

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

石墨包裹奈米晶粒新材料的大量製造 (二)

電弧製程之控制因子研究

Large Quantity Production of Graphite Encapsulated Nanocrystalline Particles – Phase II. The Processing Optimization of An Arc Production System

計畫編號：NSC 88-2116-M-002-024

執行期限：87年8月1日至88年7月31日

主持人：鄧茂華 國立台灣大學地質學系

e-mail: mhteng@ccms.ntu.edu.tw

一、中文摘要

本年計畫所進行的系統改進與製程最優化工作成功的將初產物產量大提升。而且發現鎢電弧與石墨坩堝系統中，對產量影響最大的關鍵因素是「降低熱傳導」的石墨坩堝設計，其重要性遠遠超過其他之實驗參數。除此之外一個較重要的因素則為電弧之電流大小，大致與初產物之產量成正比關係。根據實驗結果所進行之多變量統計分析，得到產率與各變因參數的關係式如下：

$$P = -2.636 + 0.178 \times A - 3.855 \times W - 2.342 \times B$$

其中P為產率(g/hr)，A是電流(amp)，W是鎢棒直徑(mm)，B則是石墨紙參數。由於受到研究時程所限，雖然此系統之製程控制已有大幅進展，但預期仍有繼續改進的空間。

關鍵詞：鎢電弧、石墨、包裹、奈米晶粒。

Abstract

We had greatly improved the production rate of graphite encapsulated nickel nanocrystals using a tungsten arc and graphite crucible method, and

found that the key was the proper design of graphite crucible to reduce the heat loss (thermal conductivity), which turned out to be the most important factor and its effects overwhelmed that of all the other parameters combined. The next one important factor was the current, which directly proportional to the amount of the powder produced. Based on the final results, we derived an empirical equation:

$$P = -2.636 + 0.178 \times A - 3.855 \times W - 2.342 \times B$$

Where P is the production rate (g/hr), A is the arc current (amp), W is the diameter of tungsten electrode (mm), and B is the coded parameter of whether with or without Grafoil® in the system.

Although we have significantly improved the production process, the system is not fully optimized yet. The method could be further improved if we had more time,

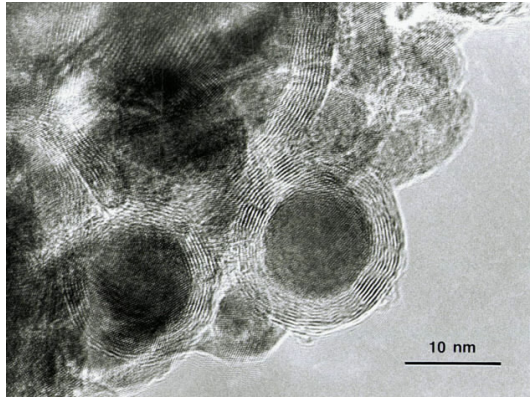
Keywords: tungsten arc, graphite, encapsulate, nanocrystals.

二、緣由與目的

1. GEM 奈米晶粒介紹

石墨包裹金屬(GEM)奈米晶粒材料(見圖一)是種粒徑在10至50 nm

(少數達 100 nm) 的球狀複合材料，其內核為金屬（鐵、鈷、鎳等），外殼則為數層至數十層厚的石墨（每層距離 0.34 nm）。



圖一、石墨包裹鎳奈米晶粒的穿透式電子顯微鏡(TEM)相片。

一般金屬奈米晶粒很容易受到外在環境影響而產生變化（如氧化反應、水合反應等），GEM 奈米晶粒中的金屬核心則因為被外覆的石墨層保護，即使放置於強酸（如鹽酸、硝酸、王水）中長達一年其性質也沒有變化。

2. GEM 奈米晶粒的發現與進展

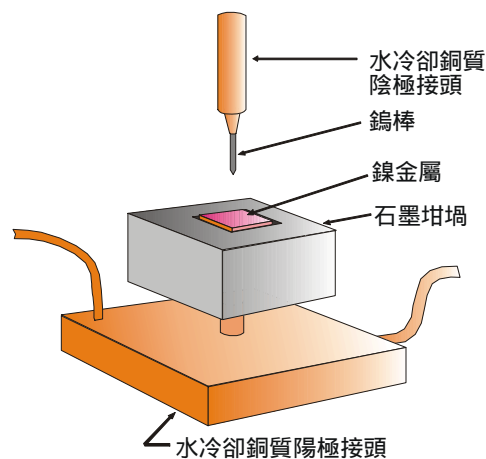
在數年前發現碳 60 的研究熱潮中，一些研究者想盡辦法要把金屬原子關進碳 60 的「籠子」構造之中。他們在使用含金屬或金屬氧化物的碳-碳電弧法製造碳 60 時，意外的發現產物中有極為少量的石墨包裹晶粒^[1,2]。但因為產量實在太少（可能每次實驗只有數百粒），所以雖然仍有更進一步的實驗^[3-5]，但卻無法進行一些重要的基礎科學研究。

這種情形持續到 1995 年才由美國西北大學的研究小組發明出經過改良後的鎢電弧法與石墨坩堝^[6,7]，開始可以製造出較大量（每次實驗約可收集到數百毫克，約 10^{15} 粒）的 GEM 材料，以及一些初步的性質分析工作^[8-11]。

GEM 的獨特構造與奈米級粒徑，使其在基礎科學的研究上有許多值得研究的題目。例如：GEM 的各種性質電、磁、機械、化學穩定性等。實際工業上的用途雖然尚不明確，但已有人建議未來可以做為量子點（當包裹半導體材料時）人體內的示蹤劑載體、高密度磁性儲存材料、磁性流體、奈米級機械裝置之軸承等的可能。

3. 本計畫的目的

本計畫為三年期計畫的第二年。前面第一年計畫已製造出石墨包裹奈米晶粒新材料^[12]。所採用的製造方法是改良式的鎢電弧與石墨坩堝法（裝置見圖二）。此裝置係根據以往本人在美國親自參與設計製造第一代設備的經驗，並針對前一代系統的缺失，在台灣重新建造並改進的新真空腔電弧系



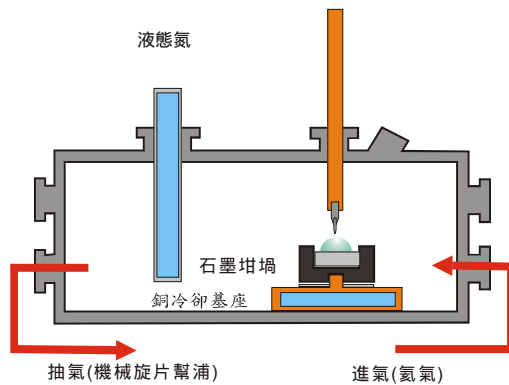
統。

圖二、鎢電弧裝置示意圖

第二年計畫則是在第一年的基礎上，改進整個系統的製造與控制，以達到增加產量的目的。所採用的方法主要包括重新設計部分裝置，與利用多變量統計法來研究最重要的實驗控制因子等。

三、結果與討論

1. 重新設計電弧裝置



圖三、鎢電弧真空腔系統示意圖

本計畫的主要工作，如前述第一年為設計與製造鎢電弧真空腔系統。此系統包括幾個次級系統：鎢電弧裝置（包括石墨坩堝、陰陽極銅座接頭等，請見圖二）真空腔（含製造腔與收集腔）真空系統（進氮氣與抽氣幫浦等）電弧之電源供應系統、水冷卻循環系統等。

主系統之真空腔部份的示意圖請見圖三。其中最重要的部分是位於真空腔右半部的鎢電弧裝置，第二年的重點之一就是繼續改進其設計，減少電弧裝置中石墨坩堝熱量的散失，增加產製的效率。

為了達到減少導熱的目的（並且要維持導電），傳統陶瓷坩堝均不能採用。最直接的方法就是增加鎳金屬與石墨坩堝間石墨紙的層數。因為石墨在 c 軸方向導熱較差，所以可以達到減少散熱的目的。更進一步可以在石墨紙各層間放入少量石墨粉，以增加層間空隙減少散熱。雖然電阻會增加，但實驗結果發現並不會影響電弧裝置的正常操作。

此新設計需要密切注意鎳金屬中碳的含量。原本的設計中鎳金屬會隨著實驗溫度而從石墨坩堝中溶出所需要的碳，但新設計必須防止石墨紙的溶解。因此在實驗進行前必須加入定量的碳粉，讓鎳塊所含碳量達到飽和。目前所用的石墨紙可達到五層，除最上層有溶解現象外，其餘各層在

實驗前後均無變化。

至於產量則由於此新設計而大幅提高一個數量級，達到每小時有數公克的初產物。至於從其中酸溶出的 GEM 並沒有預期的多，這可能是因為鎳塊中的碳含量還不夠多的緣故，有待進一步研究。

2. 多變量統計分析實驗參數

根據以往經驗，我們選定幾個實驗參數：(1)氮氣之電壓、(2)電弧之電流、(3)鎢棒陰極的直徑、與(4)在石墨坩堝外包圍石墨紙與否等四個參數。（見表一）

表一、本實驗的四種變因與其分級

| 變因的分級 | 本實驗的四種變因 | | | |
|---------|-----------|--------|---------|--------|
| | 氣壓 (torr) | 電流 (A) | 鎢棒 (mm) | 坩堝包石墨紙 |
| Level 1 | 250 | 120 | 3 | 是 |
| Level 2 | 350 | 150 | 4 | 否 |
| Level 3 | | 180 | | |

接著按照實驗設計方法，訂出各種組合，請見表二。根據此設計所進行的實驗結果列於表二的最後一欄。產率所代表的是從真空腔所收集到的初產物量除以實驗時間，單位以每小時幾克(g/hr)來表示。最後根據實驗結果進行多變量統計分析^[13]，得到產率與各變因參數的關係式如下：

$$P = -2.636 + 0.178 \times A - 3.855 \times W - 2.342 \times B$$

其中 P 為產率(g/hr), A 是電流(amp), W 是鎢棒直徑(mm), B 則是石墨紙參數。R² 可以達到 0.96，因此是個不錯的迴歸式。其中更以電流的 T 值最大（約 9），是各參數中最重要因子。

四、計畫成果自評

本計畫執行的結果，已達成原提計畫書中所提議的大部份重大項目。本計畫是三年期計畫的第二年，重新設

計了更有效的電弧裝置，也找出與產量相關的重要控制因子，並得出它們的關係式。產量也大幅提高了一個數量級，向基礎研究與實用量產方面邁進一大步。

表二 以實驗設計所選出的組合與結果

| 組合代號 | 本實驗的四種變因 | | | | 產率 (g/hr) |
|------|-----------|--------|---------|-----|-----------|
| | 氣壓 (torr) | 電流 (A) | 電極 (mm) | 石墨紙 | |
| 1 | 250 | 150 | 3 | 有 | 1.98 |
| 2 | 350 | 180 | 3 | 沒有 | 1.82 |
| 3 | 250 | 120 | 3 | 沒有 | 1.20 |
| 4 | 350 | 150 | 4 | 沒有 | 2.14 |
| 5 | 250 | 180 | 4 | 沒有 | 5.00 |
| 6 | 350 | 180 | 4 | 有 | 5.46 |
| 7 | 350 | 120 | 4 | 有 | 1.01 |
| 8 | 350 | 150 | 3 | 沒有 | 3.45 |
| 9 | 250 | 150 | 4 | 有 | 2.50 |
| 10 | 250 | 180 | 3 | 有 | 8.26 |

可惜第三年計畫並未通過，不能繼續完成系統最優化工作。但由目前成果來看，要進一步增加產量並不會太困難。

目前為止所遇到的最大困難，仍如上一報告所述，是需要更多高解析度穿透式電子顯微鏡 (HRTEM) 等貴重儀器的支援與配合。以目前貴儀中心排隊等待的情況，顯然嚴重影響到實驗結果的驗證與計畫成果品質。

五、參考文獻

- [1] Tomita, M., Saito, Y., and Hayashi, T. (1993) LaC₂ encapsulated in graphite nano-particle. *Jpn. J. Appl. Phy.*, Vol. 32 Part 2, No. 2B, L280-282.
- [2] Subramoney, S., Ruoff, R. S., Lorents, D. C., and Malhotra, R. (1993) Radial single-layer nanotubes., *Nature*, Vol. 366, p.637.
- [3] Saito, Y., Yoshikawa, T., Okuda, M., Ohkohchi, M., Ando, Y., Kasuya, A., and Nishina, Y. (1993a) Synthesis and electron-beam incision of carbon nanocapsules encasing YC₂. *Chemical Physics Letters*, Vol. 209, No. 1,2, p. 72-76.
- [4] Saito, Y., Yoshikawa, T., Okuda, M., Fujimoto, N., Yamamuro, S., Wakoh, K., Sumiyama, K., Suzuki, K., Kasuya, A., and Nishina, Y. (1993b) Iron particles nesting in carbon cages grown by arc discharge. *Chemical Physics Letters*, Vol. 212, No. 3,4, p. 379-383.
- [5] Subramoney, S., Lorents, R. R. S., Chan, D. C., Malhotra, B., Dyer, R., and Parvin, K. M. J. (1994) Magnetic separation of GdC₂ encapsulated in carbon nanoparticles. *Carbon*, Vol. 32, No. 3, p. 507-513.
- [6] Dravid, V. P., Host, J. J., Teng, M. H., Elliott, B. R., Hwang, J.-H., Johnson, D. L., Mason, T. O., and Weertman, J. R. (1995) Controlled-size nanocapsules. *Nature*, Vol. 374, No. 13, p. 602.
- [7] Teng, M. H., Host, J. J., Hwang, J.-H., Elliott, B. R., Weertman, J. R., Mason, T. O., Dravid, V. P., and Johnson, D. L. (1995) Nanophase Ni particles produced by a blown arc method. *J. Mater. Res.*, Vol. 10, No. 2, p. 233-236.
- [8] Hwang, J.-H., Dravid, V. P., Teng, M. H., Host, J. J., Elliott, B. R., Johnson D. L. and Mason, T. O. (1997) Magnetic properties of graphitically encapsulated nickel nanocrystals. *J. Mater. Res.*, Vol. 12, No. 4, p. 1076-1082.
- [9] Host, J. J., Dravid, V. P., Teng, M. H., Elliott, B. R., Hwang, J.-H., Mason, T. O., Johnson, D. L. and Dravid, V. P. (1997) Graphite encapsulated nanocrystals produced using a low carbon:metal ratio. *J. Mater. Res.*, Vol. 12, No. 5, p. 1268-1273.
- [10] Elliott, B. R., Host, J. J., Dravid, V. P., Teng, M. H., and Hwang, J.-H. (1997) A descriptive model linking possible formation mechanisms for graphite-encapsulated nanocrystals to processing parameters. *J. Mater. Res.*, Vol. 12, No. 12, p. 3328-3333
- [11] Host, J. J., Dravid, V. P. and Teng, M. H. (1998) Systematic study of graphite encapsulated nickel nanocrystal synthesis with formation mechanism implications. *J. Mater. Res.*, Vol. 13, No. 9, p. 2547-2554.
- [12] 國科會專題研究計畫成果報告(NSC87-2116-M-002-014)。
- [13] 國科會大專學生參與專題研究計畫成果報告(NSC88-2815-C-002-033-E)。