

海膽狀奈米碳材製備及其性質之研究

Preparation and Properties of Sea Urchin-like Carbons Using Thermal Chemical Evaporation

廖坤厚¹、林正直¹、莊誌銘²

Kun-Hou Liao, Cheng-Chih Lin, Chih-Ming Chuang,

¹ 空軍航空技術學院軍事氣象系

¹Department of Military Meteorology Engineering

Air Force Institute of Technology

² 國立成功大學材料科學與工程學系

²Department of Materials Science and Engineering

National Cheng Kung University

摘要

本研究利用熱化學氣相沉積法(thermal chemical vapor deposition)成長一維奈米碳材(奈米碳管與奈米碳纖維)，其中奈米碳纖維(carbon nanofibers)於中孔洞碳材(mesoporous carbons)上製備海膽狀奈米碳材(sea urchin-like carbons)以改善其導電性；首先將硝酸鐵水溶液以熱迴流方式將成長奈米碳纖維之催化劑擔載於中孔碳上，再以甲烷為碳源於 800°C 及 900°C 下反應生成奈米碳纖維；奈米碳纖維的成長讓中孔碳間有良好的接觸，由於奈米碳纖維優異的導電性，成功的降低中孔碳之電阻值將近 30%。

關鍵字：海膽狀奈米碳材，奈米碳纖維，熱化學氣相沉積法，中孔洞碳材。

Abstract

One-dimensional nanocarbons, including carbon nanotubes and nanofibers (CNFs), were grown on catalyst-seeded mesoporous carbons using thermal chemical vapor deposition. The catalyst was applied to the mesoporous carbons by a dip coating process followed by a high temperature reduction. The growth of carbon nanotubes/nanofibers (sea urchin-like carbons) then took place through the thermal decomposition of methane at temperatures of 800 degrees C or 900 degrees C. Carbon nanotubes/nanofibers grown on mesoporous carbon particles provide interconnects among the particles. Intimate contacts between the CNTs/CNWs and the mesoporous carbons were also observed. Due to these interconnects and the intimate contacts, the electrical resistance mesoporous carbons having carbon nanotubes/nanofibers is approximately 30% lower than that of mesoporous carbons.

Keywords : sea urchin-like carbons, carbon nanofibers, thermal chemical vapor deposition, mesoporous carbons

一、前言

多孔性碳材因其化學穩定性及大表面積廣泛的被應用於吸附劑和觸媒載體[1]；且其具導電性亦被使用於燃料電池或電化學電容器之電極[2,3]。於電化學應用上其表面過小的孔洞分佈阻礙電解質分子傳遞至電極[4]；然而中孔洞碳材(mesoporous carbons)具有較大的孔徑將中孔洞碳材應用於電化學系統中將可解決此一問題；一般而言，製備中孔洞碳材常以 SiO_2 為模板其優點在於可控制其孔洞結構，典型的中孔碳其表面積一般由 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ ，孔洞體積由 $0.5 \text{ m}^3/\text{g}$ 至 $2 \text{ m}^3/\text{g}$ ，孔徑分佈約在 2 nm 至 50 nm 間，由於以上的特性，中孔碳可應用於許多的領域，特別是可作為各種電化學系統中的電極材料，有文獻指出將觸媒載體由多孔性碳材置換為中孔碳可增加其有效觸媒之擔載量[5]。此外，中孔碳可依所需製備成較大孔徑及有序的孔洞結構以允許自由擴散避免觸媒粒子阻塞於微孔(micropores)中[6]。但中孔碳與中孔碳間不良的接觸使其具有較高接觸電阻(contact resistance)，此將對限制電化學系統之效率。

為了降低其接觸電阻，本研究發展將奈米碳纖維(carbon nanofibers)成長於中孔碳上，由於奈米碳纖維為高長徑比之一維奈米結構，其能形成網路架構(network)並提供中孔碳間有良好的接觸，另一方面其具有良好的導電性於電化學系統中提供為電子傳輸的途徑；本研究成功的成長奈米碳纖維於中孔碳上製備出海膽狀奈米碳材並有效的改善其導電性。

二、實驗

2.1 中孔碳製備

中孔碳的製備以 polyethylene oxide (PEO)及 phenol formaldehyde resin (PF)為高分子模板，混合後加入稀釋的 silica solution 並調整 pH 值範圍於 4.0 至 5.0 合成均相的 PEO-PF-silica 複合材，再將其在氬氣下進行

熱裂解碳化，碳化後所得產物在以 HF 酸洗移除 silica 模板所產物即為中孔碳[7]。

2.2 催化劑擔載

合成海膽狀碳材，須先將催化劑擔載於中孔碳上再進行熱化學氣相沉積以成長奈米碳纖維，本研究以鐵為催化劑，將 0.01M 硝酸鐵水溶液為觸媒先驅物於 90°C 下熱迴流 3 小時後過濾並置入烘箱於 120°C 下烘乾。

2.3 成長奈米碳纖維

將已擔載鐵觸媒之中孔碳置於水平管狀爐進行化學氣相沉積法(CVD)以成長奈米碳纖維，其 CVD 條件為由室溫升溫至 500°C 後通入氬氣 1 小時還原觸媒，再分別升溫至 800°C 或 900°C 通入甲烷反應 40 分鐘成長奈米碳纖維，甲烷及氬氣流量比值為 3/17。

2.4 海膽狀碳材特性分析

反應後產物以 SEM (Philips XL-40)進行表面形貌觀察，利用 TEM (Hitachi HF-2000 and Jeol JEM2010)分析其晶體結構，以 XRD (Rigaku D-MAX)鑑定產物結晶相，由自動化物理吸附分析儀(Micromeritics ASAP2010)獲得產物之比表面積及孔徑分佈，以 $2\text{M H}_2\text{SO}_4$ 為電解質在二極式系統下進行交流阻抗分析(Zahner Elektrik IM6e)，分析條件為在 0V 的電位下交流振幅電壓為 5mV ，頻率範圍在 100000 到 10Hz 。

參、結果與討論

Fig. 1(A)與 Fig. 1(B)分別為於 800°C 與 900°C 下於中孔碳上成長奈米碳纖維之 SEM 影像；由圖中可知於 900°C 下成長的試樣其奈米碳纖維的密度高於 800°C 並發現奈米碳纖維並未完全的覆蓋整個中孔碳的表面。Fig. 2 為 TEM 影像，Fig. 2A 可觀察到奈米碳纖維表面於圖中箭頭所示處並可發現有經熱裂解的碳顆粒於中孔碳表面。再經由更高倍率的 TEM 影像(Fig. 2B)可發現一維奈米碳材(奈米碳纖維)。而 Fig. 2C 中可發現所成長的奈米碳纖維具有有趣的結構，其石墨層的排列方向與奈米碳纖維的成長方向垂直。而此種結構的奈米碳纖維也曾被發現以 Ni 為催

化劑成長而得[8,9]，但以 Ni 為催化劑其成長模式為底部成長(base-growth mode)。於本研究中以 Fe 為催化劑，Fig. 2C 箭頭所指便是 Fe 觸媒粒子，再結合 Fig. 2B 可發現本研究當中奈米碳纖維的成長為頂部成長(tip growth mode)。雖然並非所有奈米碳纖維於中孔碳表面，但由 Fig. 3A 可觀察到奈米碳纖維提供了中孔碳間的連接並可做為電子傳輸的途徑；Fig. 3A 中所示的 CNTs 俱有竹節狀結構。而相同的連接方式可由 Fig. 3B 觀察到，由 Fig. 3B 發現奈米碳管(CNTs)是由中孔碳表面成長而出其結構為魚骨狀結構，其晶面間距為 0.342 nm。經由此結果，稍後將討論其對於中孔碳導電度改善的影響。

Fig. 4 即為成長奈米碳纖維於中孔碳前後 XRD 圖譜，結晶性由 X-Ray 繞射圖譜進行比較；由圖中可知，中孔碳的(002)及(100)繞射峰較小且寬，成長奈米碳纖維後這兩個晶面的繞射峰值增強可證明其結晶增加。而繞射圖中也可發現成長奈米碳纖維過程中有 Fe_3C 生成；於 Fig. 3A 箭頭所示之處於中孔碳表面為成長出奈米碳纖維的顆粒即為 Fe_3C 。Fig. 5 為 Fe_3C 顆粒的高解析 TEM 影像，圖中虛線所圈出的範圍即為 Fe_3C 顆粒，由高解析影像計算出其 d-spacing 值為 0.3022 nm 為 Fe_3C 的(111)晶面。而 Fe_3C 周圍發現些具結晶性的中孔碳，經計算其 d-spacing 值為 0.208 nm 為碳的(100)晶面。由此可知，催化劑顆粒似乎容易擔載在具結晶性的中孔碳表面。

由 Fig. 6 比較在 800 °C 下成長奈米碳纖維前後比表面積及孔洞分布情形之差異，中孔碳的主要孔洞分布於 4.37 nm 表面積為 1530 m^2/g ；成長奈米碳纖維後的中孔碳其孔洞分佈於 4.32 及 3.42 nm 表面積為 1040 m^2/g ，成長後表面積的下降及孔洞分布的改變應是奈米碳纖維成長及 Fe_3C 顆粒阻塞中孔碳表面孔洞造成。雖然成長奈米碳纖維後表面積下降但對於中孔碳的導電度卻是提升的；Fig. 7 為成長碳管前與於 800 °C 成長後中孔碳的交流阻抗分析，由圖中可知中孔碳

的電阻為 2.59 Ω 而成長奈米碳纖維後的試樣為 1.98 Ω 。成長奈米碳纖維後對於導電度提升近 30%。

肆、結論

利用熱化學氣相沉積法成長奈米碳纖維於中孔碳上，900°C 下反應可獲得較多數量的奈米碳纖維；所成長的奈米碳纖維經 TEM 觀察其具有魚骨狀結構；然而海膽狀碳材之表面積小於中孔碳，經孔徑分析發現成長奈米碳纖維後其孔徑分布改變；進一步以 TEM 觀察發現部份催化劑粒子與碳反應生成 Fe_3C ， Fe_3C 之生成亦可由 XRD 繞射圖譜發現；成長後表面積的下降及孔洞分布的改變應是奈米碳纖維成長及 Fe_3C 顆粒阻塞中孔碳表面孔洞造成。雖然成長奈米碳纖維後表面積下降但對於中孔碳的導電度卻是提升的，成長奈米碳纖維後對於導電度提升近 30%。

伍、誌謝

本研究經費由國科會計劃經費支助，計畫編號(NSC-96-2120-M-006-006)。

陸、參考文獻

- [1] G. S. Attard, S. A. A. Leclerc, S. Maniguet, A. E. Russell, I. Nandhakumar, P. N. Bartlett, Chem. Mater. 13 (2001) 1444.
- [2] J.-N. Nian, H. Teng, Journal of Physical Chemistry B 109 (2005) 10279.
- [3] L. Carrette, K. A. Friedrich, U. Stimming, Chem. Phys. Chem. 1 (2000) 162.
- [4] W. Watanabe, M. Uchida, S. J. Motoo, Electroanal. Chem. 229 (1987) 395.
- [5] A. S. Aricò, S. Srinivasan, V. Antonucci, Fuel Cells 1 (2001) 133.
- [6] F. Su, J. Zeng, X. Bao, Y. Yu, J. Y. Lee, X. S. Zhao, Chem. Mater. 17 (2005) 3960.

- [7] C.-Y. Chang-Chien, C.-H. Hsu; H.-P. Lin, C.-Y. Tang, C.-Y. Lin, J. Porous Mater., 13 (2006) 195.
- [8] R.-M. Liu, J.-M. Ting, Carbon, 41(2003) 601.
- [9] K.-H. Liao, J.-M. Ting, Carbon 42 (2004) 509.

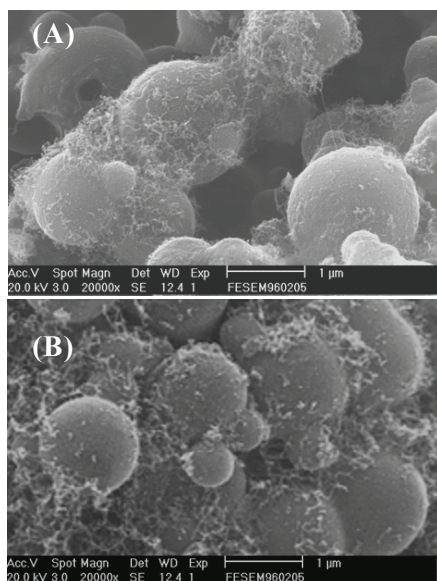


Fig. 1. SEM images of mesoporous carbons after CNFs growth at (A) 800 °C and (B) 900 °C

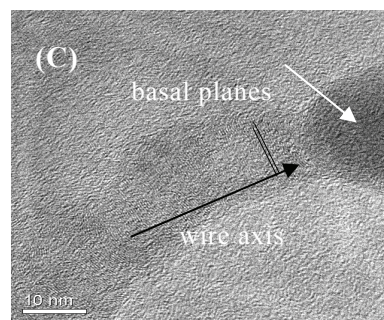
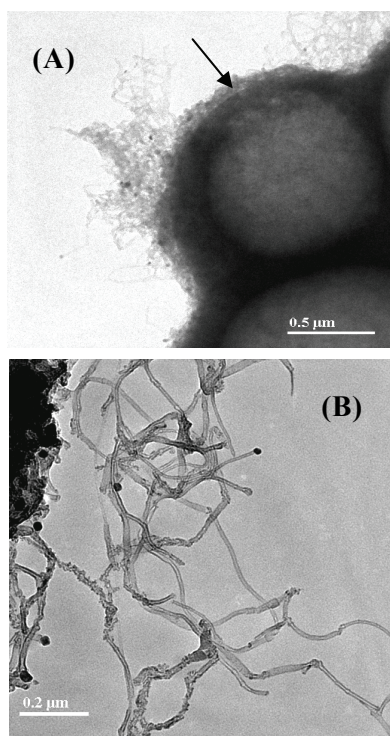


Fig. 2. (A) One-dimensional nanocarbons on the surface of mesoporous carbon. The arrow points to pyrolytic carbon particles. (B) The one-dimensional nanocarbons consist of tubes and wires. A catalyst at the tip of a CNT is circled. (C) A single carbon nanofibers in which the basal planes runs perpendicular to the wire axis. The arrow points to a catalyst particle.

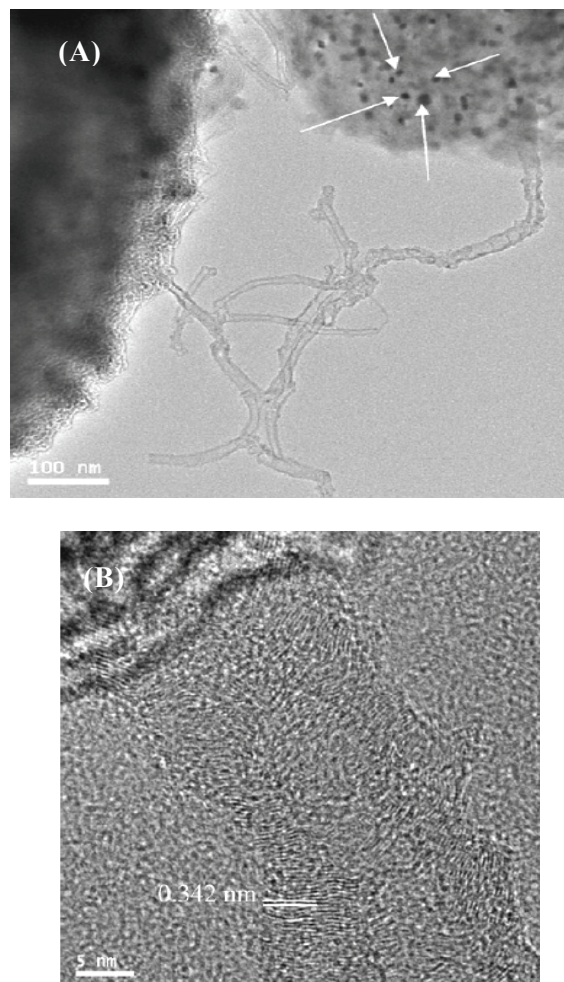


Fig. 3. (A) CNFs (nanofibers) interconnects between two mesoporous carbon particles. Fe_3C particles where no growth occurs are pointed out by arrows. (B) TEM image showing the intimate contact between the CNTs and the mesoporous carbon. The parallel lines indicate the space between lattice planes.

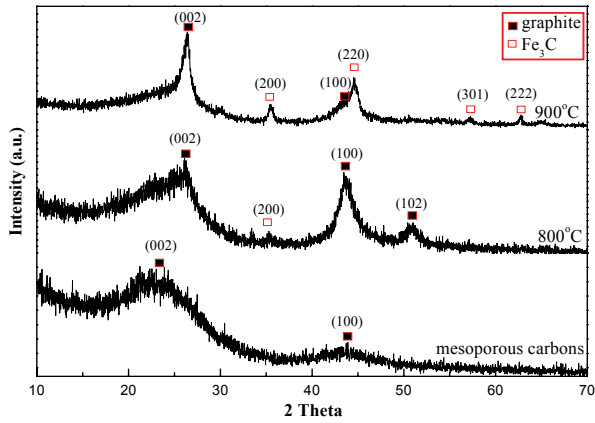


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of mesoporous carbons after the growth of CNFs at 800 °C and 900 °C for 40min.

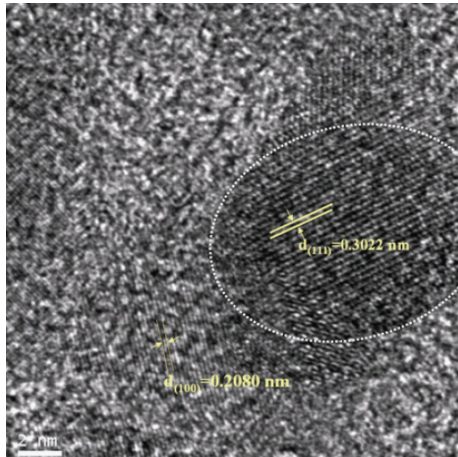


Fig. 5. Fe_3C particle on mesoporouscarbon.

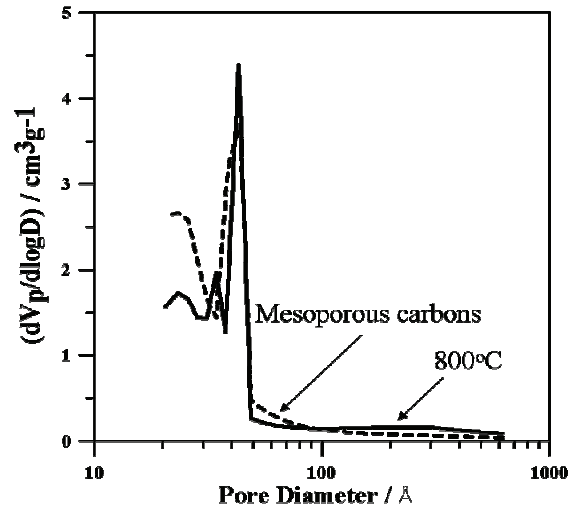


Fig. 6. Surface areas and pore diameters of as-synthesized mesoporous carbons and mesoporous carbons with grown at 800 °C.

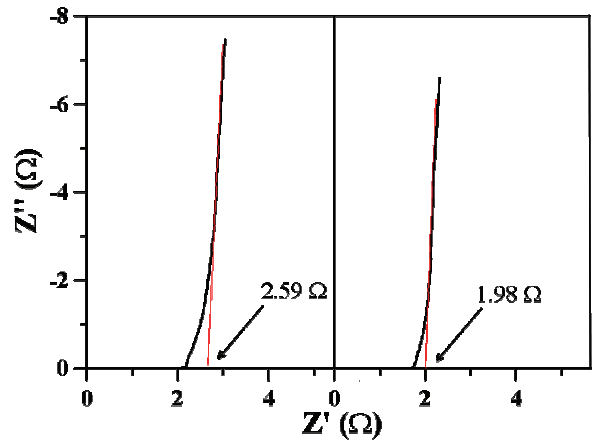


Fig. 7. Nyquist impedance plots of mesoporous carbons without and with CNFs. The CNFs were grown at 800 °C.

