

國立臺灣大學理學院地質科學系暨研究所

碩士論文

Department of Geosciences

College of Science

National Taiwan University

Master's Thesis



以石英粉末輔助合成石墨包裹矽奈米顆粒之初步研究

Preliminary Study on the Synthesis of Graphite

Encapsulated Silicon Nanoparticles with Quartz Powder

楊智淵

Chih Yuan Yang

指導教授：鄧茂華 博士

Advisor: Mao-Hua Teng, Ph.D.

中華民國 113 年 6 月

June, 2024

國立臺灣大學碩士學位論文

口試委員會審定書

MASTER'S THESIS ACCEPTANCE CERTIFICATE

NATIONAL TAIWAN UNIVERSITY

以石英粉末輔助合成石墨包裹矽奈米顆粒之初步研究

Preliminary Study on the Synthesis of Graphite Encapsulated
Silicon Nanoparticles with Quartz Powder

本論文係 楊智淵 君 (R10224103) 在國立臺灣大學地質科學系
暨研究所完成之碩士學位論文，於民國 112 年 07 月 21 日承下列考試
委員審查通過及口試及格，特此證明。

口試委員：

鄭志華

(指導教授)

游之誠

李高賓

陳卉君

致謝



時間真的過很快，兩年一下就過去了，碩士班期間真的是一段很精彩的旅程，經歷很多人生從未發生過的大小事，一路上也受到很多人的幫助與啟發。首先我要感謝成大化學系林弘萍老師帶我踏進研究的大門，不管是做實驗的方式或是遇到問題的邏輯思考，甚至是課業上的問題，都給了我很大的幫助，你們的協助真的此生難忘，非常感謝你們出現在我人生當中；再來就是研究室的青毅、人豪、晨瑜、查特還有學弟妹庭慧、俊凱、尚邕，感謝你們陪我度過在研究室的兩年期間，協助排除研究遇到的問題與論文修改，還有一些輕鬆愉快的日常，讓生活變得有趣一些。也感謝思亮館電顯室的林小姐跟楊小姐，協助我拍攝很多儀器分析的照片與討論研究上遇到的問題，每次都是妳們兩位即刻救援，我才能準時提交分析報告，也謝謝兩位給了我不少人生方向，讓自己多了一些選擇跟想法。肯定不會忘記地質系籃的各位，你們充實了我的碩士班生活，讓做研究與讀書之餘，有個地方可以運動跟發洩不好的情緒，從中也結交了很多好朋友，一起聊一些生活上的瑣事與八卦，很感謝有你們的出現與包容。

最後一定要感謝的是我的指導老師—鄧茂華教授，從老師身上學會了很多事情，尤其是人生觀與看事情的角度，還記得第一次來與老師面談時，老師告訴我：「人生只會越走越窄，不要太侷限自己，想做什麼就去試試看吧」，這句話讓我印象深刻，也改變了我日後對人生的看法。在研究方面，更是受益良多，老師不會限制我們要做哪些研究與思考哪些問題，只要不發生危險，想怎麼做都可以。我自認是一個喜歡亂嘗試實驗的人，老師的這種教學方式給了我很多自由發會的空間。當然，科學性的邏輯思考也固然重要，老師學識淵博，想問題的方式總是面面俱到，會提出我自己從來沒有想過的問題，讓我好好省思研究過程中的盲點。在老師這兩年的指導下來，我認為比起剛進入實驗室的自己有進步，真的非常謝謝老師的教誨與包容，讓我朝合格的研究生邁進了大一步。

中文摘要

石墨包裏矽奈米顆粒(Graphite Encapsulated Silicon nanoparticles, GES)是一種內核為矽或碳化矽晶粒、外殼為非晶質碳或是石墨層之奈米複合材料。GES 具有作為鋰離子電池陽極的潛力，內核矽或碳化矽之儲電量約為常見石墨電極的 3 至 10 倍，但電池充放電過程中，鋰離子會與矽結成 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 合金，造成體積膨脹 3 至 4 倍，而石墨外殼具有良好導電性與延展性，在增加導電度的同時，也能有效限縮矽材料因充放電所造成的體積膨脹，延長電池使用壽命。

本團隊於 2020 年成功以改良式鎢電弧法合成 GES，然而產物中碳化矽比例過高，由於碳化矽之儲電量僅為矽的三分之一倍，會造成 GES 的儲電量下降；另外，過去製程產量過低，導致難以進行後續量化分析與實務應用之研究。因此，本研究目的在於減少 GES 產物中的碳化矽比例與試圖提高產量。

從碳-矽二元相圖與文獻回顧發現，控制系統碳含量能有效限制碳化矽的生成，透過比較反應式的自由能高低發現，若系統中含有氧則能降低碳之比例，因此加入一定比例的石英粉末於經過改良之坩堝配置中，於電弧中心提供氧原子，以限制碳化矽的生成反應，並且也能作為矽的來源。根據實驗產物之 XRD 分析結果，產物中的碳化矽繞射峰強度有明顯下降，顯示石英粉末能有效限制碳化矽生成；透過 HRTEM 影像分析得知 GES 的核心為矽單晶或單晶碳化矽，並統計影像中矽核心 GES 與碳化矽核心 GES 之數量比為 2:1，相對於前人研究之 1:9，石英粉末能大幅減少產物中碳化矽比例。此外，透過本研究之製程改良能有效提升 GES 產量約 10 倍以上，解決前人產量不足的問題。最後綜合實驗結果提出 GES 的生成機制模型，說明系統在不同碳含量下，GES 可能的生成路徑與結構，且能針對前人研究無法解釋的部分給予合理的解釋。

關鍵字：核-殼結構、碳化矽、石英粉末、物理氣相沉積、鋰離子電池

Abstract

Graphite Encapsulated Silicon nanoparticles (GES) are core-shell nanocomposite materials with a silicon (Si) or silicon carbide (SiC) core and an outer shell of amorphous carbon or graphite. GES has the potential to be used as the anode material for lithium-ion batteries. The electrical capacity of the Si or SiC core in GES is approximately 3 to 10 times higher than that of conventional graphite electrodes. However, during the charging/discharging process, lithium ions react with silicon to form $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ alloy, resulting in a 3 to 4 times volume expansion. The graphite shell exhibits excellent electrical conductivity and ductility, which not only increases the electrode's conductivity but also effectively restricts the volume expansion of the Si core during charging/discharging, thereby extending the battery's lifespan.

In 2020, our group successfully synthesized GES by modified tungsten arc-discharge method. Nevertheless, the product contained a high proportion of SiC, which caused a decreased electrical capacity since the electrical capacity of SiC is only one-third of the electrical capacity compared to Si. Additionally, the low production rate in the past made it difficult to do subsequent quantitative analysis and research on practical applications. Therefore, the purpose of this study is to reduce the proportion of SiC in the GES product and attempt to increase the production rate.

Based on the carbon-silicon binary phase diagram and literature reviews, it was found that controlling the carbon content in the system can effectively limit the formation of SiC. By comparing with the Gibbs free energy of the reactions, it was observed that the presence of oxygen in the system can decrease the proportion of carbon. Consequently, by adding a certain proportion of quartz powder to the improved crucible setup, which provides oxygen atoms at the center of the arc limits the formation of SiC and also serves as a silicon source. XRD analysis of the experimental products

showed a significant decrease in the intensity of the SiC diffraction peak, indicating that the quartz powder can effectively limit the formation of SiC. HRTEM images revealed that the core of GES consists of single crystal Si or single crystal SiC. Quantitative analysis of the TEM images showed a ratio of 2:1 between GES with Si core and GES with SiC core, which is in comparison to the 1:9 in the previous study. It indicated that quartz powder can significantly reduce the proportion of SiC in the product. In addition, the process improvement in this study increased the production rate of GES by more than about 10-fold, which resolved the problem of low production rate in previous study. Finally, based on the experimental results, we proposed a model to explain the formation mechanism of GES. This model describes the possible formation pathways and structures of GES, providing reasonable explanations for some aspects that couldn't be explained in previous study.

Keywords: core-shell structure, silicon carbide, quartz powder, PVD, lithium-ion battery

目次



致謝	i
中文摘要	ii
Abstract.....	iii
目次	v
圖目次	viii
表目次	xii
第一章 緒論	1
1.1 研究動機與目的	1
1.2 研究方法	3
1.3 章節內容	3
第二章 文獻回顧	5
2.1 奈米材料	5
2.1.1 奈米材料之特殊效應.....	6
2.1.2 奈米材料的合成.....	9
2.2 石墨包裹金屬奈米晶粒(GEM)	12
2.2.1 石墨包裹奈米顆粒之發展史.....	13
2.2.2 改良式鎢電弧法(Modified Tungsten Arc-Discharge Method).....	15
2.2.3 石墨包裹奈米顆粒之合成機制.....	17
2.3 本團隊在石墨包裹金屬奈米晶粒之研究發展	21
2.3.1 機械設計	22
2.3.2 產物後處理	23
2.3.3 產物熱處理	23

2.3.4 坩堝設計改良.....	24
2.3.5 碳源選擇.....	25
2.4 石墨包裹矽奈米晶粒(GES).....	26
2.4.1 其他學者對於石墨包裹矽奈米晶粒之研究.....	26
2.4.2 本團隊於石墨包裹矽奈米晶粒之研究發展.....	29
2.4.3 碳熱還原法(Carbonthermic Reduction Method).....	32
第三章 實驗方法與流程.....	33
3.1 實驗相關設備	33
3.1.1 真空電弧蒸發裝置.....	33
3.1.2 電弧系統.....	34
3.1.3 冷卻系統.....	35
3.1.4 電源供應系統.....	36
3.2 實驗流程	37
3.2.1 實驗原料來源.....	37
3.2.2 實驗配置.....	38
3.2.3 產物的收集與分散.....	40
3.3 分析儀器	40
3.3.1 X 光粉末繞射儀(X-ray powder diffractometer, XRD).....	41
3.3.2 高分辨解析率穿透式電子顯微鏡(High resolution transmission electron microscopy, HRTEM)	43
3.3.3 掃描式電子顯微鏡(Scanning electron microscope, SEM)	44
3.3.4 熱重分析儀(Thermogravimetric analysis, TGA).....	46
第四章 結果與討論	47
4.1 抑制碳化矽的生成	47
4.1.1 系統中的碳含量.....	48

4.1.2 碳熱還原法(Carbonthermic reduction method)的啟發	49
4.1.3 自由能數據與石英粉末假說.....	49
4.2 實驗設計改良與初步結果討論	52
4.2.1 碳源選擇與固態原料晶相分析.....	53
4.2.2 增堀內配置與初步結果.....	56
4.3 儀器分析結果	75
4.3.1 XRD 晶相分析	75
4.3.2 電子顯微鏡影像分析.....	77
4.3.3 GES 的熱重分析(Thermogravimetric analysis, TGA)	92
4.4 GES 的機制模型	97
4.4.1 GES 可能的生成路徑	97
4.4.2 GES 生成路徑模型與前人研究之探討	99
第五章 結論與未來建議.....	101
5.1 結論	101
5.2 未來建議	102
參考文獻	103
附錄 A	110

圖目次

圖 1-1、石墨包裏矽奈米顆粒(GES)之 HRTEM 影像。	2
圖 2-1、碳奈米顆粒粒徑及其原子分率關係圖。	8
圖 2-2、原料與磨球或金屬棒在機器內運行之示意圖。	10
圖 2-3、溶膠-凝膠法之示意圖。(a)利用溶膠製作薄膜之流程圖、(b)利用凝膠製作奈米粉末與陶瓷之流程圖。	11
圖 2-4、富勒烯之 2D(左)與 3D(右)示意圖。	13
圖 2-5、碳-碳電弧法之示意圖。	14
圖 2-6、石墨包裏碳化鎢之 HRTEM 影像。	15
圖 2-7、改良式鎢電弧法之示意圖。	16
圖 2-8、固定石墨層數外殼之粒徑大小與所需含碳量之關係圖。	17
圖 2-9、Fe-C 二元熱力學平衡相圖。	19
圖 2-10、以濺鍍法合成之鈷金屬與非晶質碳互層之材料示意圖。圖中非晶質碳溶入鈷金屬後，在金屬中間析出具有結晶性質的石墨，並將鈷金屬向外推離原本的位置，此為金屬催化作用最經典的例子(A.C.代表非晶質碳)。	21
圖 2-11、二步驟機制之示意圖。	21
圖 2-12、真空艙之示意圖(a)艙體外觀和(b)電弧實驗配置。	22
圖 2-13、利用改良坩堝進行實驗後金屬原料縱切面之石墨分布，可以發現底部有較少的石墨析出，藉此增加合成過程中的碳蒸氣濃度，提升 GEM 產率。	24
圖 2-14、Zhang 等人合成之產物圖。	27
圖 2-15、Xu 等人合成之產物圖。	27
圖 2-16、Hwa 等人合成之產物圖。	28
圖 2-17、Source 等人合成之產物圖。	28
圖 2-18、GES 研究中啟弧配置改良。紅色三角形為加在矽顆粒上方的石墨紙。	

圖 2-19、利用不同種固態碳源合成之 GES 之 XRD 分析圖。	30
圖 2-20、利用不同種液態碳源合成之 GES 之 XRD 分析圖。	31
圖 2-21、GES 可能的三種結構示意圖。	31
圖 2-22、碳熱還原法之示意圖。	32
圖 3-1、本研究之真空電弧蒸發裝置外觀。	34
圖 3-2、真空艙內之電弧運作區域和陰陽極介紹。	35
圖 3-3、電源供應器外觀。	37
圖 3-4、蒸氣法(vapor method)之示意圖。	39
圖 3-5、大量初產物附著於艙壁上之照片。	40
圖 3-6、X 光於晶格中之建設性干涉示意圖。	42
圖 3-7、Bruker D2 phaser 之實體圖。	42
圖 3-8、本研究所採用的 HRTEM 之實體圖。	44
圖 3-9、Hitachi S-4800 SEM 之實體圖.....	45
圖 3-10、熱重分析儀 TA Q500 之實體圖。	46
圖 4-1、矽-碳平衡相圖。	48
圖 4-2、主要產物之反應自由能比較圖。	51
圖 4-3、石墨與人造鑽石粉末作為合成 GEM 之碳源之產率比較圖。	53
圖 4-4、固態原料照片。(a)矽顆粒；(b)人造鑽石粉末；(c)石英粉末。	54
圖 4-5、固態原料之 XRD 分析圖。	55
圖 4-6、前人研究之啟弧配置圖，在原料上放置石墨橋使電弧得以啟動。	57
圖 4-7、在坩堝底部中央黏上一石墨紙摺成導電柱之示意圖。	58
圖 4-8、在坩堝底部中央黏上一石墨紙摺成導電柱之實體圖。	58
圖 4-9、坩堝內增加導電柱後，將原料放入坩堝之實體圖。紅色圓圈為導電柱，其必須高過原料並接觸真空艙的陰極，以完成接觸啟弧。	59
圖 4-10、配置編號 1 之縱切面示意圖。	61

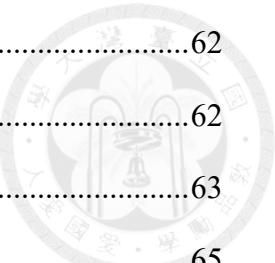


圖 4-11、配置編號 1 實驗完成後，真空艙內實體圖。	62
圖 4-12、所有固態原料啟弧後快速固化成碳化矽(紅圈部分)。	62
圖 4-13、配置編號 2 之坩堝設計縱切面示意圖。	63
圖 4-14、配置編號 2 實驗完成後，真空艙內照片。	65
圖 4-15、加入石英粉末前後之實驗結果比較圖。	65
圖 4-16、配置編號 2 合成初產物與前人方法之 XRD 晶相分析比較圖。	66
圖 4-17、配置編號 2 用於液態碳源合成法之坩堝設計縱切面示意圖。	67
圖 4-18、配置編號 2 於液態碳源合成法之實驗結果—坩堝縱切面之照片。紅色方 匡選取部分為石英粉末因高溫燒結所形成之石英陶瓷；黃色方匡選取部分為 坩堝內之殘餘矽原料。	68
圖 4-19、配置編號 3 之坩堝設計縱切面示意圖。	69
圖 4-20、配置編號 3 之坩堝設計照片。	69
圖 4-21、配置編號 3 實驗完成後，真空艙內照片。	70
圖 4-22、配置編號 3 於液態碳源合成法之實驗結果—坩堝縱切面之照片。	71
圖 4-23、配置編號 2 並同時使用固態與液態碳源實驗後，真空艙內照片。	73
圖 4-24、配置編號 2 並正丙醇和人造鑽石粉末做碳源合成之 GES 與前人利用正 丙醇作為液態碳源合成之 GES 之 XRD 晶相分析比較圖。	73
圖 4-25、新舊方法產率比較圖。	74
圖 4-26、以石英粉末輔助合成之 GES 之 XRD 分析圖譜。	76
圖 4-27、以人造鑽石粉末作為碳源合成之 GES 之 SEM 影像圖。	78
圖 4-28、以正丙醇作為主要碳源合成之 GES 之 SEM 影像圖。	78
圖 4-29、利用人造鑽石粉末作為碳源合成之 GES 之 TEM 影像圖。	79
圖 4-30、Source 等人合成之產物圖。	80
圖 4-31、Zhang 等人合成之產物圖。	81
圖 4-32、Hwa 等人合成之產物圖。	81
圖 4-33、利用人造鑽石粉末作為碳源合成之 GES 之 HRTEM 影像圖。	82

圖 4-34、利用人造鑽石粉末作為碳源合成之 GES 之繞射影像圖。.....	82
圖 4-35、利用正丙醇和人造鑽石粉末作為碳源之 GES 之 TEM 影像圖。.....	83
圖 4-36、利用正丙醇和人造鑽石粉末作為碳源之 GES 之 HRTEM 影像圖。....	84
圖 4-37、利用正丙醇和人造鑽石粉末作為碳源之 GES 之繞射影像圖。.....	84
圖 4-38、棒狀型與球型產狀連接部分之 HRTEM 圖。	85
圖 4-39、圖 4-38 之繞射影像圖。	85
圖 4-40、 α -碳化矽為核心之 GES 的 HRTEM 影像圖。	86
圖 4-41、碳化矽為核心之 GES 的繞射影像圖。	86
圖 4-42、利用 TEM 影像統計不同 GES 核心種類之統計圖。	87
圖 4-43、利用人造鑽石粉末作為碳源合成 GES 之粒徑大小分佈圖。.....	88
圖 4-44、利用正丙醇和人造鑽石粉末作為碳源合成 GES 之粒徑大小分佈圖。89	
圖 4-45、晶粒大小與粒徑大小比較圖。	90
圖 4-46、GES 之粒徑大小與晶粒大小比較圖。	91
圖 4-47、陳志穎研究之 GES 的 HRTEM 影像圖。	91
圖 4-48、利用人造鑽石粉末作為碳源合成之 GES 之 TGA 分析圖，其中黑色曲線 為重量變化；紅色曲線為重量變化的一次微分結果。	94
圖 4-49、奈米矽之 TGA 分析圖。其中黑色線為矽、紅色線為矽與 polypyrrole (PPy) 之複合材料、藍色線為矽與 polyaniline (PANI)之複合材料。	94
圖 4-50、200 nm 奈米碳化矽之 TGA 分析圖。	95
圖 4-51、利用正丙醇與人造鑽石粉末作為碳源合成之 GES 之 TGA 分析圖，其中 黑色曲線為重量變化；紅色曲線為重量變化的一次微分結果。	96
圖 4-52、GES 於不同碳含量下之形成方式之示意圖。	97
圖 4-53、GES 核心的可能結構示意圖。(a)核心為矽、碳化矽多晶混雜；(b) 核心 為碳化矽晶粒包裹矽晶粒。	100

表目次



表 2-1、不同奈米碳顆粒之粒徑與表面原子分率間的關係。	8
表 3-1、本研究所採用之固態與液態原料來源。	37
表 4-1、GES 合成過程中，主要產物之反應自由能數據比較表。	50
表 4-2、固態原料配置方式表。	60
表 4-3、GES 之晶粒大小。	77

第一章 緒論



1.1研究動機與目的

1959 年，著名物理學家理查·費曼(Richard Feynman)在美國物理學會的演講當中發表《微小世界有很大的發展空間(There is a plenty of room at the bottom)》[1]，由此開啟了奈米尺度的研究大門，科學家也紛紛投入研究與發展相關技術，最後發展成現今耳熟能詳的奈米科學。隨著時代的演進，奈米科技不僅應用在高科技產業，例如晶片業、生醫、環工、軍事航太，也逐漸融入我們的生活當中，例如將奈米銀縫入衣服纖維中作為抗菌原料或是將塗料的顆粒縮小至奈米等級，達到耐強光耐水的功效，由此可見，奈米科學已經與人類的生活密不可分。

在晶片業蒸蒸日上的時代，硬體設備逐漸由體積龐大的桌上型電腦、市內電話演變成輕巧且方便攜帶的行動裝置(mobile device)，例如：筆記型電腦、智慧型手機、平板電腦等等，人類的工作地點不再受限於某些特定區域。近幾年消費者對於攜帶式產品的要求不僅在於內部功能的新穎性與便利性，反而更加注重行動裝置的續航力(battery life)，因此造就電池領域的研究熱潮，世界各地的研究人員改良與創造出各式各樣的電極材料，以提升電池使用時長與壽命，其中最為熱門研究領域為鋰離子電池(lithium-ion battery)的電極材料[2][3]。

石墨包裹矽奈米顆粒(Graphite Encapsulated Silicon Nanoparticles, GES)是一種具有特殊核-殼結構的奈米複合材料(nanocomposite)，如圖 1-1，顆粒大小介於 30-150 nm 之間，其內核由奈米等級的矽(Silicon, Si)或是碳化矽(Silicon carbide, SiC)組成；外層碳殼部分則由非晶質碳或石墨層堆疊而成。GES 最有潛力的應用層面則是作為鋰離子電池的陽極材料：(1). 矽(4200 mAhg^{-1})相對於傳統的石墨電極(372 mAhg^{-1})具有更高的儲電量[4]，引起許多學者與企業的興趣，近年來投入大量研究；(2). 鋰離子電池充放電時，矽會與鋰離子結合成 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ ，其會破壞電池內部結構，導致儲電量下降與體積膨脹，進而使電池效率降低，甚至發生危險

[5][6]。而 GES 之外殼為非晶質碳或是石墨層組成，當核心矽材料因為充放電過程導致膨脹時，外層的碳殼可以限制內部體積變化[7]；(3).石墨除了可以導電之外，其物化性質也相當穩定，不僅可以提高陽極材料的導電性，還可以保護內部材料免於外界因素所造成的氧化反應，延長電池的使用壽命。

本研究團隊長年來對石墨包裹金屬奈米顆粒(Graphite Encapsulated Metal Nanoparticles, GEM)有許多深入的研究，從真空艙的機械設計、坩堝設計改量，至近年來使用液態碳源使產率、包裹良率大幅提升。除了以金屬為包裹材料的核心之外，陳志穎[8]於 2020 年，成功以改良式鎢電弧法合成出石墨包裹矽奈米顆粒(Graphite Encapsulated Silicon Nanoparticles, GES)，打破了 1996 年，Seraphin 等人[9]利用碳-碳電弧法包裹不同種元素後之實驗結果，其說明矽無法被順利包裹，只能合成出碳化矽的方式存在。

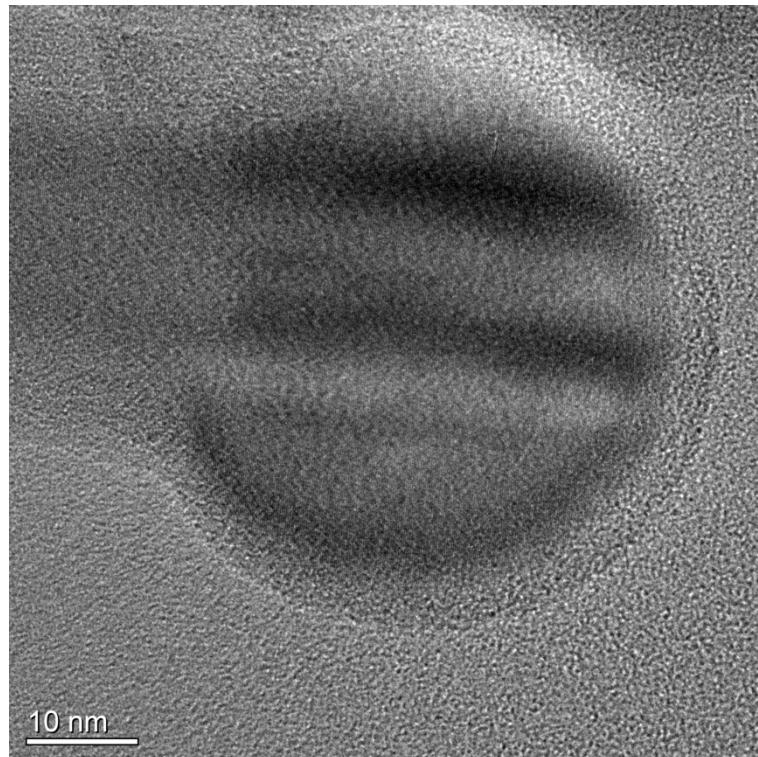


圖 1-1、石墨包裹矽奈米顆粒(GES)之 HRTEM 影像。

雖然成功以改良式鎢電弧法合成 GES，但遇到以下兩主要個問題：(1). 產物

中含有過量的碳化矽，且無法有效將其純化分離；(2). 初產量過低，導致後續分析難以進行。因此後續研究的首要目標應該是減少碳化矽生成或是提升產量，從根本解決純化上的困難與減少儀器分析上的困難。本研究以石英粉末輔助合成GES，將重點放在改良製程達到減少碳化生成為目的，並討論石英粉末用於合成GES之適用性與建立機制模型，為後續工作者提供基礎。

1.2研究方法

本研究著重於減少GES產物中的碳化矽比例，將石英粉末作為合成原料加入坩堝內，藉由石英粉末被電弧高熱分解時所提供的氧原子，降低合成系統中的碳含量以抑制碳化矽的生成。碳源選擇部分則使用本研究過程中表現最好的固態碳源人造鑽石粉末與固態人造鑽石粉末加上液態碳源正丙醇作為主要討論對象。坩堝配置方面做了三種設計，討論如何使石英粉末完全參與反應，達到減少碳化矽生成的目的。本研究利用X光粉末繞射儀(XRD)分析GES的晶相組成與晶粒大小；利用掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察其表面外型與穿透式電子顯微鏡(TEM)分析其結構與電子繞射；利用熱重分析儀(TGA)探討GES的熱行為，估算矽與碳化矽比例，最後嘗試提出GES之生成機制模型。

1.3章節內容

本小節簡述各章內容，幫助讀了解論文架構，可以快速找尋相關資訊。

第一章、緒論

簡介本文研究之動機、目的與研究方法，以及本文內容大綱。

第二章、文獻回顧

本章分為四個小節來介紹與本研究相關的基礎知識，其包含常見的奈米材料

合成方式及其理論，與本研究團隊長年以來的智慧結晶與經驗傳承：第一節簡述何為奈米材料，並針對其定義、特殊性質及常見製備方式做介紹；第二節介紹石墨包裹金屬奈米顆粒(Graphite Encapsulated Metal Nanoparticles, GEM)的發展的演進過程及生成機制模型；第三節則簡介本研究團隊在 GEM 長年來的研究成果，回顧 GEM 製程方面之改良；第四節則簡介與 GES 材料概念類似之研究，並回顧本研究團隊於 GES 領域之相關研究。

第三章、實驗方法

本章共分三節，第一節介紹本研究中合成 GES 所採用之設備—真空電弧蒸發裝置，其包含電弧系統、水冷系統與電源供應系統；第二節詳細描述合成 GES 的原料來源與所有實驗流程，其包括實驗配置與操作、產物收集與後處理；最後一節介紹研究中使用到的所有分析儀器及其原理，並列出分析參數和機器型號。

第四章、實驗結果與討論

本章一共分四個小節，第一小節介紹本研究如何抑制合成過程中碳化矽的生成，包括原理與為何選擇石英粉末；第二小節詳述實驗的碳源選擇、坩堝設計改良和初步結果；第三小節利用第三章所提到之分析儀器對改變製程後的 GES 進行晶相組成、外型、顯微結構、粒徑大小與熱行為等分析；第四小節討論本次研究之所有結果討論並提出 GES 的形成機制模型，為後人提供研究基礎。

第五章、結論

總結利用石英粉末輔助合成 GES 之初步成果，並描述本研究能須改善之處，以及提供未來研究改良相關建議。

第二章 文獻回顧

石墨包裹矽奈米顆粒(Graphite Encapsulated Silicon Nanoparticles, GES)顧名思義是由奈米等級的石墨片或非晶質碳與矽或碳化矽所組成之核-殼結構奈米顆粒。GES 為本團隊近年以非金屬元素作為核心材料之最成功案例，在電極材料應用上具有極大的潛力。本章分為四個小節來介紹與本研究相關的基礎知識，其包含常見的奈米材料合成方式及其理論，與本研究團隊長年以來的智慧結晶與經驗傳承：第一節簡述何為奈米材料，並針對其定義、特殊性質及常見製備方式做介紹；第二節介紹石墨包裹金屬奈米顆粒(Graphite Encapsulated Metal Nanoparticles, GEM)的發展演進過程及其生成機制模型；第三節簡介本研究團隊在 GEM 長年來的研究成果，回顧 GEM 製程方面之改良；第四節則簡介與 GES 材料概念類似之研究，並回顧本研究團隊於 GES 領域之相關研究。

2.1 奈米材料

奈米(nanometer, nm)為國際公制長度單位公尺的十億分之一(1.0×10^{-9} m)，意即十億分之一米，為一種長度單位。奈米材料(nanomaterials)之範疇為研究尺寸介於 1 至 100 奈米之物質，更進一步來定義則是至少要有一維度小於 100 奈米。由於奈米材料近年來被廣泛運用，許多新興材料尺寸已超過前人定義之 100 奈米以內，在西元 2007 年，Pokropivny 與 Skorokhod[10]重新發表奈米材料：「至少要有一維度介於 100 至 500 奈米之間」。根據維度可以進一步細分三種：零維結構的奈米粒子(nanoparticles)、富勒烯(fullerene)；一維結構的奈米線(nanowires)、奈米管(nanotubes)；二維結構的奈米薄膜(nano thin-film)、奈米板(nanoplates)。

當尺寸縮小到一定的程度後，適用於巨觀尺度上的古典物理學(classical physics)理論，如熱力學、電磁學與光學等等，將不適用於奈米等級之物質上，直到量子物理學(quantum physics)的出現才逐漸可以解釋奈米材料之性質和行為。不過，依照目前的技術，大多數的材料仍無法縮小至原子等級，導致量子物理也

無法全然地解釋奈米材料的行為和特性。

科學家觀察到，奈米材料所含之原子數目少，因此單一原子受到其鄰近原子影響較低，然而原子接觸外界之表面積反而提升，由此發現學者們提出一些理論來界定奈米材料之特性，例如：量子尺寸效應(quantum size effect)[11]、小尺寸效應(small size effect)[12]與表面效應(surface effect)[13]，這些特性解釋了奈米材料為何展現出有別於塊材之特殊物理、化學性質。

2.1.1 奈米材料之特殊效應

量子尺寸效應(quantum size effect)

量子尺寸效應是指，當物質之縮小至一定的粒徑大小後，量子力學會影響其電學性質，如奈米材料之費米能階(Fermi level)由連續的電子能帶(energy band)轉為不連續(discrete)，導致可作用之能帶數量受到限制，此能帶特性使奈米材料與一般塊材有極大不同之熱性質、電性質、磁性質與光學性質。西元 1962 年，Kubo 等人[14]利用奈米金屬模型建構出久保理論(Kubo's theory)，並提出公式，其中 δ 為能階間距， E_f 為費米能階， N 為原子總數，如式 2-1。

$$\delta = \frac{4E_f}{2N} \quad \text{式 2-1}$$

在塊材當中， N 值接近無限大，根據公式塊材的能階間距(δ)近乎為零；由於奈米材料當中之原子總數較少(N 值相對較低)，能階間距(δ)相對塊材有所提升，導致原本連續的能帶分裂成不連續的能階，改變塊材原有的物化性質。

小尺寸效應(small size effect)

小尺寸效應是指，當物質粒徑縮小時伴隨而來的物理性質變化。當粒徑縮小至接近甚至小於光波長或德布羅意波長(de Broglie wave)時，物質表面原子或分

子密度降低，導致物質之晶體週期性邊界條件被破壞，進而改變其塊材原有之物理性質，如磁性質、電性質、光吸收、熱性質等。



表面效應(surface effect)

表面效應是指，當物質體積逐漸縮小至奈米尺度時，表面與介面原子數之比例增加，使物質活性大幅提升，發生物理、化學反應。從鍵結的面向切入，相較於內部原子能穩定地與較多數目的原子產生鍵結，表面原子缺乏周圍原子導致鍵結穩定性差，容易增加物質的活性；從熱力學觀點切入，大量表面原子的出現會提升系統自由能，使物質活性大幅提升。

以球狀奈米顆粒為例，假設其體積為原子數目體積總和，列出關係式 2-2。其中，球狀顆粒半徑為 R ，原子的半徑為 r ，原子總數為 n 。

$$R^3 = nr^3 \quad \text{式 2-2}$$

以 S 代表球狀奈米顆粒表面積，計算方式如式 2-3，並將式 2-2 帶入式 2-3 得到式 2-4。

$$S = 4\pi R^2 \quad \text{式 2-3}$$

$$S = 4\pi r^2 \times n^{\frac{2}{3}} \quad \text{式 2-4}$$

緊接著，假設此球狀奈米顆粒表面有 m 個原子，且這 m 個原子之表面積(約每個原子的最大圓形截面)總和即奈米顆粒的表面積 S ，如式 2-5。

$$m = \frac{S}{\pi r^2} = \frac{4\pi r^2 \times n^{\frac{2}{3}}}{\pi r^2} = 4n^{\frac{2}{3}} \quad \text{式 2-5}$$

將表面總原子數 m 除以此顆粒之總原子數 n ，可得到表面原子分率 $F(%)$ 。

$$F = \frac{m}{n} = 4n^{-\frac{1}{3}} \times 100\%$$

式 2-6

從上述假設可以觀察到當顆粒粒徑縮小時(即原子總數 n 下降)，表面原子數目將上升，進而提升表面原子分率，使表面效應更為明顯。表 2-1 以碳原子為例 ($r = 0.17 \text{ nm}$)，設計幾組參數來粗略計算粒徑大小與表面原子分率之關係，並依照參數作圖 2-1，可以發現，當粒徑越小時，表面原子分率越高。

表 2-1、不同奈米碳顆粒之粒徑與表面原子分率間的關係。

粒徑(Å)	10	20	50	100	500	1000
原子總數	25	200	3,200	3×10^4	3×10^6	3×10^7
表面原子分率(%)	100	68	27	14	3	1

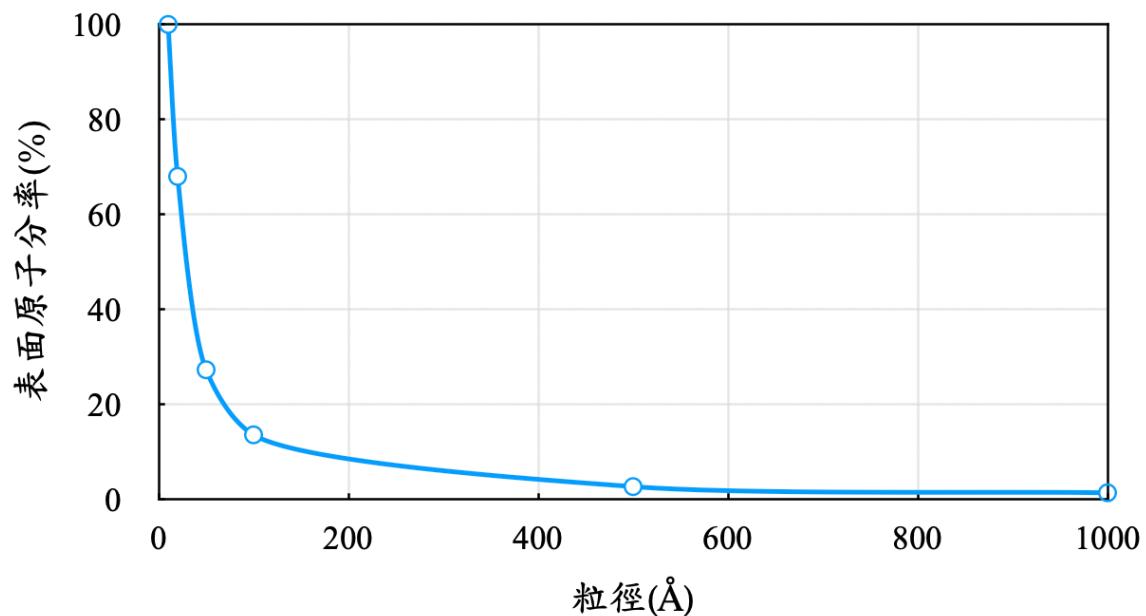


圖 2-1、碳奈米顆粒粒徑及其原子分率關係圖。



2.1.2 奈米材料的合成

奈米材料的製備方式非常多樣，共同目的不外乎在於控制產物粒徑大小於奈米尺度之定義範圍內，並展現出其特定的外型和性質，材料的合成方式則是根據不同條件、需求與環境來做選擇。

以製程的方法來說，可以粗分為兩大方向：第一種為減少大尺寸材料至非常細小的粉末顆粒 (top-down)，此方通常透過物理的研磨或破壞來達到減少尺寸的效果，過程不考慮化學反應與變化，也因此產物的粒徑及物理化學性質難以控制；另一種則為由原子或分子逐漸堆疊、聚合之合成過程 (bottom-up)，本方法多半是由物理或化學反應來主導反應過程，可以有效地控制粒徑與物化性質的均一性，也因此奈米材料的製備通常優先考慮本方法。

以下內容會針對上述的兩大方向來做舉例，使讀者對奈米材料的合成更有概念，方便閱讀後續內容。

固相法

固相法顧名思義就是在固體狀態下，利用物理粉碎的方法來減少粒徑大小至奈米等級，而最常見的方法為機械球磨粉碎法(mechanical ball milling method)[15]，此方法主要是將原料與高硬度陶瓷磨球或合金磨棒均勻混合，並放入圓筒狀球磨機中，透過球磨機轉動時的離心力，使原料和磨球、內壁不停摩擦碰撞來減少原料之尺寸，而粒徑大小方面則是藉由球磨機的轉速、運行時間等調控，圖 2-2 為原料與磨球或金屬棒在機器內運行之示意圖。本方法在工業上運用較為廣泛，原因在於成本相對其他種合成方式低，也不需深入考量球磨過程中原料的物理化學變化，但本方法的缺點也很明顯，產物之純度與粒徑大小難以精確掌控。

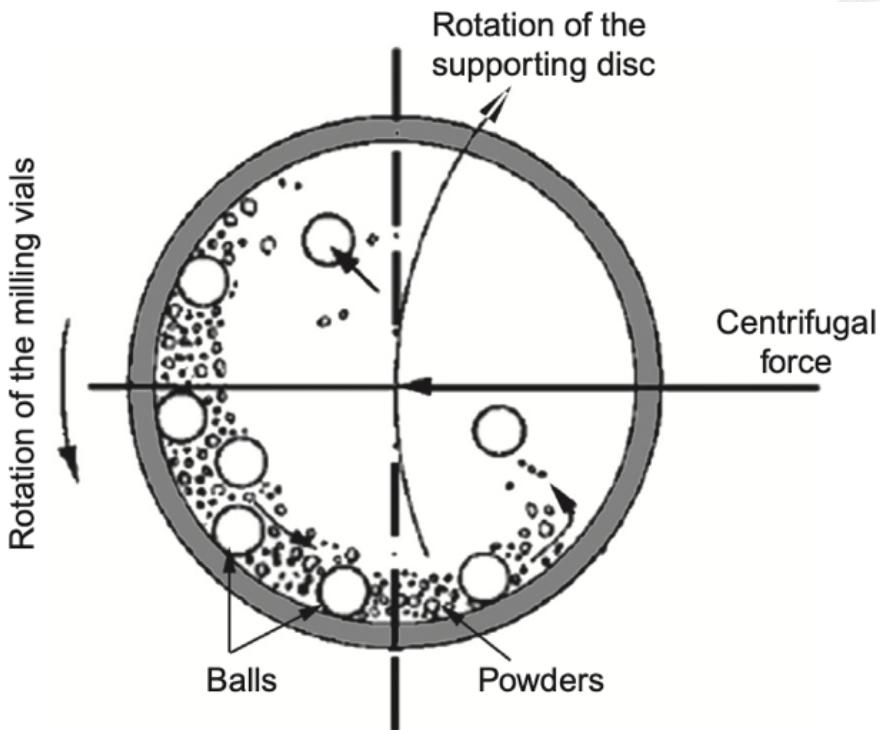


圖 2-2、原料與磨球或金屬棒在機器內運行之示意圖。

(摘自 Sherif El-Eskandarany, 2020) [16]

液相法

液相法，又名濕式化學，藉由讓原子或分子在溶液或膠體物質內進行化學反應來合成奈米顆粒，此方法操作簡單、實驗參數控制容易、產物之粒徑和外型通常均一，且能夠大量生產，不過合成過程需以溶液作為媒介，容易產生大量雜質與顆粒團聚的現象。常見的液相法有以下四種：化學沉澱法(chemical precipitation method)[13]、噴霧法(spray pyrolysis method)[17]、溶膠-凝膠法(sol-gel method)[13]以及水熱法合成(hydrothermal synthesis)[13]。

化學沈澱法主要用於製備奈米級金屬氧化物粉末，方法為將相對應之沉澱劑(precipitant)與分散劑(dispersant)加入富含金屬鹽離子的溶液當中進行沉澱反應，再利用過濾、烘乾等等初產物後處理，最後得奈米級產物。

噴霧法為將富含金屬鹽類的之溶液以霧狀方式噴入高溫氣氛當中，循環的高溫氣氛使溶液蒸發或進行熱裂解反應，讓原本存在溶液中的金屬鹽類過量出現，導致氣氛濃度過飽和，析出奈米級顆粒。

溶膠-凝膠法常用於陶瓷、玻璃或是薄膜製造等，其原理是利用液態溶膠與固態凝膠之間的相轉變。透過把高活性且易水解之金屬或無機醇鹽前驅物(precursor)加入特定有機溶劑當中混合均勻，並加入蒸餾水使前驅物進行水解與縮合反應形成液態溶膠，待蒸餾水蒸發後形成固態凝膠，最後將固態凝膠進行乾燥與高溫熱處理後得到奈米材料。圖 2-3 為 Bokov 等人[18]所整理出之溶膠-凝膠法示意圖，在流程(a)當中，主要是將溶膠經過一系列處理後得出薄膜狀材料；流程(b)當中則是將凝膠利用高溫處理後得出之奈米粉末與陶瓷材料。

水熱法常用於製造無機材料，例如礦物單晶。將原料(礦化劑)放入以水作為溶劑之密閉高壓容器(高壓釜)中。在高溫、高壓的環境幫助下，可以誘發化學反應產生並加速反應進行，透過此方法可以合成出高純度、良好結晶、分散好且粒徑近乎平均一之奈米材料。

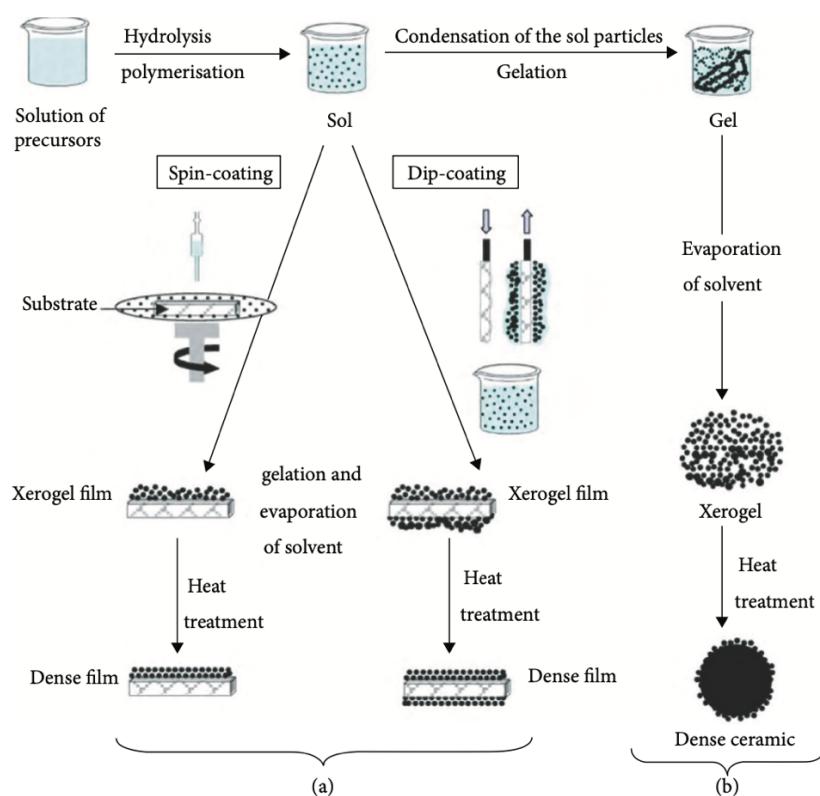


圖 2-3、溶膠-凝膠法之示意圖。(a)利用溶膠製作薄膜之流程圖、(b)利用凝膠製作奈米粉末與陶瓷之流程圖。

(摘自 Bokov *et al.*, 2021) [18]

氣相法

氣相法為最早被科學家們採用之奈米材料製備方式，以本方法合成出之奈米顆粒與前面所提及之方法來的乾淨，有均一的粒徑分佈與相對高純度之產物。氣相法的原理是藉由氣相環境中，過飽和(oversaturation)之原子或分子析出固相超微顆粒，或沉積在基板(substrate)上形成薄膜或是其他種二維奈米材料。

氣相法合成過程包含：氣相環境的蒸氣過飽和、原子之間的碰撞成核(nucleation)與顆粒成長(grain growth)，其操作方式為，在系統內以高溫的方式，例如電漿、雷射束等等，將原始材料蒸發為氣態，原子、分子團在高溫區域中(電漿或雷射束周圍)由於能量過高，無法進行碰撞合併(coalescence)[19]，需等這些原子、分子團進入相對低溫區域(稍微遠離高溫環境)後，蒸氣才會過飽合並開始成核。根據合成過程中是否會產生化學反應，氣相法可以再分為物理氣相沉積法(Physical Vapor Deposition Method, PVD)與化學氣相沉積法(Chemical Vapor Deposition Method, CVD)。

物理氣相沉積法是指在合成過程中沒有化學反應參與，利用物理的方式將原料加熱氣化或形成離子態，加熱過程中，原子、離子或分子團濃度會逐漸提高，當達過飽和時變開始析出成核，隨後沉積、冷凝在基板上形成各型態的奈米材料(薄膜、粒子或纖維)。而常見的熱源有電弧熱源、雷射、焦耳熱源等等。

化學氣相沉積法是利用化學反應，產生高純度的材料，常用於薄膜工業上。其原理是將一種或多種蒸氣壓高的氣態前驅物(precursor)加入反應艙體內，隨後加熱固態基板(substrate)使前驅物與其表面產生化學反應，形成薄膜。

2.2 石墨包裹金屬奈米晶粒(GEM)

石墨包裹金屬奈米顆粒(Graphite Encapsulated Metal Nanoparticles, GEM)是一種粒徑大小約 5 至 100 奈米且具有特殊核-殼(core-shell)結構之奈米複合材料。其內部核心為奈米尺度之金屬顆粒，外殼則為物化性質穩定的非晶質碳或數層石

墨堆疊而成，也因此碳外殼可以保護內部金屬顆粒不受外在環境氧化，保有其特殊的物化特性，例如：光學性質、電磁性質等等。

自 1993 年 GEM 被 Tomita 等人[20]與 Rouff 等人[21]在合成富勒烯(fullerenes)時意外發現後，世界上有許多團隊便開始著墨於研究不同的合成方式，有的從事包裹不同的金屬作為核心；有的則是利用不同的實驗配置來合成 GEM。歷經眾多前人的努力鑽研，GEM 的特性不斷被挖掘，也顯示其具有相當大的應用潛力，本小節將介紹 GEM 的發展歷史、合成機制與實際應用層面。

2.2.1 石墨包裹奈米顆粒之發展史

說到石墨包裹奈米顆粒的發展，富勒烯的發現可以說是開山始祖。1985 年，Kroto 等人[22]利用雷射(laser irradiation)裝置將石墨氣化後，發現這些氣化後的碳原子會形成新的同素異形體(allotrope)，當中具有類似足球結構的高對稱二十面體(icosahedral)最為穩定，也就是現今大家最熟悉的 C₆₀(buckminsterfullerene)，其外形與美國建築師 Buckminster Fuller 所設計之球形建築物相似，為了向他表示敬意，將其命名為富勒烯，如圖 2-4。

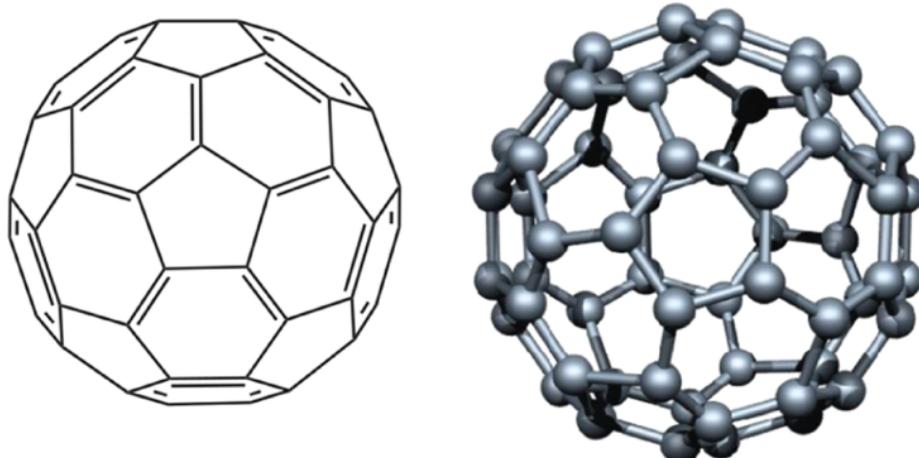


圖 2-4、富勒烯之 2D(左)與 3D(右)示意圖。

(摘自 Porto *et al.*, 2019) [23]

西元 1990 年，Krätschmer 等人[24]以兩根石墨棒做為陰陽極之碳-碳電弧法成功且大量合成出富勒烯，從此電弧合成法成為奈米材料的製備方式之一，並為往後的奈米碳材相關的合成作業奠下基礎，如圖 2-5 為碳-碳電弧法之示意圖。

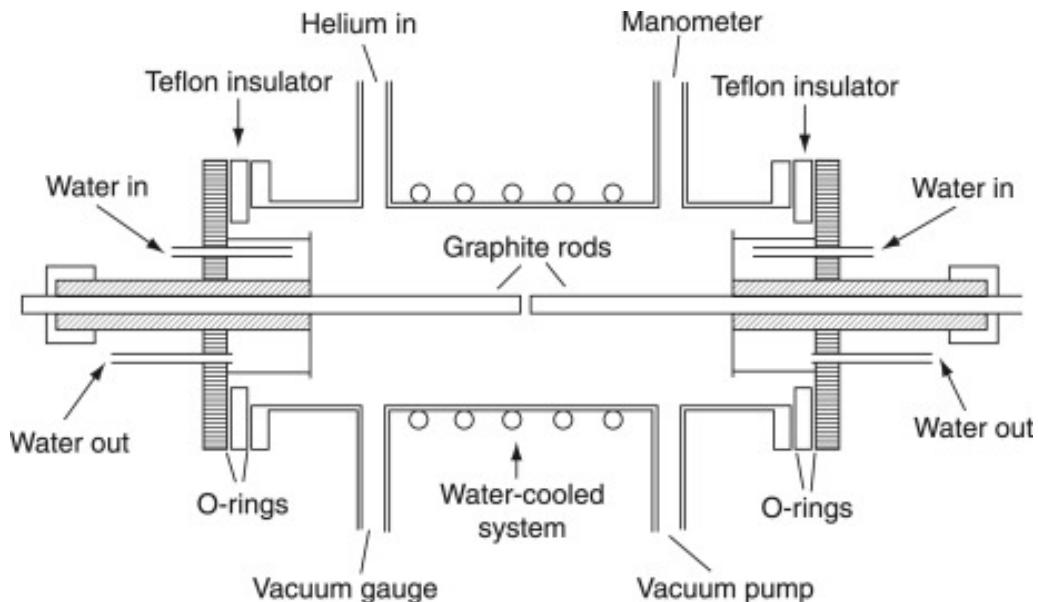


圖 2-5、碳-碳電弧法之示意圖。

(摘自 Yan et al., 2012) [25]

西元 1993 年日本科學家 Tomita 等人[20]將具有催化石墨生長之氧化鑭(La_2O_3)埋入石墨棒中，嘗試以碳-碳電弧法合成金屬與富樂烯之奈米複合材料時，雖然結果不如預期，但藉由高解析穿透式電子顯微鏡(HRTEM)分析樣本時，意外發現具有石墨外殼之包裹材料，如圖 2-6，並以影像中的晶格間距、電子繞射圖譜與電子能量損失分析儀(Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS)確認核心部分為碳化鑭(LaC_2)晶體。

碳化鑭晶體容易與大氣中的水分子發生水解反應(hydrolysis)，但 Tomita 等人意外合成出之包裹材料能使碳化鑭晶體保存一般空氣，不與水分子發生反應，引起大量科學家的興趣，從此開啟對石墨包裹奈米晶粒進行大量研究。

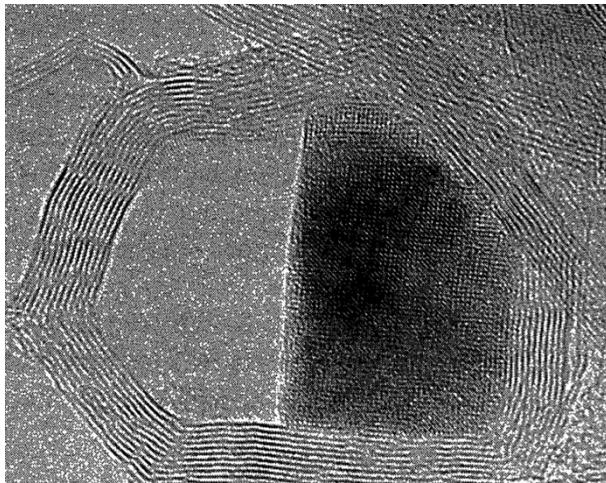


圖 2-6、石墨包裹碳化鑭之 HRTEM 影像。

(摘自 Tomita *et al.*, 1993) [20]

2.2.2 改良式鎢電弧法(Modified Tungsten Arc-Discharge Method)

石墨包裹奈米顆粒研究初期，多數團隊利用合成富勒烯之碳-碳電弧法來合成各式各樣的包裹材料，此方法優勢在於可以為實驗帶來更多變因，例如可以在石墨棒中埋入不同種類的元素、使用不同啟弧氣氛或控制真空艙內之壓力。儘管有上述提及優勢，碳-碳電弧法仍存在一些無法避免的缺點：

1. 合成時間短影響產量：由於電弧的高熱會快速消耗陰、陽兩極的石墨棒，導致無法長時間進行實驗，以至於初產物之產量過低，不利後續分析與再現。
2. 初產物中含有大量碳雜質：由於陰、陽極都是以石墨棒作為材料，電弧放電過程中會蒸發過量的碳，這些未參與合成的碳原子會在產物中形成碳雜質，造成後續純化與分析上的困難。

西元 1995 年，Dravid 等人[26]為了改善碳-碳電弧法的缺點，在美國西北大學發展出一套改良式鎢電弧法，如圖 2-7、改良式鎢電弧法之示意圖。圖 2-7，將原本陰極的石墨棒替換成直徑 3.2 毫米之鎢棒(tungsten rod)，並將原本鑲埋金屬原料的陽極石墨棒，改為盛裝金屬原料的石墨坩堝，由於陰、陽極配置改良，大量減低電弧放電過程對石墨的消耗，大大減少初產物中的碳雜質，除此之外，利用此配置還能進行長時間的實驗，對提升產量有一定程度上的幫助。

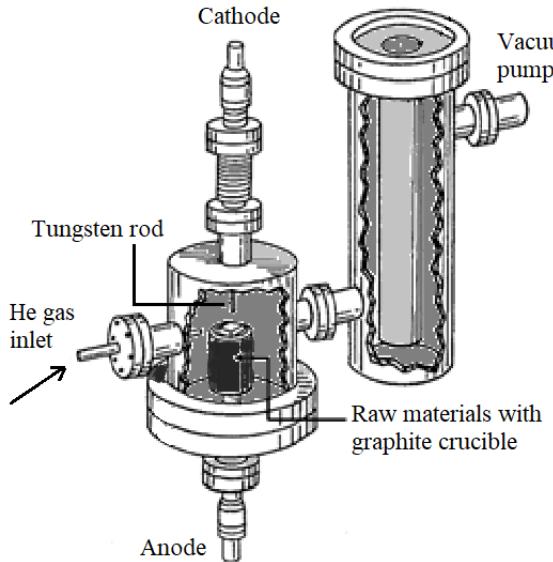


圖 2-7、改良式鎢電弧法之示意圖。

(摘自 Dravid *et al.*, 1995) [26]

西元 1996 年，Host 等人[27]針對改良式鎢電弧法的實驗參數做更加深入的探討，尤其原料之中碳與金屬間的比例對產物的影響。假設產物都是以球狀呈現，只要知道產物內部之碳濃度，則總碳量就可以用體積來推斷，如式 2-7，碳量與半徑三次方成正比；而產物表面石墨殼之碳量可以用表面積來估算，如式 2-8，可以粗估完整包裹核心材料所需的碳量與半徑二次方成正比。

由此可以看出，單位表面積之總碳量與半徑呈線性正相關，顆粒越大的產物會有越厚的碳外殼，換個角度思考，顆粒越大的產物包裹內部核心所需之碳比例越低，如圖 2-8 所示。碳-碳電弧法中，石墨佔了原料約 90 wt%，遠高於完整包裹核心所需之碳量，由此推斷此碳-碳電弧法會造成很多不必要的碳浪費，而改良式鎢電弧法則能有效解決這方面的問題，減少大量碳雜質的出現，且能大幅延長實驗時間，合成更多產物以利後續分析及應用。

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 \quad \text{式 2-7}$$

$$A = 4\pi r^2 \quad \text{式 2-8}$$

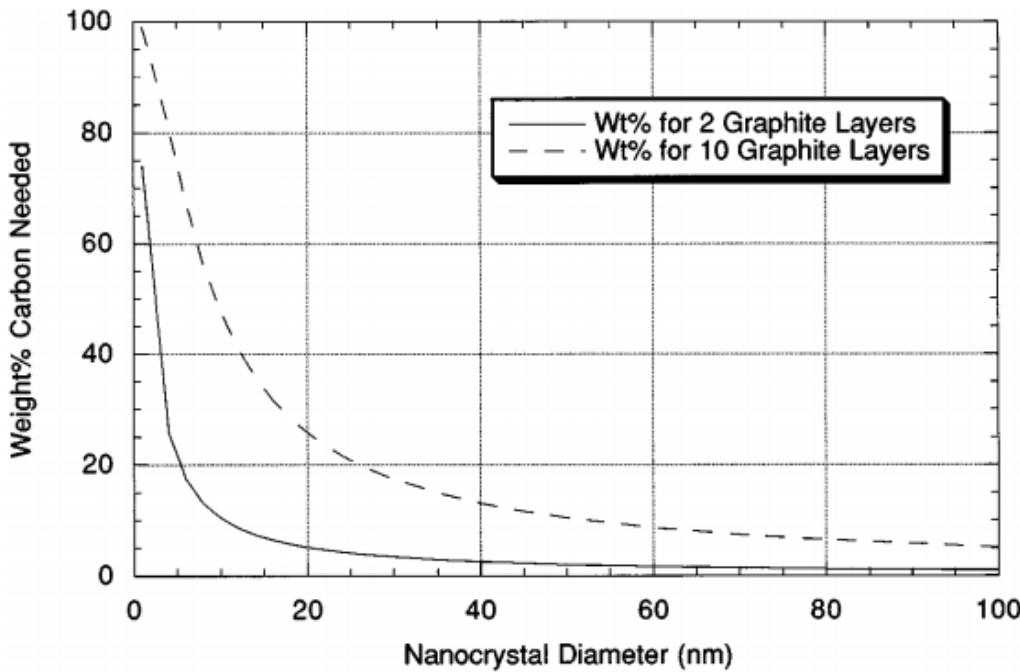


圖 2-8、固定石墨層數外殼之粒徑大小與所需含碳量之關係圖。

(摘自 Host *et al.*, 1996) [27]

2.2.3 石墨包裹奈米顆粒之合成機制

石墨包裹奈米顆粒(GEM)的合成方式會根據不同團隊的需求而做調整，設計出最適合的實驗方法及配置。主要合成方式可以分成兩種：第一種為利用高熱將原料揮發，而最後冷卻形成奈米材料之物理氣相沉積法；與第二種利用高溫高壓使金屬離子長晶成核，使其成為奈米顆粒的水熱法合成法[28]。除了這兩大類以外，有團隊也利用其他方法來合成 GEM，例如爆炸法[29]、球磨法[30]等等。如 2.1.2 所提及，物理氣相沉積法可以合成粒徑均一且高純度之產物，因此成為 GEM 目前最為廣泛的合成方式。

各團隊也根據物理氣相沉積法之實驗結果，提出各式各樣的合成機制模型，例如：離子撞擊機制(ion bombardment)[20]、核殼相容性理論(compatibility of the carbide core and graphitic shell)[9]、外殼內核同時形成機制(simultaneous shell/core formation)[9]、表面催化機制(catalytic surface reaction)[31]、離子氣體形成機制(formation from ionized gas)[32]等。不過，上述所提及之機制模型是以碳-碳電弧

法為實驗方式所提出，由於此方法難以控制產物之特性與無法有效地再現實驗，導致上述機制無法完整且有效說明 GEM 之合成機制模型。直到 1997 年 Elliot 等人[33]使用改良式鎢電弧法合成 GEM 後，改善傳統碳-碳電弧法遇到的問題，例如產物中含有過多碳雜質、實驗再現性低、實驗時長短等等。並且還能透過參數變化(氣氛壓力、實驗電流與電壓大小、碳源選擇等等)做出不同比較實驗，以達控制產物特性。最後經過一系列產物特性分析、合成過程之研究與假設，提出較能完整解釋 GEM 包裹機制之二步驟機制模型(two-step mechanism model)，以下小節將詳細會介紹二步驟機制模型。

過去二步驟機制適用之對象都是以金屬作為核心的 GEM，因此本小節之機制介紹會以金屬核心之 GEM 為主要介紹對象。雖然本研究所探討之 GES 是以矽為主要核心，不過兩種材料都是以改良式鎢電弧法進行合成實驗，GES 之合成機制會以二步驟機制為基礎進行推論，因此詳細介紹二步驟機制可以有效幫助讀者理解 GES 合成機制之推論過程與細節。

二步驟機制模型(Two-step Mechanism Model)

二步驟機制顧名思義就是將 GEM 的合成過程分為兩個階段，分別為由於材料熔點差異所產生之第一步驟「相分離」(phase segregation)，與核心金屬催化非晶質碳之第二步驟「催化」(catalysis)。解釋二步驟機制的過程中，需要搭配核心材料的熱力學平衡相圖(如圖 2-9)來輔助解釋，雖然相圖是塊材在巨觀尺度下達熱力學平衡時所繪製，奈米尺度下之材料性質與塊材大相逕挺，但在描述實驗結果方面，相圖還是給予學者相當多方向與想法。以下內容會搭配示意圖更加詳盡說明二步驟機制之第一步驟「相分離」與第二步驟「催化」。

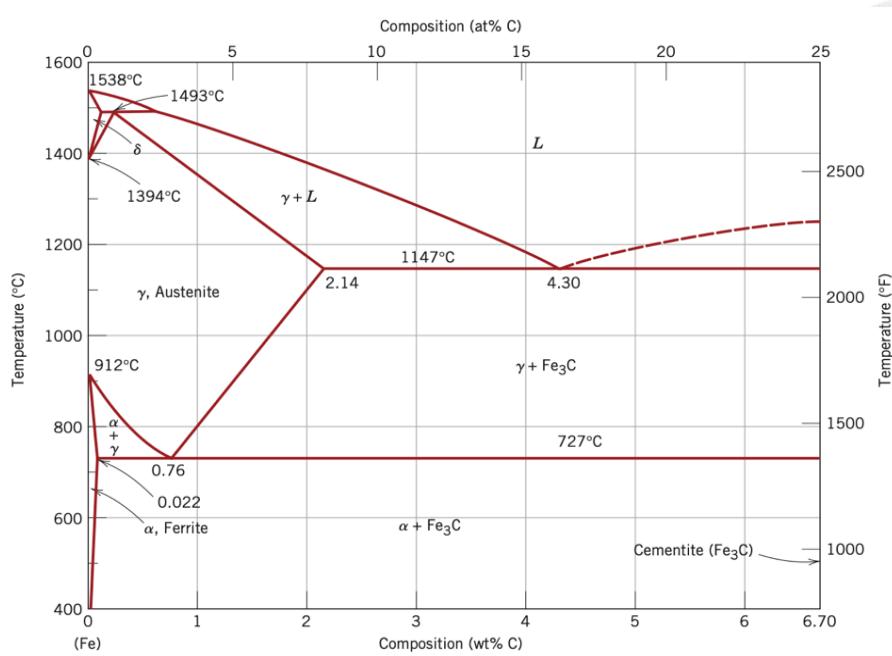


圖 2-9、Fe-C 二元熱力學平衡相圖。

(摘自 Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd edition) [34]

二步驟機制模型之第一步驟：相分離(Phase Segregation)

相(phase)為結構、物理化學性質均一之物質，同一物質中可能含有許多不同的相，根據條件不同(例如溫壓變化)，會出現相對應的相。相分離指的是說：當系統中含有許多不同的相時，經由控制不同參數使物質進行不同種類的相分離。

在改良式鎢電弧法當中，陽極石墨坩堝中的金屬與碳原料會經由電弧的高溫進行加熱而蒸發成混合蒸氣，此時，金屬與碳氣體原子、離子團會在電弧高溫區域進行碰撞與合併(coalesce)，當合併之原子、離子團離開高溫區域至較低溫區域時，仍持續進行碰撞與合併，最後由於蒸氣濃度上升而達過飽和、析出成核，這時的顆粒依舊屬於高溫狀態，其內部由液相之金屬與碳混合組成，呈現類似液體的氣態顆粒，又稱似液滴(liquid-like)顆粒。

碳之熔點(約 3828°C)高於大部分金屬之熔點，當顆粒由高溫區往低溫區移動時，碳會在似液滴顆粒當中優先析出並形成具有鍵結之石墨片，由於顆粒內部動能較大，驅使石墨片由顆粒中心向顆粒表面移動，最終被這些被送往表面之石墨片層層堆疊形成碳外殼，產生以石墨作為外殼之包裹材料。

二步驟機制模型之第二步驟：催化 (catalysis)

西元 1995 年，Konno 與 Sinclair[34]採用濺鍍沉積法(sputter-deposited method)製作鈷金屬(cobalt)與非晶質碳(amorphous carbon)互層之薄膜實驗為最經典之催化研究，他們將製備之薄膜材料進行退火(annealing)處理後發現，具有結晶構造的石墨出現在鈷薄膜中間，並將鈷薄膜向兩側推開(如圖 2-10)。這是由於在高溫環境中，金屬鈷能有效將非晶質碳融入其內部，藉由擴散作用使碳在金屬內部移動，將非晶質碳轉變為具有結晶構造之石墨。此現象是因為非晶質碳相對石墨具有較大的自由能(Gibb's free energy)，不僅提升鈷金屬對於碳的溶解能力外，也間接造成其內部產生碳之濃度梯度(concentration gradient)差：鈷金屬溶入非晶質碳的那側具有較高的碳平衡濃度，也因此造成金屬內部產生碳濃度梯度，促使碳藉由擴散跑至金屬另一側，析出具有結晶性質之石墨。依照現有的催化理論，能將非晶質碳催化成具有結晶性質之石墨需具備以下特徵：(1). 金屬需具有良好的溶碳能力；(2). 碳原子能夠在金屬內部順利地進行擴散。

二步驟機制當中的第二步就是利用金屬對非晶質碳的催化能力，將第一步驟相分離中沒有完整包裹好之奈米晶粒進行催化，使其生長出碳外殼，不論是尚未包裹完成之碳外殼，又或是實驗過程中產生的碳蒸氣，兩者都可以透過催化的方式將碳形成石墨片，並包裹核心金屬，增加其石墨層層數。

二步驟機制(如圖 2-11)中的兩個步驟都能在金屬表面形成碳外殼，且這兩個步驟能夠同時進行，但第二步驟催化為非必要過程。只有在核心材料具有良好的溶碳與擴散能力時，第二步驟才能有效展現出來，且有第二步驟參與之石墨包裹奈米顆粒，理論上來說會具有較厚之碳外殼；而未具有催化能力之核心材料，例如銅、銀與本研究所採用之矽則不會有第二步驟參與，但還是可以透過第一步驟相分離產生碳外殼，形成具有核-殼結構之奈米顆粒。

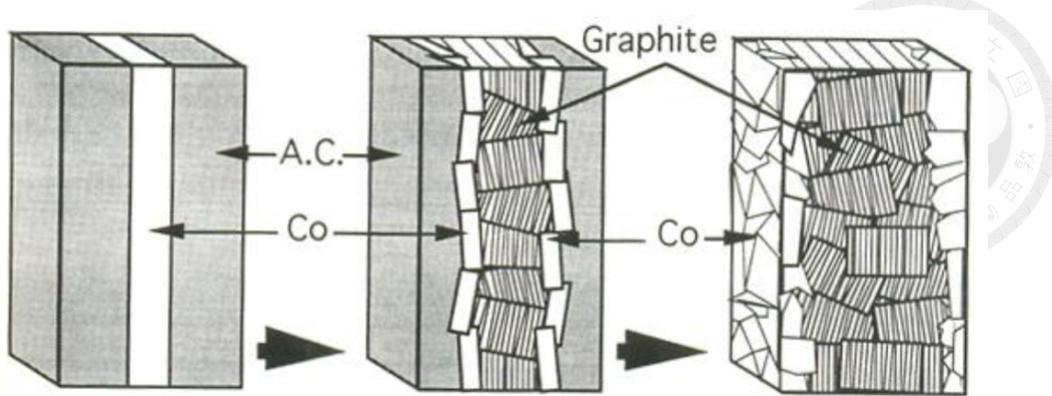


圖 2-10、以濺鍍法合成之鈷金屬與非晶質碳互層之材料示意圖。圖中非晶質碳溶入鈷金屬後，在金屬中間析出具有結晶性質的石墨，並將鈷金屬向外推離原本的位置，此為金屬催化作用最經典的例子(A.C.代表非晶質碳)。

(摘自 Konno & Sinclair, 1995) [35]

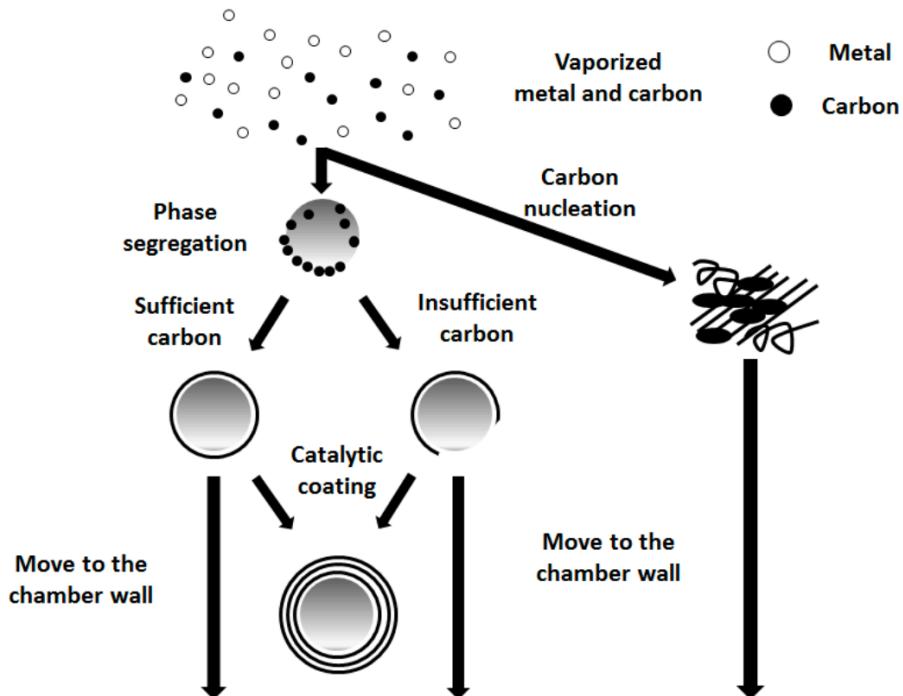


圖 2-11、二步驟機制之示意圖。

(改自 Elliot *et al.*, 1997) [33]

2.3 本團隊在石墨包裹金屬奈米晶粒之研究發展

本研究團隊長期以來針對石墨包裹奈米晶粒做許多深入研究，首要目標為提升 GEM 之產率與包裹良率，藉由設計不同實驗參數與配置、觀察電弧在實驗過

程中的變化，並搭配既有的理論基礎與不同的實驗結果，提出改良或是全新的合成機制，為往後的研究人員奠下基礎，相關文獻整理如附錄 A。由於本研究之 GES 多數採用 GEM 的實驗配置與參考其合成機制，因此本節將會介紹本研究團隊在 GEM 領域上的一些重大改革與發現。



2.3.1 機械設計

林沛彥[36]於 1995 年參考美國西北大學所開發之改良式鎢電弧法，設計出本研究團隊專門用於合成 GEM 實驗之真空艙體一號，除了艙體機械設計外，也在其中加入真空系統、冷卻系統、電弧系統，並針對產物收集、使用能量之效率與實驗器材進出艙體容易度等進行改良。真空艙體外觀為一圓柱狀，長約 68 公分、外徑約為 30 公分，如圖 2-12。林春長[37]於 2002 年利用實驗歸納出，真空艙內初始氣氛為 200 torr 的氦氣為最佳實驗條件。真空艙的陰極為含有 2% 之氧化鈰(cerium oxide, CeO₂)之鈰鎢棒，其優勢在於啟動電弧電壓低，且實驗過程中，電弧也較為穩定；而陽極部分為盛裝固態原料之石墨坩堝。

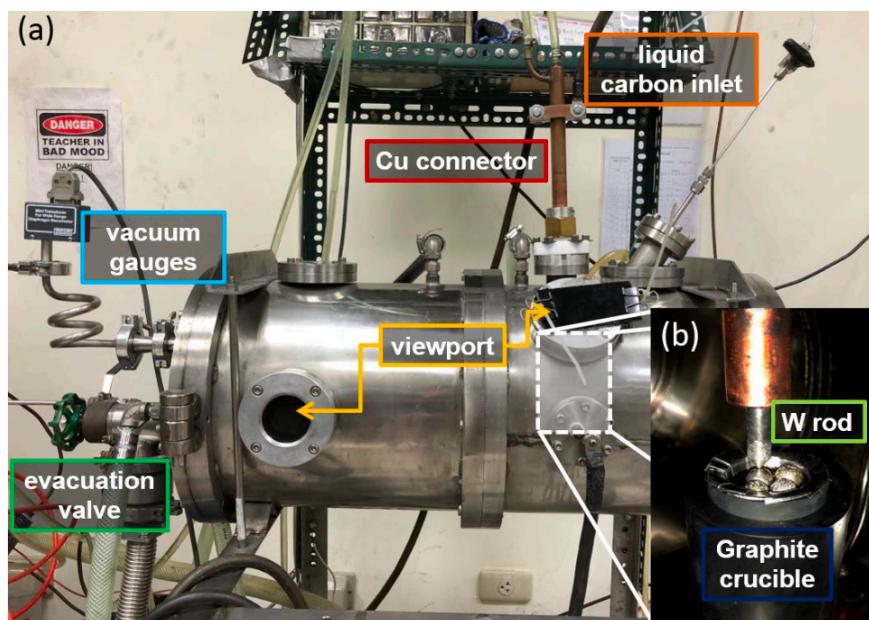


圖 2-12、真空艙之示意圖(a)艙體外觀和(b)電弧實驗配置。

(摘自黃郁傑，2018)[38]



2.3.2 產物後處理

張麗娟[39]於 1999 年利用真空艙體一號進行石墨包裹鎳奈米晶粒之研究，待產物收集完成後，透過不同種強酸例如硝酸(nitric acid, HNO₃)、鹽酸(hydrochloric acid, HCl)、硫酸(sulfuric acid, H₂SO₄)和王水(aqua regia)進行產物純化以及鎳金屬酸溶速率之比較，經過一系列的比較實驗，歸納出對於奈米鎳金屬顆粒而言，王水的酸溶效果最佳，硝酸次之。羅仁傑[40]於 2010 年的研究指出，鹽酸對於奈米鐵顆粒的酸溶效果最佳。此外，張麗娟利用油酸(oleic acid)、甲醇(methanol)和介面活性劑進行產物分散比較實驗。實驗結果顯示，甲醇分散能力普通，無法有效地將顆粒永久分散於液體當中，顆粒會隨時間進行團聚現象，不過甲醇的揮發效果佳且不易殘留，相對於油酸與介面活性劑在實驗操作上更為容易與方便，因此甲醇成為本研究團隊之首要利用之分散劑。

2.3.3 產物熱處理

林春長[37]於 2002 年利用真空退火爐對石墨包裹鈷奈米顆粒(Co-GEM)之初產物進行熱處理，希望提高 Co-GEM 之碳殼石墨化程度與包裹良率。根據研究結果，當退火溫度超過 600°C 後，碳外殼會有較佳的石墨化程度，但也會產生較多的石墨空殼，由此整理出，以 500°C 進行熱處理會有最佳的實驗結果，使包裹良率由 5.6% 提升至 25.1%。

李雋雯[41]於 2013 年設計一系列的退火實驗，利用不同的持溫溫度來研究石墨包裹鐵奈米顆粒(Fe-GEM)包裹良率受溫度的影響。根據結果顯示，當利用低溫(約 300°C)進行退火處理時，外圍的非晶質碳與 γ-Fe 會轉變為碳化鐵(Fe₃C)，無法使非晶質碳轉變為具有結晶性質的石墨外殼，導致包裹良率不增反減，由 45% 下降至 30%；而當溫度提升至 700°C 時，包裹良率可以有效地提升至 80%；但是當溫度超過 800°C 時，核心金屬會因為再熔融作用，使金屬擴散至碳外殼之外，導致包裹良率下降 20%。由此研究我們得知，根據不同核心選擇特定溫度區間進行熱處理，可以有效提升包裹良率。



2.3.4 埠堀設計改良

由於改良式鎢電弧法將原本填充金屬原料之陽極石墨棒換成裝有原料之石墨坩堀，除了大幅減少碳雜質的產生，也助於控制實驗過程中金屬蒸氣與碳蒸氣的比值。蕭崇毅[42]於 2006 年將實驗過後陽極坩堀內之剩餘原料進行縱向切片，並利用掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)搭配電子微探 (Electron Probe Microanalysis, EPMA)觀察石墨在剩餘原料上之分佈情形，以此推論電弧放電過程中，坩堀內部之溫度梯度。結果顯示，在坩堀邊緣析出之石墨數量較多；而越靠近中心位置，石墨片之數量越少，由此結果搭配石墨的高熔點(約 3700°C)，推論電弧運作中心位置溫度最高，越遠離中心溫度越低。

西元 2011 年，Lo 等人[43]為了提升石墨在坩堀中的蒸發效率，在坩堀設計方面做了一些變化，藉此提高 GEM 的產率。具體做法為將陽極坩堀底部挖一凹槽並放入導熱能力差的氧化鋁(alumina)陶瓷碎片，藉此改變坩堀當中的溫度梯度，使得上下側溫度高於中間，減少石墨在坩堀底部析出，進而增加碳蒸氣濃度，如圖 2-13。由上述改良，Fe-GEM 的產率提升至 16.3 g/hr，而良率方面則提升 40%。

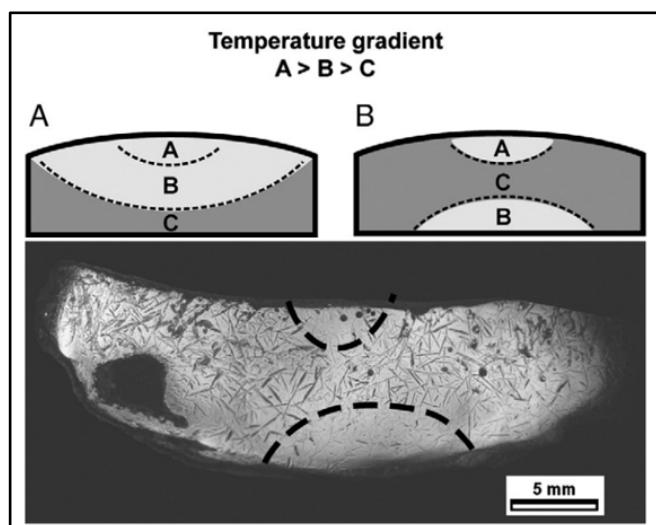


圖 2-13、利用改良坩堀進行實驗後金屬原料縱切面之石墨分布，可以發現底部有較少的石墨析出，藉此增加合成過程中的碳蒸氣濃度，提升 GEM 產率。

(改自 Lo et al., 2011) [43]



2.3.5 碳源選擇

GEM 的合成過程當中，碳蒸氣的提供對於產率及良率有很大的影響，因此碳源選擇是 GEM 研究中相當重要的一個課題。本研究團隊從前人研究中最常使用的固態石墨到近年使用液態碳源都有許多探討與提出相關機制模型。

自西元 1999 年起，本研究團隊將最簡單常見的固體石墨與金屬原料放入石墨坩堝中作為合成 GEM 之碳源，利用電弧的高熱將石墨揮發提供系統碳蒸氣，不過由於石墨熔點高且在熔融狀態的金屬中過於穩定，實際上無法提供足夠的碳蒸氣來包裹金屬合成 GEM，造成包裹良率與產率(0.78 g/hr)皆不如預期。於是，鄭啟輝[44]於 2002 年添加少量甲烷氣體作為額外碳源，使包裹良率提升 25-60%，而產率方面提升至 1-3 g/hr。

Teng 等人[45]於 2007 年採用人造鑽石粉取代石墨作為合成 Fe-GEM 之碳源，實際上，鑽石在常溫常壓下處於亞穩定(不穩定)狀態，電弧的高熱可以使鑽石表面相轉變成石墨片，並與熔融態之金屬結合，由此提升金屬與碳蒸氣的揮發量。研究結果顯示，此碳源轉變可以提升包裹良率至 23-33%。

Chiu 等人[46]於 2012 年首次使用液態醇類進行 GEM 合成實驗，將醇類由外部導管輸入系統內，並直接噴灑於電弧中心位置，透過電弧的高熱將其分解出碳原子，提供系統內部大量碳蒸氣，有利於金屬與碳原子進行有效碰撞。再者，液態醇類單位體積較固態的石墨或是人造鑽石粉大，不易受艙內氣流影響，使碳原子更有效率的進入合併區進行包裹過程。根據研究結果，採用液態碳源後 Fe-GEM 之包裹良率提升至約 50%，Ni-GEM 與 Co-GEM 方面則提升至 70-80%。

黃郁傑[38]於 2018 年採用酚醛樹酯(PF-resin)、苯(benzene)與環己烷(cyclohexane)作為合成 Ni-GEM 之碳源，並從實驗結果探討有機碳源熱分解行為對 GEM 的影響。研究結果顯示，芳香烴碳源(例如苯)會在高溫下熱裂解出苯環結構，這些苯環經由鍵結後會形成似石墨結構之片狀物，進一步提升 Ni-GEM 之包裹良率與石墨碳殼厚度。而非芳香烴碳源(例如環己烷)合成 Ni-GEM 時，石墨碳殼的厚度較薄。

蔡敦皓[47]於 2019 年採用改良式蒸氣法添加液態碳源，相對過去直接將液態碳源輸入電弧當中，該研究將碳源輸入緊貼陽極基座的氧化鋁坩堝內，透過熱傳導將液態碳源蒸發，提供系統碳蒸氣，改善先前電弧會因液態輸入時，澆熄電弧的缺點。此設計提升產量至 38 g/hr，包裹良率方面也提升至近 90%，研究最後也提出新的合成機制模型，為後人奠下更好的實驗基礎。

2.4 石墨包裹矽奈米晶粒(GES)

石墨包裹矽奈米顆粒(Graphite Encapsulated Silicon Nanoparticles, GES)是一種粒徑大小約 30 至 150 奈米且具有核-殼(core-shell)結構之奈米複合材料。其內部核心為矽或碳化矽晶粒，外殼則為物化性質穩定的非晶質碳或石墨。

伴隨著鋰離子電池的廣泛運用，許多學者與產業界紛紛投入研究高儲電量且操作電壓穩地的矽電極材料，然而矽電極在充放電過程中會與鋰離子形成合金，破壞電池內部結構造成體積膨脹並減少電池壽命。學者們利用諸多方法試圖改善先前遇到的問題，例如 Zhou 等人[48]利用奈米碳管包覆於矽顆粒表面，限縮矽的體積膨脹；Xu 等人[49]，將矽顆粒與奈米碳管置於石墨烯夾層內，以石墨烯與奈米碳管一同限制其體積膨脹。

其中最受注目的為碳-矽的包裹材料，利用具有導電性與延展性的石墨包裹矽顆粒，不僅可以增加導電度，也能減緩因充放電過程產生的體積膨脹[7]。以下小節將介紹其他學者與本研究團隊對於石墨包裹矽奈米晶粒之研究，以及常見的工業製造高純度矽原料之方法。

2.4.1 其他學者對於石墨包裹矽奈米晶粒之研究

Zhang 等人[50]利用乳化聚合的方式將聚丙烯腈(polyacrylonitrile, PAN)鍍在奈米矽顆粒上，合成類似 GES 的材料，TEM 影像如圖 2-14，可以發現其碳外殼為非晶質碳，平均粒徑約為 50 nm。

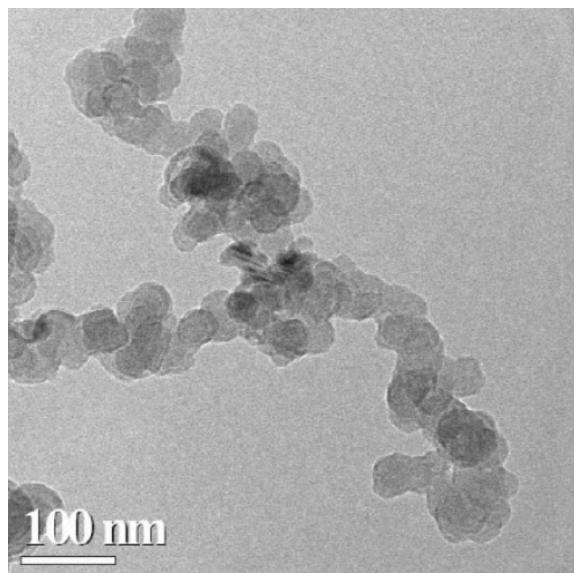


圖 2-14、Zhang 等人合成之產物圖。

(摘自 Zhang et al., 2006)[50]

Xu 等人[7]利用矽顆粒分散於偏聚二氟乙烯(polyvinylidene fluoride)溶液中並烤乾，隨後放入通有氬氣之高溫爐內以 700°C 热處理，最終得出具有碳殼之矽奈米顆粒，TEM 影像如圖 2-15。

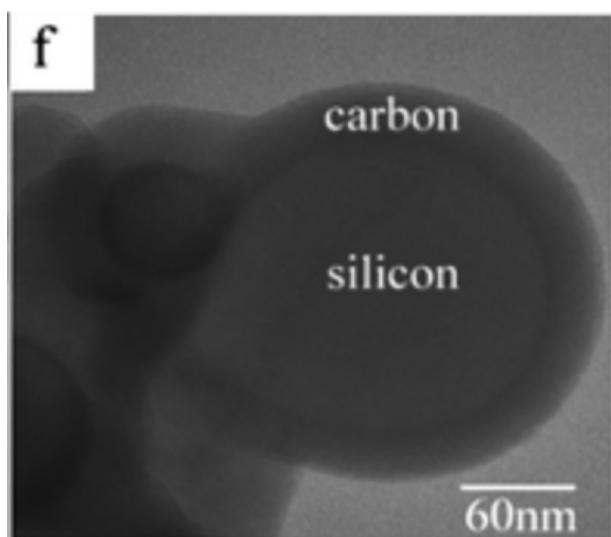


圖 2-15、Xu 等人合成之產物圖。

(摘自 Xu et al., 2010)[7]



Hwa 等人[51]利用化學氣相沉積(PVD)的方式來合成材料，並以聚乙烯醇(poly vinyl alcohol, PVA)作為碳源，TEM 影像分析如圖 2-16。

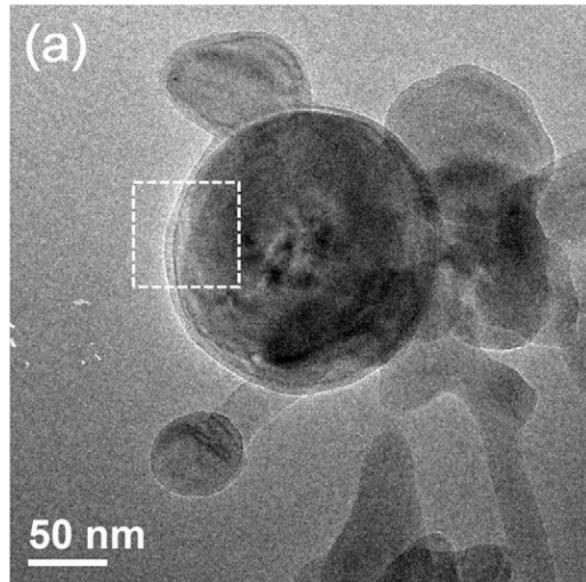


圖 2-16、Hwa 等人合成之產物圖。
(摘自 Hwa *et al.*, 2012)[51]

Source 等人[52]利用二氧化碳雷射熱裂解矽烷(silane)，並利用乙烯作為碳源合成出具有碳殼之矽奈米顆粒，TEM 影像分析如圖 2-17

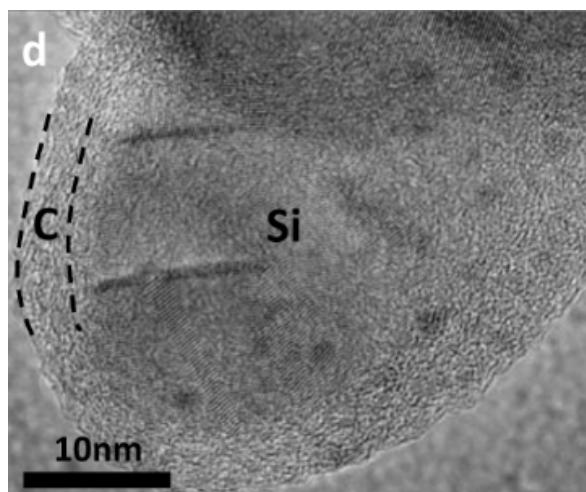
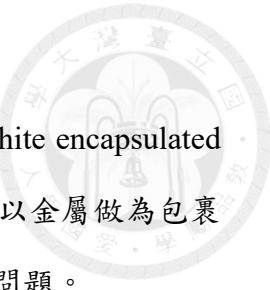


圖 2-17、Source 等人合成之產物圖。
(摘自 Source *et al.*, 2015)[52]



2.4.2 本團隊於石墨包裹矽奈米晶粒之研究發展

本團隊在西元 2020 年成功合成出石墨包裹矽奈米晶粒(graphite encapsulated silicon nanoparticles, GES)，開啟了包裹材料全新的篇章，不再是以金屬做為包裹材料的核心，本小節將介紹本團隊在 GES 領域之研究與遇到的問題。

2.4.2.1 啟弧配置改良

在過去 GEM 的研究當中，由於金屬的電阻率低($< 1.0 \times 10^3 \Omega \cdot cm$) [53]，在改良式鎢電弧合成方法中可以直接接觸啟弧，但在 GES 的研究當中，矽在常溫下無法導電(電阻率約為 $2.3 \times 10^5 \Omega \cdot cm$)[54]，在啟動電弧之前需要在矽原料上覆蓋一層石墨紙，如圖 2-18，使電弧可以順利產生，再利用電弧的高熱將矽顆粒加熱至可以導電的溫度(約 1300°C)，讓電弧系統形成通路，維持電弧放電以蒸發原料。



圖 2-18、GES 研究中啟弧配置改良。紅色三角形為加在矽顆粒上方的石墨紙。

(摘自陳志穎，2020)[8]

2.4.2.2 初產物之純化

過去 GEM 研究中，可以利用酸溶與磁選的方式分離初產物，然而 GES 不具此優勢，因為核心矽難以與酸產生反應且不具磁性。因此陳志穎[8]於研究中利用李尚實於 2015 年提出之表面改質法[55]，嘗試以強酸增加石墨外殼的氧化程度，使其接上極性官能基，減少 GES 的團聚現象，但外層碳殼石墨化程度低，無法有效實行實驗。除此之外還利用常見的比重液法與離心法嘗試分離與純化 GES，但結果不如預期，無法將 GES 與雜質分離。

2.4.2.3 初產物組成

XRD 分析圖(如圖 2-19、圖 2-20)顯示，GES 大多數由矽與碳化矽組成，其中碳化矽繞射峰值強度與矽接近，或強於矽，代表產物中含有大量碳化矽晶體並最後利用檢量線計算矽-碳化矽之重量百分比為 1:9，進一步得知 GES 產物中含有過量碳化矽存在。圖中沒有石墨繞射峰，顯示碳外殼石墨化程度低。

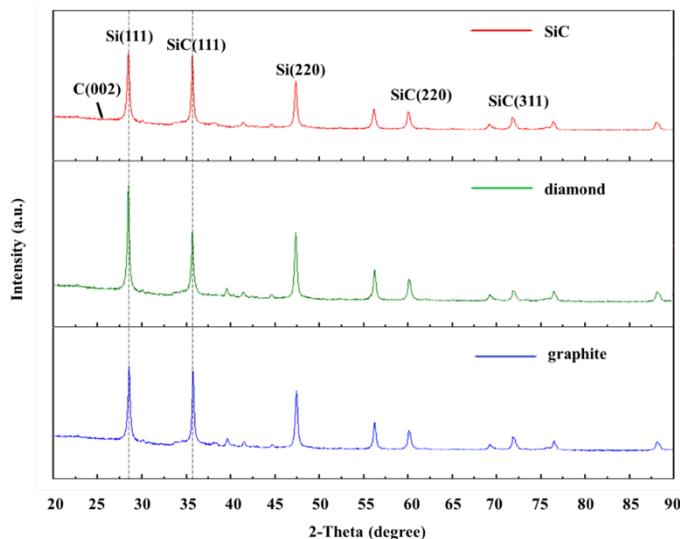


圖 2-19、利用不同種固態碳源合成之 GES 之 XRD 分析圖。

(摘自陳志穎，2020)[8]

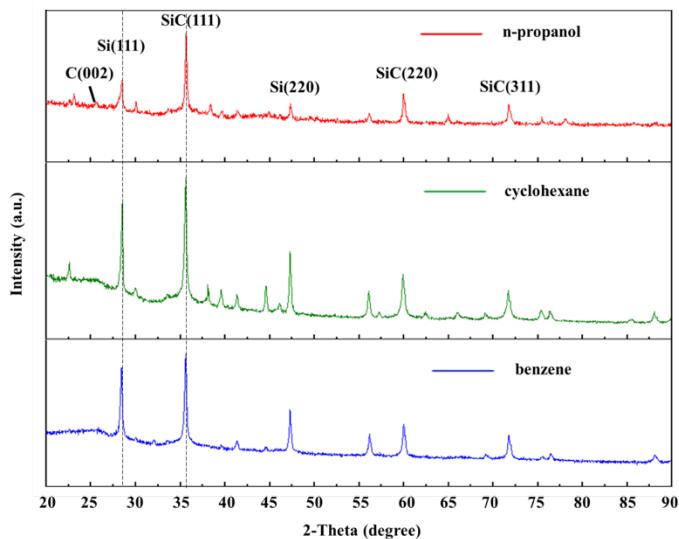


圖 2-20、利用不同種液態碳源合成之 GES 之 XRD 分析圖。

(摘自陳志穎，2020)[8]

2.4.2.4GES 之結構分析

根據 TGA 分析結果提出三種 GES 可能的結構，示意圖如圖 2-21，其中灰色部分代表非晶質碳外殼、黑色片狀物為石墨片、深藍色晶粒為碳化矽晶粒、黃色晶粒為矽晶粒。若結構為圖 2-21 (a) 或圖 2-21 (b)，碳化矽在升溫過程會先進行熱分解反應，提供碳源以增加重量損失率，直到碳源消耗完畢後才開始氧化矽晶粒，造成重量上升；若結構為圖 2-21 (c)，碳化矽位置較為內側，重量損失延遲，且會提早產生二氧化矽。

此外，700°C的空氣燃燒後，表層矽晶粒被大幅消耗，其 XRD 結果顯示其矽-碳化矽繞射峰值強度比與退火結果類似，推測 GES 可能之結構為(a)與(b)。

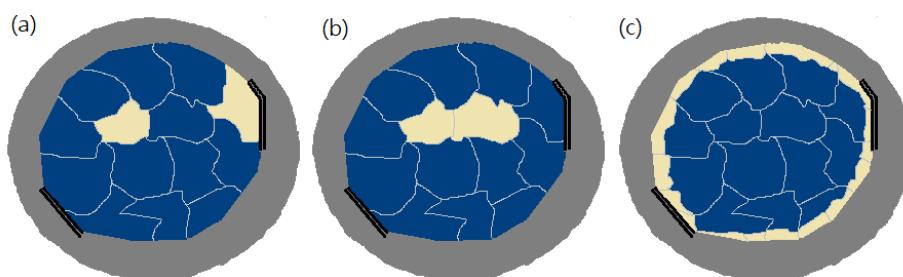
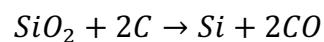


圖 2-21、GES 可能的三種結構示意圖。

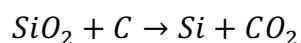
(摘自陳志穎，2020)[8]

2.4.3 碳熱還原法(Carbonthermic Reduction Method)

碳熱還原法[56](carbothermic reduction method)是目前工業上大量製造高純度矽原料的主要方法，其原理是透過將含碳元素之還原劑例如：煤炭、焦煤甚至更便宜的木材加入高溫爐中，在高溫環境(約 2000°C)下，將石英礦中的二氧化矽還原成矽，反應式如式 2-9、2-10，示意圖如圖 2-22。



式 2-9



式 2-10

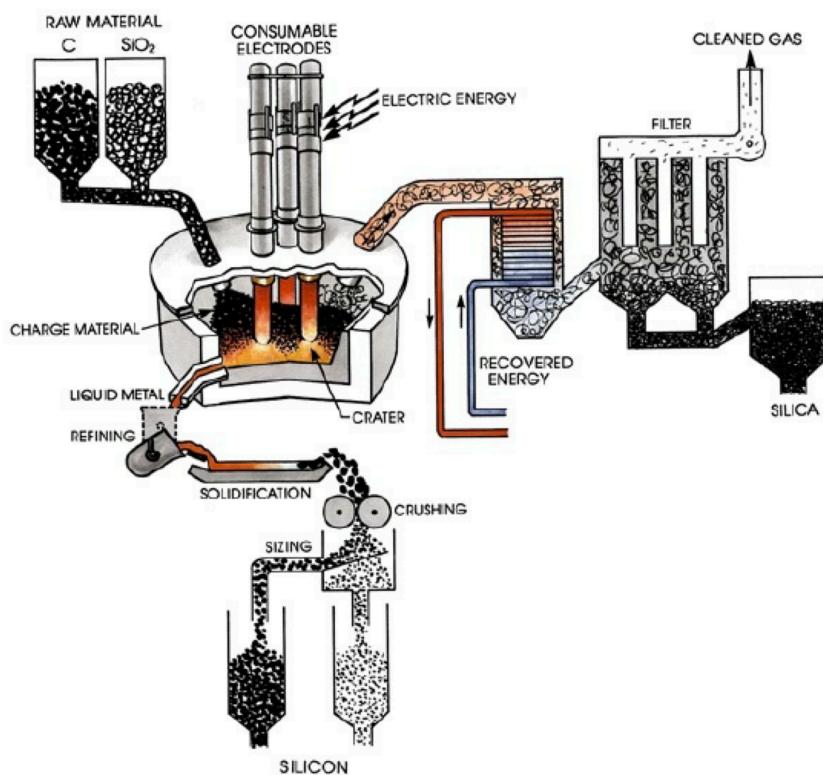


圖 2-22、碳熱還原法之示意圖。

(摘自 Xakalashe and Tangstad, 2012)[56]

第三章 實驗方法與流程



本章節將研究中所使用的儀器設備、製程流程與其原理做詳盡描述及介紹。本章共分三節，第一節介紹本研究中合成 GES 所採用之設備—真空電弧蒸發裝置，其包含電弧系統(arc-discharge system)、水冷系統(water cooling system)與電源供應系統(power supply system)；第二節詳細描述合成 GES 的原料來源與所有實驗流程，其包括實驗配置與操作、產物收集與後處理；最後一節介紹研究中使用到的所有分析儀器及其原理，並列出分析參數和機器型號。

3.1 實驗相關設備

本小節主要描述合成 GES 時所用到的儀器設備，共分五個部分：真空電弧蒸發裝置、電弧系統、水冷系統、電源供應系統與液態碳源輸入系統。

3.1.1 真空電弧蒸發裝置

本研究使用之真空電弧蒸發裝置(見圖 3-1)，其外觀為直立圓柱狀艙體，直徑約 46 cm、高約 43 cm，經過計算後得總體積約為 71 L，主體材質為 304 不鏽鋼，並在外殼加裝水冷通道，將實驗所產生之熱量利用冷卻水帶走，達到保護艙體的效果。其正面設有一長方形艙門，方便實驗前的原料放置與實驗後之產物收集。另外，本真空艙體外殼具有 18 個可裝卸式窗口(包含門上)，依照不同實驗條件，可以自由更換裝置，以達更多參數上之變化。本真空艙設有兩組觀景窗，可在實驗過程中觀察電弧情形。電弧陰陽兩極設於艙體內部中心位置，頂部裝置為接有水冷系統之紅銅製水冷管，其固定鎢棒(tungsten rod)作為本裝置之陰極；基座為一具有水冷系統之紅銅陽極座，盛有實驗原料之石墨坩鍋放置於此上方作為本裝置之陽極使用。機械幫浦控制閥(controlling valve)、壓力計(pressure gauge)與氦氣進氣閥(helium inlet valve)位於艙體右側外殼上，透過這些裝置來監控真空艙內真空度與調整實驗時所需之氦氣壓力。

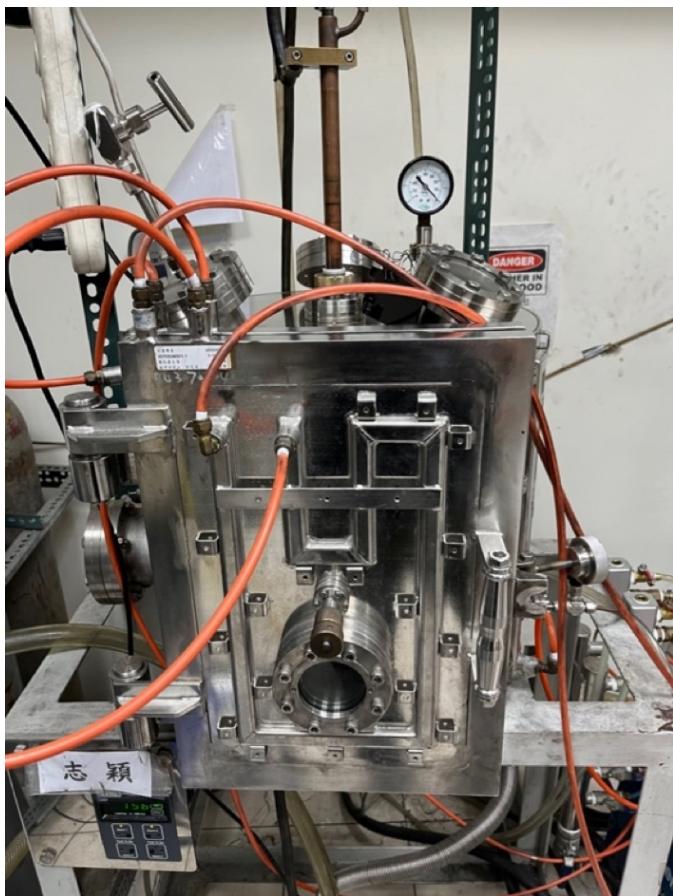


圖 3-1、本研究之真空電弧蒸發裝置外觀。

3.1.2 電弧系統

本研究所採用之電弧系統(圖 3-2)是根據 Dravid 等人[26]於 1995 年提出之改良式鎢電弧法為基礎來做設計，有效避免傳統碳-碳電弧法合成過程中所產成的大量碳雜質，除此之外，還能解決陰極快速消耗的問題，有效延長實驗時間。

本電弧系統主要可以分為陰極(cathode)與陽極(anode)兩個部分。陰極部分為實驗過程中放出高溫電弧的鎢棒，但整體來說，陰極包含與鎢棒連接的配件：紅銅鎢棒夾具與不鏽鋼水冷管。本研究所採用之鎢棒為含有 2%CeO₂、直徑 10 mm 的鈰鎢棒，含有此氧化物之鎢棒具有一些特定優勢：例如電弧啟動所需電壓較低、啟弧後電弧穩定等；紅銅鎢棒夾具中設有一 10 mm 之鎢棒固定孔，將鎢棒固定在夾具後安裝至不鏽鋼水冷管底部。整套陰極設施設有恆溫之冷卻水系統，確保陰極不被電弧高熱所傷害。

陽極部分由一接有水冷裝置之紅銅基座，基座上方搭載一特製石墨底座(graphite base)，其用來承載實驗時所使用之石墨坩堝(graphite crucible)，將石墨紙(graphite foil)裁剪成特殊形狀，並鋪墊於實驗用坩堝內，目的在於減少坩堝消耗與減少實驗時的熱量散失，最後將實驗所需之所有固態原料設置於坩堝內。

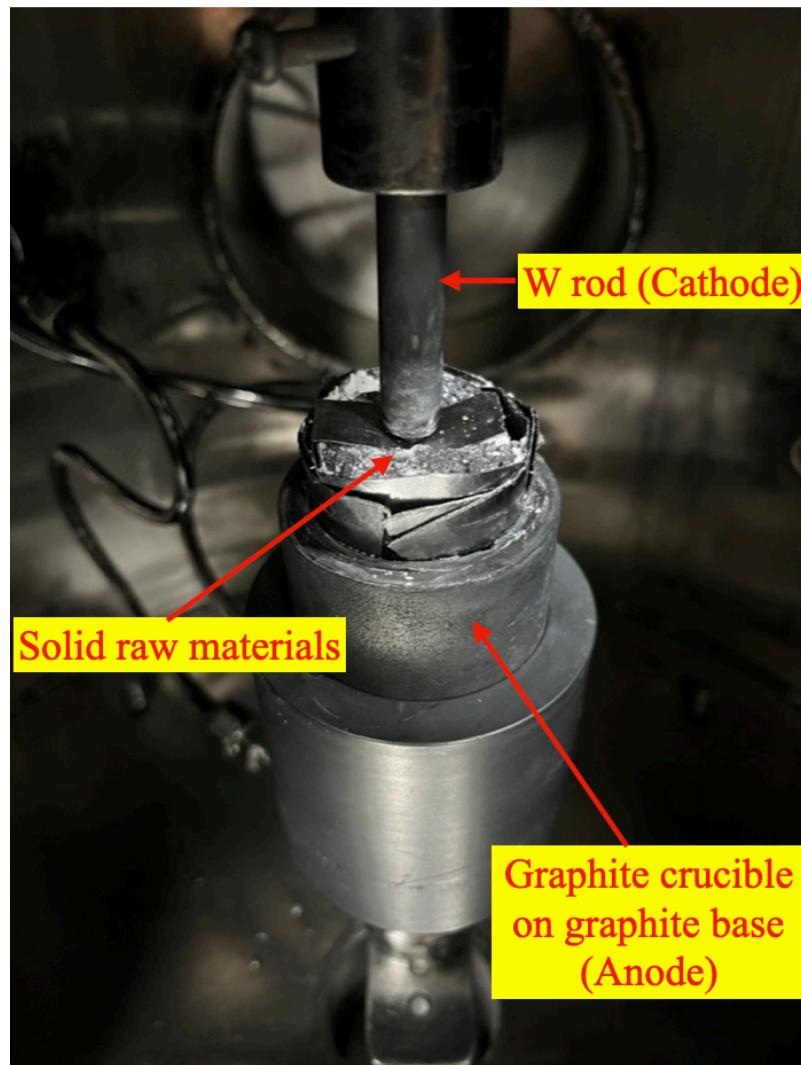


圖 3-2、真空艙內之電弧運作區域和陰陽極介紹。

3.1.3 冷卻系統

本研究透過電弧的高熱蒸發原料來合成 GES，實驗過程中，電弧中心位置溫度可達 12000 K，這些熱能會透過傳導、對流及輻射的方式加熱整個艙體，若沒

有配置水冷系統來保護真空艙與電極，實驗設備將會因為這些高熱而損壞。

因此，本研究為實驗設備設計一套完善的水冷裝置，以保護昂貴的設施與降低操作過程中的危險性，裝置可分為陰極水冷與真空艙體水冷。電弧放電的位置位於陰極的鎢棒尖端，此區域為整個蒸發裝置中溫度最高的位置，因此在設計時，將陰極不鏽鋼水冷管特別獨立出來，外接一可恆溫控制之冰水循環機，使降溫效率大幅提升，保護陰極不因高熱而損壞。相對於直接接觸電弧的陰極，陽極石墨坩堝及真空艙體在實驗過程中吸收的熱能較低，只需利用實驗室之自來水及可以達到降溫效果，真空艙體水冷部分則是利用焊接的方式將水冷管佈滿真空艙體表面；而石墨坩堝則是下方的紅銅基座內設有水冷管，兩者皆利用幫浦將水引入水冷管內進行熱量交換，保護艙體及石墨坩堝。

3.1.4 電源供應系統

要使電弧放電(arc-discharge)需要由陰陽兩極在一電壓下產生夠強的電場，使氣體分子游離產生電漿，形成能夠導電的自由電子與離子。因此為了能夠穩定地控制電壓、電流，於是本研究在系統中外接一焊接用電源供應器，以維持電弧放電時所需操控的電性參數。

本研究所使用之電源供應器為美國 Miller 公司所設計製造，型號為 XMT-304 電源供應器，如圖 3-3，其能將交流電轉換為電弧放電所需之直流電並輸出。實驗開始前，將操作電流設定在 100 A，當接觸啟弧後，透過調整陰陽極之間的距離來控制電壓維持在 30 V 左右，過程中需不停手動調整，以維持電壓穩定。



圖 3-3、電源供應器外觀。

3.2 實驗流程

本節將介紹一次完整實驗所需的標準作業流程(standard operating procedure, SOP)，從原料來源與配置、真空艙準備、電弧啟動、產物收集和分散等等，都會一一介紹，並簡單說明其中的原理。

3.2.1 實驗原料來源

本研究所採用之固態與液態原料來源詳細列於表 3-1，而固態原料之晶相分析 4.2.1.2 小節做詳細。

表 3-1、本研究所採用之固態與液態原料來源。

原料名稱	人造鑽石粉末	矽顆粒	石英粉末	正丙醇
販售公司	台灣聯合磨料股份有限公司	錦霆科技股份有限公司	帝一化工原料股份有限公司	友和貿易股份有限公司
純度	未提供	99.999%	99.46%	≥ 99.8%



3.2.2 實驗配置

陰陽極配置

本研究以尖端放電的原理啟動電弧，將陰極鎢棒的一端利用鑽石拋盤磨尖，而另一端利用螺絲固定在紅銅製夾具上，最後將其安裝在不鏽鋼水冷管底部。

陽極為盛裝固態原料的石墨坩堝，準備步驟如下：第一步，利用砂紙拋除表面的雜質與前一次實驗之殘留物，再用酒精將其表面擦拭乾淨；第二步，將經過特殊剪裁的石墨紙安裝在石墨坩堝內，石墨紙不僅可以避免熔融之原料殘留於坩堝內，減少坩堝損壞與不必要之消耗。此外，石墨紙表面的法向量與石墨 c 軸平行，由於 c 軸之傳熱效果相較於 a 軸方向差，可以有效地將熱量留在坩堝內；第三步，將熱傳導能力較差之氧化鋁碎片放入石墨基座凹槽內，使電弧的熱量可以集中於坩堝當中；第四步，將矽顆粒、固態碳源與石英粉末依照特定比例放入鋪有石墨紙的坩堝內，因為矽顆粒與石英粉末在常溫常壓下導電能力較差，在利用接觸啟弧的電弧法當中，需要利用石墨紙連接陽極石墨坩堝與陰極鎢棒尖端，藉此確保迴路通暢。

碳源配置

本研究採用兩種不同類型的碳源，分別是固態碳源與液態碳源。固態碳源方面採用人造鑽石粉末；而液態碳源方面則是以本研究中表現最好的正丙醇作為主要討論對象，醇類與芳香烴為輔。實驗若採用人造鑽石粉末作為碳源，須在坩堝配置時將其一併放入坩堝內；若採用正丙醇或其他液態碳源，則採用蒸氣法(vapor method，如圖 3-4)進行。蒸氣法原理為，利用外接進樣管將液態碳源輸入至一緊貼陽極坩堝之氧化鋁坩堝內，透過熱傳導的方式，使電弧的高熱加溫氧化鋁坩堝，蒸發輸入之液態碳源。

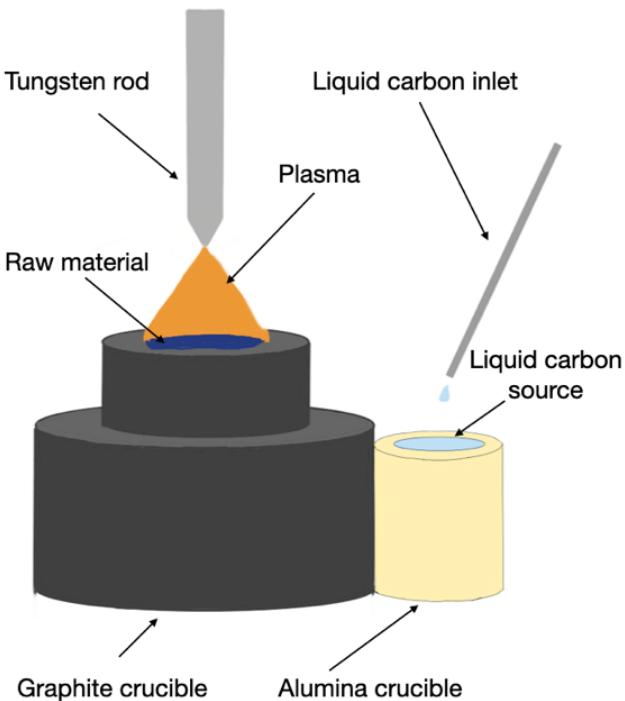


圖 3-4、蒸氣法(vapor method)之示意圖。

實驗操作

將陰陽兩極設置完成之後，利用三用電錶(digital multimeter)測量兩極通電與否，若電阻值過高，需要重新調整陰陽極配置。完成測量後，關上艙門並使用機械式幫浦抽取艙內氣體，待艙內氣壓小於 50 mtorr 後，通入氮氣至 20 torr 做淨艙，並重複抽氣與淨艙兩次以上，將艙內其他氣體分子比例降至最低，完成淨艙後灌入 200 torr 的氮氣作為啟弧氣氛。

完成真空艙設置後，開啟兩種水冷裝置，並將遮光板放置在觀景窗上，以保護眼睛。緊接著開啟電源供應器，並將電流固定在 100 A，電壓部分則需透過手動調整陰陽極之間的距離，並使其固定在 30 V 上下。實驗過程中，需要隨時觀察電弧的情形，若發生電弧中斷、原料用完或是其他突發狀況時，需要立刻終止實驗，避免發生危險。

待實驗結束，關閉電源供應器並等待真空艙體冷卻。開艙收集產物之前，需利用氮氣做至少兩次以上的淨艙作業，確保實驗過程中產生的有害氣體確實被排出艙體之外，避免開艙時吸入這些氣體，對健康造成影響。開艙之後，可以清楚

看見大量產物附著在艙壁與艙門上，如圖 3-5，其包含 GES、未包裹之奈米矽顆粒、碳化矽顆粒與其他奈米級物質等。



圖 3-5、大量初產物附著於艙壁上之照片。

3.2.3 產物的收集與分散

開艙後利用紙片或塑膠片刮下附著於艙壁(除了真空艙底部之樣本)與艙門上之初產物，刮下的初產物呈現片狀，容易受到空氣擾動四處飄散外，在刮除產物過程中產生的靜電會使其附著在物體(如燒杯、艙壁)表面，需利用甲醇將產物沖洗至燒杯內，並利用超音波震盪機進行分散。

3.3 分析儀器

本研究利用各種分析儀器來輔助探討 GES 的結晶構造、外型、顆粒大小與產物中之組成比例等，並根據分析結果提出 GES 之形成機制模型。以下小節將介紹本研究所有使用的分析儀器，內容包含：儀器原理、分析時的參數設定、儀器型號與所屬單位等。

3.3.1X 光粉末繞射儀(X-ray powder diffractometer, XRD)

X 光是一種波長介於 0.01 nm 到 10 nm 間的電磁波[57]，其具有短波長、高能量、電磁波的物理性質，例如：繞射、干涉與反射等等，此外，可以藉由調整 X 光的強度來達成特定領域的應用需求，例如：醫學界常用的 X 光顯影。

西元 1895 年，德國物理學家倫琴(Wilhelm Conrad Röntgen)發現 X 光後，後續研究與應用如雨後春筍般冒出來。西元 1912 年，德國物理學家馬克斯·馮·勞厄(Max von Laue)發現了 X 光於晶體的繞射現象，不僅為 X 光的波性質提供直接證據，也證實單晶之中存在晶格結構，勞厄將上述發現發表於期刊當中，並於西元 1914 年獲得諾貝爾獎，成為 X 光繞射研究的先驅。

當 X 光進入具有結晶構造的材料時，會與材料中的原子發生散射，又因單晶中的原子排列整齊，這些散射的 X 光會產生干涉。西元 1913 年，英國物理學家布拉格父子(William Henry Bragg & William Lawrence Bragg)以勞厄的研究結果，對晶格繞射做更進一步地探討。研究過程中，他們發現 X 光以特定角度入射晶體時，會發生建設性干涉，只要相鄰晶面反射的 X 光光程差為波長的整數倍，如圖 3-6，最後根據此發現，整理出有名的布拉格定律(Bragg's law)，如式 3-1。

$$n\lambda = 2d_{(hkl)} \sin \theta \quad \text{式 3-1}$$

式 3-1 中， n 為繞射階數，也就是光程差的整數倍 $n=1,2,3\dots$ ； λ 為入射 X 光之波長； d 為晶格內部的晶面(hkl)間距； θ 為布拉格角(Bragg's angle)，換句話說就是 X 光的入射或反射角。X 光粉末繞射儀就是利用 X 光經過粉末材料內部晶體結構所產生的繞射現象，透過計算晶面間距，找出其為何種晶相的分析方式。經過軟體內部的資料轉換，可以得出材料在不同角度下的繞射峰值，最後比對國際繞射資料中心(international center for diffraction data, ICDD)所整理之粉末繞射檔案(powder diffraction file, PDF)，回推材料的晶體結構。

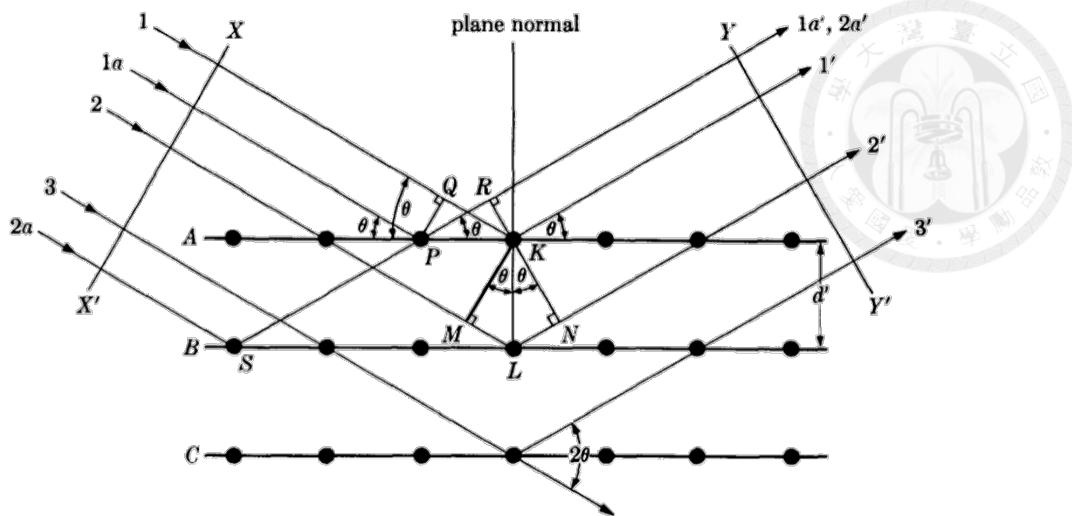


圖 3-6、X 光於晶格中之建設性干涉示意圖。

(摘自 Cullity and Stock, 2001) [58]

本研究使用之 X 光粉末繞射儀之相關資訊如下：

單位：國立臺灣大學凝態科學研究中心

廠牌型號：Bruker D2 phaser (如圖 3-7)

陽極靶材：銅靶($\text{CuK}\alpha=0.1541 \text{ nm}$)

最大輸出電壓：30 kV

最大負載電流：10 mA

最大輸出功率：300 W

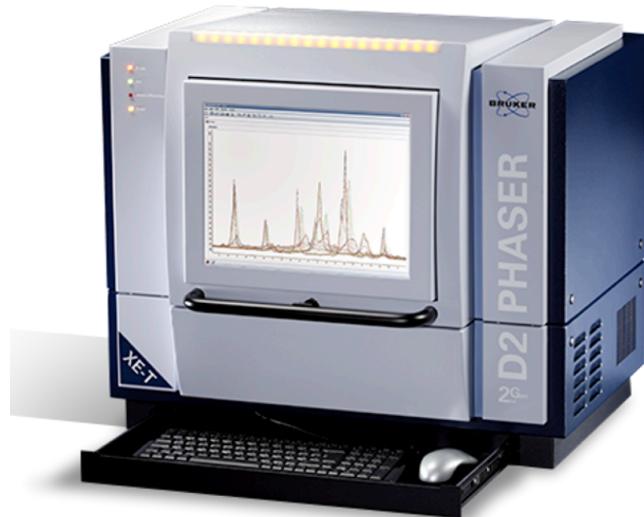


圖 3-7、Bruker D2 phaser 之實體圖。

3.3.2高分辨解析率穿透式電子顯微鏡(High resolution transmission electron microscopy, HRTEM)

TEM 主要用於觀察材料的顯微結構與晶格缺陷，其原理為利用一道高能電子束穿透拋磨很薄的試片，當電子穿透材料時與其發生一系列反應，例如散射、繞射、干涉或是反射等等，再利用內部多組電磁透鏡(electromagnetic lens)與偵測器(detector)將特定電子訊號收集並成像[59]。

通常 TEM 會利用電子穿過材料時，所產生不同類型的散射做樣本觀察，例如利用彈性散射電子(elastic scattering electron)產成明暗場(bright field or dark field)影像；而非彈性散射電子(inelastic scattering electron)則是用來做元素分析時使用。本研究利用 HRTEM 來觀察 GES 之顯微結構，例如是否具有核-殼結構、核心包裹物質為何、顆粒外型與核心材料之間的關係與計算其顆粒大小。而試片製備方式則是將 GES 置於乙醇溶液中，並進行超音波震盪分散，再將其滴在鍍碳銅網上，再進行烤乾，即完成試片製備。

本研究使用之高分辨解析率穿透式電子顯微鏡之相關資訊如下：

單位：國立臺灣大學材料科學與工程學系暨研究所

廠牌型號：FETEM JEOL 2010F (如圖 3-8)

電子槍系統：場發式

加速電壓：200 keV

放大倍率：2000x 至 1,500,000x

點對點解析度：0.19 nm

試片可傾轉角度： $-25^\circ \sim 25^\circ$

附件：能量色散 X 射線譜(energy dispersive spectrometer, EDS)



圖 3-8、本研究所採用的 HRTEM 之實體圖。

3.3.3 掃描式電子顯微鏡(Scanning electron microscope, SEM)

SEM 常用於觀察材料或是生物表面結構特徵，其原理為將電子束打到試片表面，藉由高能的入射電子將材料外層電子擊飛，形成慢速二次電子(secondary electron, SE)，再藉由電子接收器(detector)收集這些慢速二次電子，經過訊號轉換後呈現出表面結構訊號。相對於擊飛外殼層電子，如果入射電子束能量夠強，可以將材料內殼層之電子擊飛，則散射出來的電子能量較高，稱為背向散射電子(backscattered electron, BSE)，此種電子訊號利於觀察原子序較高的材料，例如金屬類材料等等。

相對於傳統的光學顯微鏡放大倍率只能到 1500 倍左右，SEM 的放大倍率可以至一萬倍以上，再加上試片製備容易、景深長等特點，常用於觀察高低差較大的樣本，例如材料的斷面、植物莖的切面等等，也因此 SEM 廣受研究人員與業

界的愛戴。而本研究採用的 SEM 如圖 3-9，主要用於觀察 GES 的表面特徵與試圖粗算其顆粒大小，再利用能量色散 X 射線譜(energy dispersive spectrometer, EDS)觀察樣本的元素分佈。



本研究使用之掃描式電子顯微鏡之相關資訊如下：

單位：國立臺灣大學貴重儀器中心

廠牌型號：Hitachi S-4800 Field Emission Scanning Electron Microscope (如圖 3-9)

電子槍系統：場發式

加速電壓：0.1 keV~30 keV

放大倍率：20 至 800,000 倍

解析度：(a) ≤ 1.0 nm (working distance ≥ 4 mm, 加速電壓：15 keV)

(b) ≤ 1.4 nm (working distance ≥ 1.5 mm, 加速電壓：1 keV)

附件：能量色散 X 射線譜(energy dispersive spectrometer, EDS)



圖 3-9、Hitachi S-4800 SEM 之實體圖

3.3.4 热重分析儀(Thermogravimetric analysis, TGA)

熱重分析主要用於測量樣本受熱後，重量隨溫度之變化量，由此推測樣本的熱行為，其操作方法為將樣本放置於儀器內部的精密天秤上，並按照實驗條件加熱待測樣本，隨溫度變化紀錄樣本重量變化。本研究利用 TGA(如圖 3-10)來探討 GES 的熱行為，進而推測其產物含有多少碳、矽與碳化矽，並與 TEM 影像下的計數結果做比較。

本研究使用之熱重分析儀之相關資訊如下：

單位：國立臺灣大學貴重儀器中心

廠牌型號：熱重分析儀 TA Q500 (如圖 3-10)

樣本重量範圍：100 mg

靈敏度：0.1 μg

測量溫度範圍：室溫至 900°C

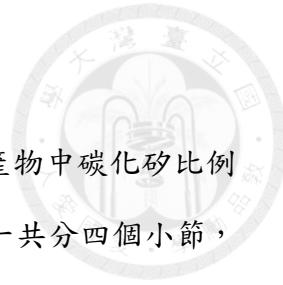
實驗氣氛：空氣

升溫速率：10°C/min



圖 3-10、熱重分析儀 TA Q500 之實體圖。

第四章 結果與討論



本次研究之首要目的為利用石英粉末改良製程，試圖解決產物中碳化矽比例過高、產量過低所導致之後續分析難以進行的主要問題。本章一共分四個小節，第一小節介紹本研究如何抑制合成過程中碳化矽的生成，包括原理與為何選擇石英粉末；第二小節詳述實驗的碳源選擇、坩堝設計改良和初步結果；第三小節利用第三章所提到之分析儀器對改變製程後的 GES 進行晶相組成、外型、顯微結構、粒徑大小與熱行為等分析；第四小節討論本次研究之所有結果，並提出 GES 的形成機制模型，為後人提供研究基礎。

4.1 抑制碳化矽的生成

陳志穎[8]的研究結果顯示，利用改良式鎢電弧法可成功合成 GES，但其採用之實驗設置會遇到以下兩大問題：(1). GES 之初產物含有過多碳化矽，並且採用過去本團隊研究 GEM 經驗當中之純化方法都無法有效地分離出核心為純矽之 GES；(2). 初產物產量過低，利用陳志穎[8]之實驗方式得出之初產量只有 0.5~1.2 g/hr，導致後續分析上面遇到困難。從結果來看，要有效解決這兩個主要問題只能透過改良製程，試圖在合成過程中降低碳化矽生成、提升產量或是找出新的的純化方式，將純矽核心的 GES 有效分離。

由於開發新的純化方式會牽涉到利用氫氟酸(hydrofluoric acid, HF)，需要有專業設備且具有一定之危險性，因此本團隊希望可以透過改良製程的方式來控制 GES 的純度，從根本解決問題。藉由翻閱文獻、查閱熱力學與相圖數據和初步實驗結果，歸納出石英粉末可以有效減少產物中碳化矽的比例與提升純矽的比例，合成出更高純度的 GES。



4.1.1 系統中的碳含量

本團隊過去對於 GEM 的研究當中，鐵、鈷、鎳金屬相較於矽具有更加良好的溶碳與催化能力，就算以過量的碳來進行合成實驗也不會產生過量的金屬碳化物，但矽材料不同，矽原子與碳原子接觸後會非常容易形成碳化矽，使核-殼包裹結構無法形成。本研究透過添加石英粉末與坩堝配置改良重新設計實驗，在合成過程中設法控制系統的碳含量，嘗試控制碳化矽的生成。

假設實驗所有過程都在平衡狀態進行，根據圖 4-1 之矽-碳平衡相圖[60]，當溫度低於碳化矽熔點(約 2830°C)時，系統中必定會出現固相碳化矽；然而當控制系統中碳含量低於 50 at.%，且溫度低於矽熔點(約 1420°C)時，固相矽就會與碳化矽同時出現在系統當中。根據相圖，固相矽與固相碳化矽的比例與系統中的碳含量有直接關係，只要系統中碳含量越低，當溫度降至矽熔點溫度以下時，碳化矽的比例就會減少，相對地，矽的比例就會增加。因此，在設計實驗時，如何有效控制合成系統中的碳含量成為控制碳化矽生成的一大因素，但碳含量也不能過低，因為 GES 需要碳作為外殼以包裹核心矽。

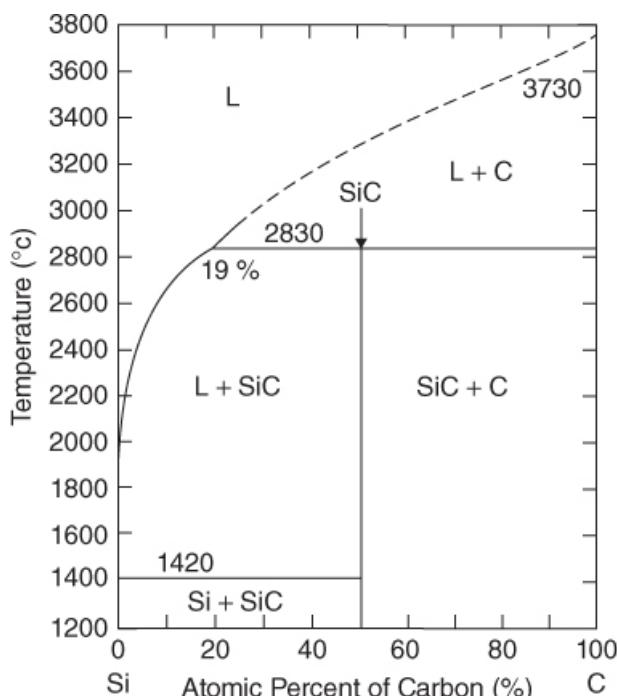


圖 4-1、矽-碳平衡相圖。
(摘自 Kimoto & Cooper, 2014)[60]

4.1.2 碳熱還原法(Carbonthermic reduction method)的啟發

在過去實驗方法當中，僅使用矽顆粒、塊狀矽與碳源作為合成原料，透過此種實驗配置合成之GES，其產物中含有大量碳化矽，不利於使用於產業發展上。

檢視 2.4.3 節所提及之碳熱還原法[56]之主要反應之反應自由能時發現，在不同溫度條件下，矽碳化反應的自由能相對碳氧化與矽氧化反應的自由能高，因此本研究做了一些基本假設：

1. 原本系統中只有碳與矽兩種原子參與合成反應，結果顯示，產物中含有過量碳化矽，導致合成效率不佳。
2. 閱讀碳熱還原法相關文獻時發現如果系統中有氧原子存在，反應趨勢會有所不同，因此本研究進一步假設，如果在合成過程中加入氧原子於系統當中，可以下降碳化矽在合成過程中生成之比例。
3. 我們再進一步假設合成過程中系統只有碳、矽、氧三種原子，將這三種原子所有可能的反應列出，並進一步比較其反應自由能數據，希望可以找出避免產物含有過多碳化矽的解決方法，提升合成GES的品質，詳細的反應式、自由能數據圖表將於下一小節詳述。

4.1.3 自由能數據與石英粉末假說

4.1.3.1 自由能數據

自由能數據取自於美國國家標準暨技術研究院(National Institute of Standards and Technology, NIST)中的 JANAF table，將系統中的主要合成反應式(見式 4-3 至式 4-6)，從 3000 K(碳化矽生成溫度)至 298 K(室溫)的自由能利用式 4-7 進行估算，並將結果列於表 4-1，並將表中的數據繪製成圖 4-2，讓讀者可以快速比較在平衡狀態下，本系統中的最有可能發生的反應為何。

由圖 4-2 明顯指出，在選定溫度區間內(3000 K~298 K)，形成碳化矽之自由能最高，代表合成過程中，矽原子與碳原子結合成碳化矽的反應最不可能發生；

而生成碳氧化物之自由能最低，代表合成過程中，碳原子與氧原子結合成碳氧化物(CO、CO₂)的反應最有可能發生。經過比較自由能的高低之後，我們假設實驗過程不太會偏離平衡狀態，在系統中加入氧原子能有效限制碳化矽生成，以減少產物中的碳化矽比例。



$$\Delta G^\circ(\text{reaction}) = \Sigma G^\circ(\text{products}) - \Sigma G^\circ(\text{reactants}) \quad \text{式 4-7}$$

表 4-1、GES 合成過程中，主要產物之反應自由能數據比較表。

$\Delta G^\circ(\text{products})$	Temperature (K)	298	1000	2000	3000
SiC (kJ/mol)		-412.65	-334.45	-221.30	-107.24
SiO ₂ (kJ/mol)		-944.20	-797.65	-586.59	-375.85
CO (kJ/mol)		-1271.86	-1136.29	-931.83	-723.20
CO ₂ (kJ/mol)		-1529.09	-1331.90	-1042.13	-750.83

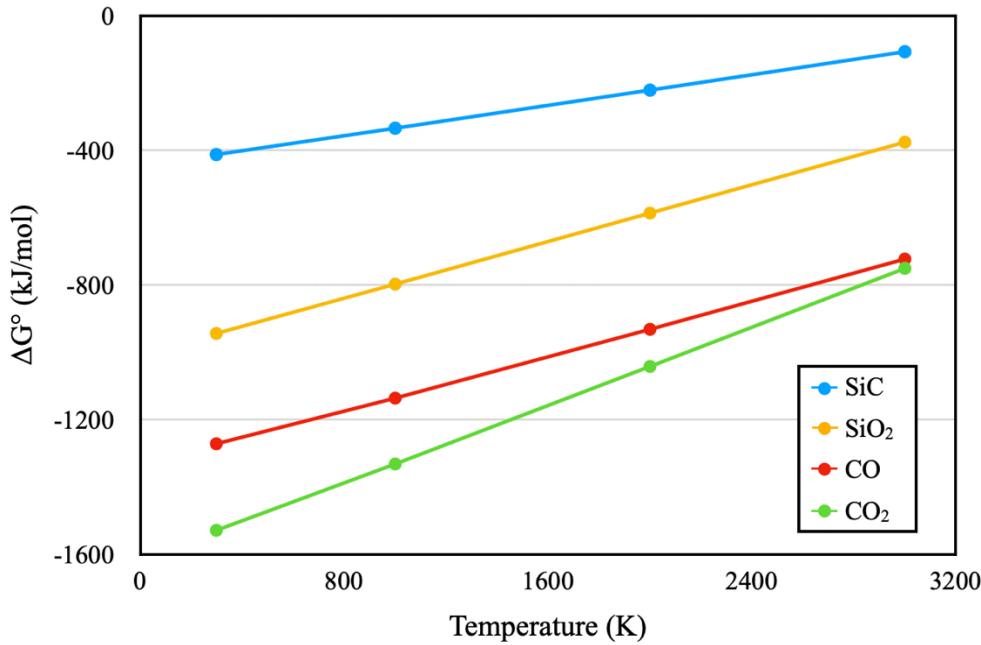


圖 4-2、主要產物之反應自由能比較圖。

4.1.3.2 石英粉末假說

根據上一小節的自由能數據所提出之假設：合成過程中有氧原子存在於系統中，可以減少碳化矽的生成趨勢，取而代之的反應是矽氧化與碳氧化，由此降低碳化矽在產物中的比例。由此假設出發，本研究著手尋找在系統中加入氧的方式，並且要符合以下前提：

1. 加入氧原子的方式不能影響合成的反應發生：例如大量空氣進入系統，使啟弧氣氛受到污染，造成電弧放電不順利，最終導致實驗無法進行。
2. 利用外部輸入的方式提供氧原子不被列入本次研究的考量範圍，有以下原因：
 - (a) 如第一點所敘述，輸入過程中容易造成污染，使實驗無法順利進行。
 - (b) 要有效限制合成系統中碳化矽的生成，就必須降低電弧內部有效合併區內的碳含量，以達成此目的，但如果透過外部輸入的方式將氧原子通入真空艙內，首先會遇到的就是擴散的問題，電弧中心最高溫最高可達14000 K，氧原子幾乎無法從室溫環境下擴散至電弧內部。

(c) 陳志穎[8]研究中，利用液態醇類作為外部碳源輸入時，利用電弧的高熱分解醇類的過程中也會提供氧原子，但並無減少碳化矽生成的趨勢產生，可能原因為以下：(1) 當醇類被斷鍵時會產生的氧原子、氫原子、碳原子，而原子要從低溫區域擴散至高溫區域時，原子量較小的原子會優先擴散，碳原子(原子量為 12)相對於氧原子(原子量為 16)量較小，所以在擴散時會以氫原子和碳原子優先擴散至合併區，而氧排在第三順位；(2) 被斷鍵時產生的氧原子，根據自由能的反應趨勢，會和周圍的碳原子優先結合形成碳氧化物，導致能擴散進入有效合併區的氧原子濃度再被降低，無法有效限制合併區中的碳含量。因此，使用外部輸入氧原子的方式應無法最有效地達成實驗設計，取而代之的是使用固體原料並將其置於坩堝內，在電弧放電過程中，利用高熱分解原料使氧原子從坩堝內部提供，直接進入有效合併區內，降低合成系統中的碳含量。

3. 原料選擇必須包含矽：根據第二點，要有效限制系統中碳含量，必須採用固態原料，而選用的固態原料組成必須要是在後續純化過程中可以被分離的。因此最理想的原料為矽的氧化物，其被電弧高溫斷鍵後仍可提供系統矽原料，不需再做純化的步驟。

以此三個前提下尋找可添加之原料，透過先前學習礦物學知識，很快地我們發現地殼上常見的礦物剛好符合我們的需求，也就是石英(SiO_2)，既符合固態原料的需求，也是矽的氧化物。由此，本研究使用高純度石英粉末來作為原料輔助合成 GES，期望可以降低產物中碳化矽的比例。

4.2 實驗設計改良與初步結果討論

由於本研究在固態原料當中加入石英粉末作為原料，因此實驗設計方面會與前人研究有所差異，再加上陳志穎[8]之研究中並未針對原料於坩堝內之配置進行討論。本小節將會詳細介紹研究中的碳源選擇、固態原料比例安排、坩堝內配置與初步結果，使後續機制討論更為流暢，並為後續工作者留下研究基礎。



4.2.1 碳源選擇與固態原料晶相分析

本小節將針對研究中所採用的碳源做介紹，並在實驗之前對固態原料做晶相與成分分析，確保所有原料的正確性，最後將原料放入坩堝前，進行化學計量的估算，找出正確的碳、矽比例，減少碳化矽的生成。

4.2.1.1 碳源選擇

本研究將會採用兩種碳源做主要研究，分別是人造鑽石粉末與正丙醇，採用原因將詳述於下方段落：

- 採用人造鑽石粉末是因為本研究團隊 Teng 等人[45]於 2007 的研究指出，相對於採用石墨作為碳源，人造鑽石粉末作為合成 GEM 的碳源時，除了 Co-GEM 之外，Ni-GEM 與 Fe-GEM 的產率都有所上升，如圖 4-3。而使用石墨、人造鑽石粉末與石蠟煙作為合成 GES 之固態碳源之初步實驗結果指出，人造鑽石粉末在產量方面表現最為穩定，綜合上述 GEM 之研究結果與 GES 之初步實驗結果，選擇人造鑽石粉作為固態碳源。

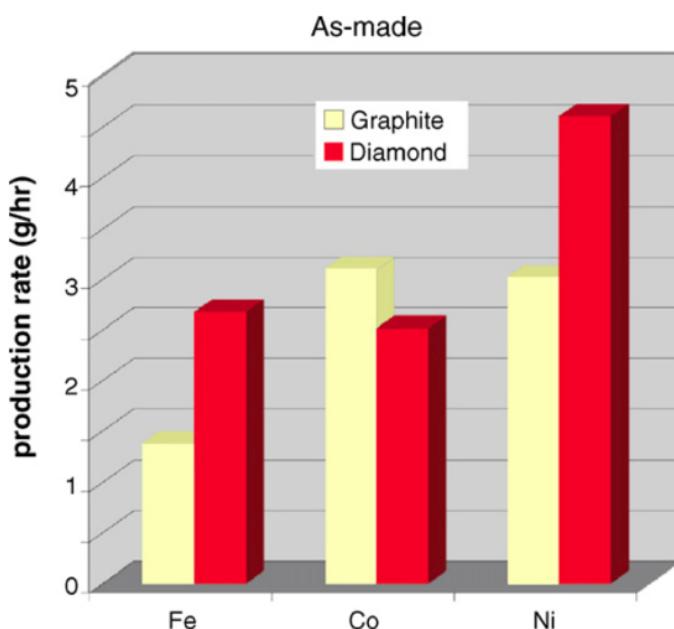


圖 4-3、石墨與人造鑽石粉末作為合成 GEM 之碳源之產率比較圖。

(摘自 Teng *et al.*, 2007)[45]

2. 採用正丙醇是因為本團隊過去針對 GEM 的研究中，正丙醇扮演相當重要的角色，除了可以合成出高產率與高包裹率的 GEM 之外，相對芳香烴或是一些高分子的碳源而言毒性相對較小，操作安全性較高。而利用不同碳數之醇類與芳香烴作為合成 GES 之液態碳源之初步實驗結果顯示，正丙醇在產量方面表現最為穩定，且矽-碳化矽比例最高。根據正丙醇在 GEM 中之優勢與合成 GES 之初步結果，本研究採用正丙醇作為液態碳源，期待能合成高產率與高包裹率的 GES，加上過去利用正丙醇合成出之 GEM 數據較多，能深入比較與探討合成機制模型。

4.2.1.2 固態原料晶相分析

進行所有實驗之前，利用 XRD 與 Bruker 提供的資料庫確認所有固態原料的晶相與組成，再一次確認所採用的原料為何，是否與廠商提供的相符合，三種固態原料照片如圖 4-4 (a)至(c)。而三種固態原料之 XRD 分析圖譜如圖 4-5 (a)至(c)，圖 4-5 (a)為本研究使用之矽顆粒之 XRD 分析圖譜並結合資料庫所提供的數據，確認其為矽原料；圖 4-5 (b)為本研究使用之人造鑽石粉末之 XRD 分析圖譜，確認其為人造鑽石粉末原料；圖 4-5 (c)為本研究使用之石英粉末之 XRD 分析圖譜，確認其為石英粉末原料。

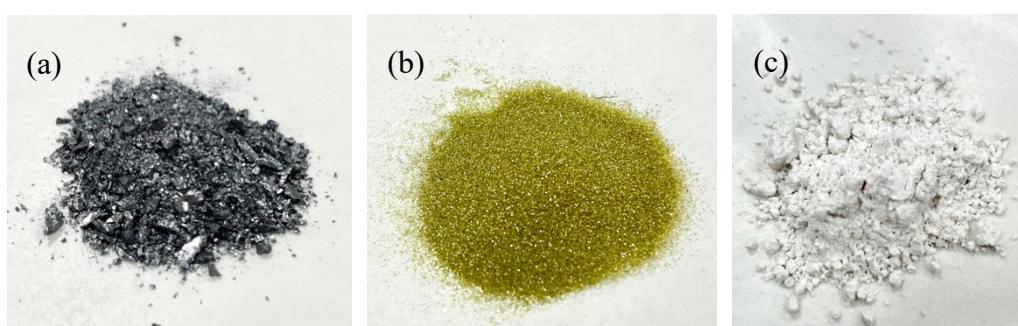


圖 4-4、固態原料照片。(a)矽顆粒；(b)人造鑽石粉末；(c)石英粉末。

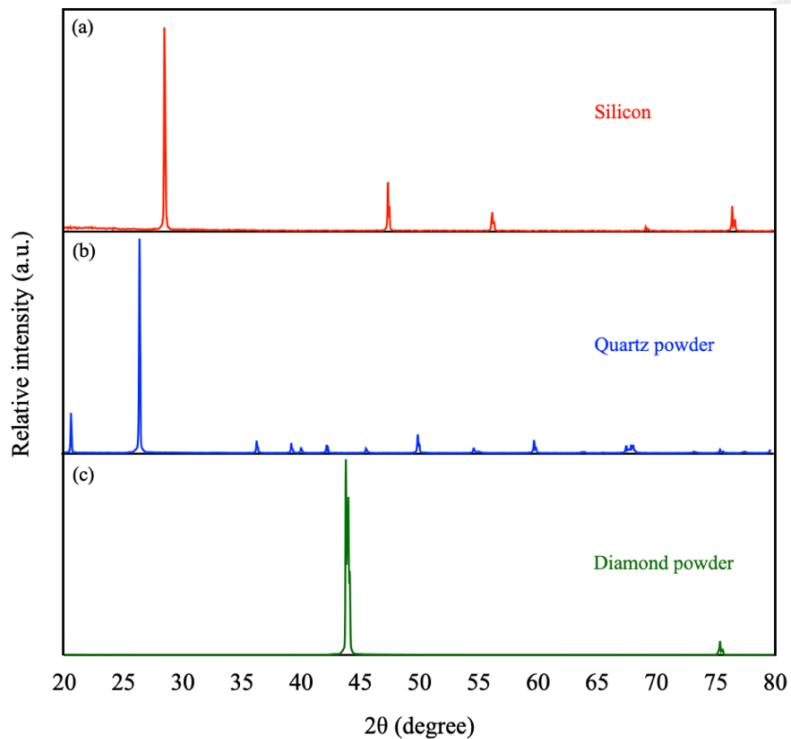
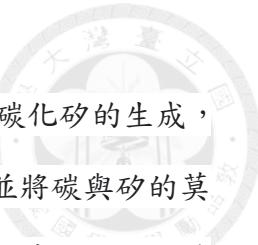


圖 4-5、固態原料之 XRD 分析圖。

4.2.1.3 粒徑大小篩選

粒徑大小會大幅影響實驗的進行，選擇合適的粒徑大小可以有效率地合成出高品質的 GES。前人研究當中沒有針對矽原料的粒徑做特說明，只說到將矽塊放入石墨坩堝內，而本研究分別使用約 $<0.25\text{ mm}$ 、 $<0.5\text{ mm}$ 、 $<2\text{ mm}$ 、 $<5\text{ mm}$ 與前人所述之大顆粒矽塊。以此五種粒徑大小比較實驗，結果發現使用 $<2\text{ mm}$ 的矽顆粒實驗效果最好；而使用 $<0.25\text{ mm}$ 與 $<0.5\text{ mm}$ 之矽顆粒會因為電弧的高熱快速蒸發而導致實驗進行時間過短，不僅難以量化產量，也因為實驗時間太短，無法輸入外部液態碳源；粒徑大小 $<5\text{ mm}$ 與大顆粒矽塊，則是電弧難以蒸發太大尺寸的矽原料，導致實驗無法順利進行。

石英粉末與人造鑽石粉末方面，為了使其可以快速參與反應，使用粒徑 $<44\text{ }\mu\text{m}$ 的原料。對石英粉末而言是為了在系統中快速提供氧原子，採用粒徑較小原料以利快速被電弧分解。



4.2.1.4 固態原料比例估算

在 4.1 小節中，我們推測有效地控制系統中的碳含量能限制碳化矽的生成，設計固態原料的比例就相當重要。假設所有反應都能完全進行，並將碳與矽的莫耳數比設置 1:1，利用石英粉末調整系統中的矽-碳比，從以下幾個情形推估石英粉末會需要多少莫耳：

1. 所有的碳與氧結合後，全部生成一氧化碳。
2. 所有的碳與氧結合後，全部生成二氧化碳。
3. 所有的碳與氧結合後，一半生成一氧化碳，另一半生成二氧化碳。
4. 碳原子都沒有與氧原子結合。

經過化學量計算後，需使用 0.5 莫耳的石英粉末於固態原料中，因此固態原料比例為：矽重 14 g(約 0.5 莫耳):石英粉末重 15 g(約 0.25 莫耳):人造鑽石粉末重 6 g(約 0.5 莫耳) = 2:1:2。經過幾次實驗比較，此固態原料比例具有相當良好的實驗結果，產率最高，且能大幅降低產物中碳化矽的比例。

4.2.2 坩堝內配置與初步結果

如何進行固態原料配置，使電弧的高溫可以有效蒸發所有原料，讓主要反應順利進行是本研究的一大重點。本小節將介紹本研究過程中所有嘗試的實驗配置，包含提升導電度的方式、固態原料的安排配置與使用液態碳源時的坩堝內配置，並將其設計理念與初步結果詳述於後續段落。

4.2.2.1 提升電弧穩定度

陳志穎[8]研究當中，為了使電弧可以順利產生，在不導電的固態矽原料上方放置一或數片石墨紙，如圖 4-6，使其形成可以導電的石墨橋，讓電弧順利放電蒸發固態矽原料，然而此配置相當不穩定。電弧的高熱會快速消耗石墨紙，使其無法在短時間內將固態矽原料加熱至能夠導電的溫度，導致陰陽極間電阻值過大

進而造成電弧中斷。而本研究在坩堝設計上做改良，穩定電弧放電的過程，使相對不導電的矽原料可以在電弧合成法當中順利被電弧蒸發。

鋪墊石墨紙於坩堝內後，在其底部中央貼上一利用石墨紙摺出來的石墨紙導電柱，如圖 4-7、圖 4-8，再將所有固態原料放入坩堝內，如圖 4-9。改良前之方法仰賴電弧打在石墨橋上，在短時間內加熱矽原料達可導電溫度，但石墨橋會因為電弧高溫而快速消耗，無法有效加熱矽原料；然而利用石墨紙導電柱可以穩定電弧放電，其設計原理類似當初的石墨橋，為了連接電弧系統的陰陽極。本次改良設計為更穩定、更耐電弧高溫石墨紙導電柱，減少電弧放電過程中電阻突然提高導致電弧中斷的機會，確保所有固態可以被電弧蒸發，使實驗可以順利進行並有效提高產率。



圖 4-6、前人研究之啟弧配置圖，在原料上放置石墨橋使電弧得以啟動。

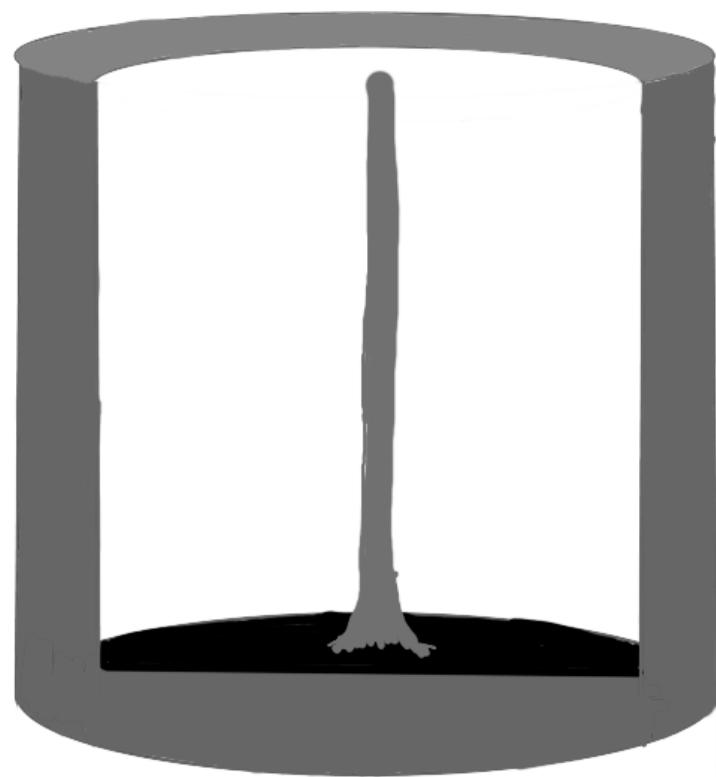


圖 4-7、在坩堝底部中央黏上一石墨紙摺成導電柱之示意圖。



圖 4-8、在坩堝底部中央黏上一石墨紙摺成導電柱之實體圖。



圖 4-9、坩堝內增加導電柱後，將原料放入坩堝之實體圖。紅色圓圈為導電柱，其必須高過原料並接觸真空艙的陰極，以完成接觸啟弧。

4.2.2.2 固態原料的配置

本團隊過去研究 GES 的過程中，沒有深入探究坩堝內部的固態原料應該如何擺放，只有提到將多少重量的原料放入坩堝後開始實驗，因此本研究除了新增合成原料外，也做一些比較實驗來初步探討原料配置方式會如何影響實驗進行，試圖找出最佳的配置方式。本研究一共嘗試了三種坩堝配置，配置方式整理如表 4-2，每一種配置的設計理念與示意圖會在後續內容做說明。

表 4-2、固態原料配置方式表。

編號	1	2	3
配置方式	攪拌混合	分層堆疊	同心圓狀
示意圖	圖 4-10	圖 4-13	圖 4-20
實驗結果圖	圖 4-11	圖 4-14	圖 4-21
原料消耗	幾乎沒有	幾乎完全消耗	消耗約一半
電弧穩定度	穩定放電	穩定放電	容易導電不佳
產量	幾乎沒有	產量最多	產量次之

配置編號 1：攪拌混合

配置編號 1 最為直觀，就是將三種固態原料進行攪拌混合後放入石墨坩堝，隨後將坩堝放入真空艙內進行 GES 合成實驗，圖 4-10 為配置編號 1 之縱切面示意圖，其中灰色圓筒狀部分為石墨坩堝；中間灰色柱狀物為利用石墨紙製作之石墨紙導電柱；緊貼內層深紫色部分為鋪墊之石墨紙；黃色顆粒為人造鑽石粉末；紫藍色顆粒為矽顆粒；灰白色顆粒為石英粉末。

實驗結果如圖 4-11，可以觀察到真空艙內壁上幾乎沒有產物附著，此外，配置編號 1 的實驗結果不但沒有達到限制碳化矽生成的效果，反而出現比前人研究當中更為嚴重的矽池固化現象，圖 4-12 為矽池固化後之照片，原料藉由電弧的

高溫快速反應並固化成碳化矽，最終黏在鎢棒上導致實驗無法繼續進行。推測是因為三種原料均勻混合後，當電弧打在原料上時，所有的原料會一起被蒸發，使主要反應一起進行，也因此電弧系統中之氧原子與碳原子無法順利進行反應，導致系統中碳含量控制效果不佳，最終造成碳化矽大量生成。經過幾次實驗後結果重複證實此配置方式無法有效限制產物中碳化矽的比例。

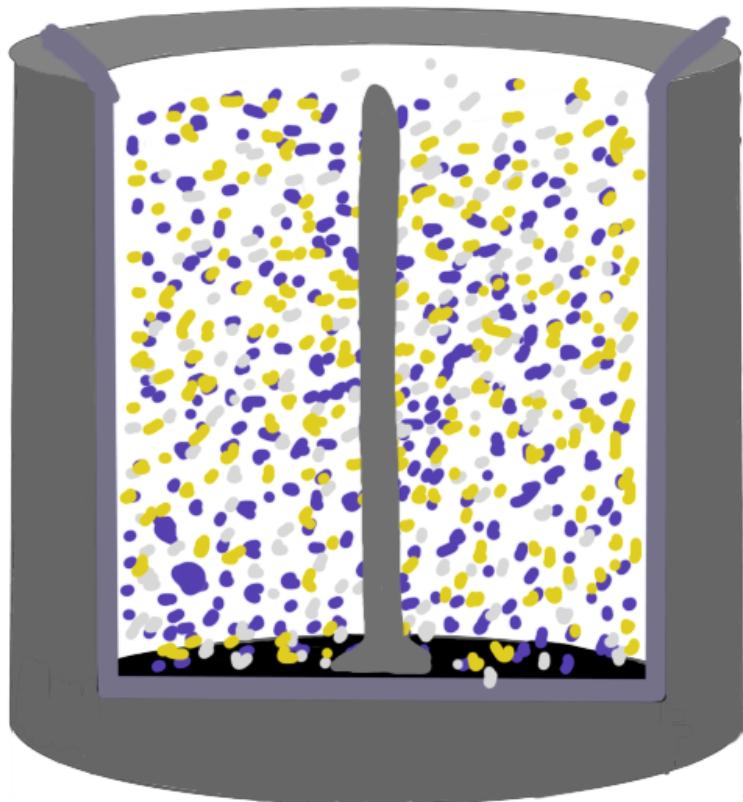


圖 4-10、配置編號 1 之縱切面示意圖。



圖 4-11、配置編號 1 實驗完成後，真空艙內實體圖。



圖 4-12、所有固態原料啟弧後快速固化成碳化矽(紅圈部分)。



配置編號 2：分層堆疊—使用人造鑽石粉末作為碳源

由於攪拌混合的方式無法有效限制碳化矽生成，因此本研究改變坩堝設計方式，試圖讓石英粉末所提供的氧原子有辦法與合併區的碳原子進行反應。配置編號 2 中，將三種固態原料依照比例分層放置於設有石墨紙導電柱(圖 4-13 中灰色柱狀物)之坩堝內，示意圖如圖 4-13，將紫藍色的矽顆粒置於最底層(厚度約 5 mm)，接著再將黃色的人造鑽石粉末鋪於矽顆粒上(厚度約 1~1.5 mm)，最後將灰白色的石英粉末蓋在人造鑽石粉末上面(厚度約 5 mm)，以此順序為一組，在坩堝內擺置三組後，再將矽顆粒覆蓋在石英粉末上，完成配置編號 2 之坩堝設計。

有別於編號 1 的實驗設計，本方法可以安排固態原料被電弧蒸發的順序，達到控制反應進行的效果。與配置編號 1 不同的地方是，在電弧高熱蒸發第一層矽顆粒與第二層石英粉末時，系統中會有大量的矽原子與氧原子，當電弧蒸發第三層人造鑽石粉末時，系統中的氧原子此時有足夠的空間和時間與後續被蒸發出來的碳原子結合成碳氧化物，進而降低系統中的碳含量。

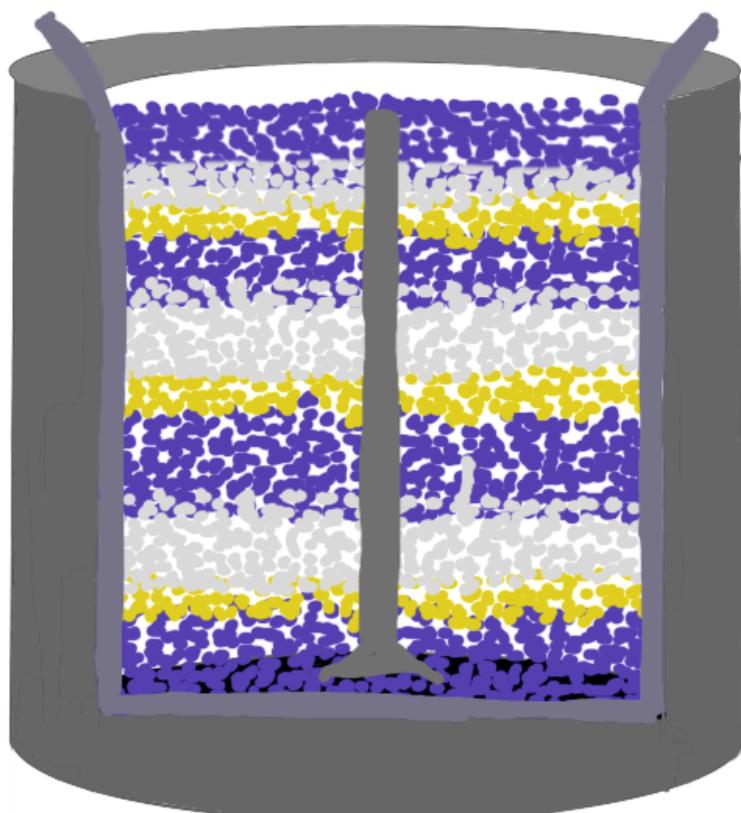


圖 4-13、配置編號 2 之坩堝設計縱切面示意圖。

實驗結果如圖 4-14，可以看見真空艙內壁上附著大量的初產物，由此得知藉由分層堆疊的方式控制反應順序，可以成功進行 GES 的合成實驗。此外，與陳志穎[8]研究結果、配置編號 1 不同，配置編號 2 可以使電弧可以穩定且持續地蒸發所有固態原料，不會因原料受到電弧高溫而產生矽池固化現象。圖 4-15 (a) 為前人實驗配置之結果，固態原料受到電弧高熱後馬上固化形成碳化矽，幾乎沒有原料參與反應；圖 4-15 (b) 為配置編號 2 之實驗結果，坩堝內之固態原料幾乎都有參與反應，沒有太多殘留，代表所有反應有順利進行。

圖 4-16 為初產物 XRD 晶相分析比較圖，圖中明顯指出相對於陳志穎[8]之實驗方法所合成之 GES(圖 4-16 中的 The old method)，加入石英粉末與坩堝設計改良合成出之產物，其碳化矽之第一繞射峰強度大幅下降，而矽的第一繞射峰強度有明顯地上升。由此結果推論，在石英粉末的輔助下，可以有效地降低碳化矽在產物中的比例，並提升產物中的矽比例。

由於電弧在配置編號 2 中可以穩定地蒸發固態原料，不僅使 GES 成功被合成外，在提升產量方面也有很大的幫助。利用陳志穎[8]的實驗方法，並以人造鑽石粉末作為碳源時，所得 GES 之產率為 1.2 g/hr；但使用配置編號 2 合成 GES 時，其產率增加約十倍左右，來到 12.32 g/hr。石英粉末不僅能夠降低產物中碳化矽的比例，還能有效解決產量不足的問題。



圖 4-14、配置編號 2 實驗完成後，真空艙內照片。

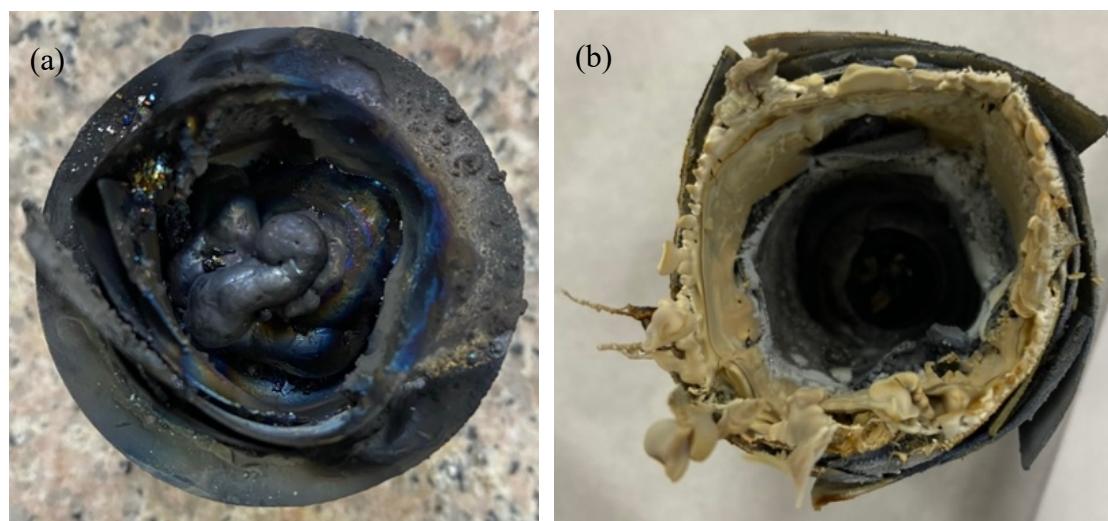


圖 4-15、加入石英粉末前後之實驗結果比較圖。

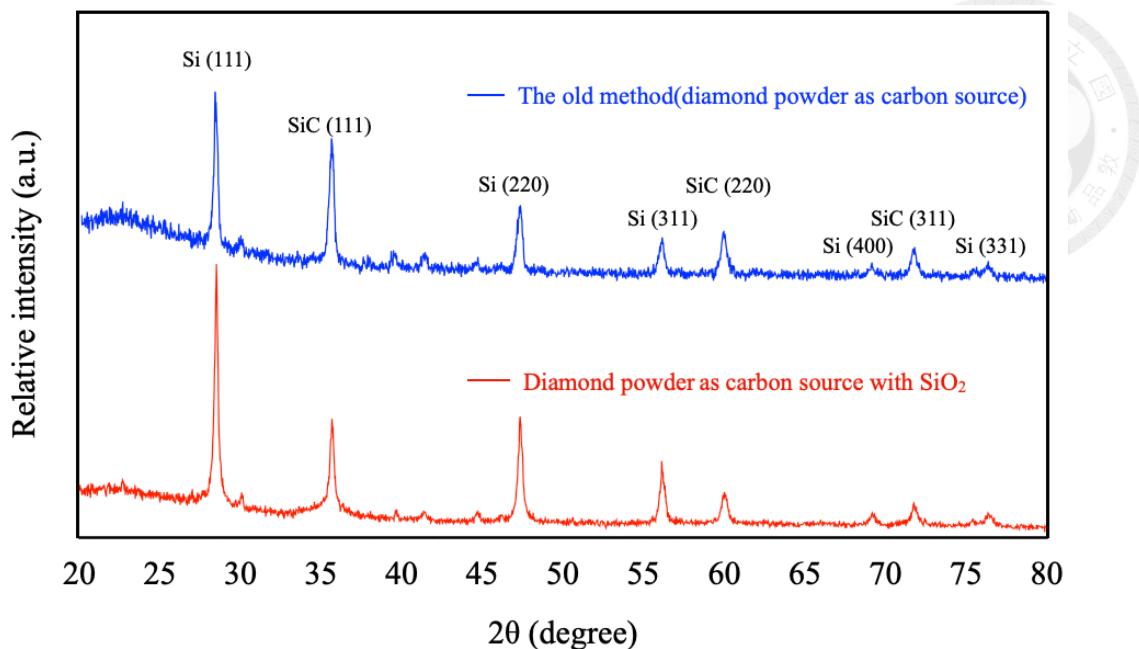


圖 4-16、配置編號 2 合成初產物與前人方法之 XRD 晶相分析比較圖。

配置編號 2：分層堆疊—使用正丙醇作為碳源

利用分層堆疊的方式並以人造鑽石粉末作為碳源成功合成 GES 後，嘗試以正丙醇作為碳源，探討液態碳源在石英粉末的輔助下，是否具有降低碳化矽在產物中比例的效果。在過去 GEM 與 GES 研究，使用外部供給碳源的實驗中，並不會在坩堝內特別加入固態碳源，本研究參考過去的實驗方法與使用配置編號 2 的運作模型，設計出另一種分層堆疊的方式，如圖 4-17，將紫藍色的矽顆粒置於最底層(厚度約 5 mm)，接著將灰白色的石英粉末蓋在矽顆粒上面(厚度約 5 mm)，以此順序為一組，在坩堝內擺置三組後，再將矽顆粒覆蓋在石英粉末上。

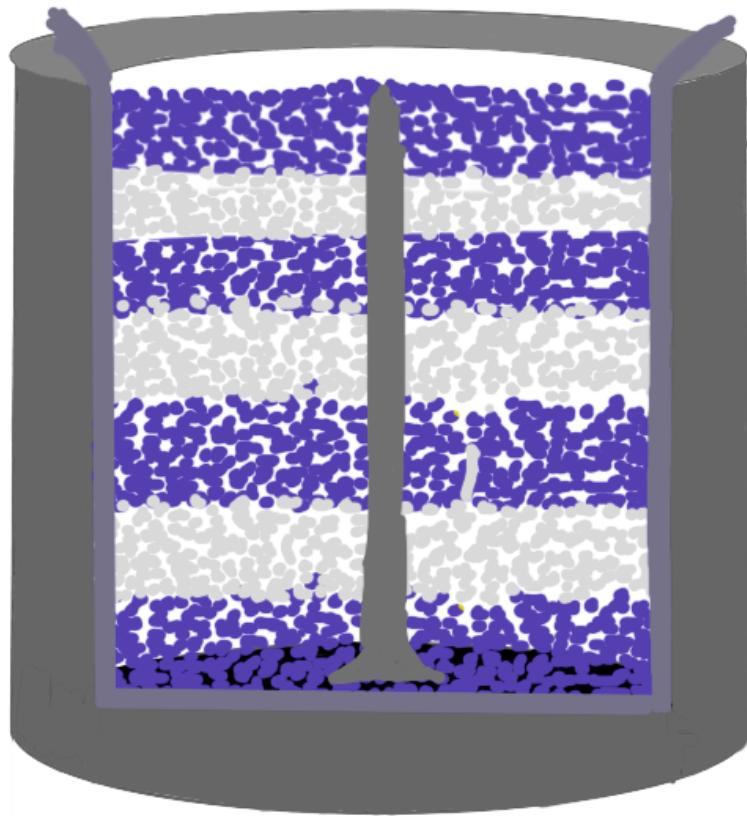


圖 4-17、配置編號 2 用於液態碳源合成法之坩堝設計縱切面示意圖。

在電弧蒸發原料的過程中，石英粉末因受熱後會產生燒結現象，阻擋電弧的高熱繼續蒸發其他固態原料，導致實驗無法順利進行。實驗結束後之坩堝照片如圖 4-18，紅色方格區域中灰白色的石英粉末經高溫燒結後形成一層耐高溫陶瓷，使電弧無法順利蒸發底下的矽顆粒(黃色方匡處)及其他下層固態原料，再加上石英粉末燒結成為陶瓷，無法為系統提供氧原子來降低碳化矽的生成比例。從結果上來看，僅利用矽顆粒與石英粉末來做堆疊放置無法有效的進行 GES 實驗，除了石英粉末的燒結行為無法使實驗順利進行之外，也無法為系統提供氧原子，以降低碳化矽的比例。

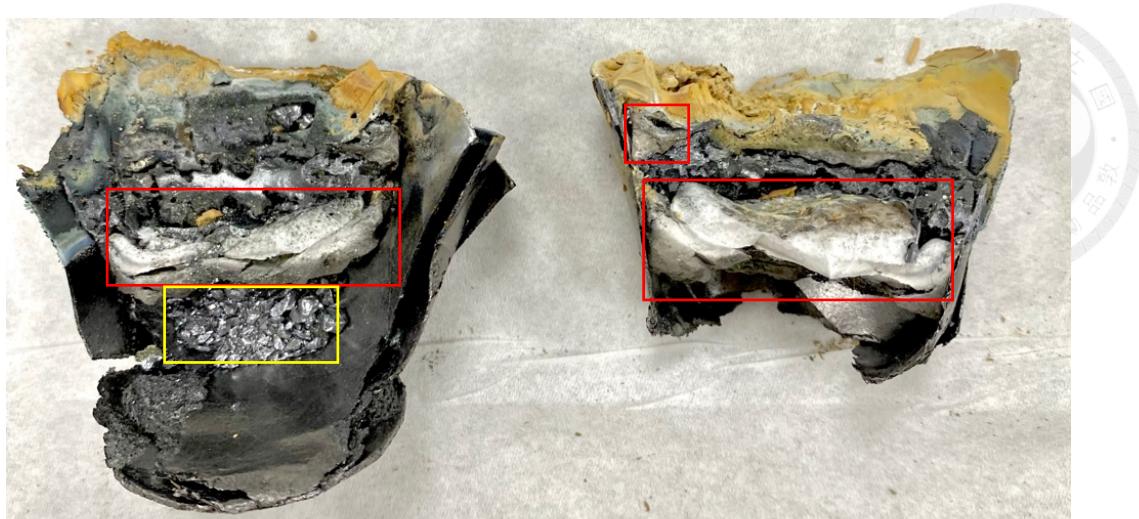


圖 4-18、配置編號 2 於液態碳源合成法之實驗結果—坩堝縱切面之照片。紅色方匣選取部分為石英粉末因高溫燒結所形成之石英陶瓷；黃色方匣選取部分為坩堝內之殘餘矽原料。

配置編號 3：同心圓狀—使用正丙醇作為碳源

配置編號 2 中，僅利用矽顆粒與石英粉末分層堆疊無法以液態碳源合成法成功合成 GES，由此改變實驗設計方式，將固態原料以同心圓狀的方式擺入設有石墨紙導電柱之坩堝中。此擺設方式除了可以有效避免燒結之石英粉末阻擋電弧蒸發矽原料，還能讓電弧同時蒸發兩種原料，提供系統矽原子與氧原子，如圖 4-19，將矽顆粒至於同心圓內側，而石英粉末置於外側，坩堝配置照片如圖 4-20。

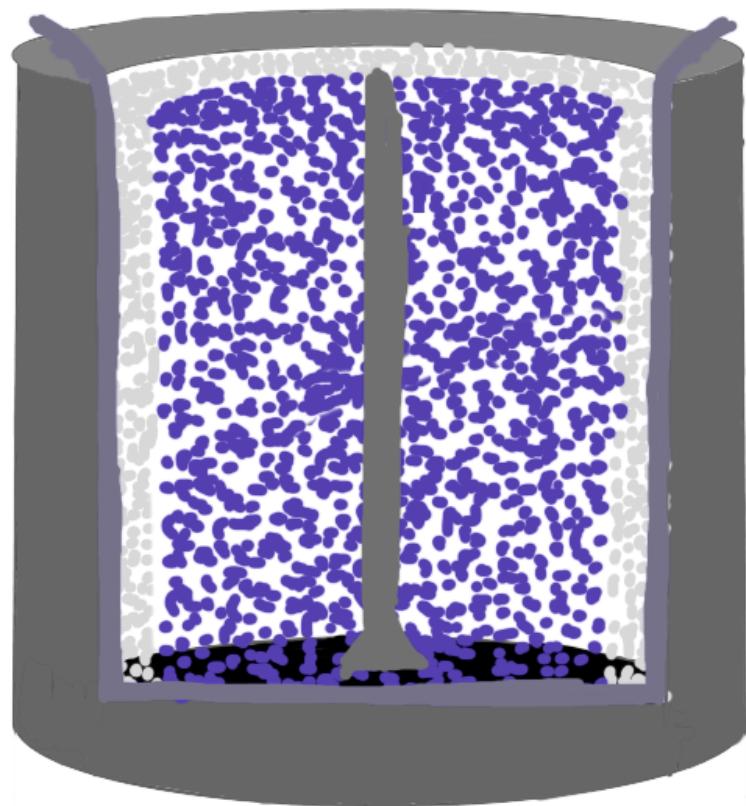


圖 4-19、配置編號 3 之坩堝設計縱切面示意圖。



圖 4-20、配置編號 3 之坩堝設計照片。

實驗結果如圖 4-21，雖然實驗可以順利進行，產生一定數量的 GES，但由於電弧放電過程中會大量熔融坩堝中心的矽顆粒，產生矽池(silicon pool)，熔融態的矽會將導電柱淹沒，再加上矽的導電效果不佳，導致電弧系統中的電阻值逐漸提高，最終電弧中斷，實驗被迫中止。電弧容易中斷導致實驗時長不穩定，也影響實驗過程中輸入液態碳源的次數，使實驗無法完整進行，難以定量。



圖 4-21、配置編號 3 實驗完成後，真空艙內照片。

實驗結束後坩堝內照片如圖 4-22，圖 4-22 (a)紅色圓圈處可以明顯觀察到純矽池冷卻後成塊狀矽，且石墨紙導電柱已被矽池所淹沒；圖 4-22 (b)為圖 4-22 (a)之縱切面圖，由此可以更清楚觀察到導電柱已經消失，雖然可以成功合成出 GES，但原料消耗程度與實驗時長不穩定。

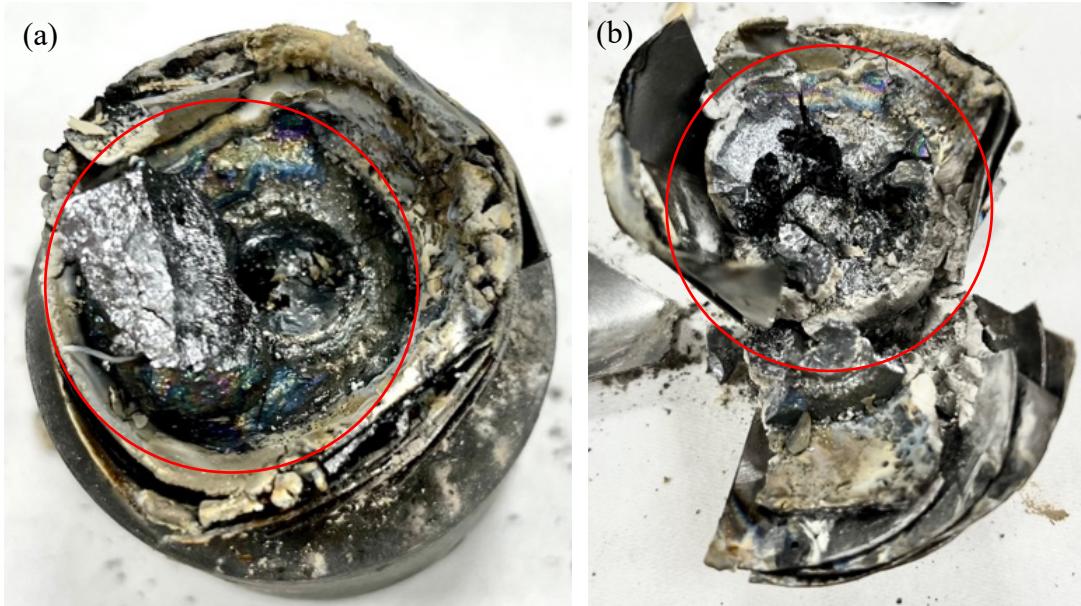


圖 4-22、配置編號 3 於液態碳源合成法之實驗結果—坩堝縱切面之照片。

配置編號 2：分層堆疊—同時使用人造鑽石粉末與正丙醇作為碳源

僅利用矽顆粒與石英粉末做分層堆疊時，會因為石英粉末的燒結行為導致實驗無法順利進行，而使用配置編號 3 會因導電不佳，有電弧中斷的問題。於是本研究再次以分層堆疊方式來設計液態碳源法實驗，並將人造鑽石粉末加入坩堝配置內，如圖 4-13，採用原因如下：

1. 人造鑽石粉末熔點(約 4000°C)高，相對石英粉末(約 1700°C)較難產生燒結。
2. 4.1.2 節有提及，碳可以在高溫下將二氧化矽還原成矽，原本利用石英粉末是為了降低系統中的碳含量，少許的碳可以輔助二氧化矽與碳進行氧化還原反應，即使石英粉末在被電弧加溫的過程中產生燒結情形，與其接觸之人造鑽石粉末可以與二氧化矽進行氧化還原反應，藉此消耗被燒結的石英粉末。

實驗結果如圖 4-23，真空艙內壁上附著大量 GES 初產物，由此得知藉由分層堆疊的方式也適用於液態碳源合成法，可以成功合成 GES，也驗證加入人造鑽石粉末能有效避免實驗過程中石英粉末之燒結行為，使固態原料順利被蒸發，後續文章中所提及之液態碳源實驗都是以此配置作為研究方法。

圖 4-24 為本配置合成之 GES 與陳志穎[8]實驗方法所合成之 GES 之 XRD 晶相分析比較圖，兩種方法都是以正丙醇作為液態碳源。本研究所合成之 GES，碳化矽的第一繞射峰強度大幅下降，而矽之第一繞射峰強度有明顯地上升，由此推論，石英粉末在液態碳源的實驗方法中，也能有效降低產物中的碳化矽比例。

除了降低產物中碳化矽的比例之外，加入石英粉末輔助合成 GES 還大幅度提升產率。利用陳志穎[8]方法並以正丙醇為碳源所得之產率為 0.53 g/hr ，而本研究所得出之產率為 16.82 g/hr ，比舊方法高出約 30 倍，如圖 4-25。研究初步結果顯示，以石英粉末輔助合成 GES 不僅降低產物中碳化矽的比例，也能大幅提升產量，可以同時解決前人研究當中到兩大主問題。



圖 4-23、配置編號 2 並同時使用固態與液態碳源實驗後，真空艙內照片。

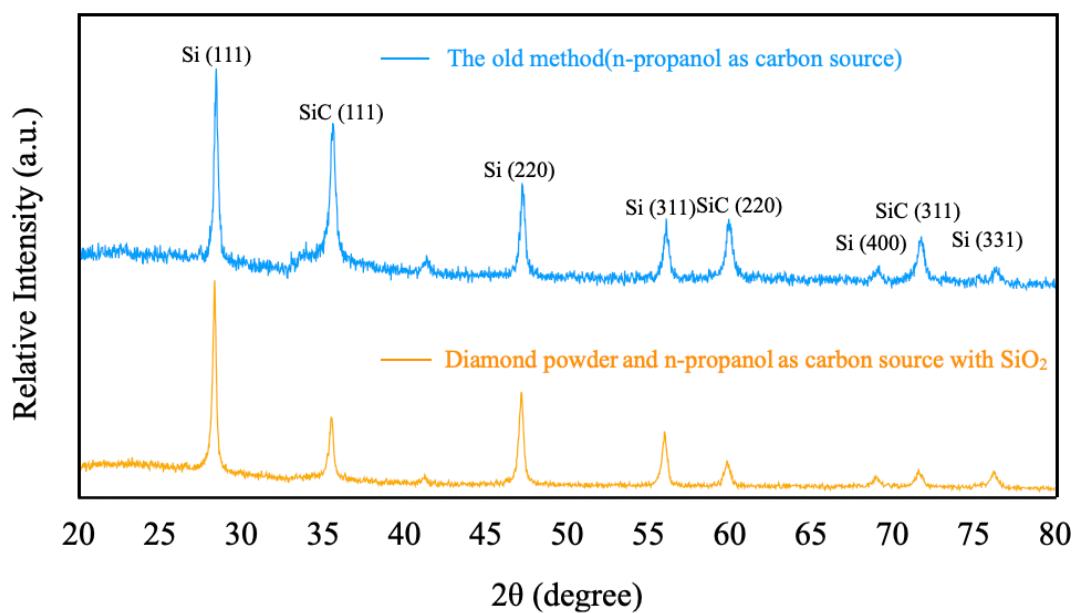


圖 4-24、配置編號 2 並正丙醇和人造鑽石粉末做碳源合成之 GES 與前人利用正丙醇作為液態碳源合成之 GES 之 XRD 晶相分析比較圖。

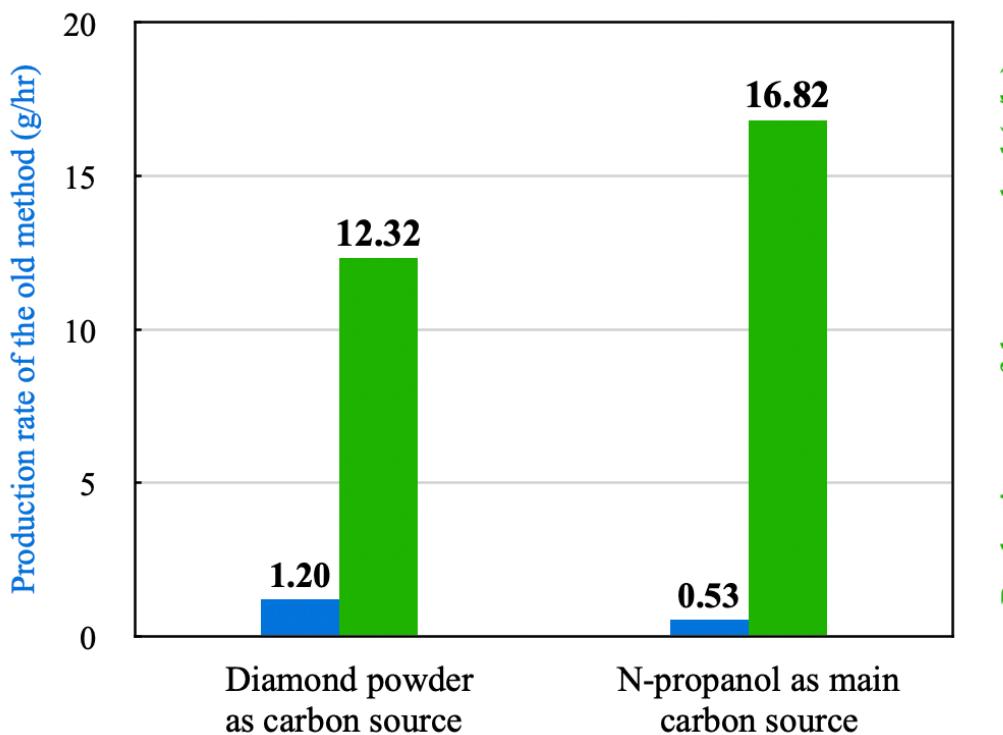


圖 4-25、新舊方法產率比較圖。



4.3 儀器分析結果

利用 3.3 所介紹的分析儀器對合成出之 GES 做深入了解，以利後續討論與建立機制模型。本小節一共再細分三小節，第一小節利用 XRD 分析產物的晶相並計算其晶粒(crystallite)大小。第二小節利用 SEM 觀察 GES 的表層外型，並利用 TEM 分析 GES 的外形與結構並計算 GES 之顆粒大小。最後一小節則利用 TGA 探討 GES 的熱行為，並估算產物的組成比例。

4.3.1 XRD 晶相分析

4.3.1.1 晶相分析

研究奈米顆粒時，XRD 是常見的分析工具之一，可以藉由此儀器快速得到 GES 之晶相組成、計算其顆粒大小。圖 4-26 為以石英粉末輔助合成之 GES 的 XRD 分析圖譜，紅色線代表以人造鑽石粉末作為碳源之實驗結果；綠色線代表以正丙醇和人造鑽石粉末作為碳源之實驗結果。圖中顯示產物大多數由矽與碳化矽組成，矽的主繞射峰出現在約 28.44° ，而碳化矽的主繞射峰出現在約 35.59° 。

由 4.2.2.2 之 XRD 分析比較圖(圖 4-16、圖 4-24)顯示，本次研究方法透過石英粉末輔助合成之 GES 具有相對較低的碳化矽繞射峰值強度，而矽的繞射峰值強度也有提升，由結果推論石英粉末可以有效降低產物中碳化矽的比例，並提高產物中矽的含量。

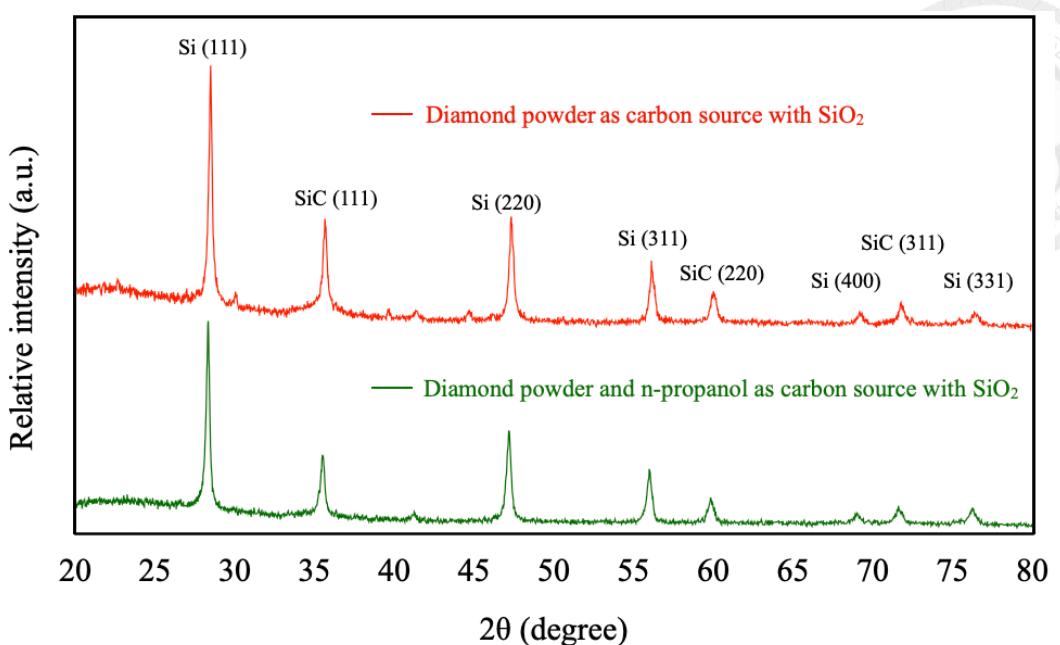


圖 4-26、以石英粉末輔助合成之 GES 之 XRD 分析圖譜。

4.3.1.2 晶粒大小(crystallite size)計算

XRD 分析除了提供我們晶相分析外，還可以透過計算繞射圖譜中最強繞射峰值的半高寬(full width at half maximum, FWHM)，並搭配謝樂方程式(Scherrer equation)來計算產物的晶粒大小，如式 4-9。

$$L = \frac{K \times \lambda}{B \times \cos \theta} \quad \text{式 4-9}$$

其中 L ：產物晶粒大小(並非顆粒大小)。

K ：為一無因次的形狀因素(shape factor)，本處假設所有的產物都近似球形，

所以本處 K 值以 0.94 來進行計算

λ ：XRD 儀器之 X 光波長，則此處 λ 採用 CuK α =0.1541 nm (見 3.3 節)

B ：FWHM； θ 為布拉格角(Bragg's angle)

表 4-3 為本次研究合成出 GES 之晶粒大小計算結果，其中利用人造鑽石粉末作為碳源合成出之 GES，其核心矽之晶粒大小約為 38 ± 8 nm，而其碳化矽晶粒大小約為 39 ± 9 nm；利用正丙醇和人造鑽石粉末作為碳源合成出之 GES，其核心矽之晶粒大小約為 44 ± 7 nm，而其碳化矽晶粒大小約為 35 ± 7 nm。

使用正丙醇和人造鑽石粉末作為碳源合成之 GES 具有較大的矽晶，由於外部碳源被電弧的熱蒸發時，除了會產生碳蒸氣外，還會產生其他氣體，例如氮氣、一氧化碳等[61]，這些氣體使電弧的合併區略為擴大，讓似液滴顆粒碰撞增加，造成較大的矽晶粒；人造鑽石粉末作為碳源合成之 GES 具有較大的碳化矽晶粒，因為人造鑽石粉末置於坩堝內部，合成過程相對較容易與矽發生反應，產生碳化矽的機率相對也較高，似液滴顆粒碰撞時容易形成較大的碳化矽晶粒顆粒。

表 4-3、GES 之晶粒大小。

Carbon source \ Crystallite	Si (nm)	SiC (nm)
Diamond powder	38 ± 8	39 ± 9
Diamond powder & n-propanol	44 ± 7	35 ± 7

4.3.2 電子顯微鏡影像分析

透過 XRD 確認石英粉末在一定單位碳含量內可以有效限制碳化矽生成後，必須再透過顯微影像分析確認 GES 之外型、結構與包裹情形是否符合定義。

4.3.2.1 SEM 影像分析

利用 SEM 可以幫助我們確認本研究合成之 GES 之立體外型。圖 4-27 為以人造鑽石粉末作為碳源合成之 GES 之 SEM 影像圖，影像中可以發現大多數 GES 呈現球型，少數呈現棒狀型與不規則型；圖 4-28 為以正丙醇和人造鑽石粉末作為碳源合成之 GES 之 SEM 影像圖，多數呈現球型，少數為棒狀型與不規則型。

SEM 影像顯示，兩種不同碳源合成之 GES，外觀上沒有太大的差別，都以球型為主，棒狀與不規則為輔，而粒徑大小也沒有過於明顯的差距。因此只透過 SEM 無法有效幫助我們深入了解 GES，需透過 TEM 分析其組成結構，其中包含：GES 的包裹情形、內部結晶構造、碳殼厚度差異等，最後藉由 TEM 影像來做粒徑分佈統計，並與晶粒大小做比較，判別其核心結構。

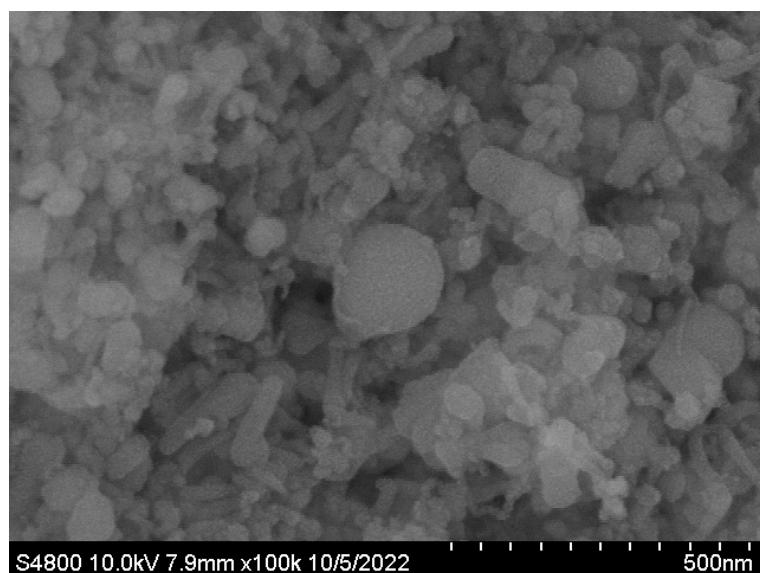


圖 4-27、以人造鑽石粉末作為碳源合成之 GES 之 SEM 影像圖。

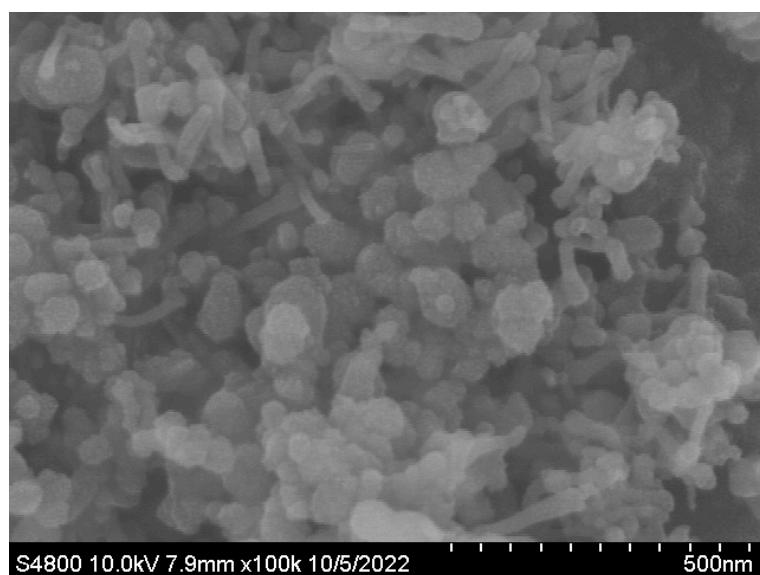
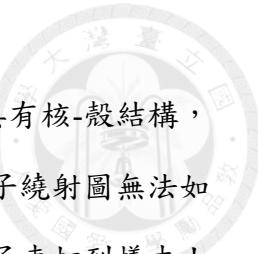


圖 4-28、以正丙醇作為主要碳源合成之 GES 之 SEM 影像圖。



4.3.2.2 TEM 影像分析

利用 TEM 影像分析觀察以石英粉末輔助合成之 GES 是否具有核-殼結構，並觀察其電子繞射圖，算出 GES 的核心組成與其結晶構造。電子繞射圖無法如 GEM 在 HRTEM 分析下完整呈現，因為矽的導電能力差，當電子束打到樣本上時，電子會集中在樣本上無法被順利排出，導致樣本晶格被累積的電子破壞，最終使繞射無法順利進行。

人造鑽石粉末碳源

圖 4-29 為利用人造鑽石粉末作為碳源合成之 GES 之 TEM 影像圖，由對比高低不同可以粗略分辨出大多數 GES 都具有核-殼結構，對比較高的地方為矽或碳化矽核心，而對比較低的地方為碳殼。

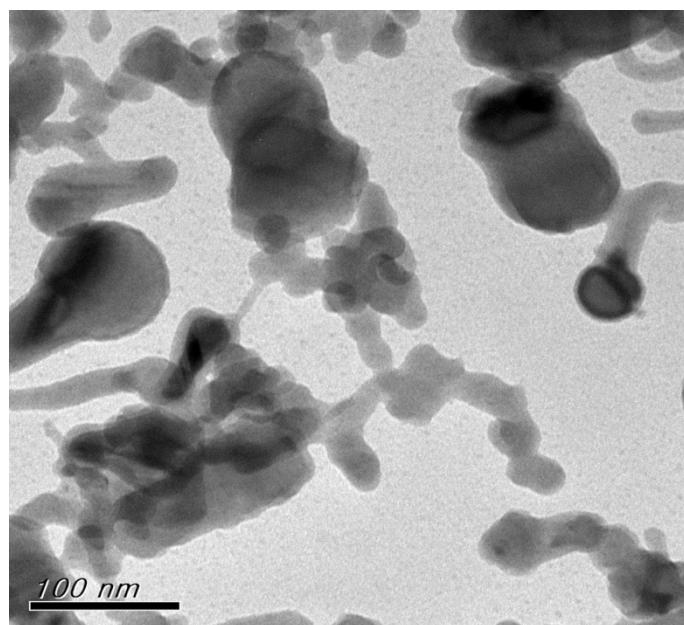


圖 4-29、利用人造鑽石粉末作為碳源合成之 GES 之 TEM 影像圖。

此外，GES 的外型與前人研究的結果不同，陳志穎[8]的研究當中，GES 的外型多半為球型與不規則形；而本次研究所產出之 GES 除了球型與不規則形狀外，還多了球型連接棒狀型的產物。此特殊產狀在 Source 等人[52]利用二氧化碳雷射合成類似 GES 材料的文章有提到：球型連接棒狀型的產物是奈米矽經過

氣相沉積的典型產物，如圖 4-30。其他學者也有合成出類似的產物，Zhang 等人[50]利用乳化聚合的方式將聚丙烯腈(polyacrylonitrile, PAN)鍍在奈米矽顆粒上，合成類似 GES 的材料，TEM 影像分析圖如圖 4-31；Hwa 等人[51]利用化學氣相沉積的方式來合成材料，並以聚乙烯醇(poly vinyl alcohol, PVA)作為碳源，TEM 影像分析圖如圖 4-32。

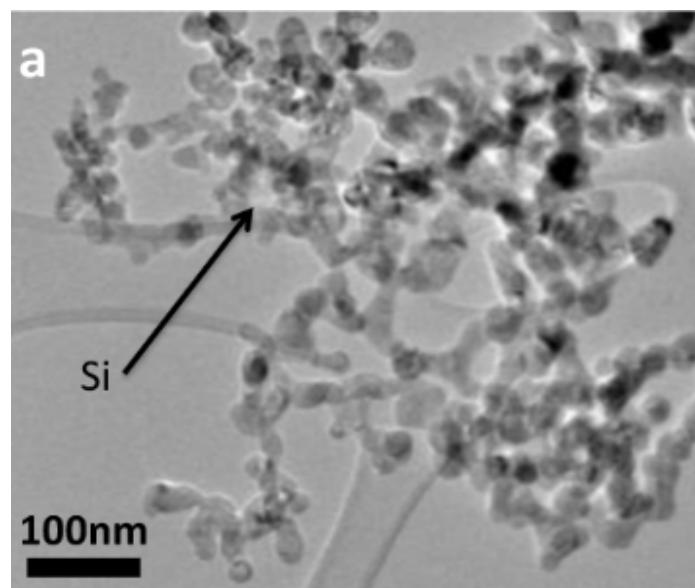


圖 4-30、Source 等人合成之產物圖。

(摘自 Source *et al.*, 2015[52])

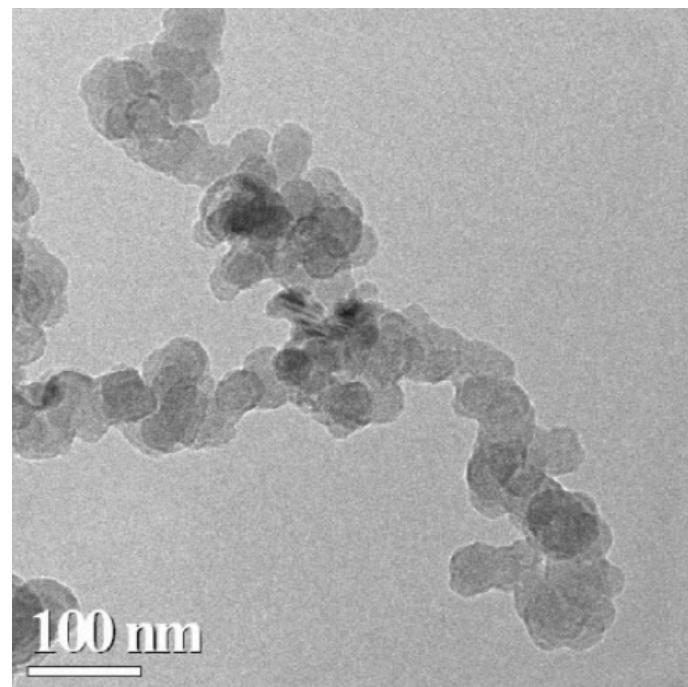


圖 4-31、Zhang 等人合成之產物圖。

(摘自 Zhang et al., 2006[50])

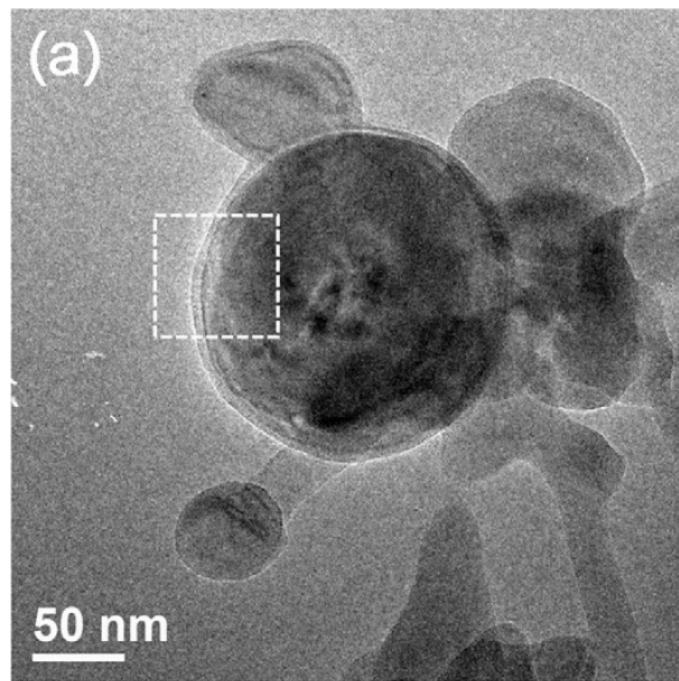


圖 4-32、Hwa 等人合成之產物圖。

(摘自 Hwa et al., 2012[51])

圖 4-33 為利用人造鑽石粉末作為碳源合成之 GES 之 HRTEM 影像圖，核-殼結構明顯、產物粒徑大小約 55 nm、碳殼厚度約為 5 nm，核心材料直徑約為 45 nm。藉由繞射對比得知 GES 核心具有結晶構造，並搭配圖 4-34 的電子繞射圖計算其晶面間距，得核心部分為矽的(111)面。核心繞射對比條紋分佈連續，由此推測其為單晶結構。

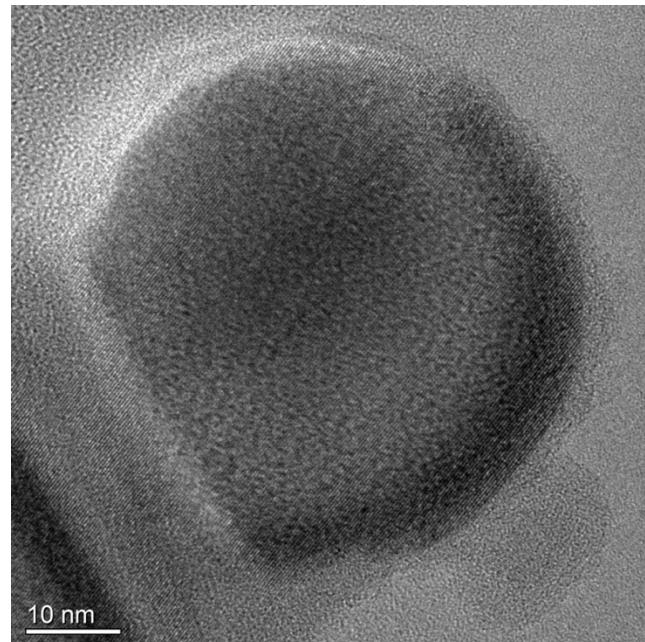


圖 4-33、利用人造鑽石粉末作為碳源合成之 GES 之 HRTEM 影像圖。

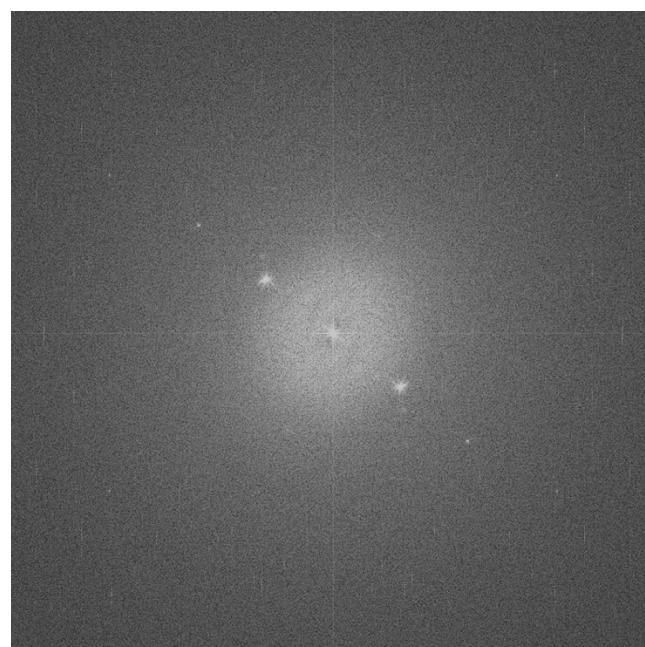


圖 4-34、利用人造鑽石粉末作為碳源合成之 GES 之繞射影像圖。

正丙醇碳源

圖 4-35 為利用正丙醇和人造鑽石粉末作為碳源合成之 GES 之 TEM 影像圖，由對比高低不同可以辨別出大多數 GES 都具有核-殼結構，對比較高的地方為矽或碳化矽核心，而對比較低的地方為碳殼。與人造鑽石粉末碳源合成之 GES 產物情況大致相同，出現大量球型連接棒狀型與些許不規則狀的產物，唯一不同地方在於，利用正丙醇合成之產物中，具有較多六角形產狀的奈米顆粒。

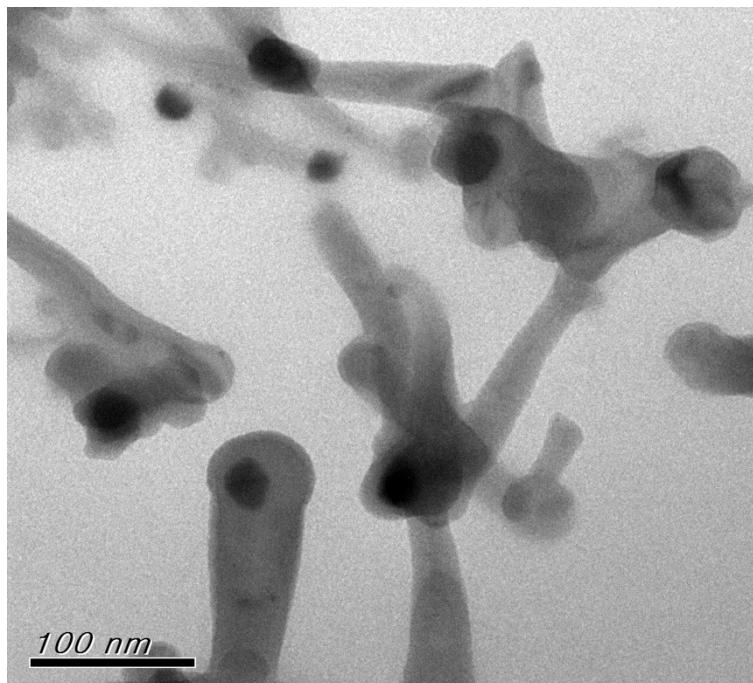


圖 4-35、利用正丙醇和人造鑽石粉末作為碳源之 GES 之 TEM 影像圖。

圖 4-36 為利用正丙醇和人造鑽石粉末作為碳源合成 GES 之 HRTEM 影像圖，核-殼結構明顯、粒徑大小約 53 nm、碳殼厚度約為 5 nm，核心材料直徑約為 43 nm。利用高解析影像觀察其核心部分，藉由繞射對比推測 GES 核心具有結晶構造，再利用圖 4-37 的繞射圖計算晶面間距，進一步確認核心部分為矽的(111)面，與人造鑽石粉末的結果類似，核心繞射對比分佈連續，沒有明顯轉向，推測其為單晶結構。

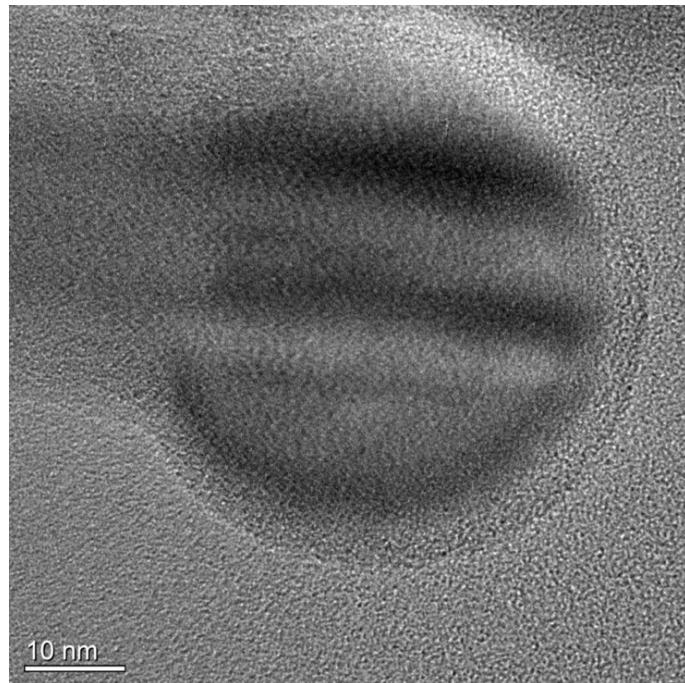


圖 4-36、利用正丙醇和人造鑽石粉末作為碳源之 GES 之 HRTEM 影像圖。

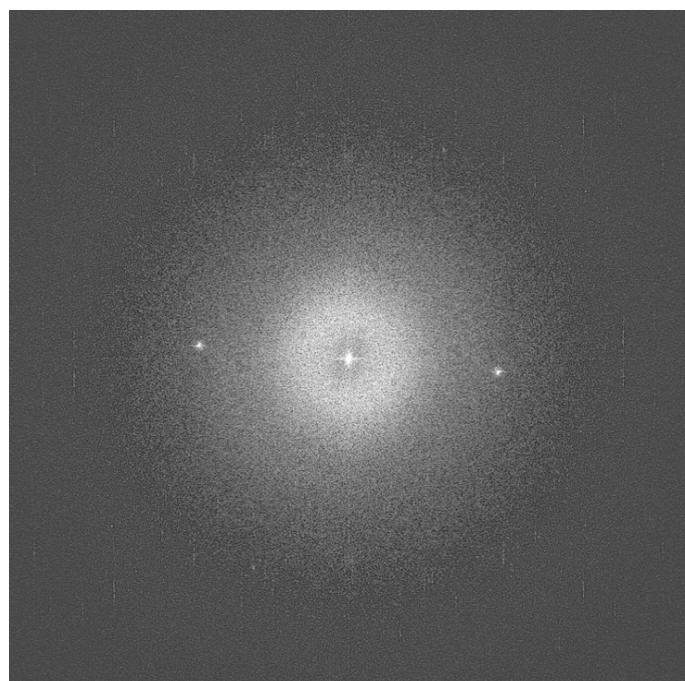


圖 4-37、利用正丙醇和人造鑽石粉末作為碳源之 GES 之繞射影像圖。

本研究利用 HRTEM 對球型連接棒狀型產物做進一步確認，圖 4-38 為棒狀型與球型產狀連接部分之 HRTEM 圖。發現球型產狀的繞射對比有延續至後面的棒狀型產物當中，由此推測棒狀型產物與球型產物的核心應該為同一種物質，透過電子繞射圖 4-39 計算其晶面間距可得矽(111)面，為氣相沉積法之特殊產狀。

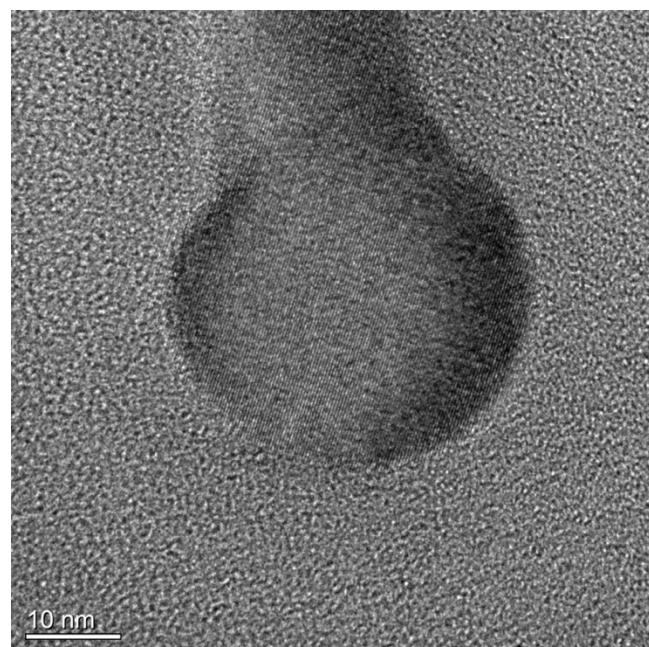


圖 4-38、棒狀型與球型產狀連接部分之 HRTEM 圖。

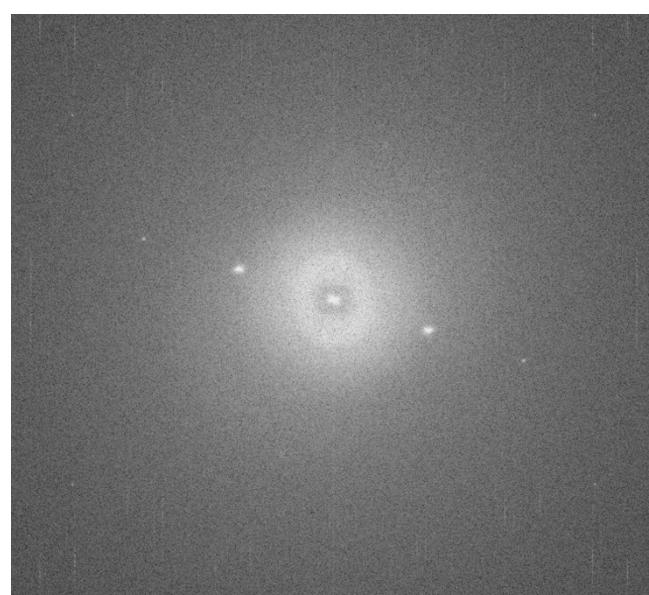


圖 4-39、圖 4-38 之繞射影像圖。

此外 HRTEM 分析樣本的過程中，我們發現可以透過不同外型來區分不同組成核心之 GES。純矽核心的 GES 擁有球型連接棒狀型的產狀，透過圖 4-34 與圖 4-37 的繞射圖可以確認其核心組成為矽(111)面； α -碳化矽核心的 GES 擁有六角型的產狀，並只有少數具有棒狀型結構緊隨其後，如圖 4-40，六角形的 GES 具有核-殼結構，並透過圖 4-41 的電子繞射圖計算其晶面間距可得 6H-SiC 的(0001)面，確認其為 α -碳化矽核心。

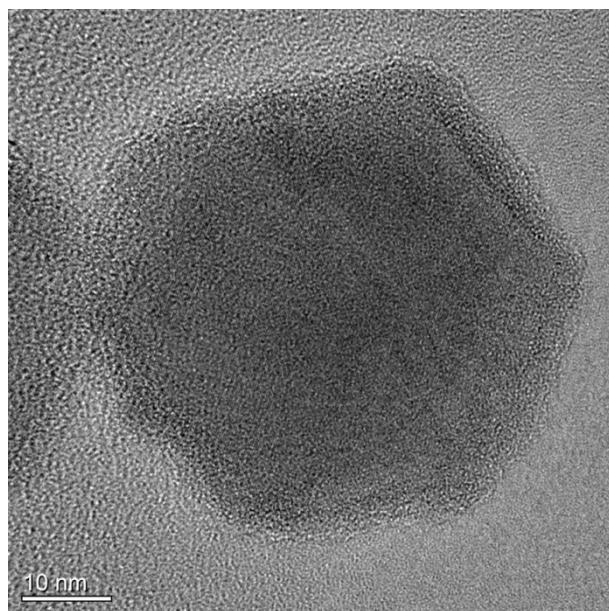


圖 4-40、 α -碳化矽為核心之 GES 的 HRTEM 影像圖。

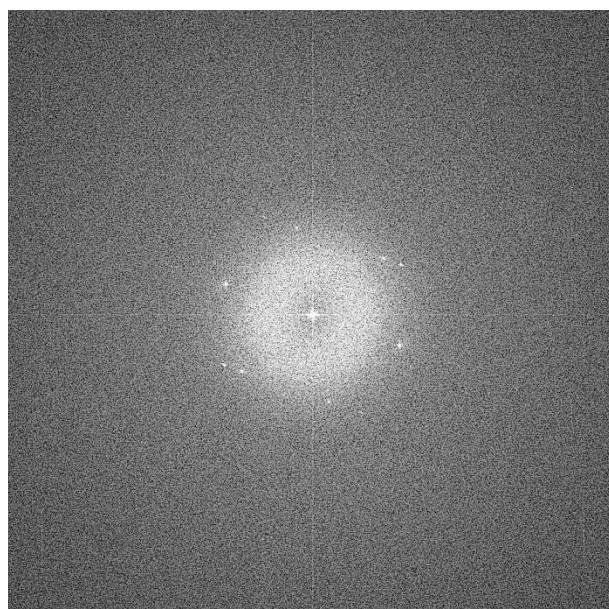


圖 4-41、碳化矽為核心之 GES 的繞射影像圖。

本研究由此基礎做進一步假設：矽核心與碳化矽核心的 GES 都是均質包裹材料，球型連接棒狀型產狀為矽核心的 GES，而六角形產狀為碳化矽核心的 GES，藉由 TEM 影像統計不同種類核心 GES 之比例，計算結果為圖 4-42，兩種不同碳源所合成之 GES，其矽核心與碳化矽核心 GES 在產物中的比例都是 2:1，相較於陳志穎[8]之 1:9，碳化矽比例有明顯的下降。

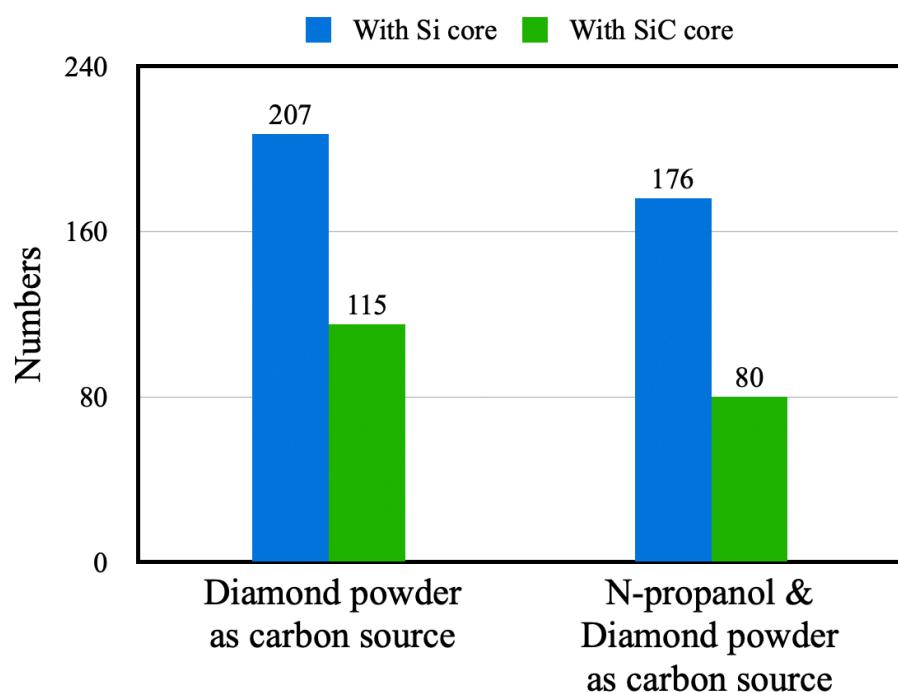


圖 4-42、利用 TEM 影像統計不同 GES 核心種類之統計圖。

4.3.2.3 粒徑大小計算—TEM 影像統計

粒徑大小可以透過各式各樣的方法與儀器(例如：沉降法、雷射繞射法、電子顯微鏡法等等)來做測量，而本研究所合成之材料為奈米等級，為了避免團聚現象所造成的誤差，因此採用 TEM 影像統計的方式做粒徑分析，雖然費時費力，但是能更加精確計算地計算粒徑，使誤差更小。

圖 4-43 為利用人造鑽石粉末作為碳源合成 GES 之粒徑大小分佈圖。本次一共統計 183 個 GES 顆粒，從圖 4-43 中明顯得知其粒徑分佈為對數(Log-normal distribution)常態分佈，出現次數最多之粒徑大小為 30 與 40 nm。

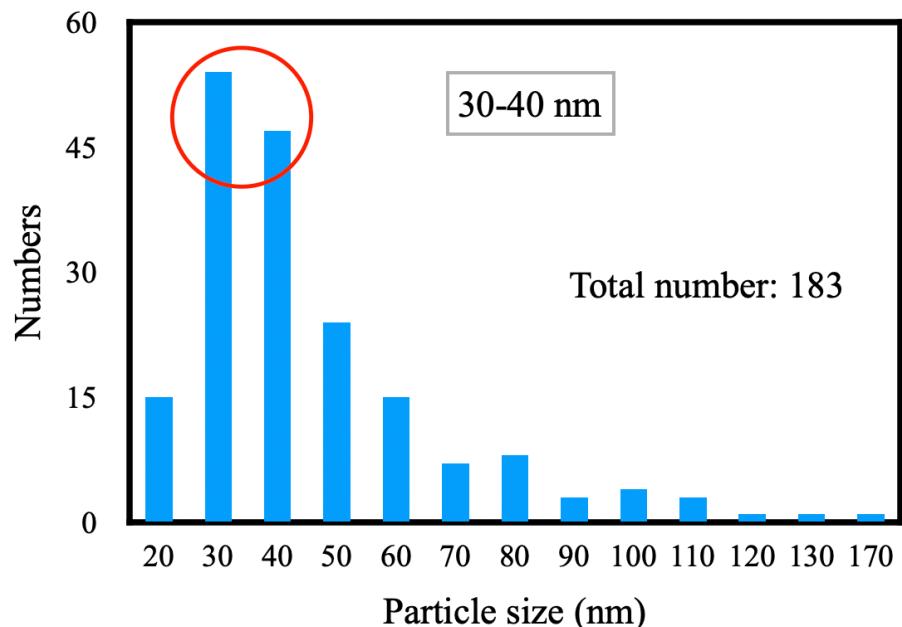


圖 4-43、利用人造鑽石粉末作為碳源合成 GES 之粒徑大小分佈圖。

圖 4-44 為以利用正丙醇和人造鑽石粉末作為碳源合成 GES 之粒徑大小分佈圖，本次一共統計 263 個 GES 顆粒，從圖 4-44 中得知其粒徑分佈為對數常態分佈(Log-normal distribution)，出現次數最多的粒徑大小為約 40 與 50 nm，相對以人造鑽石粉末作為碳源合成之 GES，同時使用液態與固態碳源合成之 GES 具有較大的粒徑。

由於外部碳源被電弧的熱蒸發時，除了會產生碳蒸氣外，還會產生其他氣體，例如：氰氣、一氧化碳等[56]，這些氣體使電弧的合併區略為擴大，讓似液滴顆粒碰撞增加，造成較大的 GES。假設 GES 都是球型結構，根據計算結果，提供外部碳源會增加 1 至 3 次的碰撞次數，使原本約 30 至 40 nm 的顆粒變為粒徑約 40 至 50 nm 的 GES。而 4.3.1.2 的實驗結果也是以此運作模型解釋，根據假設計算，似液滴顆粒約多碰撞半次至 1 次。

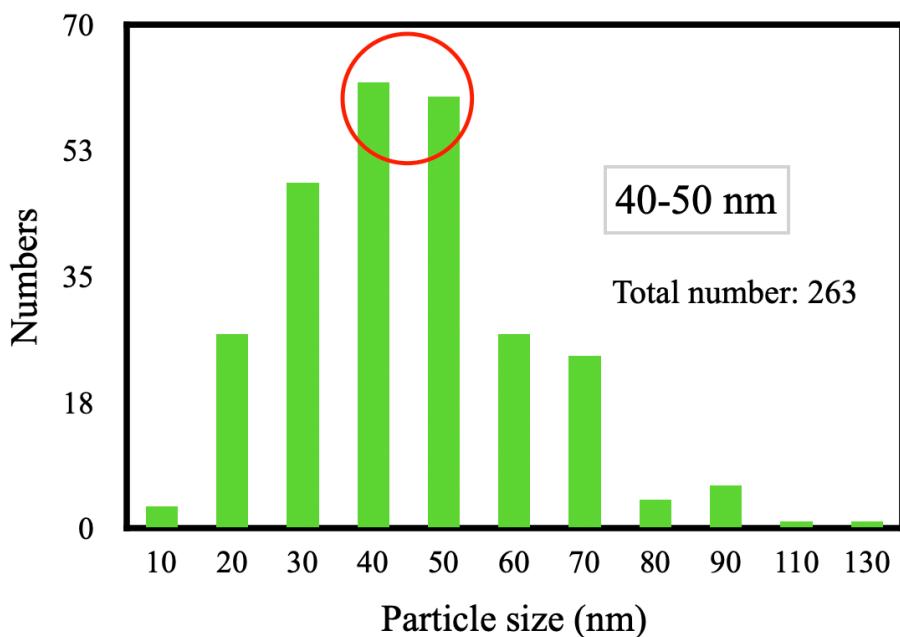


圖 4-44、利用正丙醇和人造鑽石粉末作為碳源合成 GES 之粒徑大小分佈圖。

我們再將 4.3.1.2 計算之晶粒大小與本節統計之粒徑大小做比較，將結果繪製成圖 4-45。從上述 HRTEM 的觀察可以歸納出 GES 的碳殼約為 5 至 10 nm，我們先假設碳殼厚度都是 5 nm，將 GES 的碳殼厚度扣掉後，核心直徑約為約為 35 至 45 nm，與先前計算的晶粒大小非常接近，由此可以推斷本研究所合成的 GES 核心為單晶結構，透過圖 4-33 與圖 4-36 之 HRTEM 分析結果可以進一步佐證，其核心材料的繞射對比的方向沒有改變，為結構單晶。

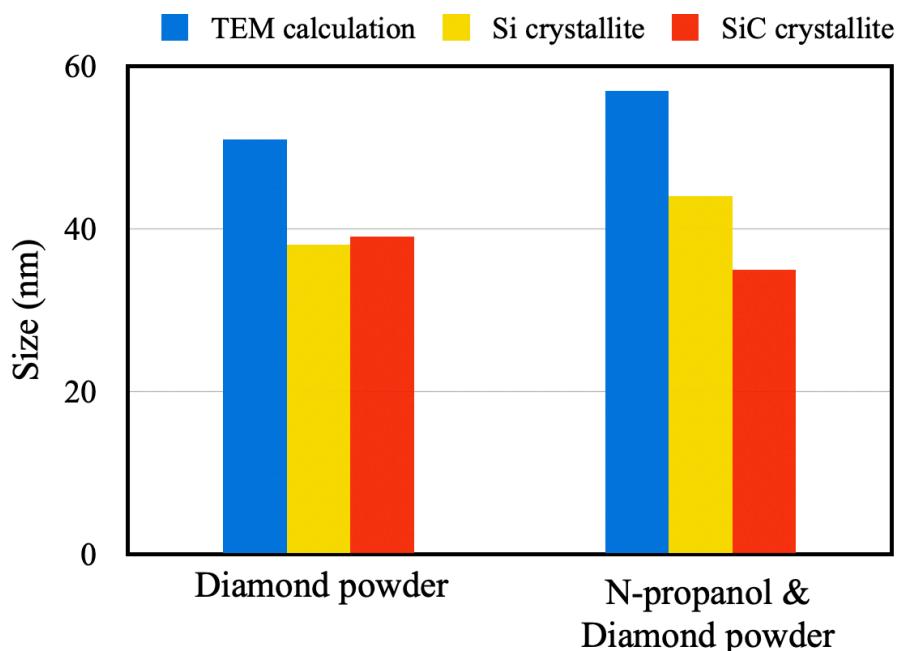


圖 4-45、晶粒大小與粒徑大小比較圖。

相對地，陳志穎[8]先前研究成果中，GES 的核心為多晶混雜結構，由圖 4-46 之比較圖可以看出其晶粒大小小於粒徑大小，圖 4-48 的 HRTEM 中也可以清楚看見 GES 核心之繞射對比方向有明顯改變，進一步顯示其核心為多晶結構。

會造成與前人研究結果之間有所差異，主要在於：利用石英粉末輔助合成 GES 的過程中，氧原子會大量減低碳化矽生成的比例，導致核心成長的過程中較不會受到碳化矽晶粒的影響而改變原子排列的方向(於 4.5 節會詳細說明)，使其以單晶的形式呈現。

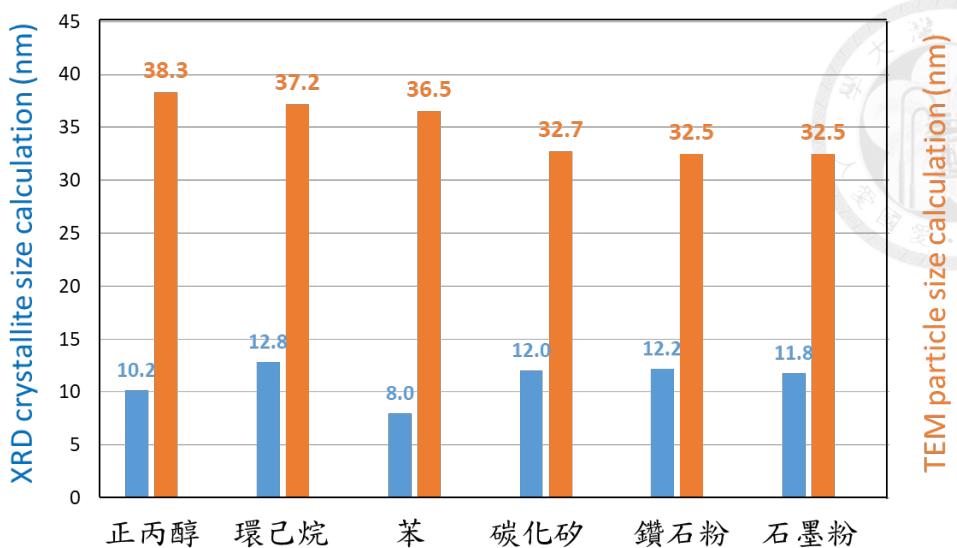


圖 4-46、GES 之粒徑大小與晶粒大小比較圖。

(摘自陳志穎 2020)[8]

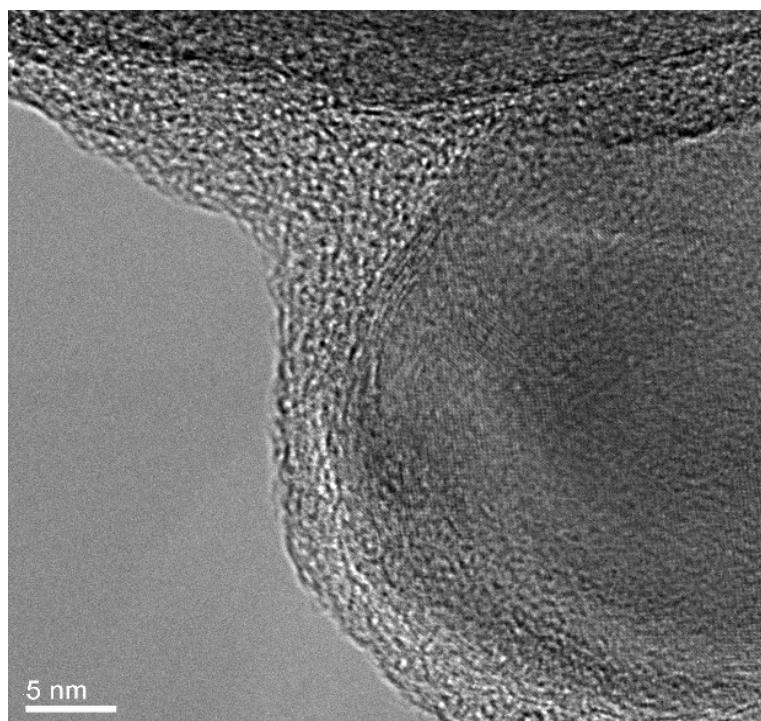


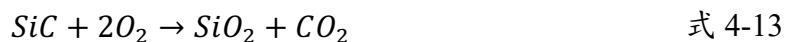
圖 4-47、陳志穎研究之 GES 的 HRTEM 影像圖。

(摘自陳志穎 2020)[8]

4.3.3 GES 的熱重分析(Thermogravimetric analysis, TGA)

透過 TGA 探討 GES 的熱行為，可以了解其物化性質與計算其碳、矽、碳化矽的組成比例，並討論兩種不同碳源合成之 GES 之 TGA 分析過果。本研究採用之升溫條件為 10°C/min，由室溫升溫至 900°C 後結束實驗並自然降溫，實驗氣氛則使用空氣，探討樣本的氧化行為。

由 4.3.1.1 之 XRD 晶相分析與 TEM 影像分析結果得知，GES 主要由碳、矽或碳化矽組成，以下為本次 TGA 實驗可能發生的主要反應：



4.3.3.1 以人造鑽石粉末作為碳源

圖 4-48 為利用人造鑽石粉末作為碳源合成之 GES 之 TGA 分析圖，藉由重量變化與重量變化一次微分之結果將此分析圖切為以下溫度區間：

1. 室溫升至 150°C：本溫度區間內，重量急速下降，推測是樣本所含水氣被蒸發所導致。
2. 150 至 200°C：重量變化一次微分結果顯示此溫度區間有一個反應發生造成重量再次下降，應是碳開始氧化成碳氧化物所導致的重量下降。
3. 200 至 400°C：奈米碳氧化造成的重量損失與奈米矽氧化造成的重量上升併行，且隨溫度上升，重量損失之趨勢減少。

4. 400 至 700°C：奈米碳已經被完全氧化，奈米矽的氧化反應主導重量變化，重量隨溫度上升而增加。
5. 700-725°C後：重量才再次迅速上升，且重量變化一次微分結果也顯示此溫度有反應發生，推測為奈米碳化矽開始氧化。

200°C之後，重量下降比例有所趨緩，推測是奈米等級的矽開始進行氧化。理論上，塊材矽大約要升溫至 700°C以上才會開始氧化[62]，但在奈米尺寸下材料之物化性質會改變，Li 等人[63]在 2017 年的研究中使用 TGA 分析奈米矽顆粒與其他複合材料(如圖 4-49)，發現奈米矽的初始氧化溫度約為 200°C，由此可印證到本研究之分析結果。

Quanli 等人[64]於 2005 的研究當中探討奈米碳化矽之氧化研究，其 TGA 分析結果圖顯示 200 nm 的碳化矽大約會在 783°C時開始氧化(如圖 4-50)，GES 之碳化矽晶粒約為 40 nm，由前人的研究結果反推本研究的 TGA 數據，700-725°C 時的重量變化理論上為奈米碳化矽氧化所造成。

由 TGA 圖可以嘗試估算碳、矽、碳化矽之間的比例，從圖 4-48 中可以得知，400-700°C間，矽氧化主導樣本重量變化，由此估算碳約佔 22%、矽約佔 51%、碳化矽約佔 27%。

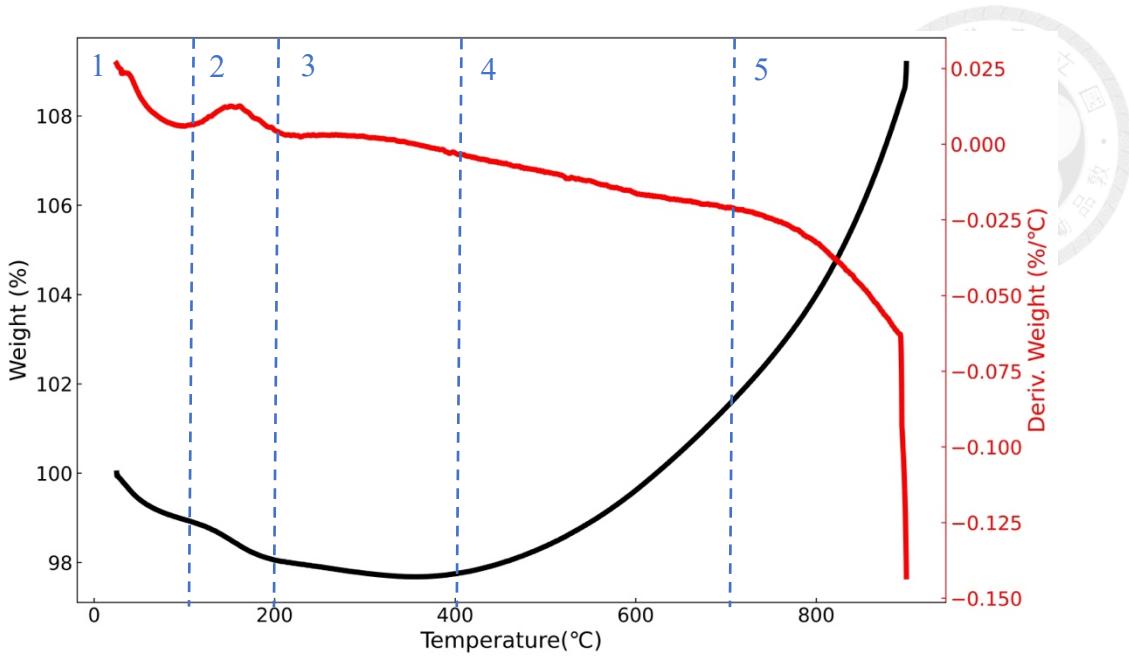


圖 4-48、利用人造鑽石粉末作為碳源合成之 GES 之 TGA 分析圖，其中黑色曲線為重量變化；紅色曲線為重量變化的一次微分結果。

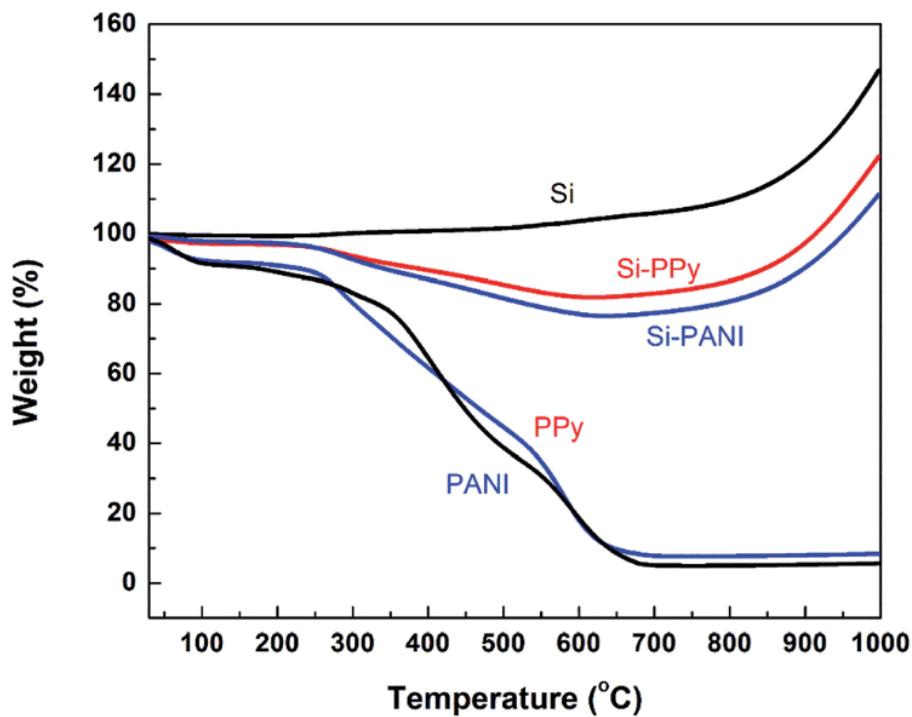


圖 4-49、奈米矽之 TGA 分析圖。其中黑色線為矽、紅色線為矽與 polypyrrole (PPy)之複合材料、藍色線為矽與 polyaniline (PANI)之複合材料。

(摘自 Li *et al.*, 2017[63])

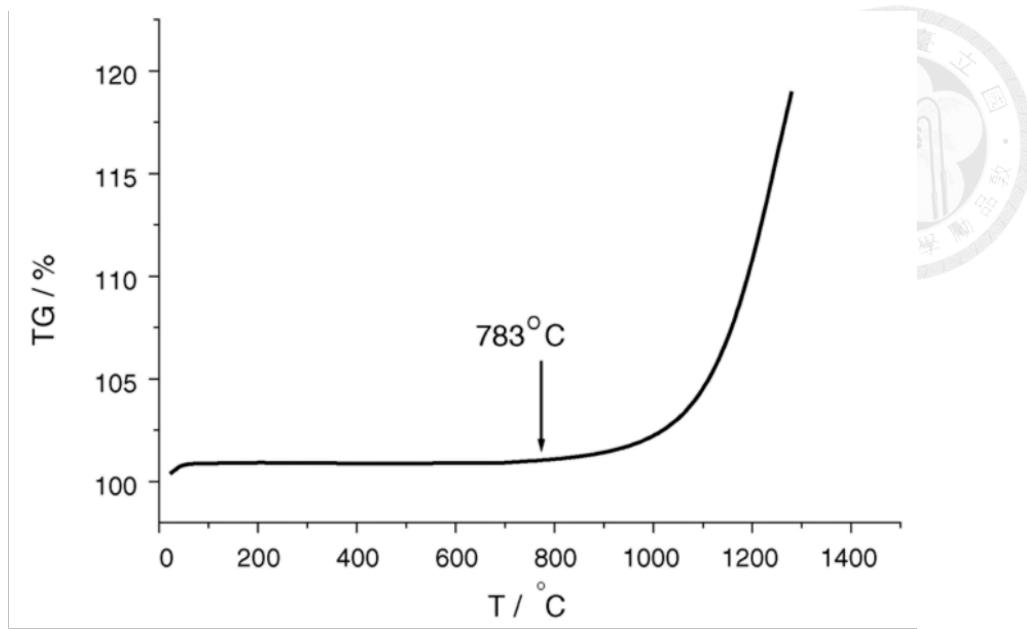


圖 4-50、200 nm 奈米碳化矽之 TGA 分析圖。

(摘自 Quanli et al., 2005[64])

4.3.3.2 以正丙醇與人造鑽石粉末作為碳源

- 圖 4-51 為利用正丙醇與人造鑽石粉末作為碳源合成之 GES 之 TGA 分析圖，藉由重量變化與重量變化一次微分的結果將此分析圖切為以下溫度區間：
1. 室溫至 150°C：重量急速下降，推測是樣本所含水氣被蒸發所導致。
 2. 150 至 200°C：碳開始氧化成碳氧化物導致重量下降。
 3. 200 至 400°C：奈米碳氧化造成的重量損失與奈米矽氧化造成的重量上升並行，隨溫度上升，重量損失趨勢減少。
 4. 400 至 700°C：奈米碳已經被完全氧化，奈米矽的氧化反應主導重量變化，重量隨溫度上升而增加。
 5. 700-725°C後：重量再次迅速上升，推測為奈米碳化矽開始氧化。
- 由 TGA 圖可以嘗試估算碳、矽、碳化矽之間的比例，從圖 4-51 中可以得知，400-700°C間，矽氧化主導樣本重量變化，由此估算碳約佔 27%、矽約佔 41%、碳化矽約佔 32%。

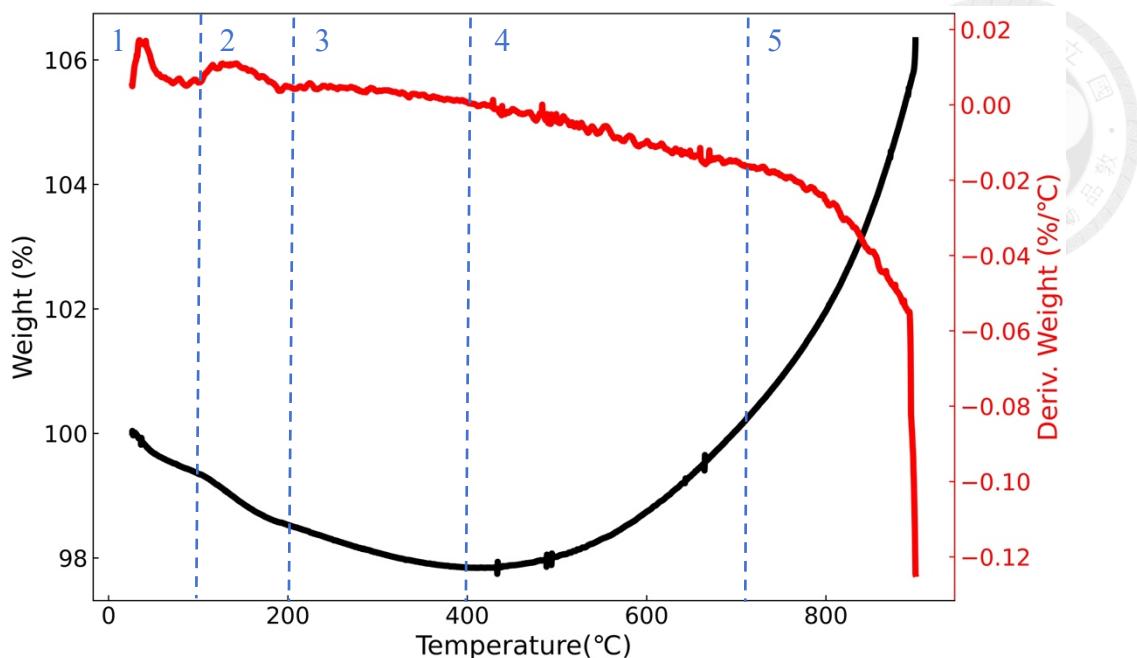


圖 4-51、利用正丙醇與人造鑽石粉末作為碳源合成之 GES 之 TGA 分析圖，其中黑色曲線為重量變化；紅色曲線為重量變化的一次微分結果。

4.3.3.3 比較不同熱重分析結果

從圖 4-48 與圖 4-51 可以發現利用人造鑽石粉末與正丙醇人造鑽石粉末作為碳源合成之 GES，兩者的反應趨勢幾乎相同，包括低溫區碳氧化造成的重量損失，或是高溫區矽、碳化矽氧化所造成的重量上升。但在組成比例上有很大的區別。利用人造鑽石粉末作為碳源合成之 GES，其矽、碳化矽比約為 2:1；而利用正丙醇與人造鑽石粉末作為碳源時，碳、碳化矽比值約為 4:3。利用外部碳源造成較多碳化矽生成的可能原因如下：本研究採用蒸氣法的方式提供外部碳源，由於進樣的位置於石墨坩堝左側，當液態碳源被蒸發時，左側會有相對濃度較高的碳擴散進入合併區內，導致部分區域碳含量較高，傾向於形成碳化矽(4.4 節會詳細說明)，也對應到利用正丙醇作為碳源時，容易觀察到六角外型產物。

不論是利用何種碳源合成 GES，相對於前人研究的矽-碳化矽比 1:9 而言，碳化矽的比例都有大幅度的減少，也證明在系統中加入氧原子控制碳含量能有效限制碳化矽在合成過程中的生成。



4.4GES 的機制模型

由 4.1 節與實驗結果得知，系統中的碳含量將會主導 GES 的產物組成，當系統中加入氧原子控制系統碳含量後，產物中的碳化矽比例會大幅度降低，而矽之比例也會隨之提升。但電弧蒸發原料時，並不會均勻地蒸發所有原料；或者液態碳源受熱揮發後，會因為實驗設置的限制，導致碳蒸氣濃度不均勻，以至於在不同碳蒸氣濃度區域會產生不同種類的 GES。本研究嘗試利用 TEM 影像分析與 TGA 結果提出 GES 所有可能的生成路徑圖。

4.4.1GES 可能的生成路徑

根據前述的實驗結果，本研究推測在合成過程中，GES 依照電弧系統裡不同的碳含量主要可以分為以下 4 個不同生成路徑(圖 4-52)主要區間： $<25\text{ at.\%}$ 、 $25\text{-}<50\text{ at.\%}$ 、 50 at.\% 、 $>50\text{ at.\%}$ 。

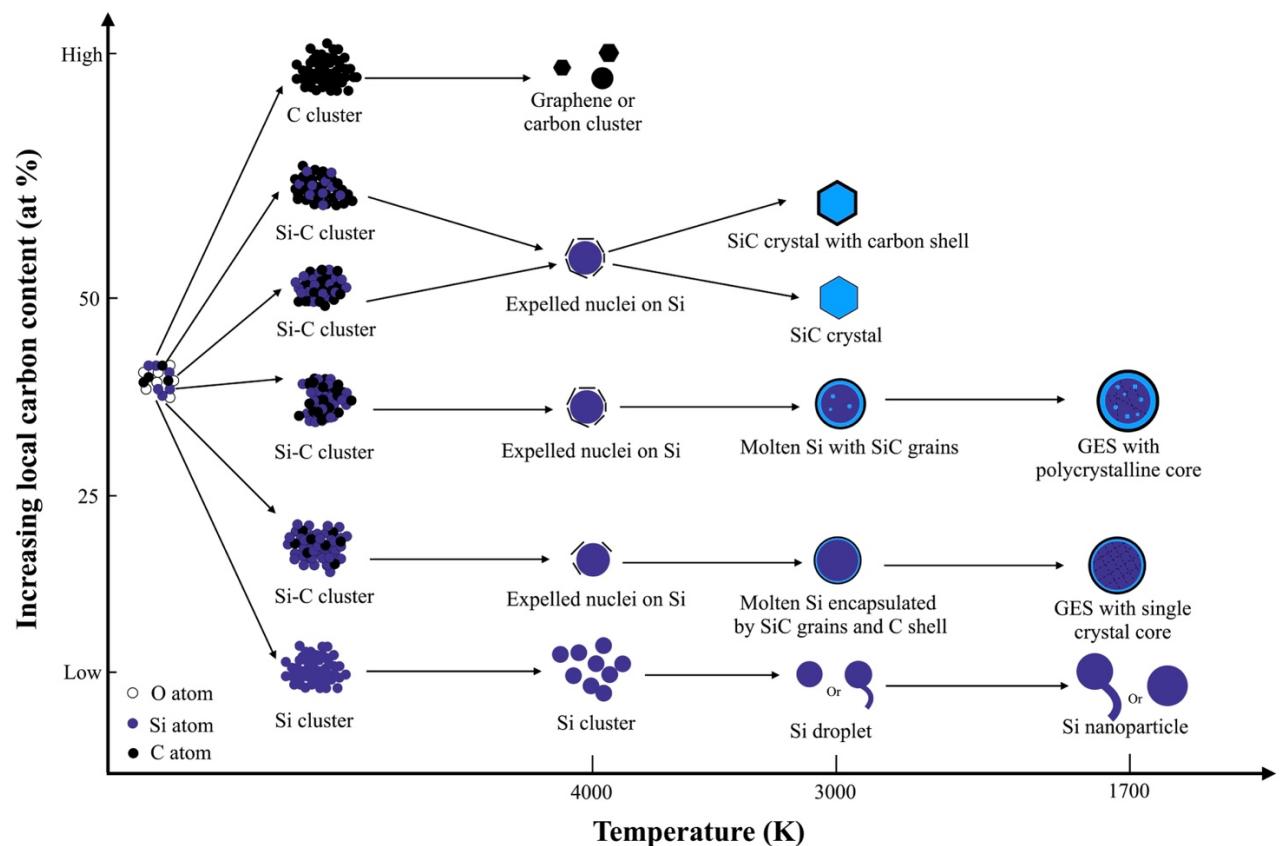


圖 4-52、GES 於不同碳含量下之形成方式之示意圖。



1. 碳含量 0-25 at.%

電弧形成後，石英粉末、矽顆粒、人造鑽石粉末先後被蒸發，部分碳原子與系統中的氧原子結合形成碳氧化物，剩餘的碳原子與矽原子結合形成碳-矽原子團，原子團向電弧外圍移動過程中，熔點較高的片狀石墨烯(約 4000 K)會優先析出，並受到內部矽蒸氣所產生的熱泳(thermophoresis)作用推至原子團表面。緊接著，當 GES 至碳化矽熔點(約 3000 K)時，此時核心的矽蒸氣已相轉變為液態矽，根據 Martinez 等人[65]之研究結果，在外層石墨與內層液態碳之交界面，碳原子會向內擴散，形成碳化矽微晶，最終在兩者交界面上形成碳化矽層。此區域形成之原子團的碳含量不高，後續生成之碳化矽層厚度薄，或者沒有足夠的碳使碳化矽層生成。當 GES 至電弧邊緣(約為矽熔點溫度，1700 K)時，核心液態矽開始排列內部原子產生結晶構造。由於碳含量低，因而在交界面生成少量碳化矽微晶，就算在碰撞合併的過程中與核心矽均勻混合，也不影響矽原子的晶格排列，形成在 TEM 分析中出現的單晶核心。

2. 碳含量 25-<49 at.%

系統中碳含量較高時，當 GES 由電弧內部移動至碳化矽熔點溫度後，碳原子擴散至液態矽的比例也隨之提升，在交界面形成大量的碳化矽微晶，而後續形成之碳化矽層也較厚。溫度降至矽熔點溫度時，矽原子開始排列產生結晶構造，由於前一步驟生成大量的碳化矽微晶，使得未形成碳化矽層之微晶在碰撞合併的過程中與內部液態矽均勻混合，影響矽原子形成晶格時的排列方向，最終內部形成多晶核心。

3. 碳含量 50 at.%

此系統碳含量碳-矽生成路徑較為特別，其成分比例在相圖上為線化合物(line compound)。在 4000 K 時依舊會有石墨烯被推至矽原子團表面，當溫度降至碳化矽熔點時，原子比例近似 1:1 的碳-矽比例會形成碳化矽，根據 TEM 分

析觀察，本研究所產生的碳化矽為 α -SiC，外型為六角形，當碳化矽顆粒逐漸遠離電弧中心，會持續碰撞合併，形成粒徑更大的碳化矽顆粒。

4. 碳含量>50 at.%

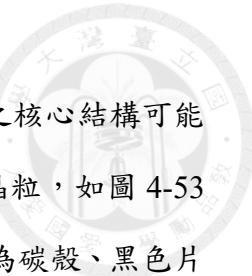
當系統碳含量超過 50 at.%，溫度降至碳化矽熔點時，內部核心之液態矽比例非常少，此時形成碳化矽不需再依賴因熱泳作用被推至表面之石墨烯外殼提供碳原子，而是內部核心已有足夠的碳與矽反應形成碳化矽。Elliot 等人[32]於 1997 年提出二步驟機制時有提到，顆粒外型多數由內部核心決定，本研究生成之碳化矽多數為 α -SiC，因此 GES 的外型為六邊型。當碳化矽顆粒逐漸遠離電弧中心，會持續碰撞合併，最終形成碳化矽為核心的 GES。

此外，除了 GES 與碳化矽之外，可觀察到矽的奈米級顆粒或是碳的奈米級產物，其顯示電弧在某些區域，只有蒸發出矽或是碳原料，導致此區域存在大量矽原子或碳原子，隨著氣體原子團向電弧外圍移動的過程中逐漸碰撞、聚合。

4.4.2 GES 生成路徑模型與前人研究之探討

GES 之核心為多晶混雜

在控制系統碳含量前，根據本研究室過去的研究結果(陳志穎[8])，GES 產物中矽與碳化矽的重量百分比約 1:9，轉換成矽-碳化矽原子百分比率約為 2:8，再將其轉換成矽與碳的原子百分比率約為 6:4，由此得知，過去在合成 GES 實驗過程中，其系統中之碳含量約為 40 at.%，其碳含量座落於 25-<50 at.%區間，由 GES 生成路徑模型顯示，因為系統內碳含量相對較高，能擴散較多碳原子進入液態核心矽內，形成較多碳化矽微晶，最後影響矽的原子排列，形成多晶混雜之核心。



GES 結構探討

本研究提出之 GES 核心與陳志穎[8]提出之結果類似，GES 之核心結構可能為：碳化矽與矽多晶混雜，如圖 4-53 (a)；與碳化矽晶粒包裹矽晶粒，如圖 4-53 (b)，其中藍色部分為碳化矽晶粒、黃色部分為矽晶粒、灰色部分為碳殼、黑色片狀物為石墨片。

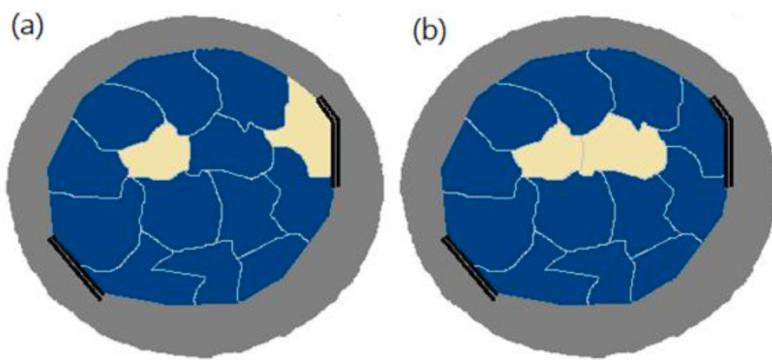


圖 4-53、GES 核心的可能結構示意圖。(a)核心為矽、碳化矽多晶混雜；(b)核心為碳化矽晶粒包裹矽晶粒。

(摘自陳志穎 2020)[8]

根據本研究提出之運作模型，這兩種結構都會出現，系統中的碳含量會決定核心的種類。當運用陳志穎[8]之研究方法合成 GES 時，系統中碳含量約為 40 at.%，實驗結果會產生矽、碳化矽多晶混雜的核心，如圖 4-53 (a)，其產物之 HRTEM 影像圖為圖 4-47，發現核心的繞射對比方向並非均一；系統中碳含量約為 0-25 at.%，實驗結果會產生極少量碳化矽微晶包裹矽晶粒。

第五章 結論與未來建議



5.1 結論

本研究嘗試在原料中加入石英粉末以減少石墨包裹矽奈米顆粒產物中之碳化矽比例，並比較固液態碳源實驗之儀器分析結果，探討石英粉末的適用性。最後則歸納出在不同矽-碳比例下，GES 所有可能的生成路徑模型，本研究之結論如以下幾點：

1. 利用石英粉末控制系統中的碳含量與坩堝內部初產物配置方式改良(分層堆疊為最佳配置)，成功降低產物中碳化矽比例與提升矽之比例，大幅提升 GES 之純度，證明石英粉末可以有效限制電弧系統中碳化矽之生成反應。
2. 與陳志穎[8]相比，穩定電弧與加入石英粉末之製程改良，可以有效提升至少 10 倍以上的 GES 產量。以鑽石粉末作為碳源時，產量從原本 1.2 g/hr 提升約 10 倍至 12.32 g/hr；以正丙醇與人造鑽石粉末作為碳源時，產量從原本 0.53 g/hr 提升約 30 倍至 16.82 g/hr。
3. 由 TEM 影像統計 GES 之粒徑分佈與謝勒方程式計算之晶粒大小做對比，得知加入石英粉末合成之 GES 核心為單晶結構。還能依照外型區分出球形的為矽單晶核心 GES、六角形外型的為 α -碳化矽單晶核心之 GES。根據外型統計，矽核心之 GES 與碳化矽核心之 GES 比例為 2:1，與前人研究結果之 1:9 相比，大量減少產物中碳化矽的比例，進一步證明石英粉末能限制碳化矽的生成。
4. 根據 TGA 結果粗略估算，利用正丙醇與人造鑽石粉末作為碳源合成之 GES 具有較高的碳化矽比例。由於輸入外部碳源時，容易在碳源注入那側產生濃度較高的碳蒸氣，導致碳化矽大量生成。

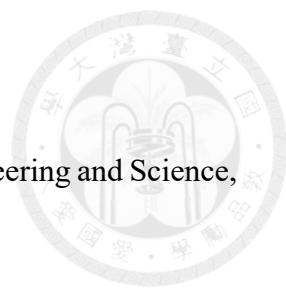
5. 由研究結果得知系統中的碳含量會主導 GES 之最終成分與結構，並根據此結論列出 GES 的生成機制模型，並將陳志穎[8]研究結果之矽-碳化矽重量百分率 1:9 換成系統中碳含量時約為 40 at.%，此運作模型能解釋為什麼陳志穎[8]合成之 GES 容易形成多晶混雜之核心。

5.2 未來建議

提出目前研究中尚未解決的問題與其他深入研究的方向，幫助後人可以快速找出問題切入點，更有效率地改良 GES。

1. 根據運作模型，矽核心與碳外殼交界會形成碳化矽，在碰撞合併過程中，也會將生成的晶粒混入核心內，建議可以用 EELS mapping 的方式檢測矽-碳化矽的分佈，檢驗本研究提出之運作模型。
2. 根據 TGA 結果，在加熱 GES 的過程中，碳約 150°C 時開始氧化；矽約 200°C 時開始氧化；碳化矽約 700-780°C 時開始氧化，因此可以透過高溫爐分段進行實驗，確認碳化矽的氧化溫度，計算碳-矽-碳化矽之精確比例為何。
3. 為了檢驗是否能成功作為鋰離子電池的電極，可測量 GES 的電性表現，例如可以透過測量電壓穩定度得知操作安全性；充放電次數與儲電量的關係可以得知 GES 作為電極材料之壽命；充放電次數與體積膨脹之間的關係可以推測 GES 是否包裹良好。此外，測量結果可以與其他電極材料做比較。

參考文獻

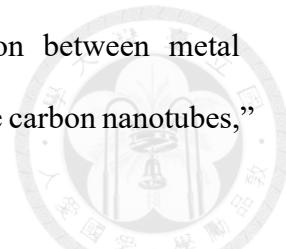
- 
- [1] R. P. Feynman, "There's a plenty of room at the bottom," *Engineering and Science*, 1960, 23(5), 22-36.
 - [2] M. S. Whittingham, "History, Evolution, and Future Status of Energy Storage," *Proceedings of the IEEE*, 2012, vol. 100, 1518-1534,
 - [3] R. Marom, S. F. Amalraj, N. Leifer, D. Jacob, and D. Aurbach, "A review of advanced and practical lithium battery materials," *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(27), 9938-9954.
 - [4] M. Yoshio, H. Wang, K. Fukuda, T. Umeno, N. Dimov, and Z. Ogumi, "Carbon-coated Si as a lithium-ion battery anode material." *Journal of The Electrochemical Society*, 2002, 149(12), A1598-A1603.
 - [5] M. Ko, S. Chae and J. Cho, "Challenges in accommodating volume change of Si anodes for Li-ion batteries," *ChemElectroChem*, 2015, 2(11), 1645-1651.
 - [6] X. Feng, M. Ouyang, X. Liu, L. Lu, Y. Xia and X. He, "Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: A review," *Energy storage materials*, 2018, 10, 246-267.
 - [7] Y. Xu, G. Yin, Y. Ma, P. Zuo and X. Cheng, "Nanosized core/shell silicon@ carbon anode material for lithium ion batteries with polyvinylidene fluoride as carbon source," *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(16), 3216-3220.
 - [8] 陳志穎(2020)“合成石墨包裹矽奈米顆粒之初步研究”，碩士論文，國立台灣大學地質科學系，共 93 頁。
 - [9] S. Seraphin, D. Zhou and J. Jiao, "Filling the carbon nanocages," *Journal of applied physics*, 1996, 80(4), 2097-2104.
 - [10] V. V. Pokropivny and V. V. Skorokhod, "Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial

science,” Materials Science and Engineering: C, 2007, 27(5-8), 990-993.

- [11] C. Kittel, “Introduction to solid state physics (8th edition),” U.S.A.: John Wiley and Sons, 1994.
- [12] C. M. Lai and S. L. Lee, “Novel effects and applications of nanometer materials,” Chemistry (The Chinese Chem. Soc., Taipei), 2003, 61(4), 585-597.
- [13] A. S. Edelstein and R. C. Cammarata, “Synthesis, properties, and applications,” Nanomaterials, 1998, Boca Raton, U.S.A.: CRC Press.
- [14] R. Kubo, “Electronic properties of metallic fine particles I,” J. Phys. Soc. Jpn., 1965, 17(6), 975-986.
- [15] Z. H. Loh, A. K. Samanta, and P. W. S. Heng, “Review: overview of milling techniques for improving the solubility of poorly water-soluble drugs,” Asian J. Pharm. Sci., 2015, 10(4), 255-274.
- [16] M. S. El-Eskandarany, “Mechanical Alloying: Energy Storage,” Protective Coatings, and Medical Applications. William Andrew, 2020.
- [17] U. Schubert and N. Hüsing, “Synthesis of inorganic materials (3rd edition),” Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2012.
- [18] D. Bokov, A. T. Jalil, S. Chupradit, W. Suksatan, M. J. Ansari, I. H. Shewael, G.H. Valiev and E. Kianfar, “Nanomaterial by sol-gel method: synthesis and application,” Advances in Materials Science and Engineering, 2021 ,2021, 1-21.
- [19] C.G. Granqvist and R.A. Buhrman, “Ultrafine metal nanoparticles”, J. Appl. Phys., 1976, 47 (5), 2200-2216.
- [20] M. Tomita, Y. Saito and T. Hayashi, “LaC₂ encapsulated in graphite nanoparticle,” Jap. J. Appl. Phys., 1993, 32, L280-282.
- [21] R. S. Ruff, D.C. Lorents, R. Malhotra and S. Subramoney, “Single crystal metals encapsulated in carbon nanoparticles,” Science, 1993, 259, 602-604.
- [22] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, “C₆₀:

Buckminsterfullerene," Nature, 1985, 318, 162-163.

- [23] L. Porto, D. Silva, A .de Oliveira, A. Pereira, and K. Borges, "Carbon nanomaterials: synthesis and applications to development of electrochemical sensors in determination of drugs and compounds of clinical interest," Reviews in Analytical Chemistry, 2019, 38(3), 20190017.
- [24] W. Krätschmer, Lowell D. Lamb, K. Fostiropoulos and Donald R. Huffman, "Solid C₆₀: a new form of carbon," Nature, 1990, 347, 354-358.
- [25] J. Yan, Z. Fan and L. Zhi, "Polymer Science: A Comprehensive Reference volume 8," 2012, 439-478.
- [26] V. P. Dravid, J. J. Host, M. H. Teng, B. E. J. Hung, D. L. Johnson, T. O. Manson and J. R. Weertman, "Controlled-sized nanocapsules," Nature, 1995, 602.
- [27] J. J. Host, M. H. Teng, B. R. Elliot and J. H. Hwang, "Graphite encapsulated nanocrystals produced using low carbon: metal ratio," J. Mater. Res., 1996, 12(5), 1268-1273.
- [28] S. J. Lee, J. J. Jung, M. A. Kim, Y. R. Kim and J. K. Park, "Synthesis of highly stable graphite-encapsulated metal (Fe, Co and Ni) nanoparticles," J. Mater. Sci., 2012, 47(23), 8112-8117.
- [29] J. Borysiuk, A. Grabias, J. Szeptyko, M. Bystrzejewski, A. Twardowski and H. Lange, "Structure and magnetic properties of carbon encapsulated Fe nanoparticles obtained by arc plasma and combustion synthesis," Carbon, 2008, 46(13), 1693-1701.
- [30] U. Narkiewicz and M. Podsiadly, "Synthesis of carbon-encapsulated nickel nanoparticles," Applied Surface Science, 2010, 256(17), 5249-5253.
- [31] S. Seraphin, D. Zhou, J. Jiao, M. A. Minke, S. Wang, T. Yadav, and J. C. Withers, "Catalytic role of nickel, palladium and platinum in the formation of carbon nanoclusters," Chem. Phys. Lett., 1994, 217(3), 191-195.



- [32] C. Guerret-Piecourt, Y. Lebouar and H. Pascard, "Frelation between metal electronic structure and morphology of metal compounds inside carbon nanotubes," Nature, 1994, 372(6508), 761-765.
- [33] B. R. Elliot, J. J. Host, V. P. Dravid, M. H. Teng and J. H. Hwang, "A descriptive model linking possible formation mechanisms for graphite encapsulated nanocrystals to processing parameters," J. Mater. Res., 1997, 12(12), 3328-3344.
- [34] H. Okamoto and T. B. Massalski, "Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd edition," ASM International, 1990.
- [35] T. J. Konno and R. Sinclair, "Crystallization of amorphous carbon in carbon cobalt layered thin films," Acta. Meta;. Mater., 1995, 43(2), 471-484.
- [36] 林沛彥 (1999) “石墨包裹奈米晶粒材料與機械設計”，學士論文，國立臺灣大學地質科學系，共 72 頁。
- [37] 林春長(2002)“石墨包裹奈米鈷晶粒之純化研究”，碩士論文，國立臺灣大學地質科學系，共 126 頁。
- [38] 黃郁傑(2018)“以電弧法合成石墨包裹鎢奈米晶粒並探討有機物熱裂解反應對產物之影響研究”，碩士論文，國立臺灣大學地質科學系，共 129 頁。
- [39] 張麗娟(1999)“石墨包裹奈米鎳晶粒的純化分離效果初步研究”，碩士論文，國立臺灣大學地質科學系，共 140 頁。
- [40] 羅仁傑(2010) “石墨包裹奈米鐵晶粒的合成方法改進研究：石墨坩堝設計”，碩士論文，國立臺灣大學地質科學系，共 71 頁。
- [41] 李雋雯(2013)“以退火改善石墨包裹奈米鐵晶粒之包裹率”，碩士論文，國立臺灣大學地質科學系，共 75 頁。
- [42] 蕭崇毅(2006)“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”，碩士論文，國立臺灣大學地質科學系，共 87 頁。
- [43] J. C. Lo, J. C. Lu and M. H. Teng, "A new crucible design of the arc-discharge method for synthesis of graphite encapsulated metal (GEM)nanoparticles," Diam.

[44] 鄭啟輝(2002)“用 電弧法在甲烷與氮氣混合氣體中合成石墨包裹奈米鎳晶粒之初步結果”，碩士論文，國立臺灣大學地質科學系，共 69 頁。

[45] M. H. Teng S. W. Tsai, C. I. Hsiao, Y. D. Chen, “Using diamond as a metastable phase carbon source to facilitate the synthesis of graphite encapsulated metal (GEM) nanoparticles by an arc-discharge method,” J. Alloys Compd., 2007, 434-435, 678-681.

[46] C. C. Chiu, J. C. Lo and M. H. Teng, "A novel of high efficiency method for the synthesis of graphite encapsulated metal (GEM) nanoparticles," Diam.^[1] Relat. Mater., 2012, 24, 179-183.

[47] 蔡敦皓(2019)“在電弧系統中以苯蒸氣碳源合成石墨包裹奈米金屬顆粒”，碩士論文，國立臺灣大學地質科學系，共 120 頁。

[48] J. Zhou, Y. Lan, K. Zhang, G. Xia, J. Du, Y. Zhu, and Y. Qian, “In situ growth of carbon nanotube wrapped Si composites as anodes for high performance lithium ion batteries,” Nanoscale, 2016, 8(9), 4903-4907.

[49] T. Xu, D. Wang, P. Qiu, J. Zhang, Q. Wang, B. Xia, and X. Xie, “In situ synthesis of porous Si dispersed in carbon nanotube intertwined expanded graphite for high-energy lithium-ion batteries,” Nanoscale, 2018, 10(35), 16638-16644.

[50] T. Zhang, L. Fu, J. Gao, L. Yang, Y. Wu and H. Wu, “Core-shell Si/C nanocomposite as anode material for lithium ion batteries,” Pure and applied chemistry, 2006, 78(10), 1889-1896.

[51] Y. Hwa, W. S. Kim, S. H. Hong and H. J. Sohn, “High capacity and rate capability of core–shell structured nano-Si/C anode for Li-ion batteries,” Electrochimica Acta, 2012, 71, 201-205.

[52] J. Source, A. Quinsac, Y. Leconte, O. Sublemontier, W. Porcher, C. Haon, A. Bordes, E. De Vito, A. Boulineau, S. J. S. Larbi, N. Herlin-Boime and C. Reynaud,

“One-step synthesis of Si@ C nanoparticles by laser pyrolysis: High-capacity anode material for lithium-ion batteries,” ACS applied materials & interfaces, 2015, 7(12), 6637-6644.

[53] Z. Fisk and G. W. Webb, “Treatise on Materials Science and Technology: Materials Science Series,” Vol. 21, Elsevier, 1981.

[54] W. Fulkerson, J. P. Moore, R. K. Williams, R. S. Graves and D. L. McElroy, “Thermal conductivity, electrical resistivity, and Seebeck coefficient of silicon from 100 to 1300°K,” Phys. Rev. 167, 1968, 765.

[55] 李尚實(2015)“石墨包裹奈米鐵晶粒的純化及表面改質程序之研究”，博士論文，國立臺灣大學地質科學系，共 153 頁。

[56] B. S. Xakalashe and M. Tangstad, “Silicon processing: from quartz to crystalline silicon solar cells,” Chem Technol, 2012, (April), 32-7.

[57] V. I. Mikla, V. V. Mikla, “Medical imaging Technology (1st edition),” Elsevier, 2013.

[58] B. D. Cullity and S. R. Stock, “Elements of X-ray Diffraction (3rd edition),” New Jersey, U.S.A.: Prentice Hall, 2001.

[59] 鮑忠興、劉思謙(2012)，近代穿透式電子顯微鏡實務(第二版)，艙海書局。

[60] T. Kimoto, J. A. Cooper, “Fundamentals of Silicon Carbide Technology: Growth, Characterization, Devices, and Applications,” 2014, John Wiley & Sons.

[61] J. A. Barnard and H. W. D. Hughes, “The pyrolysis of n-propanol,” Transactions of the Faraday Society, 1960, 56, 64-71.

[62] D. W. Hess, “Thermal Oxidation of Silicon,” Chemical Engineering Education, 1990, 24(1), 34-37.

[63] C. Li, C. Liu, K. Ahmed, Z. Mutlu, Y. Yan, I. Lee, M. Ozkan and C. S. Ozkan, “Kinetics and electrochemical evolution of binary silicon–polymer systems for lithium ion batteries,” RSC advances, 2017, 7(58), 36541-36549.

- [64] J. Quanli, Z. Haijun, L. Suping and J. Xiaolin, "Effect of particle size on oxidation of silicon carbide powders," *Ceramics international*, 2007, 33(2), 309-313.
- [65] M. C. Martinez, E. J. Munoz, M. B. Dickerson, R. Arroyave and M. Radovic, "Nucleation and growth of SiC at the interface between molten Si and graphite," *Ceramics International*, 2023, 49(12), 20041-20050.
- [66] 蕭敦仁(2005)“石黑包裹奈米鎳晶粒在高溫高壓下合成鑽石的初步探討之純化研究”，碩士論文，國立臺灣大學地質科學系，共 83 頁。
- [67] 陳永得(2006)“以人造鑽石及噴氣式電弧法合成石墨包裹奈米鐵晶粒之初步結果”，碩士論文，國立臺灣大學地質科學系，共 88 頁。
- [68] 李尚實(2006)“不同粒徑大小的石墨包裹奈米鎳晶粒在 NP-9 膠體系統中之分散研究”，碩士論文，國立臺灣大學地質科學系，共 95 頁。
- [69] 蔡少歲(2007)“石墨包裹奈米鎳晶粒的緻密化之初步研究”，碩士論文，國立臺灣大學地質科學系，共 75 頁。
- [70] 蕭淵隆(2010)“甲醇之蒸散速率效應對石墨包裹奈米鎳晶粒緻密化之研究”，碩士論文，國立臺灣大學地質科學系，共 76 頁。
- [71] 呂睿晟(2011)“非鐵磁性石墨包裹奈米晶粒合成方法之初步研究”，碩士論文，國立臺灣大學地質科學系，共 80 頁。
- [72] 邱志成(2012)“以高合成效率的製程方法合成石墨包裹奈米鐵、鈷、鎳以及銅晶粒之初步研究”，碩士論文，國立臺灣大學地質科學系，共 105 頁。
- [73] 許舜婷(2016)“輸入微量液態碳源對合成石墨包裹奈米鎳晶粒及電弧型熊轉變之研究”，碩士論文，國立臺灣大學地質科學系，共 75 頁。
- [74] 林宏益(2016)“電弧法合成石墨包裹奈米鎳晶粒-使用不同含碳量之液態碳源對於包裹良率變化的研究”，碩士論文，國立臺灣大學地質科學系，共 79 頁。

附錄 A

本研究團隊於石墨包裹奈米顆粒之相關研究發表



作者	年代	題目	核心 材料	產率 (g/h)	文獻
林沛彥	1999	石墨包裹奈米晶粒材料與機械設計	x	x	[36]
張麗娟	1999	石墨包裹奈米鎳晶粒的純化分離效果初步研究	Ni	0.78	[39]
林春長	2002	石墨包裹奈米鈷晶粒之純化研究	Co	1.5-2	[37]
鄭啟輝	2002	用電弧在甲烷與氮氣混合氣體中合成 石墨包裹奈米鎳晶粒的初步結果	Ni	1-3	[44]
蕭敦仁	2005	石墨包裹鎳奈米晶粒在高溫高壓下 合成鑽石的初步研究	Ni	x	[66]
陳永得	2006	以人造鑽石粉及噴氣式電弧法合成 石墨包裹奈米鐵晶粒之初步結果	Fe	1.9	[61]
蕭崇毅	2006	合成石墨包裹奈米金屬晶粒製程中 融熔金屬內碳原料變化之初步研究	x	x	[42]
李尚實	2006	不同粒徑大小的石墨包裹奈米鎳晶粒 在 NP-9 膠體系統中之分散研究	Ni	x	[68]
蔡少歲	2007	石墨包裹奈米鎳晶粒的緻密化之初步研究	Ni	x	[69]
羅仁傑	2010	石墨包裹奈米鐵晶粒的合成方法 改進研究：石墨坩堝設計	Fe	7.5	[40]
蕭淵隆	2010	甲醇之蒸散速率效應對 石墨包裹奈米鎳晶粒緻密化之研究	Ni	x	[70]
呂睿晟	2011	非鐵磁性石墨包裹奈米晶粒合成之初步研究	Mo	3	[71]
			Cu	3.5	

邱志成 2012	以高合成效率的製程方式合成石墨包裹奈米 鐵、鈷、鎳以及銅晶粒之初步研究	Fe	x	
		Co	x	[72]
		Ni	x	
		Cu	41	
李雰雯 2013	以退火改善石墨包裹奈米鐵晶粒之包裹良率	Fe	15	[41]
李尚實 2015	石墨包裹奈米鐵晶粒的純化	Fe	x	[55]
	及表面改質程序之研究			
許舜婷 2016	輸入微量液態碳源對合成石墨包裹奈米鎳晶粒	Ni	14	[73]
	及電弧型態轉變之初步研究			
林宏益 2016	電弧法合成石墨包裹奈米鎳晶粒-使用不同含碳 量之液態碳源對於包裹良率變化的研究	Ni	x	[74]
黃郁傑 2018	以電弧合成石墨包裹鎳奈米晶粒並探討有機物 熱裂解反應對產物之影響研究	Ni	35.8	[38]
		Fe	11.5	
蔡敦皓 2019	在電弧系統中以苯蒸氣碳源合成	Co	19.4	
	石墨包裹奈米金屬顆粒	Ni	28.6	[47]
		Ag	50.4	
陳志穎 2020	合成石墨包裹矽奈米顆粒之初步研究	Si	4	[8]