游離，接近物體表面的游離電子可逃逸進入真空中，是為光電子，此即光電效應 (photoelectric effect)。光電子因物質元素成份及化學態的不同而具有特定的動能，因此可藉以判定物質表面的元素成份與化學態。其原理示意圖與儀器裝置圖分別如圖 3-8 與圖 3-9 所示。

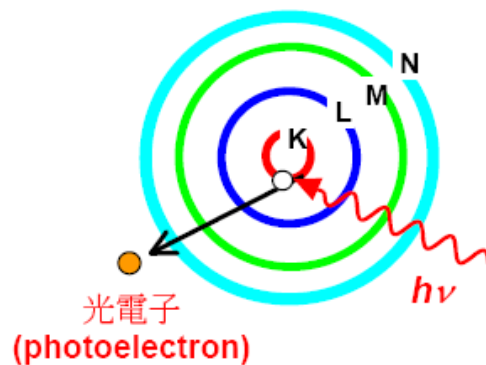


圖3-8 X光光電子生成示意圖

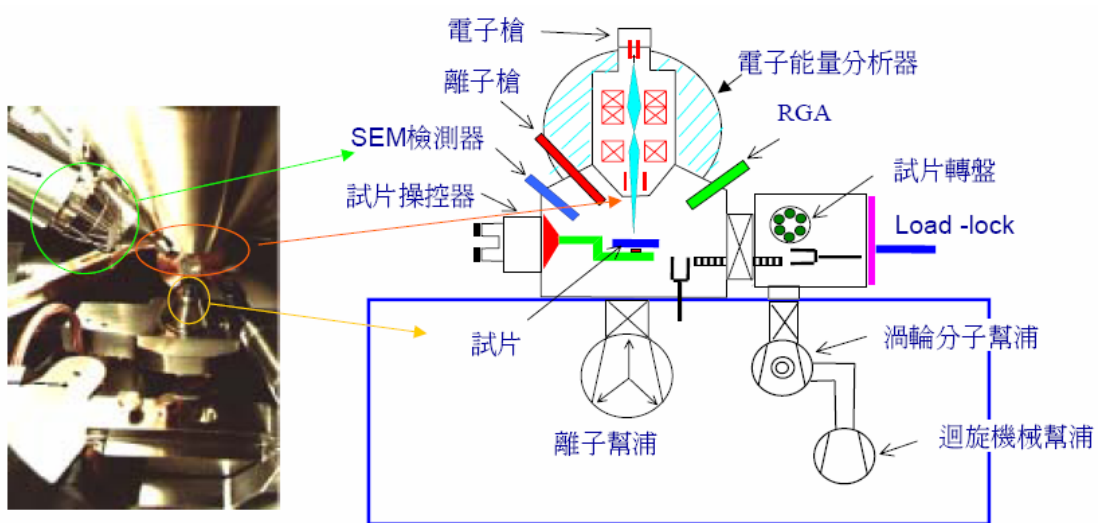


圖 3-9 X 光光電子能譜儀裝置

### 3.3.5 zeta 電位測量儀

本儀器為 Electro Kinetic Analyzer，如圖 3-10 所示，是利用一經分光鏡分成之氦、氬兩道低強度雷射光束，交叉射於樣品槽內的靜止層(stationary layer)上，形成一組干涉條紋(interference fringe)。由於電場作用，待測樣品在干涉條紋中移動時所產生之散射光，經由 P.M.(Photo-Multiplier)管收集後，可依其強弱及變化速率，快速準確地計算出試片的 zeta 電位。

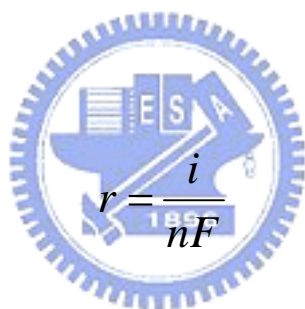


圖 3-10 Electro Kinetic Analyzer 儀器圖

### 3.3.6 恆電位分析儀(Potentiostat)

電位測定法中，系統必須處於平衡狀態為其一重要前提，因此為了使電極所顯示之電位確實地反應出系統的平衡電位，吾人必須將系統維持一段時間，使得平衡電位能夠真正顯示出來。特別是當電極上覆蓋一層具有選擇性之半透膜時，活性物質的擴散往往需要極長的一段時間，因此，電位測定法通常需要花費一段時間，才能獲得正確的資訊。為了克服上述缺點，才有電流控制法與電位控制法的發展。

根據法拉第定律，通過電極電流大小與淨反應速率成正比，可表示為：


$$r = \frac{i}{nF}$$

(3-1)

r：反應速率

i：電流密度

n：參與反應之電子數

F：法拉第常數

所以若能夠建立反應時之電流與反應物濃度之關係，則待測液中的活性物質，理論上可以在數秒內辨視，並測出濃度，故可大幅降低量測時所需花費的時間。根據上述之理論，恆電流法與定電位法的應用有越來越廣泛的趨勢。

不論是利用電流控制法或電位控制法時，在傳統的陰陽兩極上都須有顯著的電流通過；由電極動力學可知，當有顯著的電流通過電極時，陰陽兩極都會有極化的現象發生，而且極化的程度將會受到使用的電極影響。為了克服上述困難，吾人必須採取所謂的三極系統，其示意圖如圖 3-11 所示。

由該圖得知三個電極分別標示 W、R、C；他們分別代表著工作電極(working electrode)、參考電極(reference electrode)以及指示電極(counter electrode)。其中工作電極代表吾人所關心的電化學反應進行的位置，而參考電極是用來描述工作電極之電位的參考點。基於電解槽必須維持電中性的緣故，吾人必須使用指示電極上的電化學反應來維持電中性。由於吾人所感興趣的反應並非特定為氧化或還原反應，因此工作電極上的反應將視研究者之需求而定，故無陰陽極之區分。但可以確定的是，如果工作電極上的反應是氧化反應時，指示電極上的反應必為還原反應，反之亦然。

線性掃描伏安法(Linear Sweep Voltammetry, LSV)測量的結果會與電位的變化速率或方向有關，此方法通常是針對固態電極進行研究時所使用。它主要的目的在於決定電化學反應的範圍，由於許多反應本身是多重電子轉移，同時又往往伴隨著化學反應的進行，因此必須設定適當的電位範圍進行掃描，才能夠獲得充分的資訊，以利反應機

制的推演。至於電位的掃描速率，代表電化學反應之時間，因此，我們可以就不同的掃描速率來觀察電流與電位之變化情形，藉以了解複雜的反應機構。

循環伏安法(Cyclic Voltammetry, CV)是線性掃描伏安法的延伸，對許多新研究的電化學系統而言，我們可利用其快速電位掃描的特色去搜尋氧化還原對，而且可利用峰電位與峰電流隨著掃描速率的變化情形來評估其電化學特性，以利反應機構的推導。所以 CV 常常是許多新發展的電化學系統中重要的電分析工具，如圖 3-12 所示，儀器型號：Solartron SI1280B。

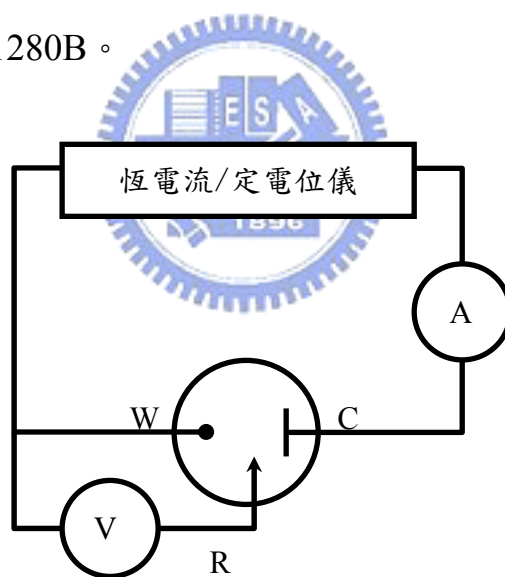


圖 3-11 三極式電化學分析系統示意圖

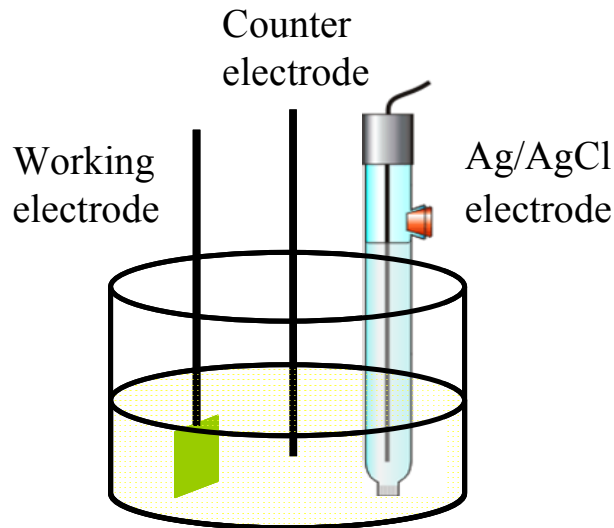


圖 3-12 電化學分析裝置

### 3.3.7 感應耦合電漿原子發射光譜儀(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer, ICP-AES)

原子發射光譜雖然是量測激發態原子放出的光輻射，但在實際應用上，並不限定於”原子”發射光譜，某些元素的”離子”發射光譜線也提供光譜分析的另一種波長選擇，如圖 3-13 所示，當電子從高能階  $E_2$  移轉到較低能階  $E_1$  時，此種移轉的可能性受量子理論的約束與 Boltzmann 分佈的影響，電子不能隨意或全部被激發至某個激發態。當電子在高低能階間之能階移轉發生時，此能階的能量差將以特定波長的方式產生，如下列等式所示：

$$E_2 - E_1 = h\nu \quad (3-2)$$

$$\lambda = \frac{hc}{E_2 - E_1} \quad (3-3)$$

$h$  : Planck 常數

$\nu$  : 發射光之頻率

$c$  : 光速

$\lambda$  : 發射光之波長

由於能階差的大小為每個元素之物理特性，而為該元素之特定值，因此，由光輻射波長的偵測即可確知該元素是否存在。當樣品中欲測元素濃度愈大時，被激發之原子或離子數目也成比例的增加，發射光譜線的光強度也成正比增強。儀器裝置如圖 3-14 所示，廠牌及型號：Perkin Elmer 3100XL。

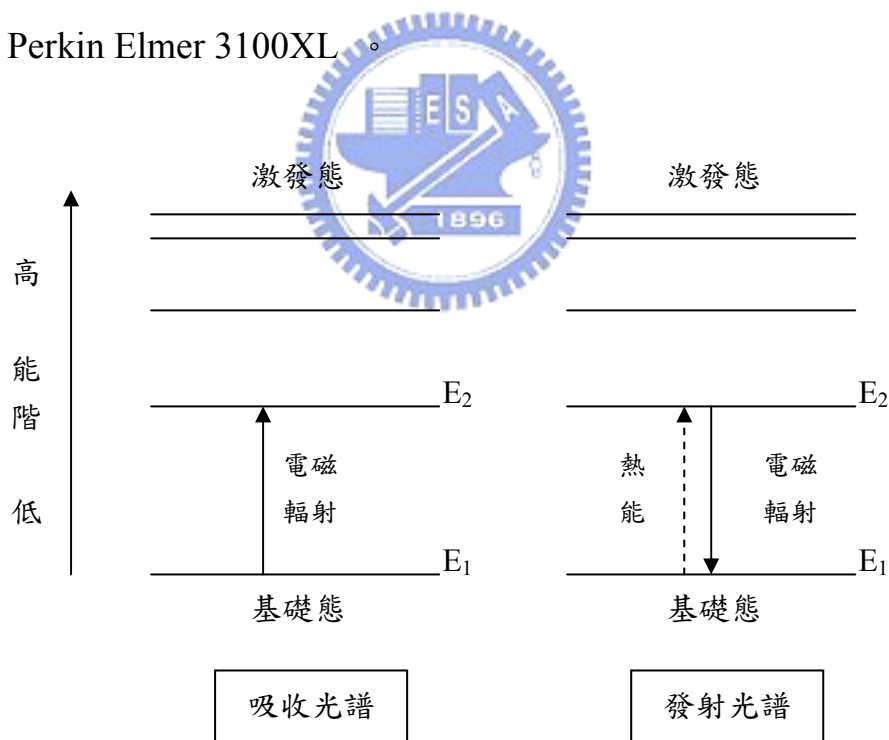


圖 3-13 原子光譜與能階轉換之關係





圖 3-14 ICP-AES 儀器裝置圖



### 3.4 實驗步驟

#### 3.4.1 乙二醇含浸法製備鉑奈米顆粒於碳布上

##### 3.4.1.1 未添加十二烷基硫酸鈉與未控制 pH 值

(1)取 0.337 g 的氯化鉑溶於 100 ml 的乙二醇中得到 0.01M 的氯化鉑乙二醇溶液。

(2)取 3 ml 的 0.01M 氯化鉑乙二醇溶液再加入適量的乙二醇配製 1mM 的氯化鉑乙二醇溶液 30 ml，經磁石攪拌均勻混合後，將 2cm×2cm 大小的碳布放入溶液中，超音波震盪 30 min。

(3)將震盪後的溶液連同碳布一起放入 100 ml 的單頸瓶中，使用油浴加熱溶液至 140°C 下迴流 2 小時。

(4)待反應降至室溫後取出碳布，充分以去離子水清洗碳布，並將其置於真空烘箱 70°C 下烘乾。

(5)把樣品放入高溫爐中，在空氣下加熱至 160°C 並持溫 1 小時。

(6)接著將樣品放入另一個高溫爐中，先抽真空至  $3 \times 10^{-2}$  torr 以下，再回填氫氣與氮氣使爐管內的壓力回到常壓後，在氫氣：氮氣 = 1:9 的質量流率下加熱樣品至 160°C 並持溫 1 小時。

(7)將樣品依序進行各種分析。

##### 3.4.1.2 未添加十二烷基硫酸鈉與有控制 pH 值

(1)取 0.337 g 的氯化鉑溶於 100 ml 的乙二醇中得到 0.01M 的氯化

鉑乙二醇溶液。

(2)取 2 g 的氫氧化鈉溶於 100 ml 的乙二醇中得到 0.5M 的氫氧化

鈉乙二醇溶液。

(3)取 3 ml 的 0.01M 氯化鉑乙二醇溶液再加入適量的乙二醇與適

量的 0.5M 的氫氧化鈉乙二醇溶液來配製 pH=11.2~11.3 的

1mM 氯化鉑乙二醇溶液 30 ml，經磁石攪拌均勻混合後，將

2cmx2cm 大小的碳布放入溶液中，超音波震盪 30 min。

(4)將震盪後的溶液連同碳布一起放入 100 ml 的單頸瓶中，使用

油浴加熱溶液至 140°C 下迴流 2 小時。

(5)待反應降至室溫後取出碳布，充分以去離子水清洗碳布，並將

其置於真空烘箱 70°C 下烘乾並用 pH meter 測量溶液的 pH 值。

(6)將樣品浸泡於 pH = 2 的鹽酸水溶液 30 min 後，取出樣品以去

離子水充分清洗，並將其置於真空烘箱 70°C 下烘乾。

(7)把樣品放入高溫爐中，在空氣下加熱至 160°C 並持溫 1 小時。

(8)接著將樣品放入另一個高溫爐中，先抽真空至  $3 \times 10^{-2}$  torr 以

下，再回填氫氣與氮氣使爐管內的壓力回到常壓後，在氫氣：

氮氣 = 1:9 的質量流率下加熱樣品至 160°C 並持溫 1 小時。

(9)將樣品依序進行各種分析。

#### 3.4.1.3 有添加十二烷基硫酸鈉與有控制 pH 值

- (1)取 0.337 g 的氯化鉑溶於 100 ml 的乙二醇中得到 0.01M 的氯化鉑乙二醇溶液。
- (2)取 2 g 的氫氧化鈉溶於 100 ml 的乙二醇中得到 0.5M 的氫氧化鈉乙二醇溶液。
- (3)取 4 mg 的十二烷基硫酸鈉溶於 100 ml 的乙二醇中得到  $1.4 \times 10^{-4}$ M 的十二烷基硫酸鈉乙二醇溶液。
- (4)取 3 ml 的 0.01M 氯化鉑乙二醇溶液再加入適量的乙二醇、適量的 0.5M 的氫氧化鈉乙二醇溶液與適量的  $1.4 \times 10^{-4}$ M 的十二烷基硫酸鈉乙二醇溶液來配製 pH=11.2~11.3 且含有十二烷基硫酸鈉的 1mM 氯化鉑乙二醇溶液 30 ml，經磁石攪拌均勻混合後，將 2cm×2cm 大小的碳布放入溶液中，超音波震盪 30 min。
- (5)將震盪後的溶液連同碳布一起放入 100 ml 的單頸瓶中，使用油浴加熱溶液至 140°C 下迴流 2 小時。
- (6)待反應降至室溫後取出碳布，充分以去離子水清洗碳布，並將其置於真空烘箱 70°C 下烘乾並用 pH meter 測量溶液的 pH 值。
- (7)將樣品浸泡於 pH = 2 的鹽酸水溶液 30 min 後，取出樣品以去離子水充分清洗，並將其置於真空烘箱 70°C 下烘乾。
- (8)把樣品放入高溫爐中，在空氣下加熱至 160°C 並持溫 1 小時。
- (9)接著將樣品放入另一個高溫爐中，先抽真空至  $3 \times 10^{-2}$  torr 以

下，再回填氫氣與氮氣使爐管內的壓力回到常壓後，在氫氣：  
氮氣= 1:9 的質量流率下加熱樣品至 160°C 並持溫 1 小時。

(10)將樣品依序進行各種分析。

#### 3.4.1.4 有添加十二烷基硫酸鈉與有控制 pH 值-反應完成後移除樣 品上的十二烷基硫酸鈉

(1)取 0.337 g 的氯化鉑溶於 100 ml 的乙二醇中得到 0.01M 的氯化  
鉑乙二醇溶液。

(2)取 2 g 的氫氧化鈉溶於 100 ml 的乙二醇中得到 0.5M 的氫氧化  
鈉乙二醇溶液。

(3)取 4 mg 的十二烷基硫酸鈉溶於 100 ml 的乙二醇中得到  $1.4 \times 10^{-4}$ M 的十二  
烷基硫酸鈉乙二醇溶液。

(4)取 3 ml 的 0.01M 氯化鉑乙二醇溶液再加入適量的乙二醇、適  
量的 0.5M 的氫氧化鈉乙二醇溶液與適量的  $1.4 \times 10^{-4}$ M 的十二  
烷基硫酸鈉乙二醇溶液來配製 pH=11.2~11.3 且含有十二烷基  
硫酸鈉的 1mM 氯化鉑乙二醇溶液 30 ml，經磁石攪拌均勻混  
合後，將 2cm×2cm 大小的碳布放入溶液中，超音波震盪 30 min。

(5)將震盪後的溶液連同碳布一起放入 100 ml 的單頸瓶中，使用  
油浴加熱溶液至 140°C 下迴流 2 小時。

(6)待反應降至室溫後取出碳布，充分以去離子水清洗碳布，並將

其置於真空烘箱 70°C 下烘乾並用 pH meter 測量溶液的 pH 值。

(7)將樣品浸泡於 pH = 2 的鹽酸水溶液 30 min 後，取出樣品以去

離子水充分清洗，並將其置於真空烘箱 70°C 下烘乾。

(8)將樣品浸泡於丙酮中 30 min 以去除十二烷基硫酸鈉，而後再

用去離子水清洗樣品，並將其置於真空烘箱 70°C 下烘乾。

(9)把樣品放入高溫爐中，在空氣下加熱至 160°C 並持溫 1 小時。

(10)接著將樣品放入另一個高溫爐中，先抽真空至  $3 \times 10^{-2}$  torr 以

下，再回填氫氣與氮氣使爐管內的壓力回到常壓後，在氫氣：

氮氣 = 1:9 的質量流率下加熱樣品至 160°C 並持溫 1 小時。

(11)將樣品依序進行各種分析。

#### 3.4.1.5 未添加十二烷基硫酸鈉與有控制 pH 值-結合電泳沈積法

(1)取 0.337 g 的氯化鉑溶於 100 ml 的乙二醇中得到 0.01M 的氯化

鉑乙二醇溶液。

(2)取 2 g 的氫氧化鈉溶於 100 ml 的乙二醇中得到 0.5M 的氫氧化

鈉乙二醇溶液。

(3)取 3 ml 的 0.01M 氯化鉑乙二醇溶液再加入適量的乙二醇與適

量的 0.5M 的氫氧化鈉乙二醇溶液來配製 pH=11.2~11.3 的

1mM 氯化鉑乙二醇溶液 30 ml，經磁石攪拌均勻混合後，超音

波震盪 30 min。

- (4)將震盪後的溶液放入 100 ml 的單頸瓶中，使用油浴加熱溶液至 140°C 下迴流 2 小時。
- (5)待膠體溶液降至室溫後，用 pH meter 測量溶液的 pH 值。
- (6)將碳布接於電源供應器的正極，白金電極片接於電源供應器的負極，固定兩者間的距離為 0.5cm，沒入合成好的膠體溶液中，施加 0.1V 的正電位在碳布上，沈積時間為 5 小時。
- (7)沈積完成後，充分以去離子水清洗樣品，並將其置於真空烘箱 70°C 下烘乾。
- (8)將樣品浸泡於 pH = 2 的鹽酸水溶液 30 min 後，取出樣品以去離子水充分清洗，並將其置於真空烘箱 70°C 下烘乾。
- (9)把樣品放入高溫爐中，在空氣下加熱至 160°C 並持溫 1 小時。
- (10)接著將樣品放入另一個高溫爐中，先抽真空至  $3 \times 10^{-2}$  torr 以下，再回填氫氣與氮氣使爐管內的壓力回到常壓後，在氫氣：氮氣 = 1:9 的質量流率下加熱樣品至 160°C 並持溫 1 小時。
- (11)將樣品依序進行各種分析。

### 3.4.2 乙二醇膠體法結合電泳沈積法製備鉑鈦奈米顆粒於奈米碳管/ 碳布上

#### 3.4.2.1 成長奈米碳管所需之鐵-鈦觸媒層濺鍍

使用離子束濺鍍沈積系統，將具有疏水性的碳布(購自 E-tek

company)和鐵-鈦合金靶放入真空腔體中，抽真空至  $5 \times 10^{-6}$  torr 以下的背景壓力後，通入 2 sccm 的氬氣，使真空腔體保持在大約  $4 \times 10^{-4}$  torr 的工作壓力，就可以開始加入一指定電壓，產生電場後，氬氣會解離成  $Ar^+$  而撞擊靶材，靶材上的金屬原子被撞擊出來而沈積於碳布上，濺鍍時間為 10 分鐘，其表面形貌如圖 3-15 所示。

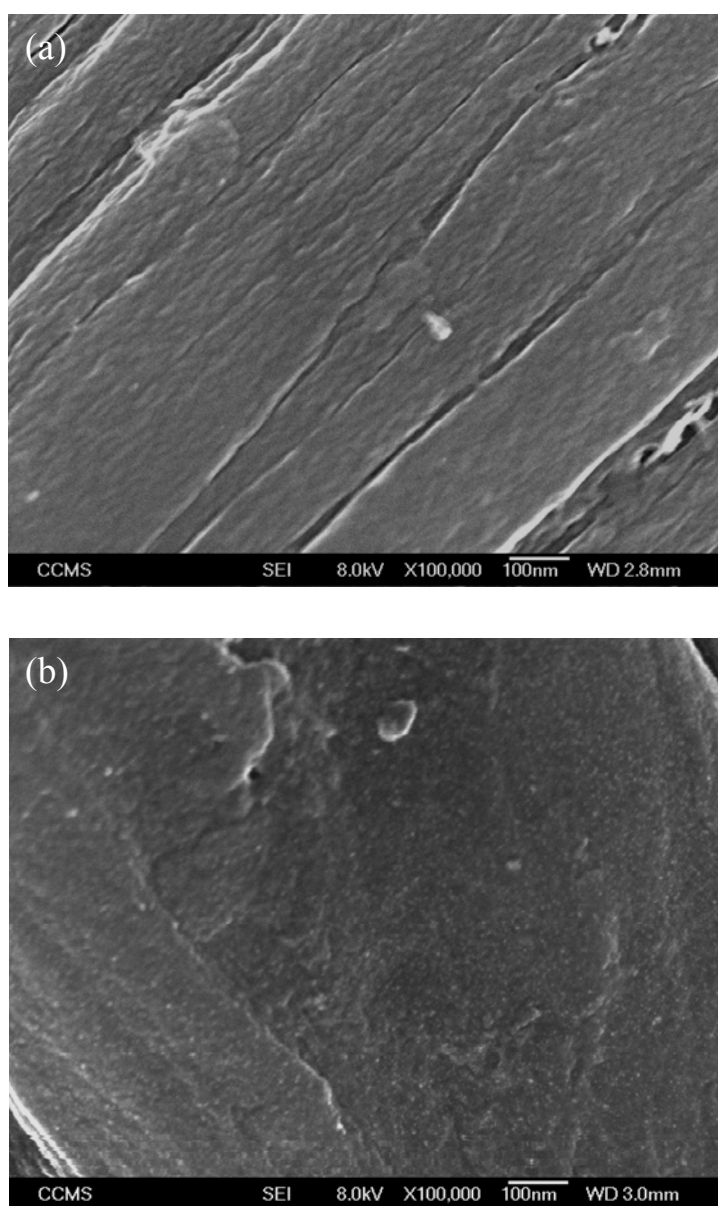


圖 3-15 碳布(a)與直接在碳布上濺鍍鐵-鈦觸媒(b)之 SEM 圖



### 3.4.2.2 微波電漿輔助化學氣相沉積法成長奈米碳管

首先以氫氣電漿處理試片表面，操作條件如表 3-1 所示，以氫氣電漿離子去除試片表面的水分子或雜質，並且提供能量使金屬觸媒能在碳布上進行表面遷移而成核，形成有利於碳管生成的活性點。當金屬觸媒成核後，再通入氮氣及甲烷等反應氣體來進行奈米碳管的成長，製程條件如表 3-2 所示，經過 10 分鐘的沈積反應，即可於碳布上生成奈米碳管，圖 3-16 為 MW-PECVD 的示意圖。而其表面形貌如圖 3-17 所示，由圖中可看出直接成長於碳布上的奈米碳管均勻地分佈在碳布的表面，奈米碳管的平均直徑約為 20 奈米，其長度約為數個微米長。

### 3.4.2.3 乙二醇膠體法合成鉑鈦奈米顆粒-未添加十二烷基硫酸鈉

與有控制 pH 值

- (1)取 0.337 g 的氯化鉑溶於 100 ml 的乙二醇中得到 0.01M 的氯化鉑乙二醇溶液。
- (2)取 0.113 g 的氯化鈦溶於 100 ml 的乙二醇中得到  $5.4 \times 10^{-3}$ M 的氯化鈦乙二醇溶液。
- (3)取 2 g 的氫氧化鈉溶於 100 ml 的乙二醇中得到 0.5M 的氫氧化鈉乙二醇溶液。
- (4)取 3 ml 的 0.01M 氯化鉑乙二醇溶液、5.5 ml 的  $5.4 \times 10^{-3}$ M 氯化鈦乙二醇溶液再加入適量的乙二醇與適量的 0.5M 氫氧化鈉乙

二醇溶液來配製 pH=11.2~11.3 含有 1mM 氯化鉑與 1mM 氯化鈦乙二醇溶液 30 ml，經磁石攪拌均勻混合後，超音波震盪 30 min。

(5)將震盪後的溶液放入 100 ml 的單頸瓶中，使用油浴加熱溶液至 140°C 下迴流 2 小時。

(6)待膠體溶液降至室溫後，用 pH meter 測量溶液的 pH 值。

表 3-1 氫氣電漿處理試片表面的操作條件

Source gas	H <sub>2</sub>
Gas flow rate (sccm)	80
Microwave power (W)	1K
Total pressure (torr)	28
Etching time (minute)	10

表 3-2 成長奈米碳管的製程條件

Source gas	H <sub>2</sub> +CH <sub>4</sub> +N <sub>2</sub>
Gas flow rate (sccm) [H <sub>2</sub> ]:[CH <sub>4</sub> ]:[N <sub>2</sub> ]	80:20:80
Total flow rate (sccm)	180
Microwave power (W)	2K
Total pressure (torr)	45
Deposition time (minute)	10

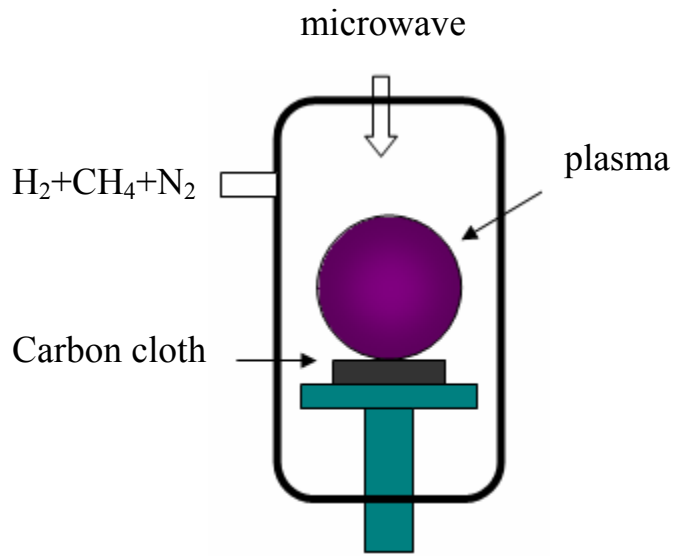


圖 3-16 MW-PECVD 的示意圖

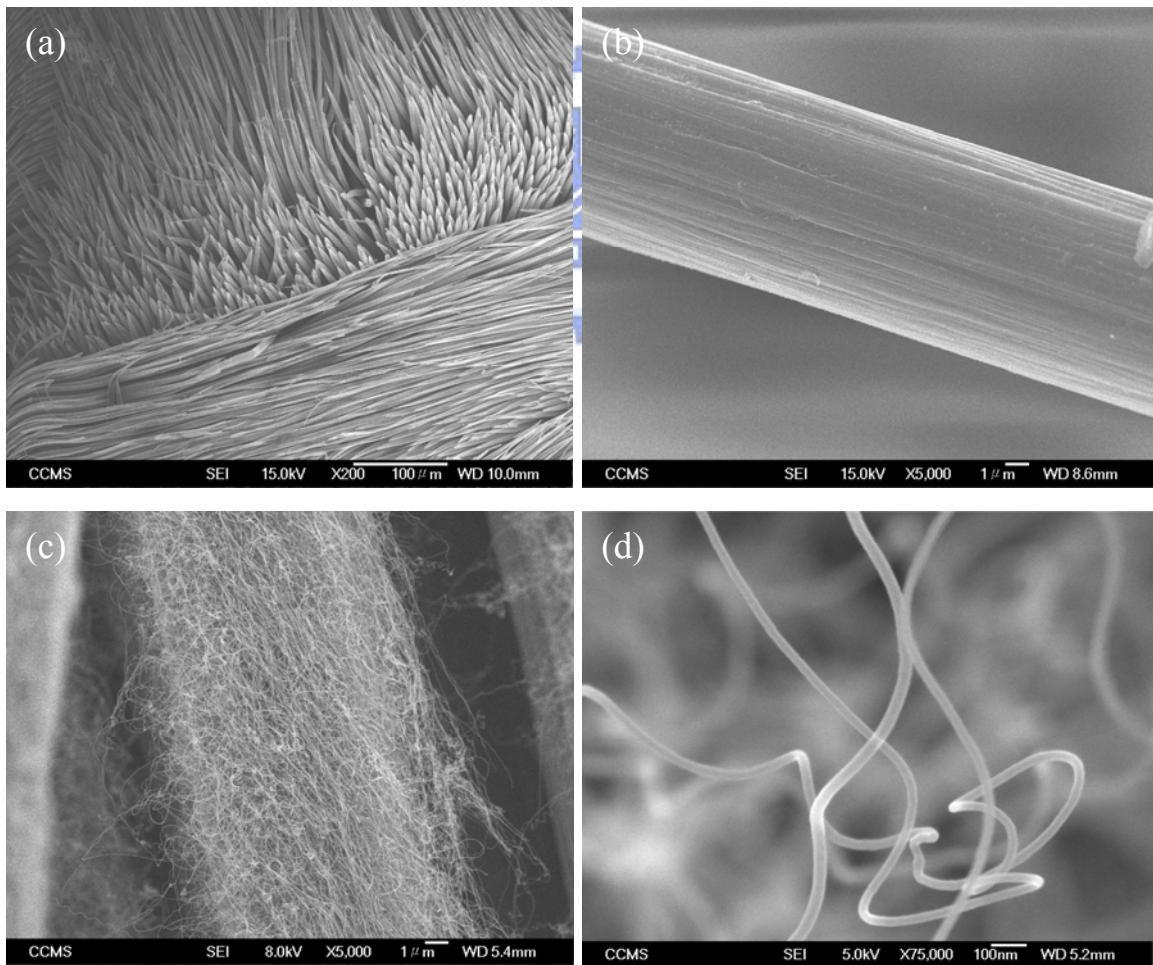


圖 3-17 碳布(a)(b)與直接在碳布上成長之奈米碳管(c)(d)的 SEM 圖

#### 3.4.2.4 電泳沈積法製備鉑鈦奈米顆粒於奈米碳管/碳布上-改變外加電壓

- (1)將適當大小的奈米碳管/碳布接於電源供應器的正極，白金電極片接於電源供應器的負極，固定兩者間的距離為 0.5cm，沒入合成好的膠體溶液中。
- (2)分別施加 0.1V、0.5V、1.0V、2.5V、5.0V 的正電位在奈米碳管/碳布上，製作沈積時間各為 10 min 的五個樣品。
- (3)沈積完成後，充分以去離子水清洗樣品，並將其置於真空烘箱 70°C 下烘乾。
- (4)將樣品浸泡於 pH = 2 的鹽酸水溶液 30 min 後，取出樣品以去離子水充分清洗，並將其置於真空烘箱 70°C 下烘乾。
- (5)把樣品放入高溫爐中，在空氣下加熱至 160°C 並持溫 1 小時。
- (6)接著將樣品放入另一個高溫爐中，先抽真空至  $3 \times 10^{-2}$  torr 以下，再回填氫氣與氮氣使爐管內的壓力回到常壓後，在氫氣：氮氣 = 1:9 的質量流率下加熱樣品至 160°C 並持溫 1 小時。
- (7)將樣品依序進行各種分析。

#### 3.4.2.5 電泳沈積法製備鉑鈦奈米顆粒於奈米碳管/碳布上-改變沈積時間

- (1)將適當大小的奈米碳管/碳布接於電源供應器的正極，白金電

極片接於電源供應器的負極，固定兩者間的距離為 0.5cm，沒入合成好的膠體溶液中。

(2)施加 0.5V 的正電位在奈米碳管/碳布上，製作沈積時間各為 10 min、20 min、40 min、60 min、80 min、100 min 的六個樣品。

(3)沈積完成後，充分以去離子水清洗樣品，並將其置於真空烘箱 70°C 下烘乾。

(4)將樣品浸泡於 pH = 2 的鹽酸水溶液 30 min 後，取出樣品以去離子水充分清洗，並將其置於真空烘箱 70°C 下烘乾。

(5)把樣品放入高溫爐中，在空氣下加熱至 160°C 並持溫 1 小時。

(6)接著將樣品放入另一個高溫爐中，先抽真空至  $3 \times 10^{-2}$  torr 以下，再回填氫氣與氮氣使爐管內的壓力回到常壓後，在氫氣：氮氣 = 1:9 的質量流率下加熱樣品至 160°C 並持溫 1 小時。

(7)將樣品依序進行各種分析。

### 3.5 實驗流程

#### 3.5.1 含浸法製備鉑奈米顆粒於碳布上

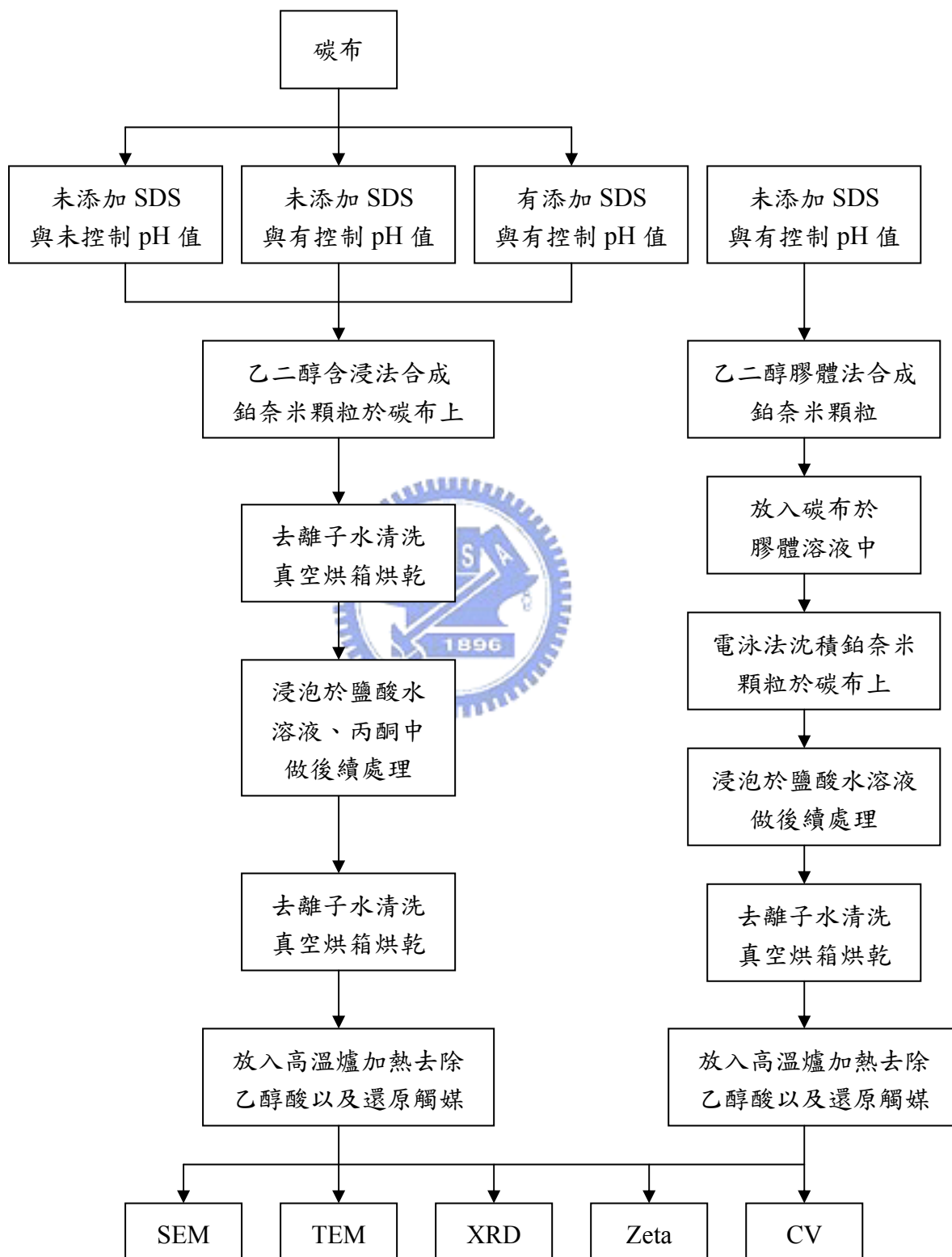


圖 3-18 含浸法製備鉑奈米顆粒於碳布上的實驗流程圖

### 3.5.2 膠體法結合電泳法製備鉑鈦奈米顆粒於奈米碳管/碳布上

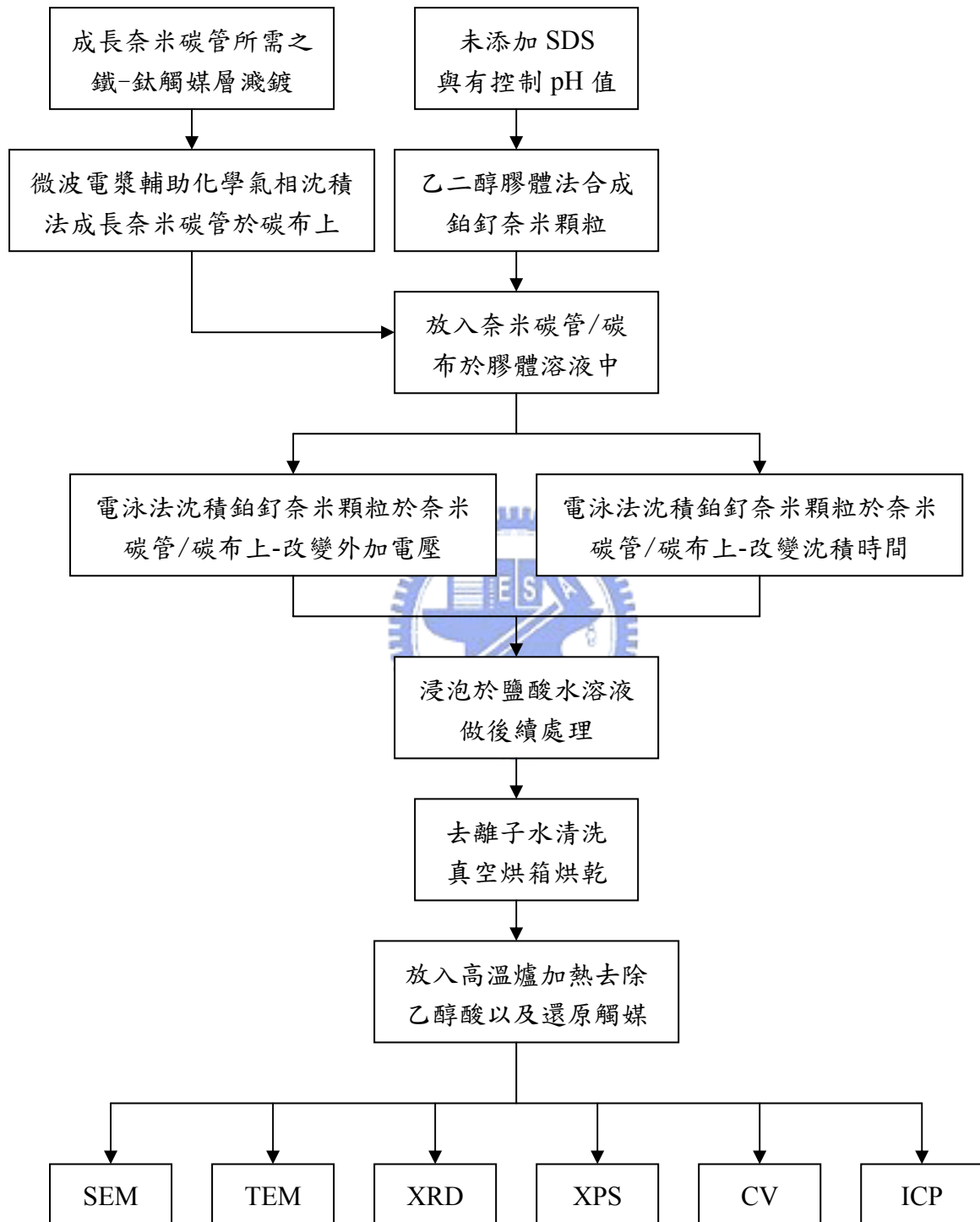


圖 3-19 膠體法結合電泳法製備鉑鈦奈米顆粒於奈米碳管/碳布上的實驗流程圖