

以真空噴氣式電弧合成石墨包裹奈米鐵晶粒之初步結果

陳永得、蔡少葳、鄧茂華*

國立台灣大學地質科學系

* E-mail address: mhteng@ntu.edu.tw

摘要

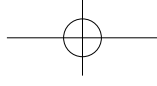
石墨包裹奈米顆粒 (GEM) 之結構分為內核及外殼，內核是奈米級的金屬顆粒，外殼則是多層的石墨，顆粒大小介於 10–100 nm 之間。由於外層的石墨層可保護內部的金屬顆粒免於氧化或酸侵蝕，因此可以長期保持金屬顆粒在奈米尺度下的行為與特性。GEM 因為具有極大的比表面積及穩定的物性，所以是一種非常具有應用潛力的奈米材料。

本研究工作分為兩大部分，第一是為了要能夠控制產物的粒徑，我們設計製造了全新的真空艙，並率先採用了環型噴氣的設計來合成 GEM。初步實驗結果發現，當使用環型噴氣合成石墨包裹奈米鐵晶粒，產物會自燃而形成氧化鐵，顯示顆粒變小後會促進鐵的自燃反應，目前雖以水中收集法避免初產物在一開艙就立刻自燃氧化的情形，但在後續酸溶純化過程中仍有顆粒迅速氧化的現象，此為尚待解決的問題。第二部份的工作則是發展出使用鑽石碳源的製程，以避免因為噴氣而減低產量。經過實驗後發現使用人造鑽石作為碳源時，初產物的產量提高 50%，而酸溶後純化之良率也提高為 250%。由於人造鑽石在常壓下是亞穩定相，所以在實驗中比石墨 (原始實驗所採用的碳源) 更容易溶進金屬中，因而提高了石墨在金屬中的溶解度與均勻度，有效減低原先包裹不完全或是碳質碎屑過多的問題。

一、研究目的

石墨包裹奈米晶粒 (graphite encapsulated metal nanoparticles, GEM) 的結構分為內核的金屬及外殼的石墨層，顆粒大小介於 10–100 nm 之間，其特殊的外覆石墨層結構，可使此材料具有耐強酸侵蝕以及抗氧化或水合反應的能力，加上此材料具有極大的比表面積及穩定的物性，可以保持金屬顆粒在奈米尺度下的性質與特性，所以是一種很有應用潛力的奈米材

料^[1-4]。由於這些性質使得此種材料可以在不同領域上做各種的應用，如氣體感測器、藥物載體等。但其物理性質會隨著顆粒大小的不同而有所變化，例如不同大小的奈米金屬顆粒，對各種氣體敏感度有差異；當磁性奈米金屬顆粒縮小至單磁區 (single domain，約 5–15 nm) 大小時，其高矯頑磁力 (coercive force) 的特性，也會使其運用在儲存媒介時，有更好的儲存性質。也就是說，若能控制顆粒大小，就能夠控制所合成的 GEM 的性質。



爲了要能夠控制產物的粒徑大小並維持電弧製程之高蒸發效率的優勢，本研究工作分爲兩部份：一是重新設計製造一個具有噴氣系統的新真空艙系統，二是大幅改進電弧法製程之效率及良率，並使用更有效的碳質來源（人造鑽石粉末）來合成石墨包裹奈米顆粒，以期可以在使用噴氣式電弧降低顆粒粒徑外，並不會因爲噴氣的冷卻效果而大幅降低了實驗後的產量及酸溶後良率。

二、實驗方法及步驟

本研究的主要目的是控制產物顆粒的粒徑，爲此必須在以電弧法製造的過程當中以噴氣的方式來加以控制，但是由於舊有的真空製造裝置並無法再增加噴氣裝置，所以我們以舊有裝置爲基礎，重新設計並製造一組真空電弧系統（如圖 1），除了改進舊裝置的缺點外並加上了環型噴氣裝置（如圖 2，直徑爲 140 mm，上面有八個直徑爲 1.6 mm 的孔，均朝向中心）。

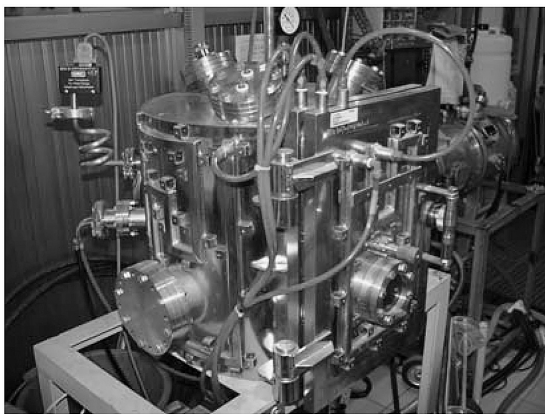


圖 1 真空艙外觀照片。

Teng et al.^[5] 在 1995 年利用單向噴氣成功降低了奈米鎳晶粒的粒徑大小，但是由於單向噴氣會造成電弧外形改變，並會大幅降低蒸發

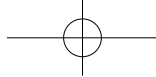


圖 2 噴氣裝置圖。

的效率而抹煞了電弧高產量的優勢。爲了要改善這個情況，我們設計了環型噴氣，八個噴氣口朝中心電弧吹氣。實驗中噴氣有兩個效果，一是稀釋，二是冷卻。稀釋是指當我們噴氮氣時，會提高氮氣在電弧周圍顆粒聚合成長區中的濃度，相對降低了 GEM 顆粒在此區的濃度，也就會降低顆粒間因碰撞而聚合成長的機會。第二是冷卻，對於電弧而言，我們所噴的氮氣溫度是相當低的，會降低在電弧區周圍顆粒聚合成長區中的溫度，換句話說，就是均勻壓縮了聚合成長區的空間，如此也達到控制粒徑大小的效果，但又不至於太過影響電弧的高蒸發效率。本實驗的步驟可分爲兩個階段，第一階段爲粉末製造，第二階段爲酸溶回收^[6,7]。（圖 3），在實驗過程中，啓動電弧進行粉末製造時，會同時在垂直電弧的方向持續噴氮氣直到實驗結束，實驗總時間爲兩小時，但是有時會因爲蒸發效率過高，爲避免電弧穿過原料而破壞坩堝，則會提早結束實驗。

三、結果與討論

在使用新設計的真空艙合成石墨包裹奈米鐵晶粒的實驗中，發現在沒有噴氣的時候，產



以真空噴氣式電弧合成石墨包裹奈米鐵晶粒之初步結果

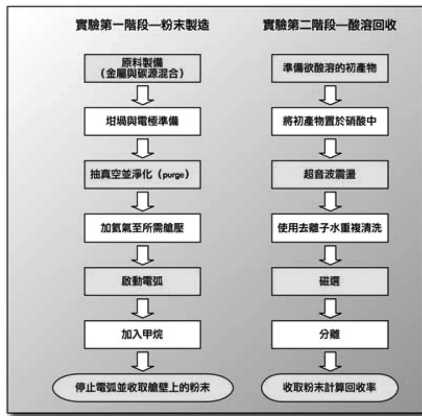


圖 3 實驗流程圖。

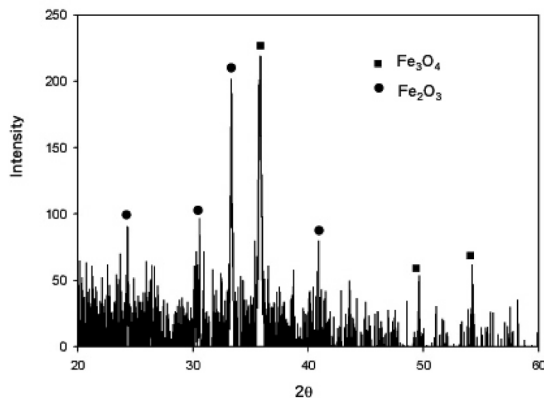


圖 4 自燃後產物的 XRD 圖。

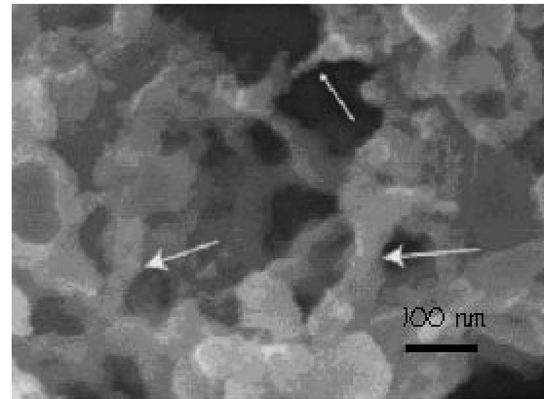


圖 5 自燃後產物的 SEM 照片。

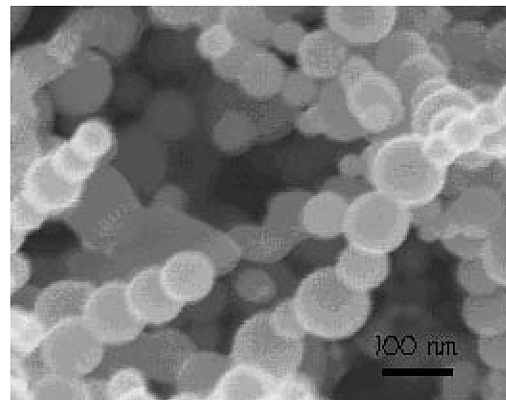


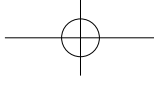
圖 6 未噴氣產物的 SEM 照片。

物的結構與外形和使用舊有真空爐所合成的石墨包裹奈米鐵晶粒並無太大差異；但是在噴氣實驗結束後在收集產物的過程中產物會有劇烈的自燃現象。推測這是由於在使用噴氣之後，奈米鐵顆粒的粒徑變小，顆粒的表面積增加，而大幅提高了顆粒的自燃機會。但也因為噴氣後產物的劇烈自燃現象，而無法對噴氣後的產量跟回收良率加以定量。

圖 4 是自燃後產物的 XRD 圖樣。在 XRD 的分析中只有 Fe_3O_4 及 Fe_2O_3 ，都是鐵的氧化物。圖 5 是自燃後產物的 SEM 照片，由照片中我們可以發現許多不規則狀顆粒，這與未噴氣的產物的 SEM 照片所顯示的球狀顆粒 (圖

6) 有很大的差別。這表示劇烈的氧化作用 (自燃)，所放出的熱量使部份顆粒有類似燒結的現象；在圖 5 中的箭頭處，可以發現有像頸狀 (neck) 的連接特徵。

當採用人造鑽石作為碳源合成石墨包裹奈米鐵晶粒時，初產物的產量會提升 50%，且酸溶後的良率會提升為 250%。其原因推測是由於鑽石在常壓下為亞穩定相，因此在電弧實驗中，坩堝中的人造鑽石會被鐵金屬催化形成許多的小石墨片。與採用石墨的原始實驗程序相比較，石墨與金屬接觸的表面積大增，因此提高了碳在金屬中的溶解度與均勻程度。也因此電弧所蒸發的金屬與碳的混合蒸氣中，因碳



量不足而無法包裹的情形大幅減少，而使得酸溶後的良率提高^[8]。

四、結論

在本實驗中率先設計製造之環形噴氣系統，雖然會使得到的 GEM 產物在接觸空氣後會產生自燃現象，使我們無法得到粒徑分布，但也表示可以有效降低 GEM 的顆粒粒徑大小，證明用環形均勻噴氣的方法可以控制 GEM 的粒徑大小。另外為了不使噴氣影響產物的生產效率，在實驗中採用了人造鑽石粉末取代石墨碎片成為碳源，能大幅提高 GEM 的回收率。初步結果顯示此新真空艙噴氣系統能有效控制 GEM 顆粒粒徑並維持一定的生產效率。

大學地質科學系碩士論文 (2002).

- [8] 蕭崇毅, 合成石墨包裹奈米金屬晶粒製程中熔融金屬內碳原料變化之初步研究, 台灣大學地質科所系碩士 (2006).

參考文獻

- [1] V. P. Dravid, J. J. Host, M. H. Teng, B. R. Elliott, J. H. Hwang, D. L. Johnson, T. O. Mason, and J. R. Weertman, *Nature*, **374**, 602 (1995).
- [2] J. Jiao and S. Seraphin, *J. Appl. Phys.*, **80**, 103 (1996).
- [3] J. J. Host, V. P. Dravid, M. H. Teng, B. R. Elliott, J. H. Hwang, T. O. Mason, and D. L. Johnson, *J. Mater. Res.*, **12**, 1268 (1997).
- [4] X. L. Dong, Z. D. Zhang, S. R. Jin, and B. K. Kim, *J. Appl. Phys.*, **86**, 9701 (1999).
- [5] M. H. Teng, J. J. Host, J. H. Hwang, B. R. Elliot, J. R. Weertman, T. O. Mason, V. P. Dravin, and D. L. Johnson, *J. Mater. Res.*, **10**, 233 (1995).
- [6] 林春長, 石墨包裹奈米鈷晶粒之純化研究, 台灣大學地質科學系碩士論文 (2002).
- [7] 鄭啓輝, 用電弧法在甲烷與氬氣混合氣體中合成石墨包裹奈米鎳晶粒的初步結果, 台灣

