

# 台灣二〇〇二年國際科學展覽會

科 別：工程學

作品名稱：電蚊拍挑戰 Å！

得獎獎項：工程學科第二名

赫伯特胡佛青年工程獎

參加美國第五十三屆國際科技展覽會獲：

大會獎工程學科四等獎

學 校：臺北市立麗山高級中學

作 者：鍾介文

# 電蚊拍挑戰 A

## 摘要

本研究以碳化矽(SiC)奈米粉末加入去離子水中，插入銅電極加以電壓進行其表面帶電性質的研究。

研究中發現 SiC 奈米粉末的表面帶有負電荷，且加以電壓後，SiC 奈米粉末會沉澱下來。利用場發射掃描式電子顯微鏡(SEM)及 X-光繞射儀(X-RD)檢測其性質，發現加以電壓使奈米粉末失去電荷而聚集沉澱。同時經由製作不同酸鹼度 SiC 奈米粉末溶液的陽極極化曲線發現 pH 值越大，SiC 奈米粉末表面電位越高，開放電路電位越小。

本研究實驗過程中發現 pH 值 2 之 SiC 奈米粉末溶液加過電壓後，正極生成一透明薄膜狀物質，極有可能是導電鍍膜，應用價值極高。本研究已先進行微硬度試驗與金相實驗，將由長庚大學機械研究所進行更深入檢測與研究。

# Challenging to Angstrom

## Abstract

The electrochemical behavior of the SiC-nanopowder in deionized water was studied.

The electrochemical cell was composed of two pure copper electrodes, across which different voltages were applied. The morphology of the nanopowders or even with reacted products was examined using field emission electron microscope (FESEM) and the corresponding phases were identified with X-ray diffraction method (XRD).

The experimental results show that the nano-powders precipitated at the surface of the anodic copper electrode and in the same time the nanopowders in the solution aggregated when 20 volts were applied across two electrodes. That is, net negative charge could be induced around the nanopowder.

Deposition rate of the aggregated powders in the various pH-value solutions was evaluated and the aggregated powders were examined with FESEM.

The higher Zeta potential of the SiC-nanopowder was examined as the nanopowders immersed in the higher pH value solution. The nanopowders aggregated themselves as the pH value under 2. The anodic polarization behavior of the copper electrode in SiC-nanopowder solution was measured and the results were compared with the aforementioned tests.

## 誌謝

首先感謝指導教授長庚大學機械研究所黃清安副教授一年來的在研究設備上的大力協助，同時在百忙之中抽空與我討論實驗的成果，指點我該如何突破瓶頸，本研究才能順利地完成，在此由衷感謝。

同時感謝台北科技大學製科所盧晏君學姐在這一年中亦師亦友地陪著我做實驗、查資料，劉明坤學長在搭設實驗設備上的指導，也感謝國立台灣科學教育館邱敬智小姐在我參與中學生參與專題研究活動時的輔導與協助。

再感謝長庚大學機械所腐蝕實驗室的學長學姊們——李公正學長在照 SEM 照片時的大力幫忙，高玉玲學姐、王宗薪學長、陳世忠學長在陽極極化掃描實驗時的教導與協助，還有張若軒學長在金相實驗時的幫忙。

也要感謝台北市麗山高級中學的老師們，給了學生完美的研究環境，包容我經常缺課公假外出。特別感謝鄭顯三校長不時地詢問敦促，指導老師陳聲台老師兩年來的諄諄教誨與支持，導師鄭素芳老師溫暖的關心照顧與無私付出，黃家德主任在各方面的聯絡和協助，張堯卿老師在化學方面的解答與關心，還有二年六班全體同學的熱情支持，以及所有鼓勵我、幫助我走過低潮的朋友們。

最後感謝親愛的，也是我的指導教授的爸爸，還有最親愛的媽媽，謹以這件在我參加科學展覽比賽七年來最滿意的作品，當作您十六年栽培的小小成果。這其中有衝突，有歡笑，有淚水，但我相信如果沒有您的照顧和敦促，就不會有今天的我。

# 台灣國際科學展覽會研究報告

作品名稱：電蚊拍挑戰 Å

內文：

## 一、前言

從國中開始，我陸陸續續做了幾項關於微小粒子的科學研究，其中包括

《飄》——流體粘滯性對微小粒子的運動之影響[11]及

《滴水穿石》——微小液滴的表面張力[12]。

在這些研究的過程中，我發現微小粒子有很多超乎一般想像的特殊物理與化學性質，非常有趣，而且其相關研究題材具挑戰性，工程應用中具有極高的價值，尤其是在近代工業產品不斷強調輕、薄、短、小的趨勢下，研究「微小粒子」行為及特性更顯得重要[9]，所以這些年來我一直不停的收集資料，就「微小粒子」的主題繼續深入探討。

直到去年，看到第 211 期牛頓雜誌[14]專文《十億分之一公尺的驚異世界》，提到目前微小粒子已經可以小到奈米的尺度，且奈米的世界裡有許多物理現象，與巨觀世界大相逕庭，不是單用巨觀世界的理論能解釋的，更引發我對研究「微小粒子」之高度好奇與興趣，確信奈米科技即將成為基礎及應用科學的研究核心。

奈米粉末材料之定義是指其晶粒大小介於 1 至 100 nm ( $10^{-9}$  m)間者。1962 年日本熱力學家 Kubo 發表研究指出[1]，微小金屬粒子，其電子能階會發生變化，而且是隨著粒徑大小不同而異，粒徑越小表面能越高，從此開啟了奈米粉末材料的研究。四十餘年來許多研究陸陸續續指出，由於奈米粉末的光學、磁性、熱傳、擴散、機械……等性質與傳統材料大不相同，同時因其晶粒小，可使原本無法混合之金屬(或聚合物)形成合金或複合材料

[1, 2, 3, 4, 5]。因此奈米科技之研究將是二十一世紀科技發展的重點之一。

因此我在全國科展後全心投入「奈米粉末材料」領域，在多次嘗試與摸索之下，發現若以捕蚊拍充當電壓放大器產生達千伏特之靜電場電壓，接上銅電極後對台北科技大學機電、製科所開發之真空潛弧法製出之  $\text{TiO}_2$  奈米粉末溶液，以類似建立電鍍槽的方式加以電壓（見圖一），竟發現負電極的顏色明顯改變，由古銅色轉為偏銀灰的顏色（見圖二），同時在電極抽出後，原本透明清澈燒杯底竟然出現許多鐵灰色的沉澱（此實驗將在下文中詳細敘述）。這些特殊的現象似乎正暗示著奈米粉末的帶電性質非比尋常。

這些神奇的現象挑起了我的好奇心，因此在此屆全國科展幸獲高中物理組冠軍後，旋即請教研究單位，幸運地得到台北科技大學機電研究所、製造科學研究所於實驗設備，長庚大學機械研究所於 X-光繞射儀(X-RD)及場發射掃描式電子顯微鏡(SEM)的支援。經過和師長專家討論、評估現有資源並考慮目前能力所及後，選定「奈米粉末材料」的帶電性為此次的研究主題，並以初步的研究成果申請參加國立科學教育館「中學生參與科學專題研究」活動，並幸運地通過審核得到全國僅二十個名額的五萬元經費補助。

後來在研究的過程中，發現真空潛弧法製成的  $\text{TiO}_2$  奈米粉末溶液裡的奈米粉末粒度不平均且濃度太低，同時在這樣的製程中也無法精確控制濃度。為了進行定量研究，因此改用長庚大學機械研究所提供的 SiC 奈米粉末自行調製 SiC 奈米粉末溶液，以取其粒度平均及濃度精確（詳述於研究結果及討論(一)）。

自此，在研究奈米粉末材料的帶電性的前提之下，本研究可達到下列目的：

(一) 延續國小至今研究主題，擴展領域，應用日常週邊物品研究科學，以增進科學知識與研究能力，作為將來從事科學研究工作之基礎。

- (二) 用電蚊拍對  $\text{TiO}_2$  奈米粉末溶液加以電壓，觀察奈米粉末在靜電場下的行為。
- (三) 利用現有實驗器材設計與製作一套類似電鍍槽之實驗設備，以精確控制實驗中各項變因。
- (四) 對  $\text{SiC}$  奈米粉末溶液加以不同電壓，觀察電極和溶液的變化。
- (五) 收集對  $\text{SiC}$  奈米粉末溶液加以電壓後沉澱的物質，利用 SEM 及 X-RD 檢測其性質。
- (六) 改變  $\text{SiC}$  奈米粉末溶液之酸鹼度，比較其奈米粉末的沉澱速率。
- (七) 對不同酸鹼度的  $\text{SiC}$  奈米粉末溶液加以電壓，觀察電極和溶液的變化。
- (八) 製作不同酸鹼度  $\text{SiC}$  奈米粉末溶液陽極極化曲線
- (九) 利用微硬度試驗與金相實驗研究 pH 值 2 之  $\text{SiC}$  奈米粉末溶液加過電壓後正極生成的透明物質的性質。

## 二、研究方法及過程

### (一)以電蚊拍對奈米粉末溶液加以電壓實驗

為了證實奈米粉末是否真的會受電場影響，設計以下實驗，觀察奈米粉末於電場中之各種特性。

因為此實驗毫無前車之鑑可供參考，因此用捕蚊拍建立一外電壓可達千伏特之高電壓電場，以祈效果顯著。

本實驗採用的  $\text{TiO}_2$  奈米粉末溶液是以前科大學開發成功之真空潛弧法所製出的  $\text{TiO}_2$  奈米粉末水溶液，如圖三為其製程示意圖，實際生產設備如圖四所示，以 Ti、W、Cu、Zn、Al... 等材料為電極，並固定各種製程變數，製造尺寸固定大小之奈米粉末，存在於去離子水中。

**實驗步驟如下：**

#### 1. 電極的製備

- (1) 挑選  $70 \times 5 \times 0.5\text{mm}$  的平直銅片，依序經號數為 120cw、240cw、400cw、800cw、1000cw 之水砂紙兩面研磨。
- (2) 以粒度分別為  $1\ \mu\text{m}$  及  $0.3\ \mu\text{m}$  的氧化鋁粉拋光到電極表面呈鏡面狀態。
- (3) 電極浸泡酒精後，充分晾乾，保持電極的清潔。

#### 2. 加以電壓實驗

- (1) 準備真空潛弧法，製作並篩選直徑小於  $100\text{nm}$  之奈米粉末溶液約  $100\text{c.c.}$ ，裝在燒杯中。
- (2) 兩片電極分別用鱷魚夾夾住，鱷魚夾再分別夾在捕蚊拍網任正負兩根網線上。
- (3) 將電極放入  $\text{TiO}_2$  奈米粉末溶液中，使電極浸入溶液深度為  $3\text{cm}$ ，並保持電極間距離  $3\text{cm}$ 。
- (4) 對  $\text{TiO}_2$  奈米粉末溶液加以電位一個小時，取出兩片電極觀察其變化。
- (5) 將  $\text{TiO}_2$  奈米粉末溶液改為去離子水(電阻值  $0.5\text{M}\Omega$ )，重複上述步驟進行實驗，作為對照組。

## (二)實驗設備的設計與製作

### 1.試驗槽的設計與製作（見圖五、圖六與圖七）

- (1) 選擇透明的玻璃燒杯。
- (2) 選擇比燒杯內徑稍大一些的壓克力圓片作為試驗槽的蓋子。本研究中使用之尺寸為直徑 60mm，厚度 4mm。
- (3) 用銑床在壓克力圓片上銑出一長孔，並在壓克力片內側加一墊圈，做成蓋子，以利其蓋上後固定不易滑動。
- (4) 用銅片(尺寸：寬 5mm，厚 0.5mm)九十度折彎，做成 L 型片。
- (5) 在 L 型片其中一邊打洞，用銅螺絲穿過壓克力蓋上的長孔，將之鎖在壓克力蓋上。
- (6) 將 L 型片另一邊套上矽膠軟管，往後只要將墊極塞進矽膠軟管中，即可固定。
- (7) 把裝置妥當的試驗槽蓋蓋上燒杯，試驗槽即完成。

### 2.恆溫槽的設計與製作(見圖八、圖九及圖十)

- (1)使用兩個壓克力箱，一大一小。本研究所使用壓克力箱尺寸為：200×250×200mm 150×150×150mm。
- (2)將兩個壓克力箱疊合在一起，其中留空隙。
- (3)加上蓋子，並在蓋子邊緣刻上凹槽，以利電線通過，即成。

### 3.自製分壓電阻設備測量微小電流

本研究進行至此遇到最大的困難：微小電流的測量。

由於本研究開始之初使用的去離子水其電阻值高達 17MΩ，無論用電蚊拍或電源供應器加以電壓，其電流都只有數毫安培(mA)而已，現有的電表都無法達到此解析度，使得測量出的數據看不出細微的變化。

之後嘗試改用示波器加上鉤表測量。鉤表用霍爾效應的原理，將電流轉換成電壓數值由示波器輸出，雖然已經

改善解析度不佳的缺失，但同樣因為待測電流實在太小，由示波器輸出的電壓數值受到極大的雜訊干擾完全無法讀取，因此只好放棄此方法。

為了克服上述測量微小電流的困難，經過不斷地失敗與改良後，使用如圖十七所示的分壓電阻裝置來測量微小的電流。經由測量分壓電阻(以下稱為  $R_2$ )兩端的電壓，求出通過試驗槽(以下稱為  $R_1$ )之電流(以下稱為  $I$ )是多少，並又可求出  $R_1$  兩端的電壓及  $R_1$  的電阻值。詳細說明如下。

### (1)公式推演

在圖十七的迴路中，在裝設時就已知  $R_2$ ，總電壓  $V$  可自供應器上讀得。

已知  $V$  及  $R_2$ ：

#### a. 如何求 $I$

- ∴在整個串聯的迴路中，電流都會是相同的
- ∴根據歐姆定律

$$R = V / I$$

則  $I = V / R$

令  $V =$  總電壓

$V_{R2} =$  分壓電阻兩端的電壓

$R_2 =$  分壓電阻的電阻值

$I =$  總電流

$$\therefore I = V_{R2} / R_2 \dots\dots\dots(1)$$

#### b. 如何求 $V_{R1}$

- ∴串聯的迴路中，總電壓等於各分壓相加

$$V = V_1 + V_2 + V_3 + V_4 + \dots$$

$$\therefore V = V_{R1} + V_{R2}$$

$$\therefore V_{R1} = V - V_{R2} \dots \dots \dots (2)$$

c. 如何求  $R_1$

$\therefore$  串聯的迴路中，總電阻等於各電阻值相加

$\therefore$  先求總電阻  $R$

$$R = V / I$$

再求  $R_1$

$$R_1 = R - R_2 \dots \dots \dots (3)$$

根據以上的計算，使用分壓電阻應可以有效地求得試驗槽量端的電壓、通過的電流、以及試驗槽的電阻值，以下將開始製作分壓電阻的實驗裝置。

4. 用 AD/DA 介面卡搭配電腦自動抓取對應時間的電壓值  
裝設步驟:

- (1) 使用 1:1 的衰減探棒 A，與分壓電阻( $R_2$ )並聯。
- (2) 衰減探棒與 BNC 接頭連接。
- (3) 選定一個 AD/DA(PCLD-8115) 卡提供的頻道 (channal)，按照其上的標示，將 BNC 接頭的正極、負極，分別接地及接在指定的接頭。
- (4) 再使用一支 1:1 的衰減探棒 B，一端連接 AD/DA 卡上選定的頻道的接頭，一端連接示波器。
- (5) 利用電腦軟體 Fortune2.0 即可寫程式讀取電壓資料，同時軟體中也可以指定要類比輸出(畫出折線圖)或數位輸出(用數字表頭輸出，存成表格格式)。

### (三)加以不同電壓實驗

實驗裝置搭設完成以後，首先嘗試對 SiC 奈米粉末溶液加以不同的電壓，究竟會發生哪些變化呢？

實驗步驟如下：

#### 1.SiC 奈米粉末溶液製備

- (1) 如圖十一所示，本研究使用的 SiC 奈米粉末為長庚大學所提供，其粒徑高斯分布集中於 50nm。
- (2) 用燒杯秤量 100g 的去離子水（電阻值  $17.9\text{M}\Omega$ ），加入少量 SiC 奈米粉末。
- (3) 如圖十二、圖十三所示，將整個燒杯放入超音波震盪機裡，隔水震盪 20 分鐘，使奈米粒子分散，取出冷卻後，觀察有無沈澱。
- (4) 若存在於去離子水中的 SiC 奈米粉末分散，且杯底有過飽和的沉澱則製備完成，無沈澱則重複步驟(1)到(3)，直到有沈澱為止。
- (5) 經驗中，欲使 SiC 奈米粉末溶液飽和，100g 去離子水需加入 0.04 g 以上的 SiC 奈米粉末。

#### 2.電極的製備

- (1) 銅片（ $5\times 70\times 0.5\text{mm}$ ）依序用 120 號、240 號、400 號、800 號、1200 號砂紙磨光。
- (2) 如圖十四所示，使用拋光機，以 100rpm 的轉速，依序以  $1\mu$ 、 $3\mu$  氧化鋁粉末拋光。

#### 3.實驗

- (1) 電極分別塞入試驗槽蓋上的矽膠套，記錄兩電極間的距離、電極浸入溶液裡的深度、兩電極排列的位置。
- (2) 蓋上試驗槽蓋，開電源供應器，加以 10V 的電壓一小時，觀察試驗槽並記錄期間試驗槽兩端電壓、分壓電阻兩端電壓、溶液溫度、以及溶液電導度的變化。
- (3) 改變電壓為 20V、30V、40V、50V，重複以上步驟。

#### (四)加以電壓後沉澱物性質之檢測

在加以不同電壓的實驗當中，意外發現了 SiC 奈米粉末會在加電壓的過程當中聚集沉澱下來，且無法用超音波震盪機再度震開分散之，因此需做以下試驗，以了解加過電壓後的 SiC 奈米粉末性質為何。

##### 實驗步驟如下：

- 1.反應後 SiC 溶液在超音波震盪後，與未加電壓 SiC 粉末溶液之沉澱速率比較
  - (1) 把加以電壓後，粉末已經沉降下來的 SiC 粉末溶液，和沒有加過電壓且沒有經過超音波震盪的 SiC 粉末溶液，分別裝在玻璃瓶裡。
  - (2) 兩瓶溶液同時超音波震盪三十分鐘後靜置桌上，觀察其沉降的速度。
  
- 2.加過電壓的粉末的表面形貌及結構
  - (1) 收集加過不同電壓後沉降下來的粉末，以 SEM 觀察其表面形貌。
  - (2) 以滴管吸取反應後的 SiC 奈米粉末溶液，裝在小玻璃瓶裡放進電鍋中烤乾，即成 X-RD 的試片。
  - (3) 試片完成後由台北科技大學、大同大學協助進行 X-RD 試驗。

### (五)不同酸鹼度下 SiC 奈米粉末沉澱速率比較實驗

在本實驗中可以看出溶劑的酸鹼度對 SiC 奈米粉末分散程度的影響，進而了解 SiC 奈米粉末表面帶電的情況。

實驗步驟如下：

1. 在去離子水中加入，NaOH 或 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，調整其 pH 值為 1、1.5、2 及 10，再依照研究方法及過程(三)的方法調製 SiC 奈米粉末溶液，分別裝在透明玻璃瓶裡。
2. 玻璃瓶靜置於平坦處，二十分鐘後，測量沉澱後在上層澄清溶液的高度為多少，比較其沉澱速率的快慢。

### (六) 不同酸鹼度下對 SiC 奈米粉末溶液加以電壓實驗

實驗步驟如下：

1. 調製 pH 值 2 及 10 的 SiC 奈米粉末溶液。
2. 依照(三)的方法製備銅電極。
3. 用自製的試驗裝置分別對 pH 值 2 及 10 的 SiC 奈米粉末溶液加以電壓加以 20V 的電壓一小時，觀察試驗槽並記錄期間試驗槽兩端電壓、分壓電阻兩端電壓、溶液溫度、以及溶液電導度的變化。

## (七)不同酸鹼度 SiC 奈米粉末溶液陽極極化掃描

本實驗的目的是：透過陽極極化曲線的製作，比較白金在不同酸鹼度 SiC 奈米粉末溶液中的開放電路電位(Open circuit potential)高低，進而推測溶劑酸鹼度對 SiC 奈米粉末表面帶電性質的影響。

當電流進出金屬物質時，此時金屬物質的電位會隨之變化，此現象稱為極化 (Polarization) [8]。若使用三極法並控制此測試電池兩端的電壓，紀錄對應的電流值，當電流值為 0 時，這時的電位就是開放電路電位。

**實驗步驟如下：**

1. 本實驗是利用動電位儀 EG&G Model 273A 配合軟體 M 352 進行電壓控制及數據的讀取。
2. 用白金板當作陽極電極，測試電池內的測試電解液使用 pH 值 2 的飽和 SiC 奈米粉末溶液。
3. 由軟體設定動電位儀的掃描速率為 0.3 mV/sec，在掃描的同時紀錄白金板的陽極極化曲線。
4. 將測試電池內的測試電解液改為 pH 值 10 的飽和 SiC 奈米粉末溶液，重複 1~3 實驗步驟。

## (八) pH 值 2SiC 奈米粉末溶液加過電壓後，正極生成的透明物質之探究

在進行不同酸鹼度下對 SiC 奈米粉末溶液加以電壓實驗期間，在幾片因變因控制不周而丟棄的銅電極中，偶然間刮除正極表面附著的 SiC 粉末，竟發現在一層粉末之下，還有**透明的薄膜附著在正極上**！這意外的發現將在以下實驗中粗略探討其性質。

實驗步驟如下：

### 1. 維克氏微硬度試驗

- (1) 本實驗採用 MATSUZAWA Digital Micro Hardness Tester Model- $\alpha$  7e 硬度試驗機進行測試。
- (2) 將正極電極清潔後，以人造黏土固定之，進行測試。
- (3) 設定荷重 10g，取五點硬度數據平均值。

### 2. 金相實驗

- (1) 以銅電極斷面方向鑲埋於壓克力中。
- (2) 研磨拋光(最後使用 0.3 $\mu$ m 氧化鋁粉末)。
- (3) 以光學顯微鏡觀察之，並照相。

### 三、研究結果及討論

#### (一)以電蚊拍對奈米粉末溶液加以電壓實驗

##### 1.結果

###### (1)對照組

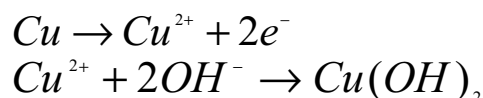
- a.正負極仍看不出明顯反應。
- b.正極出現墨綠色的，團狀的物質，非常容易掉落。

###### (2)實驗組

- a. 如圖二所示，從照片中，可以看見負極的顏色明顯改變，由古銅色轉為偏銀灰的顏色，而正電極沒有變化。
- b. 電極抽出後，燒杯底出現許多鐵灰色的沉澱，似乎奈米粉末材料因高電壓靜電場而聚集成大顆粒。

##### 2. 討論

- (1) 由對照組實驗結果可知，正極的上生成的墨綠色物質應為銅綠，其主要成分為  $\text{Cu}(\text{OH})_2$



由此可見，實驗組正極上產生的物質和對照組產生的物質不同，換言之，即實驗組正極上灰色的沉積物應和  $\text{TiO}_2$  奈米粉末有關，而非銅電極本身產生的。

- (2)負極銅電極上的銀灰色物質究竟是什麼呢？由於實驗中使用的奈米粉末溶液其溶質為氧化鈦  $\text{TiO}_2$ ，負極析出的物質可能是鈦金屬或鈦的氧化物。這表示  $\text{TiO}_2$  奈米粉末很有可能帶有正電，所以在加電壓之後產生電泳現象〔13〕，游向負極。由這個實驗可以證明，奈米粉末的確帶電。

- (3)實驗中，我也發現一個有趣的現象：

在通電的過程中，奈米粒子溶液較為澄清透明，一但切斷電源，移走電極的剎那，溶液依然澄清。但移開

電極約三分鐘，燒杯底竟然多了許多鐵灰色的沉澱！這些物質究竟是什麼呢？為什麼會沉澱下來呢？沉澱的時間為何會這麼奇特呢？

(4)本實驗中使用電蚊拍當電壓放大器一般使用，發現了一些問題：

- a. 無法隨心所欲控制電壓
- b. 電蚊拍功率小，無法長時間維持穩定的電壓，使每一次實驗的變因都不同，無法比較實驗結果。

既然已知加以電壓確實能觀察奈米粉末的帶電現象，將使用電源供應器代替電蚊拍，以其電壓能夠穩定且易於控制。

(5)由於本實驗其實是在整個研究開始前隨意進行的實驗，所以本實驗採用的實驗對象並沒有仔細選擇，只是當時手邊正好有台北科技大學機電、製科所以真空潛弧法製成的  $\text{TiO}_2$  奈米粉末溶液，所以便拿來一試。之後在討論的過程中，發現  $\text{TiO}_2$  奈米粉末溶液的粒度不甚平均，且用真空潛弧法製成的奈米粉末溶液濃度極低，同時在這樣的製程中也無法精確控制濃度。為了避免影響日後的實驗結果，將改用長庚大學機械研究所提供的  $\text{SiC}$  奈米粉末自行調製  $\text{SiC}$  奈米粉末溶液，以取其粒度平均及濃度精確，進行定量研究。

## (二)實驗設備的設計與製作

### 1. 試驗槽的設計與製作

#### 結果與討論：

- (1)此試驗槽之設計為經過多次改良而成，最初的設計如圖十五所示。
- (2)圖十五的設計中，壓克力圓管的功用在於固定電極，使電極較寬的一面相對或是較寬的一面面對較窄的一面，即可改變溶液中電場的方向。但檢討後發現無法將電極夾穩，也無法改變電極間的距離，故改為下一個設計。
- (3)圖十六所示，此為第二次改良而成的設計。壓克力夾頭改為大型鱷魚夾，其夾嘴敲平磨光，鎖在壓克力蓋子上即成。同時原來的圓洞改成長孔的設計，即可改變電極之間的距離。但實際上使用卻發現，改裝成的夾頭根本無法將電極夾穩，實驗中電極很容易搖晃改變位置，電場的方向不停改變，變數很難控制，所以又改良成現在的設計。
- (4)目前的設計如上圖五到十。優點如下：
  - a.試驗槽蓋上長孔的設計，可改變電極之間的距離。
  - b.L型片可保證電極的垂直，使定位更加精確。
  - c.矽膠軟管的設計，用意在於，只要使用和L型片同寬的電極，矽膠軟管會伸縮的特性，就可以將電極牢牢地固定住，不晃動、不歪斜、不鬆脫。
  - d.用銅螺絲與L型片搭配，就可以任意調整兩片電極之間的角度。
  - e.壓克力蓋加上墊圈，可以防止整個蓋子在實驗中滑動，以免擾動溶液或改變電場。

## 2. 恆溫槽的設計與製作

### 結果與討論：

(1) 由於溫度對化學反應速率的影響非常大，所以必須在恆溫槽內進行，以精確控制實驗進行時，試驗槽內的溫度。

(2) 本恆溫槽原理為：

熱傳導的三個途徑為傳導、對流、及輻射。

a. 空氣和壓克力皆不易導熱，兩壓克力箱加上其間的空氣可有效隔絕熱的傳導。

b. 壓克力箱蓋上蓋子後，兩箱之間的空氣不易對流，隔絕熱的對流。

如此即可保持小壓克力箱內的溫度變動不至於太劇烈。

(3) 同時必須在試驗槽的壓克力蓋子上打一小洞，穿過熱電偶溫度計的探針，探測試驗槽內液體的溫度，實驗中就可隨時監視溫度的變化了。若要控制溫度更嚴密，也可以在小壓克力箱中填入水及冰塊。由於水的三相點是  $0^{\circ}\text{C}$ ，水、冰塊、水汽共存的時候，試驗槽的溫度就可維持在  $0^{\circ}\text{C}$  不變了。

## 2. 自製分壓電阻設備測量微小電流

### (1) 結果

完成如圖十八到圖二十一。

### (2) 討論

a. 分壓電阻使用精密電阻，也就是俗稱的藍色電阻，其精密度達 1%。

b. 如何選擇分壓電阻值的範圍

在本研究中，加以試驗槽最小的總電壓設定為 10 V，最大的電壓設定為 50V，而示波器可測量的電

壓最小至 1mA

$$\therefore V = IR$$

且串聯的迴路中電流處處相同

$$\therefore V_{R_1} : V_{R_2} = IR_1 : IR_2$$

$$\therefore V_{R_1} : V_{R_2} = R_1 : R_2 \dots\dots\dots(4)$$

∴串聯迴路中總電壓為各分壓相加

∴當試驗槽中去離子水電阻值 17MΩ，調整總電壓使 R<sub>1</sub> 為 10 V 及 50V，若欲使 R<sub>2</sub> 示波器測得的電壓至少有 1mA，根據(4)式

$$V_{R_1} : V_{R_2} = R_1 : R_2$$

當 V<sub>1</sub> = 10 V

$$10 : 0.001 \leq 17M : R_2$$

$$R_2 \leq 1700 \Omega$$

當 V = 50 V

$$49.999 : 0.001 \geq 17M : R_2$$

$$R_2 \geq 340 \Omega$$

至此找出當電壓為 10 至 50V 時，分壓電阻的範圍應在 340 到 1700Ω 之間。

所以分壓電阻總共插鐸了 100Ω、200Ω、300Ω、400Ω、500Ω、600Ω、700Ω、800Ω、900Ω、1kΩ 等十種規格，可變電阻的範圍則從 0Ω 到 2KΩ。

以下將說明如何依據總電壓值選擇適合使用的分壓電阻。

- c. 分壓電阻實驗裝置雖可以克服解析度過低、雜訊過大等困難，但在實驗中發現，當  $R_1$  (即試驗槽水阻) 不停改變時， $R_1 : R_2$  也跟著改變，使得  $V_1$  (即試驗槽兩端的電壓) 會有些微的飄移。雖然對試驗槽而言，0.001 mA 的飄移對實驗中最低總電壓 10V 也僅有萬分之一的誤差，若總電壓有 50V 則此誤差就僅有五萬分之一，但如何使這個誤差盡量減小，以確保定量實驗的精確，也是變因控制中非常重要的一環。

根據(4)式

$$V_{R_1} : V_{R_2} = R_1 : R_2$$

在  $R_1$  不變的情況下， $R_1 : R_2$  的比值越小，亦即  $R_2$  越大，則因為  $V_{R_1} + V_{R_2}$  為定值，所以  $V_{R_1}$  會變小， $V_{R_2}$  會變大。

所以總電壓越大，必須選擇越大的電阻值，否則  $R_1 : R_2$  比值太大， $V_{R_2}$  太小，會讓 SNR 變大。總電壓越小，則在可以使用的範圍內挑選電阻值較小的分壓電阻，以免  $R_1 : R_2$  比值太小，使  $V_{R_1}$  變小，反而使總電壓和實際上試驗槽兩端的電壓差距加大。

若想找出最適合的分壓電阻，也可以先用可變電阻試試看，找到認為最適合的電阻值，也不啻為一個好方法。

由於分壓電阻裝置會導致試驗槽兩端電壓誤差的現象一但控制不周就會直接影響實驗的結果，因此日後實驗中，分壓電阻只有在初期電流極小的實驗中才會使用，直到加入電解質以調整 SiC 奈米粉末溶液的實驗後，由於電解質使電流加大，可以直接用數位式檢流計測量，又因電流加大試驗槽兩端的電壓飄移嚴重，因此就沒有使用分壓電阻的必要了。

#### 4.使用 AD/DA 介面卡搭配電腦自動抓取對應時間的電壓值

##### (1)結果(見圖二十二)

##### (2)討論

- a. 為了更詳細紀錄分壓電阻兩端的電壓隨著時間的變化，使用 AD/DA 介面卡，搭配示波器，自動定時抓取示波器測得的電壓值，直接載入電腦中，非常方便。
- b. 本研究使用的 AD/DA 介面卡 PCLD-8115，只能適用於 30V 以下的電壓，因此若分壓電阻兩端的電壓會超過 30V，就必須將衰減探棒 A 換成 10:1，甚至 100:1 的倍率，以免燒壞 AD/DA 介面卡。

### (三)加以不同電壓實驗

#### 1. 結果

##### (1) 對照組(見圖二十三)

- a. 實驗中，就算加以 50v 的電壓，正負極仍看不出明顯反應。
- b. 實驗中溫度逐漸升高，高達 0.5°C。
- c. 正極出現墨綠色的，團狀的物質，非常容易掉落。

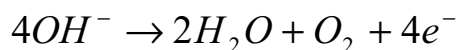
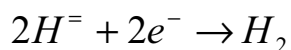
##### (2) 實驗組(見圖)

- a. 實驗中溫度逐漸升高，升高 1°C 到 1.5°C 不等。
- b. 正極有灰色的物質附著於上。電壓越高，電流越大，灰色的物質量越多，越不緻密，且越容易一整團掉落下來。
- c. 如圖二十五至圖三十七所示，在加電壓的過程中，去離子水中的 SiC 粉末會沉澱下來。與沒有加電壓的 SiC 粉末溶液比較：沒有加電壓靜置的 SiC 奈米粉末溶液，一個星期後其奈米粉末還不見沉澱；而在加電壓的一個小時中，粉末已幾乎全數沉澱，且所加的電壓越大，沉澱越快。其沉澱速率之比較如圖三十八所示。
- d. 正負極沒有觀察到氣泡冒出。
- e. 實驗中電流、電阻之變化如圖三十九、圖四十所示。

#### 2. 討論

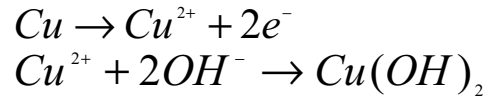
##### (1) 對照組

- a. 在對照組的反應系統中，去離子水輕微解離產生的  $H^+$ 、 $OH^-$  應會進行氧化還原反應，產生氫氣及氧氣。



在實驗中觀察不出正、負極有冒出氣泡，應是因為水的導電度太小，反應速率很慢的緣故。

b. 正極的上生成的墨綠色物質可能為  $\text{Cu}(\text{OH})_2$



由此可見，實驗組正極上產生的物質和對照組產生的物質不同，換言之，即實驗組正極上灰色的沉積物應和 SiC 奈米粉末有關，而非銅電極本身產生的。

## (2) 實驗組

- a. 文獻指出，當 SiC 等陶瓷粉體存在液體中，成為膠體溶液時，溶劑中的非電解質會藉著氫鍵、凡得瓦爾斯力(van der Waals force)、偶極力所致的弱靜電引力吸附在粒子表面，電解質則是以庫倫力吸附，此現象稱為吸著 [5,7,9]，因此陶瓷粉體在溶液中時，會有表面帶電的情況。由本研究實驗結果可知，SiC 奈米粉末的表面帶有負電荷。
- b. 實驗中發現電流越大，正極的共沉積物就越不緻密，這個結果在許多研究奈米級粉末電鍍的論文中也有敘述[(許鴻生 and other books)]。
- c. 如圖三十二、圖三十三所示，實驗中，電流隨著時間微微上升又下降，相對應地電阻也隨著時間逐漸下降又上升。電流變大是因為電壓使 SiC 奈米粉末開始產生電泳現象，電流又變小是因為 SiC 奈米粉末在加電壓過程中逐漸沉澱，容易的濃度逐漸變小，因此電流也跟著變小。
- d. 在加電壓的過程中，去離子水中的 SiC 粉末，為何會如此容易就沉澱下來？這是否代表了加以電壓會改變原本 SiC 奈米粉末的性質？這個現象非常地特殊。以下將設計實驗以了解此現象。

#### (四)加以電壓後沉澱物性質之檢測

##### 1. 結果

###### (1)公式推導

見圖四十一，其中  $F_b$  為 SiC 粉末在水中所受的浮力， $F_v$  為 SiC 粉末在水中受到的黏滯力， $F_w$  為 SiC 粉末所受之重力。由於粉末表面帶電使粉末互相排斥的庫倫力處處相等而達平衡，粉末與粉末間的 van der Waals 力也處處相等而平衡，可以不用考慮。

令  $D_s$  = SiC 的密度

$D_w$  = 去離子水的密度

$r$  = SiC 粉末的平均半徑

$\mu$  = 水的黏滯性係數

$v$  = SiC 粉末在水中下降的終端速度

則

$$F_w = D_s \times \frac{4}{3} \pi r^3 \times g$$

$$F_b = D_w \times \frac{4}{3} \pi r^3 \times g$$

$$F_v = 6\pi\mu r v \quad (\text{史脫克方程式})$$

其中

$$F_w = F_b + F_v$$

故

$$\frac{4}{3} D_s \pi r^3 g = \frac{4}{3} D_w \pi r^3 g + 6\pi\mu r v$$

因目的在由  $v$  求  $r$ ，故整理上式，使  $r$  為  $v$  的函數

$$r = \sqrt{\mu \frac{v}{2(D_s - D_w)g}} \dots\dots\dots(5)$$

則  $r(v)$ 之圖形見圖四十二。

如此我們即可利用圖四十二，經由沈澱速率實驗結果互相比對，知道 SiC 粉末粒徑大約是多少。

- (2)反應後 SiC 溶液在超音波震盪後，與未加電壓 SiC 粉末溶液之沉澱速率比較比較圖如圖四十三所示。
- (3)銅網、未加過電壓 SiC 奈米粉末、加過 30V、40V、50V 電壓的 SiC 奈米粉末其表面形貌之 SEM 照片，請見圖四十四到圖四十八。
- (4)未加過電壓 SiC 奈米粉末、加過 20V、30V、50V 電壓的 SiC 奈米粉末其晶格結構請見 X-RD 實驗結果圖四十九到圖五十二。

## 2. 討論

- (1)反應後 SiC 溶液在超音波震盪後，沉澱的速率依然非常快速，約半個小時容易已全部澄清，表示 SiC 奈米粉末在加過電壓之後，超音波震盪已無法分散之。
- (2)由加過電壓的 SiC 粉末完全沉降(高度 10 公分)需要多少時間可以推算出最小 SiC 粉末的沉降速度，帶入(5)式就可以由圖四十二對照出 SiC 粉末的半徑大小。由實驗結果可知，加以 20V 到 50V 等電壓以後的 SiC 粉末，其半徑在 1 $\mu$ m 到 30 $\mu$ m 之間，加以電壓越大，半徑也越大。
- (3)比較圖四十四到四十八，從這些 SEM 照片中可看出，SiC 奈米粉末在加過 30V、40V、50V 的電壓之後，會聚集成微米尺度的粉末，由照片可以清楚地看出小顆粒巨集成大顆粒的形貌。且所加的電壓越大，這些粉末的大小就越大。

- (4)加電壓為何會使奈米粉末聚集？在還未以 X-RD 檢測粉末的晶格結構前有以下推測：
- 加以電壓使 SiC 奈米粉末之間產生新物質，導致粒徑增大且無法分散。
  - 加以電壓使 SiC 奈米粉末的表面帶電情況改變，減弱了使分散粉末之間的淨力，因此粉末凝集成團？
- (5)圖四十二到四十五是 X-RD 檢測的實驗結果，沒有加以電壓和有加以電壓的 SiC 奈米粉末之晶格結構互相比較，發現兩者的結果沒有顯著差異，表示粉末之間沒有新物質產生，因此可以證明加以電壓使 SiC 奈米粉末的表面帶電情況改變了，造成粉末的聚集。
- (6)膠體溶液的定義為粒子直徑在 2 到 1000nm 之間所構成的溶液，因此 SiC 奈米粉末屬膠體溶液。通電於膠體溶液後，帶靜電的膠體粒子會向相反電性的電極移動，此現象叫電泳[9]。帶靜電的膠體粒子會在電極處失去電荷，此時對尺度極小的奈米粒子而言，使粒子和粒子互相斥開的表面電位消失，粒子與粒子之間的凡得瓦爾斯力(Van der Waals Force)便會非常明顯地影響粒子的行為，使奈米粉末聚集在一起。
- (7)當兩個分子子靠近時，電子與電子的排斥力以及電子與對方的核子的吸引力會達到一個系統能量最低的狀態，兩分子子太靠近，電子與電子的排斥力會使兩分子子斥開，若兩分子子太遠離，電子雲偶而消失的對稱性分佈將產生電偶極(electric dipole moment)。這種誘發性的電偶極本身會形成一十分弱的電場，使得分子互相吸引(見圖五十三)。此吸引力即稱為凡得瓦引力。此為奈米粒子聚集的原因。

## (五)不同酸鹼度下 SiC 奈米粉末沉澱速率比較實驗

### 1. 結果

- (1) 不同酸鹼度 SiC 粉末溶液之沉澱速率比較比較圖如圖五十四到圖五十七所示。
- (2) 不同酸鹼度 SiC 粉末溶液的 SiC 奈米粉末其表面形貌之 SEM 照片，請見圖五十一到圖五十二。

### 2. 討論

- (1) 由實驗很明顯可以看出，溶液越趨於酸性，即 pH 值越小，SiC 粉末沈澱的速率越快，當 pH 值小至 1.5 以下，超音波震盪機已無法將粉末分散，其聚集的顆粒甚至已到肉眼可見的尺度(30 $\mu$ m 以上)。
- (2) pH 值為 10 的 SiC 奈米粉末溶液無法完全沈澱，在玻璃瓶底部形成一層懸浮的 SiC 奈米粉末。這現象是因為 SiC 奈米粉末及水分子的布朗運動所造成。
- (3) pH 值越小，粉末沈澱的速率越快，代表 SiC 粉末的粒徑越大，即粉末越容易聚集。經由公式計算可以知道，溶劑 pH 值為 1 的 SiC 奈米粉末半徑已達  $10^{-4}$ m 左右。
- (4) 綜上述，可以推測 pH 值越減小，意味著正電荷 (H<sup>+</sup>) 的增加會使 SiC 粉末表面負電強度減弱，所以不容易因庫倫力相斥而分散。此結果可以證明，SiC 粉末表面帶電會跟著其所在溶劑的酸鹼度而改變。

## (六) 不同酸鹼度下對 SiC 奈米粉末溶液加以電壓實驗

### 1. 結果

- (1) 實驗過程中電流及電阻之變化見圖六十到六十一。
- (2) 實驗後沈澱之 SiC 奈米粉末的表面形貌請見圖六十二到六十三。

### 2. 討論

- (1) 無論在酸性或鹼性的溶液之中，SiC 奈米粉末皆附著於正極之上，唯 pH 值為 10 的 SiC 奈米粉末溶液其奈米粉末附著量既多且表面較粗糙，而 pH 值為 2 的附著量較稀少，且甚至在負極上都有附上些微的奈米粉末。
- (2) 由圖六十、圖六十一可知，加以同樣大小的電壓，pH 值為 10 的 SiC 奈米粉末溶液，其電流比 pH 值為 2 的 SiC 奈米粉末溶液大。
- (3) 在實驗過程中發現，加以同樣大小的電壓，pH 值為 2 的 SiC 奈米粉末溶液相較於 pH 值為 10 的 SiC 奈米粉末溶液，其中的奈米粉末更快速地沈澱下來。而 pH 值為 10 的 SiC 奈米粉末溶液雖也有沈澱，但同於沈澱速率的結果，奈米粉末及水分子的布朗運動使溶液底部存在一層懸浮的 SiC 奈米粉末，無法完全沈澱。
- (4) 綜合(1)(2)(3)之發現，可以推論 SiC 奈米粉末在去離子水中其表面帶有負電荷，但這電荷的正負和強弱會跟著溶劑的酸鹼值而變化，溶劑越偏鹼性，其中的 OH<sup>-</sup>會增強 SiC 奈米粉末表面的負電荷強度，使加以電壓產生的電流增大，粉末越容易分散。溶劑越偏酸性，其中的 H<sup>+</sup>會減弱 SiC 奈米粉末表面的負電荷強度，使產生的電流減小，粉末之間互相斥開的庫倫力減弱，粉末越容易聚集。
- (5) 以下將用陽極極化掃描證實以上的推論。
- (6) 若將 pH 值為 2 的試驗槽中實驗後的正極上附著的 SiC 奈米粉末以超音波震盪機震除，可以發現在奈米粉末和銅電極之間產生一層透明的薄膜，此薄膜堅硬且緻密，若用指甲刮之發現無法刮除。由於其顏色和表面形貌和

SiC 和銅都不同，這是不是一種性質特殊的物質？附在電極表面而電極還能吸附奈米粉末，是否表示此物質能導電？以下將設計實驗探討之。

## (七)不同酸鹼度 SiC 奈米粉末溶液陽極極化掃描

### 1. 結果

見圖六十四。

### 2. 討論

- (1)由圖六十四知，酸性溶液(p H=2)的腐蝕電位約為 620mV，相較於鹼性溶液(p H=10)的 300mV 高出許多。
- (2)當白金在 SiC 奈米粉末溶液中達到開放電路電位時，金屬溶解的速率和離子還原的速率是相等的。此時由於正、逆向的電流相等，靜電流為 0。由此可見在鹼性溶液中，SiC 奈米粉末本身在表面帶有的電荷就已經較強，換言之，其表面電位比在酸性溶液中高，因此只需要較小的開放電路電位就可以使陰極部分電流和陽極部分電流相等，造成開放電路電位下降的現象。
- (3)將此極化曲線對照奈米級鍍鋅層的電化學研究[5]，其 Zata 電位亦證實溶液之 pH 值愈大，粉末之表面電位愈大，故本研究觀察到的結果，在此得到證實。

## (八) pH 值 2 之 SiC 奈米粉末溶液加過電壓後，正極生成的透明物質之探究

### 1. 結果

#### (1) 維克氏微硬度試驗

詳細結果如圖五十八所示。

取五點數據平均後得原銅極硬度為 101.1hv，透明膜硬度為 97.7 hv。

#### (2) 金相實驗

見圖五十九到圖六十一

照片中粉紅色部分為銅極，藍綠色結晶狀物質，即為透明薄膜，其五點平均厚度為 10 $\mu$ m。

### 2. 討論

(1) 此透明物質之硬度和銅相去不遠。

(2) 由圖五十九到六十一可知，此透明薄膜的晶格依稀可辨，應為某種物質結晶而成。

(3) 此透明薄膜附在電極表面而電極還能吸附奈米粉末，是否表示此物質能導電？

(4) 由此透明薄膜的發現過程與產生環境來推測，此薄膜極有可能是導電鍍膜。

(5) 目前工業界生產的導電鍍膜大量運用於高科技產品上(如：液晶螢幕)，但目前所使用的材料及其製程都會使大量生產的成本極高，如何降低成本並大量生產導電鍍膜一值是研究者努力的目標。若此在這個實驗中出現的薄膜可以當導電鍍膜來應用，表示經由簡單且低廉的方式就可以達到大量生產導電鍍膜的目的，將有非常高的利用價值。這個結果引起長庚大學機械研究所的高度關注，將由長庚大學機械研究所進行更深入檢測與研究。

(6) 由於此透明薄膜起初並不在本研究設定的研究範圍以內，而是在幾次變因控制不佳的實驗中淘汰的電極中偶然發現的。在此之後曾試作數次，但結果都不甚理想。

由於時間緊迫，目前只有做到稍淺的探討，日後將仔細研究：

- a. 此透明薄膜究竟為什麼物質？
- b. 在什麼樣的條件下才能產生此薄膜？
- c. 如何控制製程中的各個變數讓透明薄膜能大量而穩定地產生？

#### 四、結論

- (一) 用電蚊拍對  $\text{TiO}_2$  奈米粉末溶液加以電壓，發現  $\text{TiO}_2$  奈米粉末在加電壓之後產生電泳現象游向負極，證明奈米粒子的確帶電。
- (二) 本研究利用現有實驗器材設計製作試驗槽觀察奈米粉末溶液加以電壓產生的種種特殊現象，並設計與恆溫槽控制反應系統溫度，設計分壓電阻電路測量微小電流，搭配 AD/DA 介面卡由電腦自動抓取數據，以精確控制實驗中各項變因。
- (三) 對  $\text{SiC}$  奈米粉末溶液加以不同電壓，發現  $\text{SiC}$  奈米粉末的表面帶有負電荷。其原因為：溶劑分子藉著氫鍵、凡得瓦爾斯力(van der Waals force)、偶極力、庫倫力等引力吸附在粒子表面所造成。
- (四) 收集對  $\text{SiC}$  奈米粉末溶液加以電壓後， $\text{SiC}$  奈米粉末會沉澱下來。利用 SEM 及 X-RD 檢測其性質，發現粉末沉澱的原因為：加以電壓使帶靜電的奈米粉末在電極處失去電荷，使粒子和粒子互相斥開的表面電位消失，粒子與粒子之間的凡得瓦爾斯力(Van der Waals Force)便使奈米粉末聚集而沉澱。
- (五)  $\text{SiC}$  粉末表面帶電會跟著其所在溶劑的酸鹼度而改變。溶劑越偏鹼性，其中的  $\text{OH}^-$  會增強  $\text{SiC}$  奈米粉末表面的負電荷強度，粉末之間的斥力較大，不容易沉澱。反之，溶劑越偏酸性，其中的  $\text{H}^+$  會減弱  $\text{SiC}$  奈米粉末表面的負電荷強度，粉末之間互相斥開的庫倫力減弱，粉末越容易聚集沉降。
- (六) 粉末粒徑與粉末沉降速度之函數關係如下：

$$r = \sqrt{\mu \frac{v}{2(D_s - D_w)g}}$$

其中  $D_s = \text{SiC}$  的密度

$D_w =$  去離子水的密度

$r =$   $\text{SiC}$  粉末的平均半徑

$\mu$  = 水的黏滯性係數

$v$  = SiC 粉末在水中下降的終端速度

- (七) 由不同酸鹼度 SiC 奈米粉末溶液的陽極極化曲線可知，溶劑 pH 值越大，SiC 奈米粉末表面電位越高，開放電路電位越小的現象。
- (八) pH 值 2 之 SiC 奈米粉末溶液加過電壓後，會正極生成一透明物質。經微硬度試驗與金相實驗檢測該物質，其硬度為 97.7 hv，金相實驗照片中其為藍綠色結晶狀物質，厚度約 10 $\mu$ m，極有可能是導電鍍膜。若確為導電鍍膜無誤，在工業上將有極高的利用價值，將由長庚大學機械研究所進行更深入檢測與研究。
- (九) 本研究在加電壓於 SiC 奈米粉末溶液實驗的成果可以應用於粉末不同粒徑粉末的收集，在不同酸鹼度 SiC 奈米粉末溶液方面的研究成果可以有效應用於奈米粉末的分散，除此之外還發現許多奈米粉末材料的特殊帶電性質，可應用的範圍極為廣泛。

## 參考文獻

1. Kubo, *J. Phy. Soc. Japan*, 17, (1962)975.
2. H. Froes and C. Suryanarayana, *JOM*, June 1989, 12.
3. R. Birrington, *Materials Science and Engineering*, A117, 1989, 33.
4. R. P. Andres, R. S. Arerback, et al., *J. Mater. Res.*, 4(3), 1989, 704.
5. 許鴻生著，鎳基納米級碳化矽粉末之複合電鍍，國立交通大學材料科學與工程研究所碩士論文，1999。
6. 蔡光裕著，探針電極在高分子表面局部極化現象之探討，國立清華大學材料工程研究所碩論，1999。
7. 王宏仁，鈦酸鋇在水溶液中的分散行為國立清華大學材料工程研究所碩論，1997。
8. 田福助著，電化學理論與應用，新科技書局，2000。
9. 蘇品書著，超微粒子材料技術，復漢出版社，1989。
10. F. W. Sears、H. D. Young and M. W. Zemansky 著，張桐生譯，大學物理，臺灣中華書局，1983。
11. 鍾介文著，飄，中華民國八十九年參加國際科學展覽會國內展覽會初選通過，2000。
12. 鍾介文著，滴水穿石，台北市第三十三屆科學展覽會物理科優等作品，2000。
13. 鍾介文著，磁力懸浮法測量液體密度之研究，全國第四十一屆科學展覽會物理科第一名作品，2001。
14. 牛頓雜誌 2000 年 12 月號，第 211 期，牛頓出版公司，2000。

**Development of Precipitating and  
Filtering Techniques of Nanoparticles  
by Electrochemical Methods**

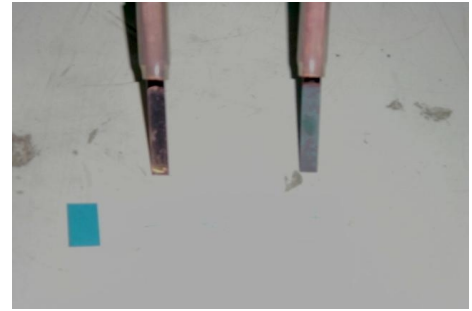
**Jieh-Wen Tsung**

**Taipei Municipal Li-Shan Senior High School**

## Introduction

Once I set two pure Cu electrodes into SiC nanoparticle solution and applied a DC power supply. The SiC nanoparticles aggregated at the surface of the anodic Cu electrode, and in the same time the nanoparticles precipitate in the solution. These phenomena mean there is negative electric charge surrounding the SiC nanoparticles. These electrochemical (EC) characteristics could be applied to filter the particle size of the nanoparticles.

Therefore, the key parameters which affect the precipitating of nanoparticles were investigated and applied to develop the technology of filtering method of nanoparticles.



**Photo 1** The morphology of the Cu electrodes which were experimented. The anodic Cu electrode is shown on the right hand side.

## Materials and methods

### Materials

SiC nanoparticles (size : $50 \pm 10$  nm)

Deionized water (resistance:  $17.9 \text{ M}\Omega/\text{cm}$ )

Cu electrodes

$\text{H}_2\text{SO}_4$  ,  $\text{NaOH}$

### Experiment system setup

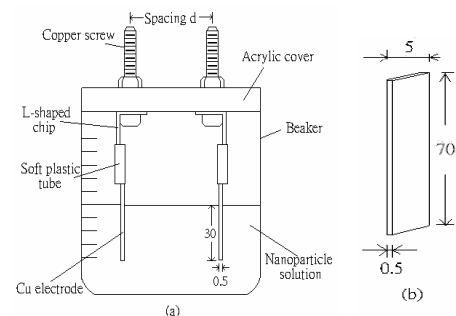
The experiment system setup is configured with:

- 1) DC power supply
- 2) Homemade EC cell(Fig. 1 (a), (b))
- 3) Electrical circuit measuring the current through the EC cell and the resistance of the EC cell.

### Precipitating modeling

The diameter of the SiC nanoparticle is calculated by the following formula (Eq. 1).

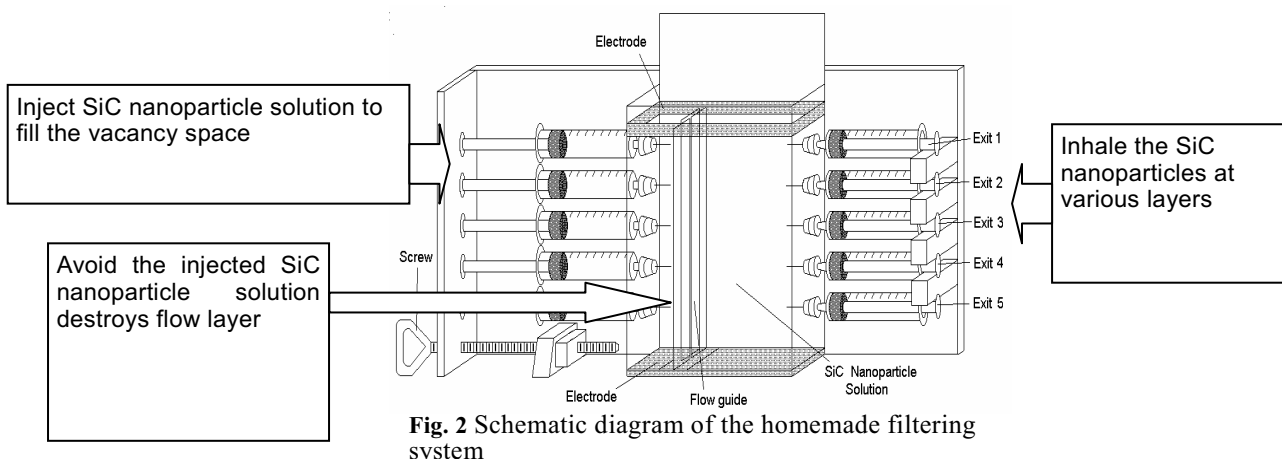
$$r = \sqrt{\mu \frac{V_f}{2(D_s - D_w)g}} \dots\dots\dots(1)$$



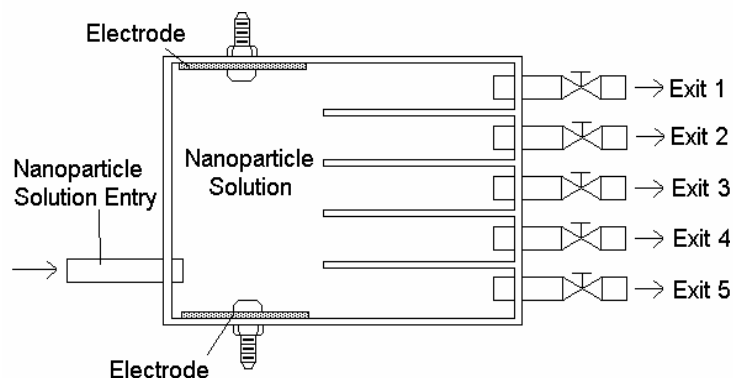
**Fig. 1** (a) Structure diagram of the electrochemical cell and (b) Schematic diagram of the Cu electrode (unit: mm)

## Filtering system and separator design and set up

The filtering system was design and set up (Fig. 2).



But the nanoparticles would aggregate if the experiment time were too long. Therefore, the separator had been design to solve this problem (Fig. 3). The container was filled with nanoparticle solution, and the solution was pumped at rate as 4 ml/min.

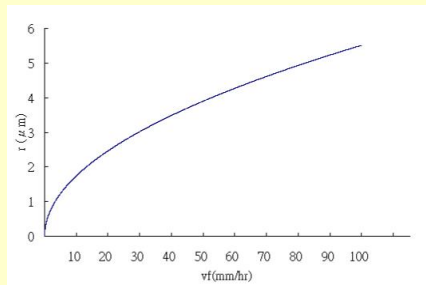


**Fig. 3** Schematic diagram of the separator

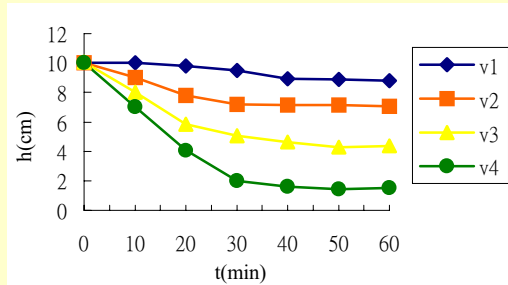
In order to observe the geometrical structure of the aggregated nanoparticles, the reacted products were examined with the field emission scan electron microscope (SEM) and it were identified and analyzed with the X-ray diffraction methods (XRD) or energy dispersive spectroscopy (EDS). The surface morphological microstructure of the products was also examined by a conventional phase contrast optical microscopy (PCOM).

# Results

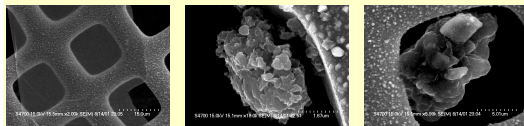
## A. DC bias dependent experiment



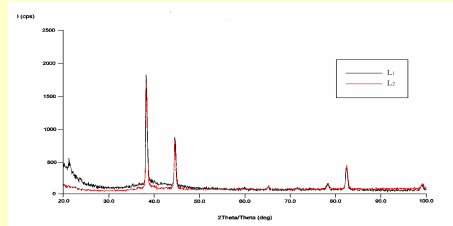
**Fig. 4** Plot of diameter of the aggregated particles ( $r$ ) versus the falling final velocity ( $v_f$ ).



**Fig. 5** Plot of DC bias-dependent deposition height ( $h$ ) versus reaction time ( $t$ ). DC bias  $v_1$ ,  $v_2$ ,  $v_3$ , and  $v_4$  are 20V, 30V, 40V, and 50V, respectively. At the beginning of every experiment, all the heights of the solutions in the beaker are 10 cm.

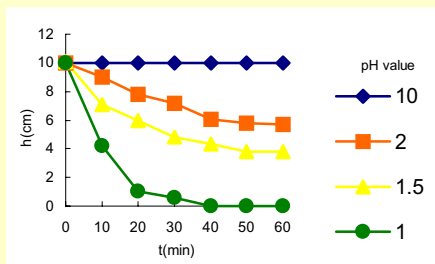


**Photo 3** The FESEM pictures of (a) original SiC nanoparticles (the small white points are the original SiC nanoparticles.), (b) SiC particles experimented with 30V voltage and (c) SiC particles experimented with 50V voltage.

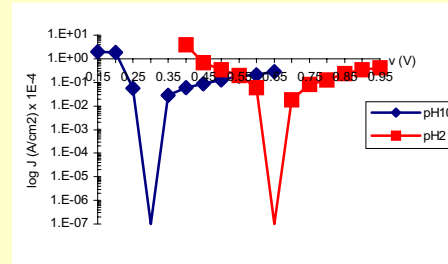


**Fig. 6** Plot of intensity ( $I$ ) versus  $2\theta(2\theta / \theta)$ .  $L_1$  is the X-RD result of the original SiC nanopowder.  $L_2$  is the X-RD result of the SiC nanopowder experimented with 50V voltage

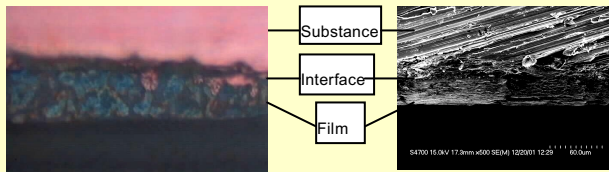
## B. pH value changing experiment



**Fig. 7** Plot of deposition height ( $h$ ) versus reaction time ( $t$ ). The pH values of the SiC nanoparticle solution are shown in the figure. At the beginning of every experiment, all the heights of the solutions in the beaker are 10 cm.

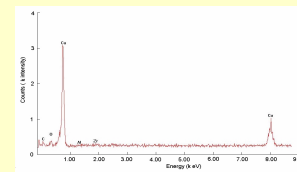


**Fig. 8** Plot of current density ( $\log J$ ) versus voltage ( $v$ ) in semi-log scale. The symbols pH10 and pH2 represent the pH values 10 and 2,



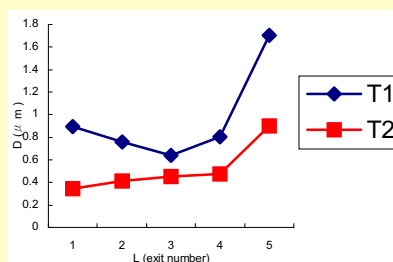
**Photo 4(a)** The PCOM result of the transparent film.

**Photo 4 (b)** The SEM photo of the transparent film.



**Fig. 9** Plot of counts (intensity) versus energy (k eV).

## C. Filtering system and separator development



**Fig. 10** Plot of average diameter of the SiC nanoparticles ( $r$ ) versus the layer where they in (exit number), T1 and T2 are results of filtering system and separator under condition of DC voltage 30 V, 20 minutes, respectively.

## Discussion

### A. DC bias dependent experiment

1. Plot of the diameter ( $r$ ) againsts the falling final velocity ( $v_f$ ) is a monotonically increase parabolic function (Fig.4). It's clear that the faster the particle precipitate, the larger the diameter is.
2. When Voltage was higher, the deposition height ( $h$ ) decreased more rapidly (Fig. 5). In other words, the SiC nanoparticles precipitated faster. According to Eq. 1, the size of the precipitating particles was larger.
3. Photo 4 (a), (b), (c) proves discussion 2. The size of the original nanoparticles, particles experimented with 30V, and 50V DC voltage are about 100 nm, 2  $\mu\text{m}$ , and 6  $\mu\text{m}$ , respectively.
4. Why SiC nanoparticles aggregated? The XRD results of the original SiC nanoparticles and the products revealed the answer (Fig. 6). The peaks number and position as well as line shape are almost the same. It means there weren't new substances produced when DC voltage was applying. DC voltage on the electrodes decreased the magnitude of the negative electric charge surrounding the nanoparticles, and they aggregate by London-ven der waals (LVDW) attractive force.

### B. pH value changing experiment

1. The pH value of the solution was lower, and the SiC nanoparticles precipitated faster (Fig. 7). The results are explained that the negative electric charges surrounding the SiC nanoparticles are fewer, so Coulomb's repulsive force between the particles become weaker. Thus, LVDW attractive force made them aggregated.
2. Anodic polarization behavior of the Cu electrodes in SiC nanoparticle solutions with pH value 10 or 2 affirmed discussion 1. The more negative electric charge composes the interface of the electrode and solution, the less potential the power supply has to apply for cathodic reaction. OCP of the Cu electrode is higher in pH=2 (0.65mV) then in pH=10 solution (0.30 mV) (Fig. 8), It has been verified that the magnitude of the negative electric charge surrounding the SiC nanoparticles is smaller in low-pH value solution.
3. A transparent film on the Cu electrode was found after experimental measurement.(Photo 4(b)). The result of EDS test shows peaks of x-ray intensity appeared in the energy position of Cu. It represented the main element of the transparent film is Cu (Fig. 9).

### C. Filtering system and separator development

1. The results of dynamic light scattering particle size analyzing method shows the average diameters at the highest and lowest layer were bigger (Fig. 10). It's because the reaction time (20 min) was too long, the particles nearby the electrode aggregated too fast.
2. The improvement of the separator solved this problem. The plot of average diameters versus exit number increased monotonically, and the particle sizes were smaller then L1 (0.3~0.8  $\mu\text{m}$ ), The embryonic form of the nanoparticles distribution after applying voltage was completed. Further investigation could make this technique perfect.

## Conclusion

In this research, the precipitating and filtering techniques of the nanoparticles have been developed using the electrochemical method. Two key parameters, DC bias and pH value dependent experiments, for precipitating of the SiC nanoparticles have been extensively studied and the optimum conditions of the precipitating and deposition rate of the nanoparticles are obtained. The filtering method of the nanoparticle size was also developed. The results demonstrate these techniques could separate the different diameters of the nanoparticles be successfully. In addition, the transparent film with high electrical conductivity are deposited on the electrode and discovered after the experiments. It may provide a cheap way to produce this film.

## References

1. Y. Kubo and S. Wakoh, *J. Phys. Soc. Japan*, Vol. 17, p.975, 1962.
2. P. Sarkar and P.S. Nicholson, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 79, p.1993, 1996.
3. Fu-Ju Tien, *Electrochemistry*, 8<sup>th</sup> edition, Gau-Li Publisher Co., Taipei, 2000.
4. Pin-Shu Su, *Ultramicroscopy in Materials Application*, Fu-Han Publisher Co., Tainan, 1989.

## 評 語

- (1) 本作品探討 SiC 奈米粉末的表面帶電特性，觀察 SiC 奈米粉末在溶液中的沈澱行爲。
- (2) 文中比較電解電壓、電解時間及酸鹼度對粉末沈澱速率的影響。
- (3) 作品觀察細心，分析完整，表達良好，是一優良作品。