

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

包含金屬奈米顆粒之奈米碳纖維之磁性及超導研究 研究成果報告(精簡版)

計畫類別：個別型
計畫編號：NSC 95-2113-M-040-002-
執行期間：95年08月01日至96年07月31日
執行單位：中山醫學大學應用化學系

計畫主持人：蘇啟榮

計畫參與人員：碩士班研究生-兼任助理：賴子偉、楊子奇、賴力行、王博彥
大學生-兼任助理：林巧雯、韓明婕、周亮吟、莊雅玲

處理方式：本計畫涉及專利或其他智慧財產權，2年後可公開查詢

中華民國 96年10月26日

以催化性化學氣相法合成及鑑定奈米碳纖維

蘇啟榮^{*1} 賴子偉² 雷健明²

¹中山醫學大學應用化學系 ²中國文化大學材料科學與奈米科技研究所
(NSC95-2113-M-040-002)

本研究係以La、Nb、Ti三種金屬作為催化劑，沸石NaX為吸附劑，利用催化性化學相沉積法來合成奈米碳纖維。於合成時通入N₂:100sccm作為保護性氣體、C₂H₂:200sccm為碳源來成長奈米碳纖維。由Powder-XRD的結果顯示出奈米碳纖維的樣品中確實含有NaX及金屬催化劑(La、Nb、Ti)。由TEM的圖片證實金屬包覆在中空奈米碳纖維之內。VSM磁性檢測的結果顯示，只有以Nb作為催化劑所合成的奈米碳纖維有較強的磁性訊號，其他條件下只有背景值。奈米碳纖維，經Raman圖譜得知，在吸收峰於1350 cm⁻¹左右存在D band訊號，在吸收峰於1580 cm⁻¹左右存在G band訊號。由Raman的分析，奈米碳纖維的成長，以Nb金屬的催化性效果最好。

關鍵字：奈米碳纖維(Carbon nanofibers)、催化性化學氣相沉積法(CCVD)

一、前言

奈米碳纖維最早的發現是在19世紀末，起因於人們在研究烴類熱裂解及一氧化碳歧化(dismutase)反應時，在催化劑表面生成物中混有極小的纖維狀物質。在20世紀90年代飯島澄男發現奈米碳管之後，合成奈米碳纖維才變的倍受注目。1991年飯島澄男，在他所研究的多碳化合物電弧蒸發合成時，在陰極的沉積物中，發現沉積物的中心位置有各式各樣閉合的石墨結構，並揭開了從未被觀察到的結構類型—奈米粒子和奈米碳管。從此研究開發出各種極細碳纖維，例如單壁奈米碳管、多壁奈米碳管或奈米碳纖維，從此碳纖維開始邁入奈米碳材研究的新領域。

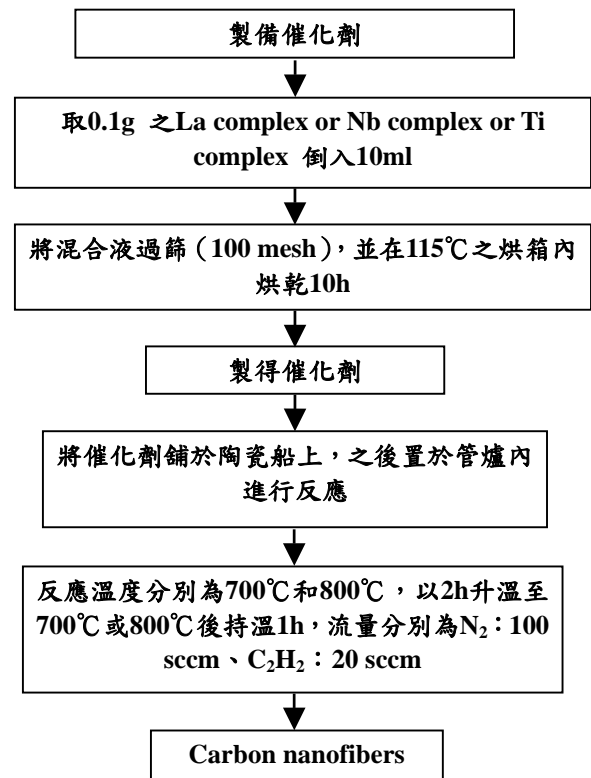
一般而言，奈米碳纖維的直徑大約在50~200nm之間，但目前有許多工作也把100nm以下的中空狀纖維定為奈米碳管。奈米碳纖維除了具有低密度、高比模量、高比強度、高導電性的性能外，還具有缺陷數量少、比表面積大、導電性能好、結構緻密等優點，可望用來作為催化劑擔體(toyonite)、鋰離子二次電池陽極材料、雙電層電容器電極、高效吸附劑、分散劑、以及做為複合材料中的補強材料

二、實驗方法

以天平秤取0.1克之Lanthanum (III) nitrate hexahydrate (99.99%-La) 或0.1克之NaNbF₆·Ammonium hexafluoronionbate (V), 99.99% H₄F₆NNb 或0.1克之Titanium(VI) (triethanolaminato)-isopropoxide，

80% solution in 2-propanol、1克之NaX及10毫升之純水置於燒杯內，使用攪拌器攪拌1h後，放入115°C烘箱內烘乾10h而製得催化劑(La/NaX或Nb/NaX或Ti/NaX)。將La/NaX或Nb/NaX或Ti/NaX催化劑鋪平於陶瓷船上，再放進管狀高溫爐(直徑2.54公分、長80公分)之中央均溫區進行反應，反應條件為溫度700°C或800°C，溫度達700°C或800°C時持溫1h，使用氣體流量分別為N₂:100sccm、C₂H₂:20sccm，來成長奈米碳纖維。

表1 實驗流程表



三、結果與討論

3-1 SEM 分析

使用La/NaX粉末作為催化劑，利用催化性化學氣相沉積法來成長碳纖維，在成長時通入 N_2 :100sccm作為保護性氣體、 C_2H_2 :20sccm為碳源，分別改變成長的溫度(700°C或800°C)來合成碳纖維。圖3-1-1是以溫度700°C，持溫1h，所成長的碳纖維SEM圖。從圖3-1-1(a)可知，碳纖維確實是從NaX沸石的孔洞中所長出，圖3-1-1(b)顯示碳纖維的成長方向呈現捲曲且不規則的方式，圖3-1-1(c)可量測得到，碳纖維的直徑大約是30nm。圖3-1-2是以溫度800°C，持溫1h，所成長的碳纖維SEM圖。圖3-1-2(a)為碳纖維整體成長的分布情況，圖3-1-2(b)可明顯看到碳纖維從NaX沸石中長出，經圖3-1-2(c)測量可得碳纖維的直徑約為150nm。由上述的結果可得知，由於合成溫度的提升，導致乙炔裂解在沸石上碳含量的增加，因此所合成的碳纖維直徑較合成溫度700°C來的大。

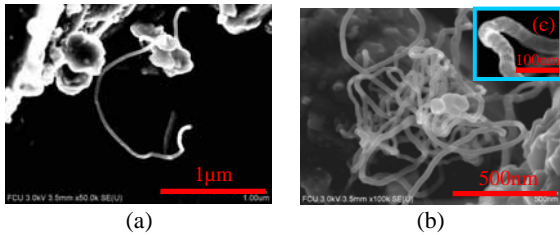


圖 3-1-1 以 La/NaX 作為催化劑，在溫度 700°C，持溫 1h 所成長的碳纖維，(a)五萬倍、(b)十萬倍、(c)三十五萬倍

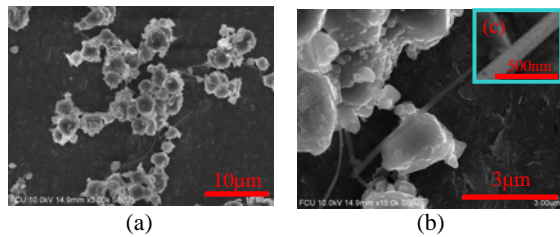


圖 3-1-2 以 La/NaX 作為催化劑，在溫度 800°C，持溫 1h，所成長的碳纖維，(a)三千倍、(b)一萬五千倍、(c)十萬倍

以 Nb/NaX 的粉末作為催化劑，使用催化性化學氣相沉積法，在溫度分別為 700°C 或 800°C 下來成長碳纖維。圖 3-1-3 是在溫度 700°C 下，持溫 1h，所成長的碳纖維 SEM 圖。從圖 3-1-3(a)可看出，碳纖維呈現螺旋狀的方式成長。圖 3-1-3(b)，可測得碳纖維的平均直徑約

為 100nm。但是以溫度為 800°C 所合成的樣品，經由 SEM 的拍攝過程中，並沒有發現任何碳纖維的形成。

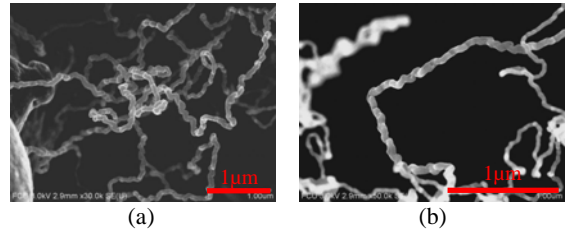


圖 3-1-3 以 Nb/NaX 作為催化劑，在溫度 700°C，持溫 1h，所成長的碳纖維，(a)三萬倍、(b)五萬倍

以 Ti/NaX 的粉末作為催化劑，使用催化性化學氣相沉積法，在溫度分別為 700°C 或 800°C 下來成長碳纖維。圖 3-1-4 是在溫度 800°C 下，持溫 1h，所成長的碳纖維 SEM 圖。圖 3-1-4(a)為碳纖維整體成長的情形，圖 3-1-4(b)碳纖維從 NaX 沸石中成長的局部放大圖，圖 3-1-4(c)、(d)可測得碳纖維的直徑約在 250~450nm。但是，以溫度 700°C 所合成的樣品，經由 SEM 的拍攝過程中，並無發現任何的碳纖維，主要原因為合成的溫度太低，故無法合成奈米碳纖維。

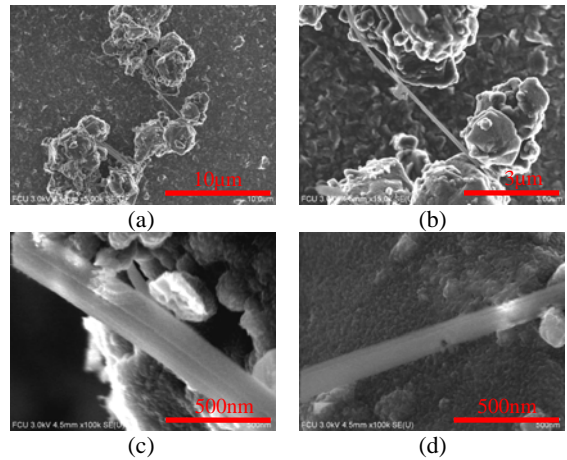
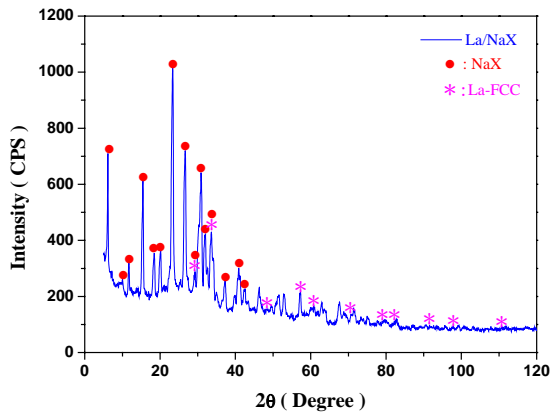


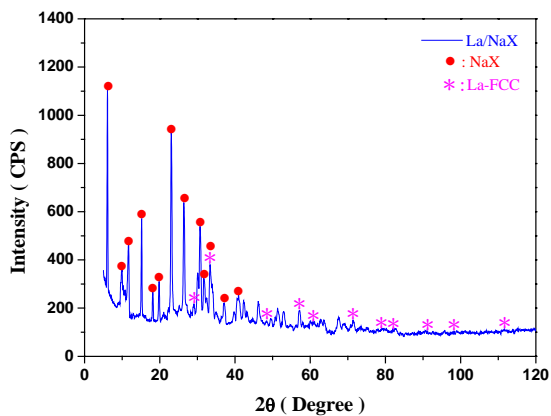
圖 3-1-4 以 Ti/NaX 作為催化劑，在溫度 800°C，持溫 1h，所成長的碳纖維，(a)五千倍、(b)一萬五千倍、(c)十萬倍、(d)十萬倍

3-2 XRD 分析

圖 3-2-1(a)和圖 3-2-1(b)分別是以 La/NaX 作為催化劑，在 700°C 和 800°C 所合成碳纖維的 XRD 繞射峰圖形，經由文獻的核對，所合成的樣品確定含有 NaX 沸石和 La (FCC) 金屬。



(a)



(b)

圖 3-2-1 以 La/NaX 作為催化劑，於(a)700°C、(b)800°C 下合成碳纖維之 XRD 圖

圖 3-2-2 是以 Nb/NaX 作為催化劑，在溫度 700°C 所合成碳纖維的 XRD 繞射峰圖形，經由文獻的核對，所合成的樣品確定含有 NaX 沸石和 Nb (BCC) 金屬。

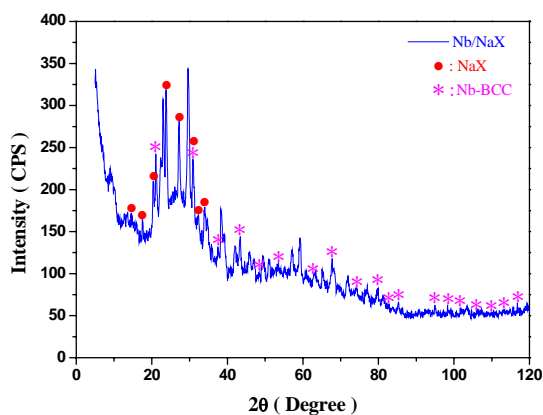


圖 3-2-2 以 Nb/NaX 作為催化劑，於 700°C 下合成碳纖維之 XRD 圖

圖 3-2-3 是以 Ti/NaX 作為催化劑，在溫度 800°C 所合成碳纖維的 XRD 繞射峰圖形，經由文獻的核對，所

合成的樣品確定含有 NaX 沸石和 Ti (HCP) 的金屬。

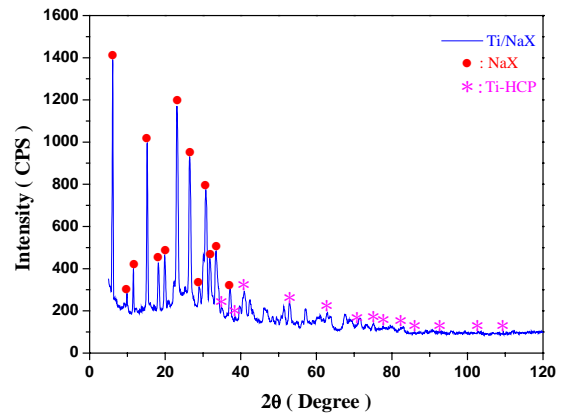


圖 3-2-3 以 Ti/NaX 作為催化劑，於 800°C 下合成碳纖維之 XRD 圖

3-3 TEM 分析

圖 3-3-1 和 3-3-2 是以 La/NaX 作為催化劑，分別在溫度 700°C 或 800°C 所合成碳纖維的 TEM 的圖片。圖 3-3-1 是在 700°C 下所合成的碳纖維，由圖 3-3-1(a) 可看出碳纖維整體成長的情形，從圖中可測得碳纖維之直徑約為 30nm，圖 3-3-1(b) 顯示碳纖維的管徑內，確實包覆有金屬之顆粒。圖 3-3-2 是在 800°C 下所合成的碳纖維，由圖 3-3-2 (a) 測得碳纖維的直徑約為 125nm，圖 3-3-2 (b) 可看到碳纖維管徑內，確實有包覆金屬的顆粒。

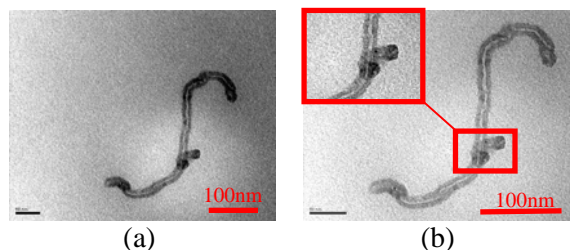


圖 3-3-1 以 La/NaX 作為催化劑，在 700°C 所合成碳纖維之 TEM 圖。(a)二十萬倍、(b)三十萬倍

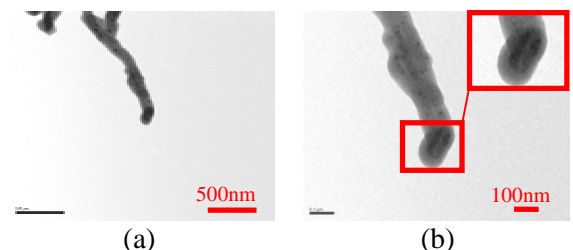


圖 3-3-2 以 La/NaX 作為催化劑，在 800°C 所合成碳纖維之 TEM 圖。(a)四萬倍、(b)十萬倍

圖 3-3-3 是以 Nb/NaX 作為催化劑，在溫度 700°C 所合成碳纖維的 TEM 的圖片。圖 3-3-3(a)、(b) 為碳纖維成長的形態，經測量可得其直徑約為 100nm，圖

3-3-3(c)顯示碳纖維之管徑內確實有包覆金屬顆粒。

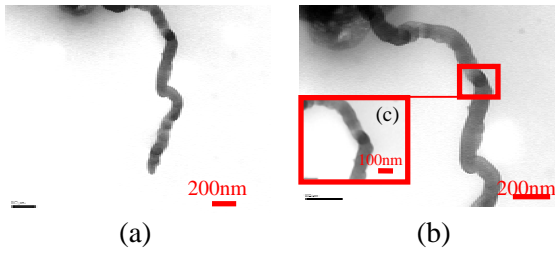


圖 3-3-3 以 Nb/NaX 作為催化劑，在 700°C 所合成碳纖維之 TEM 圖。(a)五萬倍、(b)八萬倍、(c)十五萬倍

圖 3-3-4 是以 Ti/NaX 作為催化劑，在溫度 800°C 所合成碳纖維的 TEM 的圖片。圖 3-3-4(a)為碳纖維整體成長的情形，經量測可得碳纖維直徑約 200nm，圖 3-3-4(b)顯示碳纖維管徑內確實有包覆金屬顆粒。

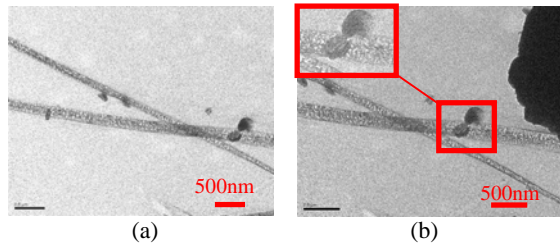


圖 3-3-4 以 Ti/NaX 作為催化劑，在 800°C 所合成碳纖維之 TEM 圖。(a)二萬五千倍、(b)三萬倍

3-4 VSM 分析

將合成的碳纖維樣品以震動式磁性測量儀(VSM)來測定樣品的磁性性質。因為在合成奈米碳化物時，會包含奈米級的金屬粒子，雖然已知 La、Nb、Ti 都為非磁性過渡金屬，但已知 La (FCC)、Nb、Ti 為元素超導體，其轉變溫度分別為 6K、9.5K 與 0.39K。

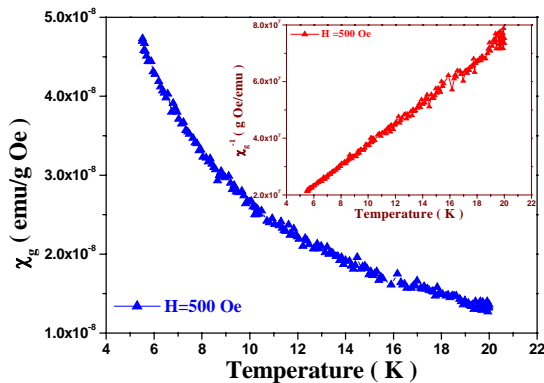


圖 3-4-1 以 La/NaX 作為催化劑，於 700°C 下合成碳纖維之磁化率與溫度圖

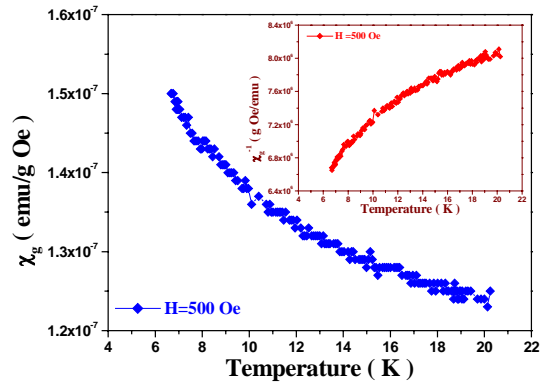


圖 3-4-1 以 La/NaX 作為催化劑，於 700°C 下合成碳纖維之磁化率與溫度圖

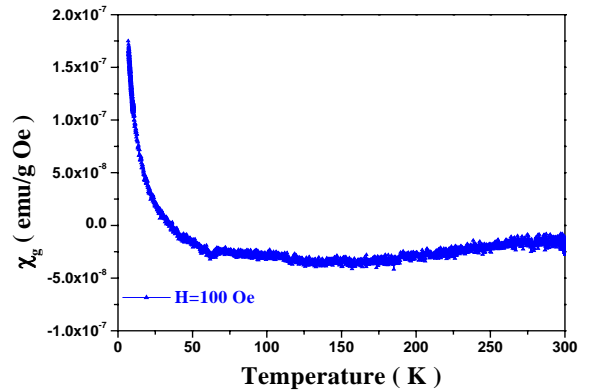


圖 3-4-2 以 Nb/NaX 作為催化劑，於 700°C 下合成碳纖維之磁化率與溫度圖

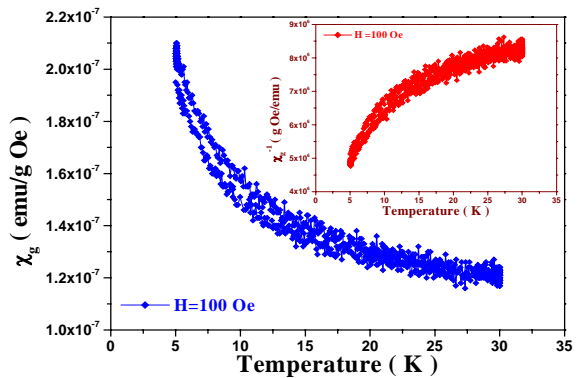


圖 3-4-3 以 Ti/NaX 作為催化劑，於 800°C 下合成碳纖維之磁化率與溫度圖

3-5 Raman 分析

由文獻得知，利用拉曼光譜儀所量測之樣品，吸收峰於 1350 cm^{-1} 時訊號屬於 D band；吸收峰於 1580 cm^{-1} 時訊號屬於 G band。圖 3-5 是以 La/NaX、Nb/NaX、

Ti/NaX作為催化劑，在溫度 700°C 或 800°C 所合成碳纖維之Raman圖。從圖 3-5 顯示，以La/NaX、Nb/NaX、Ti/NaX作為催化劑所合成之碳纖維，在 1350 cm^{-1} 左右確實有明顯之訊號，且此訊號屬於D band；在 1580 cm^{-1} 左右亦有明顯之訊號，且此訊號屬於G band。

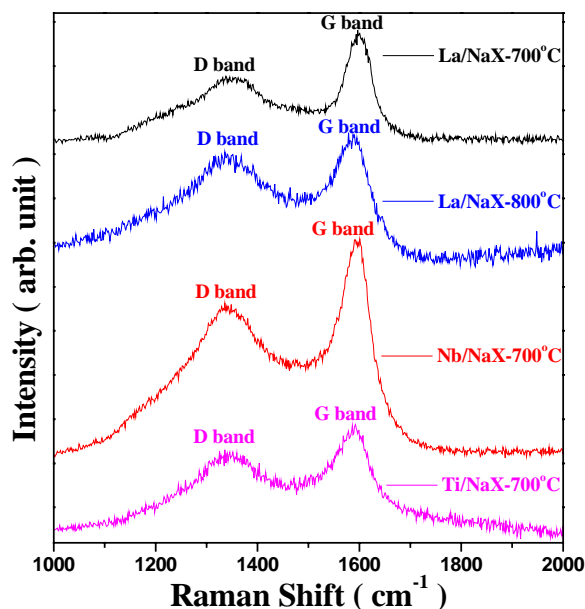


圖 3-5 以 La/NaX、Nb/NaX、Ti/NaX 作為催化劑，於 700°C 或 800°C 下合成碳纖維之 Raman 光譜圖

四、結論

1. 在成長溫度為 700°C 時，以 La/NaX、Nb/NaX 作為催化劑所合成的樣品中，發現有碳纖維，但是以 Ti/NaX 作為催化劑所合成的樣品中，無發現碳纖維。在成長溫度為 800°C 時，以 La/NaX、Ti/NaX 作為催化劑所合成的樣品中，發現有碳纖維，但是以 Nb/NaX 作為催化劑所合成的樣品中，無發現碳纖維。因此，成長的溫度是導致成功合成碳纖維主要的關鍵因素。
2. 於溫度 700°C 和 800°C 所成長的碳纖維，經由 X 光粉末繞射儀的檢測，證實樣品中確實含有 NaX 沸石及金屬 La (FCC)、金屬 Nb (BCC)、金屬 Ti (HCP) 的晶格結構。
3. 在合成溫度為 700°C 時，以 Nb/NaX 作為催化劑所合成的碳纖維中，利用 VSM 的檢測發現有較強磁性的訊號，其他條件下所合成的碳纖維只有背景值。
4. 在常溫常壓已知 La 為 HCP 結構，但 XRD 分析得知，La 為 FCC，因為 La 在高溫下會轉為 FCC 結構，推測可能因受碳纖維包覆，所以因而 La 受壓力下轉為

FCC。

5. 所合成的碳纖維，經由 TEM 的觀測，發現碳纖維皆為中空的結構，且碳纖維管徑內確實有包覆著金屬的顆粒。
6. 以 La/NaX、Nb/NaX、Ti/NaX 作為催化劑，於溫度 700°C 或 800°C 合成之碳纖維，經拉曼光譜儀的測量得知，所合成的碳纖維皆有明顯之 D band 與 G band 訊號，具有良好的石墨化結構。

五、參考文獻

1. Sumio Iijima and T. Tchihashi, *Nature* **363** (1993) 603 – 605.
2. L. F. Sun, Z. Q. Liu, X. C. Ma, D. S. Tang, W. Y. Zhou, X. P. Zou, T. B. Li, J. Y. Lin, K. L. Tan and S. S. Xie, *Chemical Physics Letters* **336** (2001) 392 – 396.
3. M. Pérez-Cabero, I. Rodríguez-Ramos and A. Guerrero-Ruiz, *Journal of Catalysis* **215** (2003) 305 – 316.
4. Guo-Bin Zheng, Keisuke Kouda, Hideaki Sano, Yasuo Uchiyama and Yi-Feng Shi, *Carbon* **42** (2004) 635 – 640
5. C. J. Liu, T. W. Wu, L. S. Hsu, C. J. Su, C. C. Wang and F. S. Shieu, *Carbon* **42** (2004) 2625 – 2630.
6. Jyongsik Jang, Joonwon Bae, Moonjung Choi and Seong-Ho Yoon, *Carbon* **43** (2005) 2730 – 2736.

誌謝

感謝國科會計畫案 NSC95-2113-M-040-002，對於本研究的贊助。感謝淡江大學物理系林大欽教授於磁性測量的幫助。感謝中山大學光電所李晁達教授於拉曼光譜的協助。