

高緻密度自組裝石墨包裹奈米鎳顆粒塊材之初步研究

蔡少葳、鄧茂華

國立台灣大學地質科學所

摘要

石墨包裹奈米顆粒 (GEM) 是一種複合材料，其顆粒粒徑的大小約在10-100 nm之間。它的結構分為奈米級的金屬顆粒的內核及由數層的石墨殼層組成的外殼。一般要讓奈米顆粒結合成高密度的塊體需要相當複雜的方法，根據物質的不同，要形成緻密程度高於90%的塊體，可能會需要在攝氏上千度的溫度以及數個 GPa的高壓環境下才可以形成。本研究很偶然地發現一個簡單的磁性收集方法，可以使GEM顆粒在製程中自行形成高密度的塊體，經由阿基米得法以及SEM照片觀察可判斷塊體的緻密程度高達90%以上。初步推測GEM顆粒在甲醇中的磁選過程當中，在磁力的作用下顆粒與顆粒之間產生滑動，進而緊密排列形成塊體。以簡單的方法可以使GEM形成高緻密度的塊體，並對此高緻密度塊體做基礎科學分析與性質研究，如TGA、XRD及電性、磁性等檢測，找出自組現象發生的確定機制，從而建立起一套模型，並探討GEM的緻密化機制是否也能在其他奈米材料中發生。

前言

石墨包裹奈米晶粒 (Graphite Encapsulated Metal nanoparticles, GEM)，顆粒粒徑大小在10-100 nm之間，由內核的金屬及外殼的石墨層組成，由於有外覆的石墨層結構的保護(圖1)，可使內部的奈米級金屬顆粒保持奈米尺度下的性質與特性，由於擁有極大的比表面積及穩定的物性，並且具有耐強酸(如王水、濃硫酸、硝酸、鹽酸等)、強鹼侵蝕以及抗氧化或水合反應的能力，所以是一種很有應用潛力的奈米材料。可以在不同領域上做各種的應用，例如利用其高比表面積的特性可作為氣體感測器，或當核心金屬為磁性金屬時可作為對生物體做定點治療的藥物載體，其他還有高密度磁性儲存材料、奈米級機械裝置之軸承等。

石墨包裹奈米晶粒最早是在1993年由Tomita等人[1]與Subramoney等人[2]所發現，他們使用碳-碳電弧法將夾有La₂O₃的石墨棒電極蒸發，偶然地發現在凝結產物中含有極少量的石墨包裹LaC₂奈米晶粒。直到1995年Teng等人[3]與Dravid等人[4]發展出以鎢棒為陰極電極的改良式電弧法後，才能夠大幅提高石墨包裹奈米晶粒的產量。在提高了GEM製程的產量後，陸續有對製程的效率提出改進的方法[5-7]，以期能有效將GEM應用。

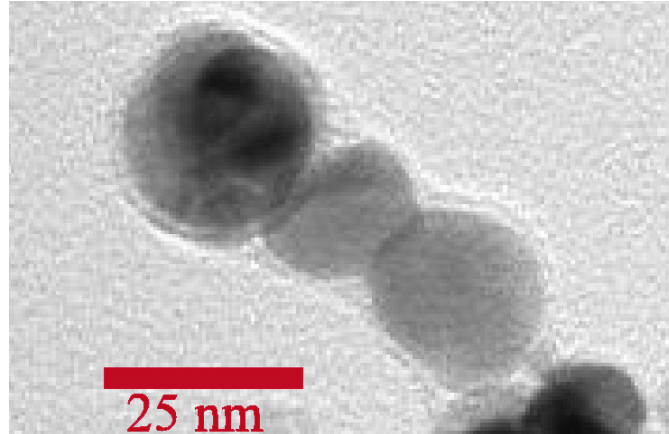


圖1. GEM的穿透式電子顯微鏡照片。

在一般情況下要將奈米材料製成高緻密度的塊體是一個相當困難的製程，而隨著緻密程度的增加其困難程度也隨之上升。如果要製成緻密程度高於90%的塊體，根據其材料的不同有些可能會需要在攝氏上千度的溫度以及數個GPa的高壓環境下才可以製成，在成本以及時間上的耗費都是相當驚人的。本研究意外發現一個簡單的方法，可以使GEM顆粒在現有製程中形成高緻密度的塊體，這個發現不只是增加了GEM的可能應用範圍，更提供了一個將奈米材料緻密化方法的研究方向。

研究方法

本實驗中的GEM是由碳-鎢真空電弧法製造，其中以鎢棒為陰極，石墨坩堝內配置欲包裹的金屬(本研究中採用鎳為原料)及碳原料為陽極，電弧發生在鎢電極與金屬塊之間，將金屬與碳原料一同蒸發，與傳統的碳-碳電弧法相比可以增加金屬蒸發量並減少碳雜質。在各種已被提出的GEM形成機制中只有二步驟包裹模型 (two-step encapsulation model) 之機制可較為圓滿地解釋產生各種形態實驗產物的原因[8,9]。在電弧實驗後初步形成的產物中除了包裹完全的GEM顆粒外還包括了未被包裹或是包裹不完全的金屬顆粒以及碳雜質，所以必須經過酸液清洗(在本研究中是以硝酸作為酸液)和磁選(將產物浸泡於甲醇之中，再外加強磁場)兩個步驟來將不必要的部分去除，經過上述的後續純化處理步驟再經由自然蒸乾的過程取得完整包裹的GEM。

結果與討論

在經過上述的後續純化處理後，我們初步發現當包裹鎳金屬的GEM顆粒浸泡在甲醇當中並放置於直立的強磁場中自然蒸乾固結後，GEM顆粒會自然形成一片片厚度約2 mm的碎片(圖2)。

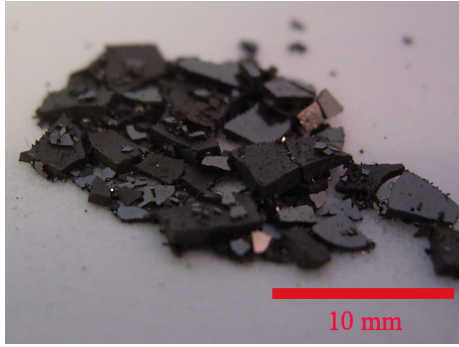


圖2.蒸乾固結後形成的小碎片。

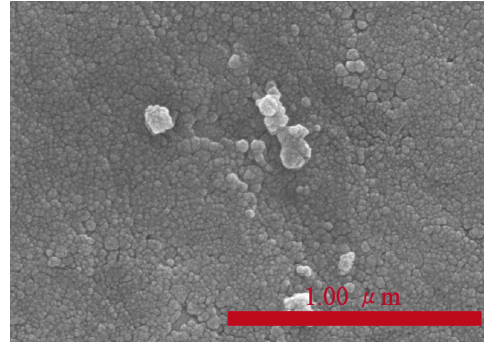


圖3.小碎片表面的SEM 照片。由照片上大致可以判斷顆粒粒徑大小約在10-50 nm 之間。

經由阿基米得法測出這些碎片具有相當高的平均密度(約為5左右),由於純鎳的密度為8.9,如以GEM中的鎳與碳體積百分比計算,其緻密程度高達90%以上。而經由SEM照片觀察的結果也發現這些碎片的表面顆粒有相當高的緻密程度(圖3)。而由XRD(圖4)結果中得到與粉末狀態下一樣的結果,說明在緻密化的過程後內部包裹的金屬並不會發生變化,而TGA的結果中發現碳的重量百分比與前人研究中的結果相較稍微減少,推測是當碳分解而鎳開始氧化後,因為緻密化的緣故內部仍然保留一部份的碳被包在裡面,所以碳含量略低。初步推測GEM顆粒在磁選的過程當中,在磁力的作用下顆粒與顆粒之間產生滑動,進而緊密排列並形成塊體。

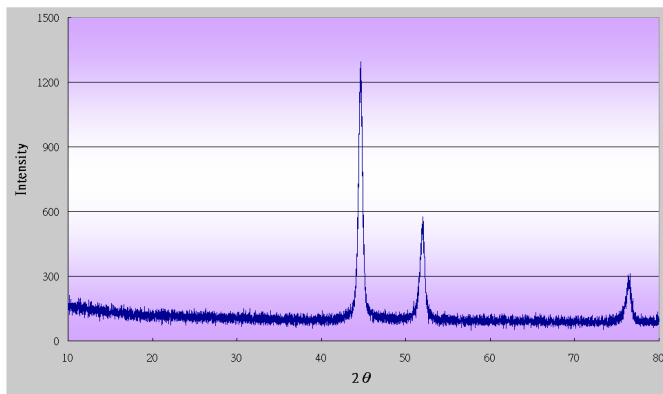


圖 4. GEM 緻密塊體的 XRD 結果圖。在 $2\theta=44.5^\circ$ 、 51.9° 與 76.5° 處有明顯繞射峰,為 fcc 鎳的結構。

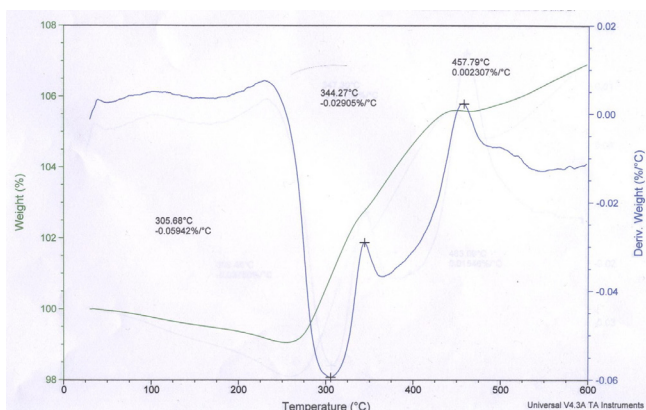


圖 5. GEM 緻密塊體的 TGA 結果圖。一開始因為碳的分解氧化重量減輕,後來因為核心鎳開始氧化變重。

初步結論與未來工作

材料的自組行為是現今相當熱門的一個研究題材，通過自組行為可以降低製作材料的成本，提高整個製程的效率。本工作發現可以透過簡單的製程，使GEM透過類似自組的過程而形成高緻密度的塊體，除了目前已經進行的XRD、TGA等儀器分析外，未來工作將對這高緻密度塊體進行基礎科學與性質研究，如電性、磁性等。並採用不同的鐵磁性金屬如鈷、鐵來製造GEM後以相同的實驗方法試驗，是否亦可以發生緻密化的行為。另一個令人相當感興趣的重點就是找出此現象發生的確定機制，並建立起一套模型，並探討GEM可以經由磁力作用形成緻密塊體的過程是否也可能在其他的磁性奈米材料上發生。

參考資料

- [1] M. Tomita, Y. Saito and T. Hayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32 Part 2, No. 2B (1993) L280-282.
- [2] S. Subramoney, R.S. Ruoff, D.C. Lorents and R. Malhotra, *Nature*, 366 (1993) 637.
- [3] M.H. Teng, J.J. Host, J.-H. Hwang, B.R. Elliott, J.R. Weertman, T.O. Mason, V.P. Dravid and D.L. Johnson, *J. Mater. Res.*, 10, No. 2, (1995) 233-236.
- [4] 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, No. 13, (1995) 602.
- [5] 鄧茂華與林春長，過程工程學報 (*The Chinese Journal of Process Engineering*)，V.2, Suppl., Nov, (2002) p.517-521.
- [6] 鄭啓輝，台灣大學地質研究所碩士論文，(2002)。
- [7] M.H. Teng, S.W. Tsai, C.I. Hsiao and Y.D. Chen, *Journal of Alloys and Compounds* (2006) (in press).
- [8] J.J. Host, V.P., Dravid, M.H. Teng, B.R. Elliott, J.-H. Hwang, T.O. Mason, D.L. Johnson and V.P. Dravid, *J. Mater. Res.*, 12, (1997) 1268-1273.
- [9] J.J. Host, V.P. Dravid and M.H. Teng, *J. Mater. Res.*, 13, (1998) 2547-2555.