

# 第一章、研究計畫背景與目的

## 1.1 前言

工程時在結構物上塗上一層塗料對建築物不僅有裝飾和保護作用，還有質輕、安全、施工簡便、工效高、工期短、維修更新方便、造價較低等優點，在建築工程、市政建設、工業建設中，應用的十分廣泛。建築塗料是塗料工業中重要的一個分支，其種類繁多，主要包括內、外牆塗料，地面塗料、頂棚塗料、門窗塗料、防火塗料以及其他功能性的塗料等。建築塗料種類的多少、質量的優劣、價格的高低，對美化城市居民住宅、改善城市環境以及在各結構物的安全考量上有著十分重要的意義。

自從蒸氣機的發明，工業革命之後，科技日新月異，但環境污染的問題也隨之而來，在城市中粉塵污染、氣體污染對建築物影響尤為明顯，建築物外牆受到的侵蝕也愈來愈嚴重，傳統建築塗料由於本身耐久性較差，經過長時間曝露在充滿塵污的空氣之中，再加以酸雨的侵蝕，很容易變得斑駁剝離，嚴重影響建築物的外觀及安全。

現在一般為了改善這類的情形，常使用具良好疏水性之氟化樹脂，來改良建築塗料的耐水性，但相對的在價格上也較為昂貴，且有

難聞的氣味；而雖然直接使用酚醛樹脂的價格較為便宜，但在耐水性上的表現也較差。所以我們在酚醛樹脂經由加入氟化碳，可達到提升耐水性之目的，這裡所使用之氟化碳化學式為 $(C_2F)_n$ 或 $(CF)_n$ 的高分子，氟化碳的表面張力趨近於零，而且疏水性非常強，加入使用酚醛樹脂的塗料後，可加強耐水性，並由於其良好的分散性，使塗料分佈更為均勻，進一步改善了塗料的耐久性。

## 1.2 氟化碳之性質與應用

### 1.2.1 性質

為了方便作比較，下表為關於氟化碳、鐵氟龍、石墨三者的浸濕熱(heat of immersion)與表面能的關係，可以很清楚看出氟化碳優異的疏水性； $\epsilon_s$  為表面能， $\epsilon_l$  為液體表面自由能， $\Delta H_i$  為浸濕熱(heat of immersion)， $\Phi$  為 Berhelot rule 在交互作用中的反應偏差係數。

	$-\Delta H_i$					$\epsilon_s$			
	$(CF)_n$	$(C_2F)_n$	Teflon	Graphit e	$\epsilon_l$	$\Phi=0.95$			$\Phi=1.0$
						$(CF)_n$	$(C_2F)_n$	Teflon	Graphit e
1-Butanol	36	54	56	114	55.3	42	59	62	129
Water	<0	>0	6	32	119.8	—	—	—	—

表 1.1 浸濕熱與表面能(單位為  $\text{ergs/cm}^2$ )之關係

浸濕熱  $\Delta H_i$  則為沾濕物體表面所需要的能量，因此若  $\Delta H_i$  愈大，物體表面愈不容易有水分附著，意即疏水性愈大。從表一可以很明顯看出  $(CF)_n$  的疏水性遠遠優於 Teflon 與 Graphite，而  $(C_2F)_n$  與 Teflon 差不多，但也比 Graphite 的疏水性好很多。另外由下圖可以得知表面張力與疏水性之間的關係：

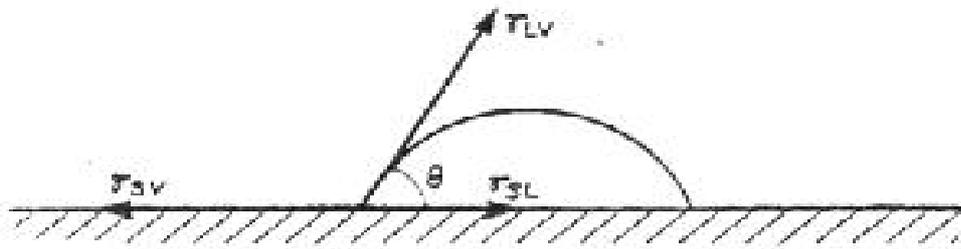


圖 1.1 液滴、固體與氣體之間的表面張力關係

圖一為在固體平面上的液滴與周圍氣體三者之間的表面張力關係，其中  $\gamma_{SV}$  為固體與氣體之間的表面張力， $\gamma_{SL}$  為固體與液滴間的表面張力， $\gamma_{LV}$  為液滴與氣體間的表面張力，而  $\theta$  為液滴邊緣與固體平面的接觸角(contact angle)；由圖一，水平方向力要滿足牛頓第一運動

定律，平衡狀態下合力等於零，可得到以下的關係式：

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta \quad (\text{equ. 1})$$

由於氟化碳的表面張力極小，則經氟化碳處理後的塗料表面與空氣和水滴的表面張力分別為  $\gamma_{SV}$  與  $\gamma_{SL}$ ，若  $\gamma_{SV}$  變小，則  $\gamma_{LV} \cos\theta$  項亦要變小才能使關係式成立，所以接觸角  $\theta$  會變大，意即水分子不易附著在材料表面，反而容易聚集成小水滴而因重力等因素自動滑落，不會在物體表面附著形成水膜，因而具有良好之疏水性。下圖為水滴在各種材質表面上的接觸角：

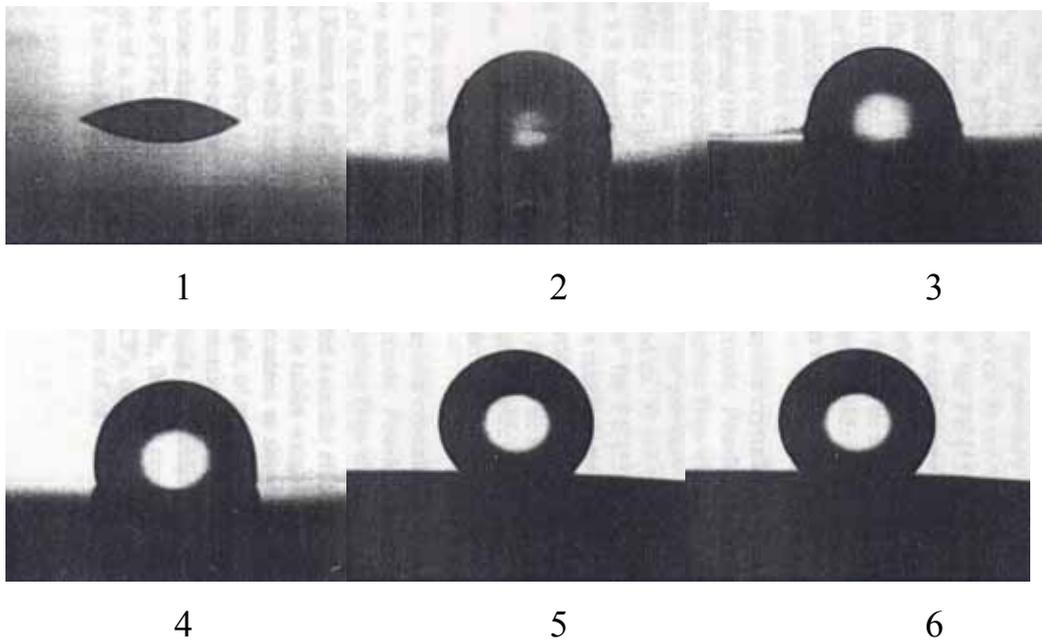


圖 1.2 水滴於 30°C 時在各種材質表面上的接觸角； 1：玻璃， $\theta=27^\circ$ ， 2：PE， $\theta=94^\circ$ ， 3：Grafoil， $\theta=95^\circ$ ， 4：PTFE， $\theta=109^\circ$ ， 5： $(C_2F)_n$ ， $\theta=141^\circ$ ， 6： $(CF)_n$ ， $\theta=143^\circ$

由圖二可以很明顯看到氟化碳表面水滴的接觸角非常大，遠優於玻璃、PE 和 Grafoil (將片狀石墨加壓所製成)，也比 PTFE 具有更大的接觸角，因此在疏水性上有非常優秀的表現。

## 1.2.2 應用

但氟化碳的價格十分的昂貴，約為新台幣 15 萬元/kg，所以實用性上並不是非常好。而本實驗室所製備之人工石墨粉(DPG 粉末)，其中含有奈米級之  $C_{60}$  和碳微管(CNT)，其活性較一般的碳材料更高，反應更為靈敏，將更容易與氟化物作用，因而要得到我們所需要的氟化碳可以降低成本。因 DPG 粉末由本實驗室自行製造，成本可大幅降低，將氟化後的 DPG 粉末加入建築塗料中，因其內所含氟化碳，會使建築塗料耐水、自淨、耐久方面能得到更佳性質，並在成本上得到較好的控制，期望能成為改進現有塗料性質的一個新材料選擇。

## 第二章、DPG 粉末目前應用成果

### 2.1 DPG 粉末的性質

石墨可分為六方晶系(Hexagonal)與菱面晶系(Rhombohedral)兩種結晶構造，六方晶系的第一層原子堆積方式與第三層相同，形成 ABAB...的構造，最初由 Bernal(1924)等人提出(J. D. Bernal, Proc. 1924)。菱面晶系石墨為準安定相，原子堆積方式第一層與第四層相同，即形成 ABCABC...的構造，由 Lipson 與 Stokes(1942)確認存在。理想的石墨結晶構造其層間距為  $3.354\text{\AA}$ ，六角網面碳原子間距為  $1.42\text{\AA}$ 。在本碳材製程中，利用含硼元素之碳鐵因高低溫差有不同導致相異之固溶限而產生析出物，由於硼元素是石墨網面構造中唯一可以與碳原子置換的元素，其可減少網面間隔  $d(002)$ ，促進石墨化，而鐵元素在高溫時會氧化成氧化鐵，其氧化鐵當觸媒去催化碳材形成碳管，故別於相圖的是其析出物並不只是單純的石墨相，而是包含 fullerenes 與 carbon tube 的複合物。將此人工石墨材料用 X 光繞射儀、拉曼光譜儀，以及場發射掃描式電子顯微鏡研究其特性結構。可將其 X 光繞射儀所得數據以 Rietveld method 精算石墨的層間距，再將精算的結果以 Maire and Mering 公式計算石墨化度，同時也將此石墨材料作成鋰離子二次電池陽極材料，進行電化學如交流阻抗、循環

伏安法相關測試，並使用充放電儀進行充放電測得能量密度。而上述各貴重儀器分析測試結果，發現此研發之人工石墨性能優秀，適合於工業製造及量產化。以工業材料而言，其當作電極應用時，對電解質溶液的電氣分解作用，及其氣體發生，甚至石墨材料及其衍生  $C_{60}$ ，碳微管的氣體吸附吸藏作用，在在顯示重要性。

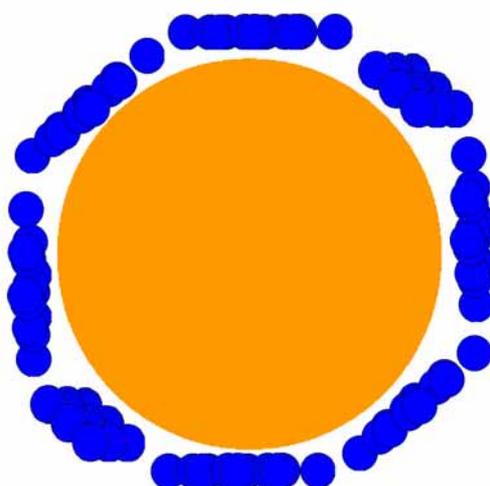


圖 2.1 碳六角結構圍繞於鐵原子（團）

在高達  $1600^{\circ}\text{C}$  鐵碳融熔液中，碳原子會形成六角形網面 (graphene)，如(圖 2.1)所示。圍繞鐵原子（團）成長，進而可能形成摺曲的石墨，亦可能形成 fullerenes 或微碳管，其與一般石墨形成機制不同。但相較於石墨，形成 fullerenes 結構物所需的能量較高，不易形成，故此人工石墨中只含有 6% 的 fullerenes。

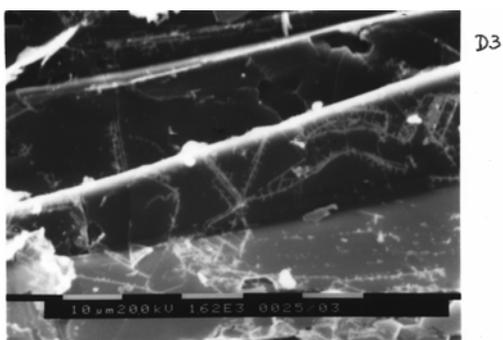


圖 2.2 析出石墨之 SEM 照片

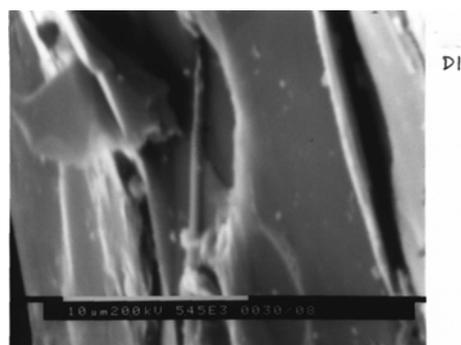


圖 2.3 析出石墨之 SEM 照片

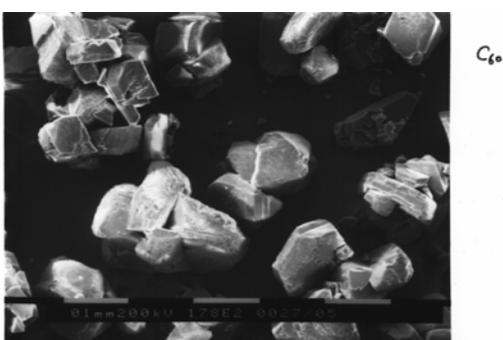


圖 2.4 析出石墨之 SEM 照片

以電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope)觀察其結構如(圖 2.2)。SEM 中發現 Carbon tube(為白色箭頭所指之處),支持我們認為此碳材生成時可能會伴隨 C<sub>60</sub> 生成的論點。於(圖 2.3)可看到有交角的石墨片狀結構。(圖 2.4) 為純 fullerenes 的 SEM 照片,由於 fullerenes 的導電性不高,故會有電荷集中的現象。

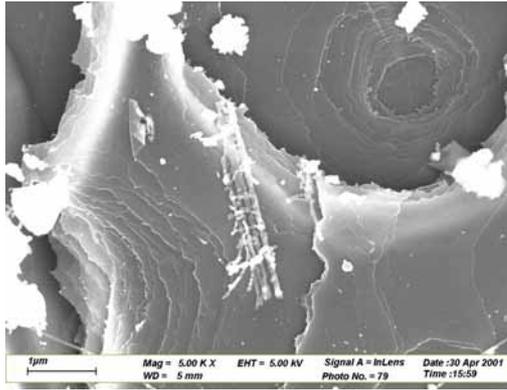


圖2.5 析出石墨之SEM照片

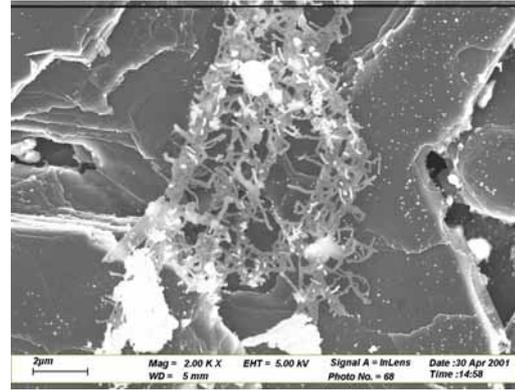


圖2.6 析出石墨之SEM照片

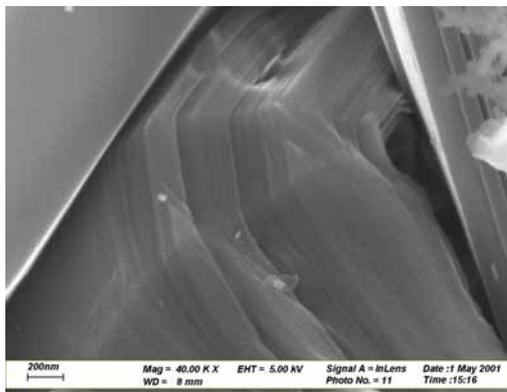


圖 2.7 析出石墨之 SEM 照片

於(圖 2.5) 發現其中含有 Carbon Tube 的存在，其大小約為數十毫微米，但數量不多。於(圖 2.6) 的 SEM 圖中亦發現有絲狀結構的柱狀結構物出現，其大小約為數十毫微米，且其結構類似樹枝般的生長，其枝長最大可為數百毫微米長。於(圖 2.7) 的 SEM 中可發現有折曲的碳層 (carbon layer) 存在，且碳層間的交角大約接近  $120^\circ$ 。由此可證實鐵碳融溶液中，碳原子會形成六角形網面 (graphene)，並圍繞鐵原子 (團) 成長，形成摺曲的石墨；也間接證實可能形成 fullerenes 的可能性。

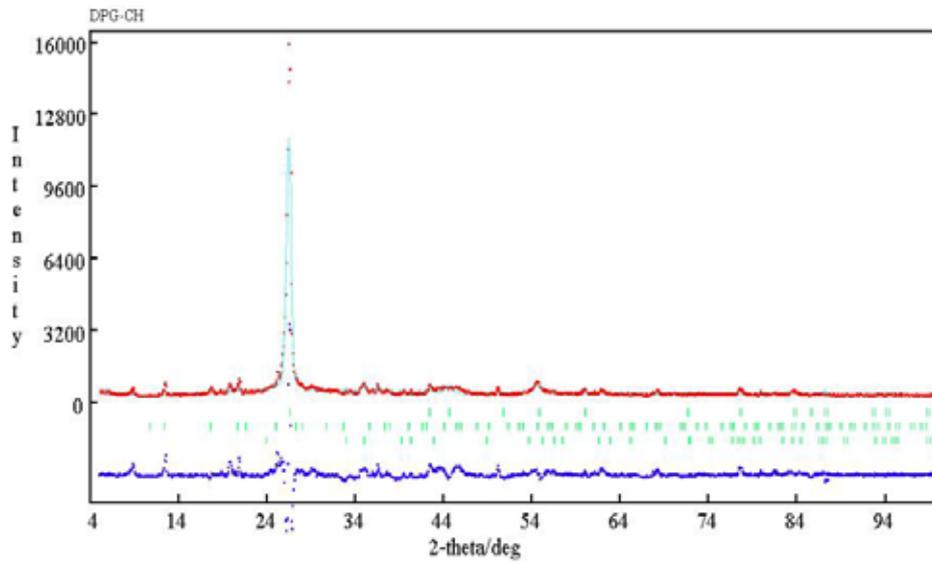


圖 2.8 含 C<sub>60</sub> (Fullerenes)之 DPG-CH 經過 Rietveld method 精算的結果(Rwp=17%)

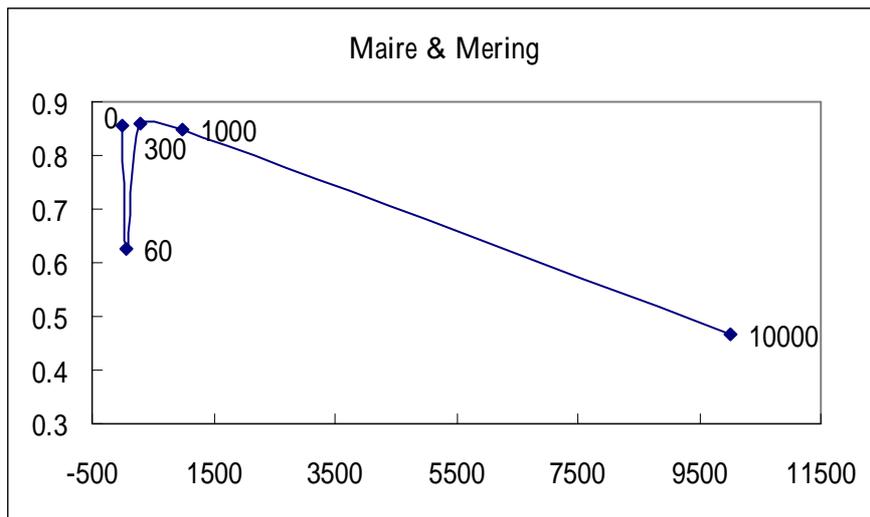


圖 2.9 析出石墨 Franklin 石墨化度

經由 XRD 分析的結果如(圖 2.8)所示，發現此人工石墨於低角度產生繞射峰，再經 Rietveld method (Rietan 2000) 精算的結果，得知此低角度的繞射峰為 fullerenes 特性峰，且含量為 6% (Rwp = 17%)。如(圖 2.9)所示，將石墨；也間接證實可能形成 fullerenes 的可能性。

經由XRD分析的結果如(圖2.8)所示，發現此人工石墨於低角度產生繞射峰，再經Rietveld method (Rietan 2000) 精算的結果，得知此低角度的繞射峰為fullerenes 特性峰，且含量為6% (Rwp = 17%)。如(圖2.9)所示，將加入定量硼的人工石墨以Franklin公式計算石墨化度，發現最佳的石墨化度為加入0ppm與1000ppm硼的人工石墨，約為86%，此應與石墨其中含有C<sub>60</sub>與碳管有關，值得繼續研究與探討。

## 2.2 DPG 粉末的應用

由本實驗室所開發出來的溶解沈澱石墨法 (Dissolution-Precipitation Graphite, DPG) 製程，製備出含硼之奈米碳管與人工石墨，探討硼引發的物理化學效應，及鹽酸酸洗後奈米碳管與人工石墨之物理化學性質的變化，並將 DPG 製程得到的奈米碳管與人工石墨應用於鋰離子二次電池之負極材料，評估其電池性能表現。

目前應用於鋰離子電池的陽極石墨材料價格昂貴，針對此開發能量產的自製奈米碳管與人工石墨，以及對其電池性能及電化學性能進行評估。本研究初步製作的高結晶性人工石墨，其石墨化度最高可達 93%，片狀結構相當發達。經過 XRD 分析、Rietveld Method 精算與拉曼光譜分析之後，結果發現鹽酸酸洗處理過後的奈米碳管與人工石墨，擁有更好的結晶性及更高的石墨化度，使得應用在鋰

離子二次電池負極材料上的電池性能表現出高庫倫效率及長充放電循環次數，硼含量 300ppm 之酸洗處理後奈米碳管與人工石墨 (BH300) 有最高電容量 505mAh/g。研究結果證明硼引發之物理化學效應為奈米碳管生成驅動力之一，且鹽酸酸洗 DPG 製程之人工石墨的確能夠改善其物理性質，並在鋰離子二次電池的電池表現上得到最佳的例證。

其相關研究的結論如下：

- 1、奈米碳管與人工石墨經鹽酸酸洗處理過後，由元素分析儀與 EDX 分析結果發現，人工石墨中碳含量高達 90% 以上，證明鐵與其它雜質已有效的被溶解洗出。
- 2、以掃瞄式電子顯微鏡觀察奈米碳管與人工石墨微結構發現 (Fig.1)，酸洗處理後的奈米碳管與人工石墨層狀結構更加發達，並於高放大倍率時觀察到人工石墨中含有類似奈米碳管 (Carbon Nanotube) 的奈米結構物，約數十至數百毫微米，此奈米結構物的生成為硼引發的物理化學效應所致。對於含碳鐵水於相圖上高低溫差的不同，會導致碳固容量差異進而析出石墨，可是有別於相圖的是其析出物並不只是單純的石墨相，而是包含富勒烯與碳微管之高質化特殊石墨。硼是石墨網面構造中唯一可以與碳原子置換的元素，當硼元素加入本製程時，具有一種特殊物理化學效應，改變了石墨層間的電荷密度，也因而有一驅動力

而給予奈米級碳材料發生結構變化的能量。

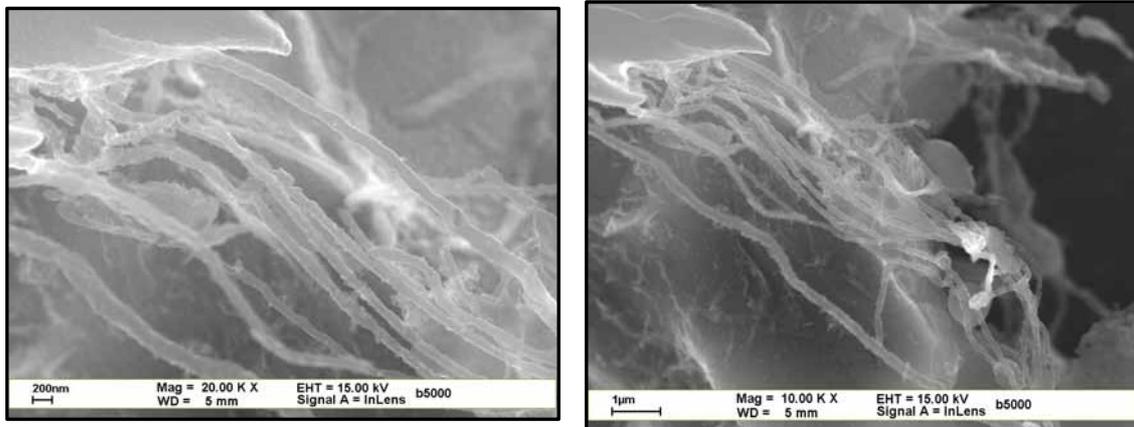


圖 2.10 酸洗處理後奈米碳管與人工石墨高放大倍率之微結構 SEM 照片

- 3、將 X-Ray 所得數據以 Rietveld method 精算，此系列析出石墨皆包含 Hexagonal 和 Rhombohedral 石墨結晶相，且最為特殊的是此析出石墨亦包含自然衍生性  $C_{60}$  (Fullerenes)。X-ray 繞射分析結果顯示，酸洗處理後的奈米碳管與人工石墨 (002) 面強度大大提升，亦即結晶性增加，並以 Rietveld Method 精算人工石墨評估其石墨化度，結果顯示酸洗處理後石墨化度提高了 10%~20%，以 BH2000 為最佳，其石墨化度達 90.35%。
- 4、以拉曼光譜分析時，硼加入某定量時所產生的析出石墨有最高的  $sp^2/sp^3$  面積比值，代表其石墨的完整性最高。觀察人工石墨的拉曼光譜圖發現，此人工石墨擁有兩個較強的特性峰，一為  $1327cm^{-1}$  處鑽石結構特性峰 ( $sp^3$ )，一為  $1580cm^{-1}$  處石墨結構特

性峰( $sp^2$ ), 其中  $sp^2$  特性峰強度又大於  $sp^3$  特性峰, 輔以  $Asp^2/Asp^3$  比值再次評估判斷人工石墨之石墨化程度, 得知硼含量 1000~5000ppm 時, 人工石墨的石墨化程度較好。

5、以人工石墨為鋰離子二次電池負極材料組裝成硬幣型電池, 進行充放電測試, 測試結果所有奈米碳管與人工石墨的電容量至少都有 300mAh/g 以上, BH1000 甚至高達 410mAh/g, 如此電容量表現, 驗證酸洗處理奈米碳管與人工石墨會提高結晶性及石墨化程度, 增加了鋰離子儲存與脫出石墨層間的位置, 而使電容量增高。

本計畫是與台大材料科學與工程學研究所李源弘教授共同研究, 將其 DPG 製備出的奈米碳管與人工石墨, 以氟化處理的方式, 期能將所含的奈米碳管與人工石墨能分離, 並藉由氟化處理的方式, 除了可形成氟化碳的相關產物外, 並再利用聯胺 (Hydrazine) 或乙醇 (ethanol) 當作脫氟劑 (Defluorinating Agent), 將奈米碳管與人工石墨的氟去除, 可得到純化的奈米碳管與人工石墨。

## 2.3 XRD 圖比較

圖 2.11~2.13 分別為人工石墨 B3000、B1500  $SiO_2$ 、B1500  $MgO$  條件下, 以不同濃度之鹽酸處理所得之 XRD 疊圖。由圖 2.11 可以明

顯看出在  $2\theta = 26^\circ$  之繞射峰隨著氯離子濃度的增加，而隨之有增強的趨勢；另外在圖 2.12 中繞射峰  $2\theta = 54^\circ$  之位置，明顯看出隨著氯離子濃度的增加，此繞射峰強度也隨之增加。其原因為在此人工石墨中含有些許鐵成分存在，隨著鹽酸濃度的增加，此粉末中鐵含量之相對比例便會持續下降，進而導致此繞射峰隨之增強。另外，在 B1500 MgO 條件下，如圖 2.13 所示，其繞射峰之強度則必須由  $2\theta = 26^\circ$  之位置，才能明顯看出隨鹽酸濃度增加而有增強的趨勢。

若將此三張 XRD 疊圖一併探討分析，可以發現在  $2\theta = 24^\circ$  左右之位置，有一個微弱的繞射峰出現，其角度符合文獻中所指出之奈米碳管繞射角，因為此自製之人工石墨粉，含量大致都為碳之成分，因此推論此微弱之繞射峰極可能為奈米碳管之繞射峰。

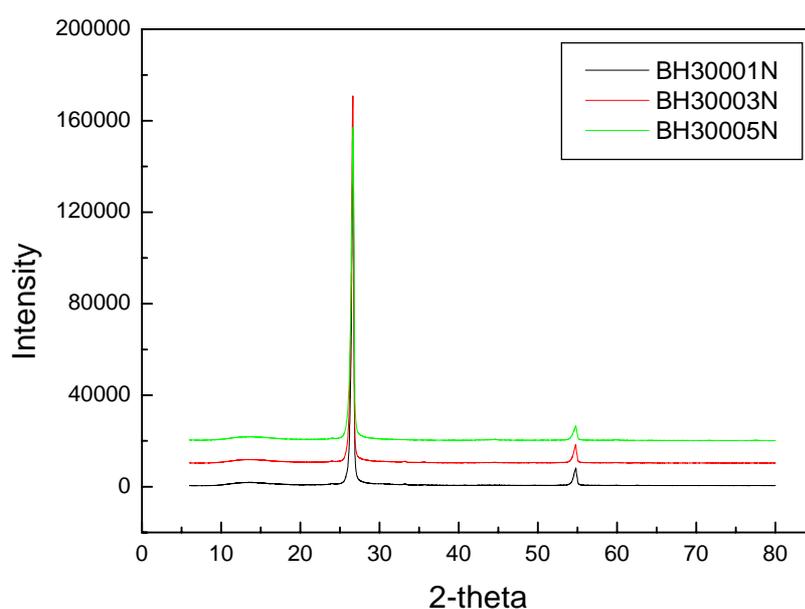


圖 2.11 BH3000 條件下 1N、3N、5N 之 X-ray 繞射圖

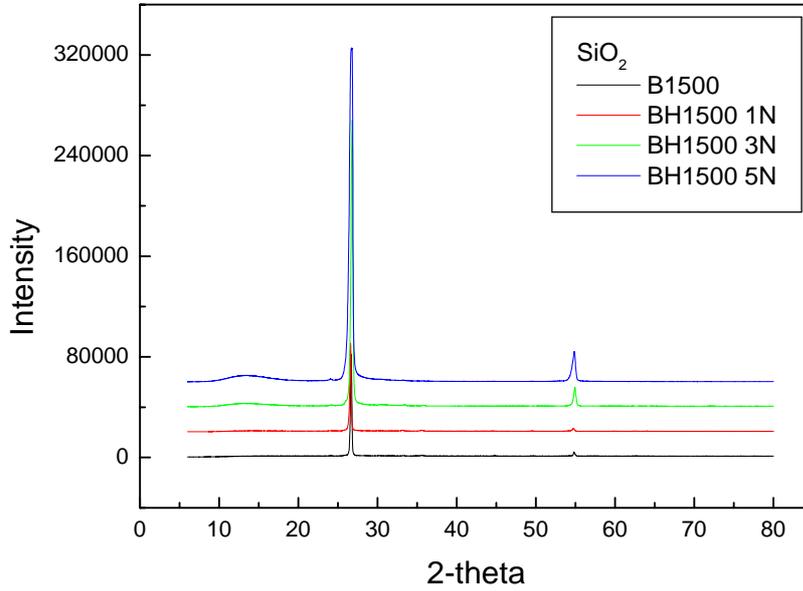


圖 2.12 B1500 及 BH1500 SiO<sub>2</sub> 條件下 1N、3N、5N 之 X-ray 繞射圖

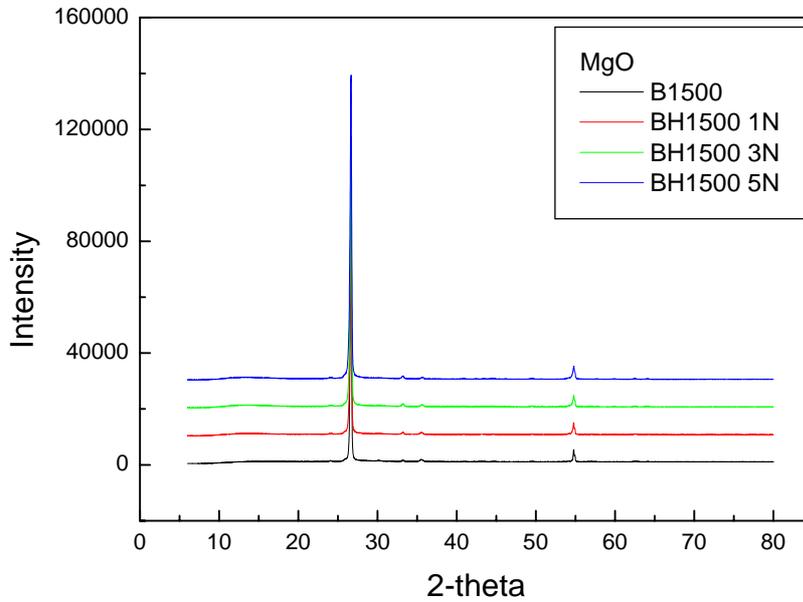


圖 2.13 B1500 及 BH1500 MgO 條件下 1N、3N、5N 之 X-ray 繞射圖

## 2.4 Rietveld Method 精算分析

圖 2.14~2.16、圖 2.17~2.20、圖 2.21~2.24 分別為 B3000、BH1500 SiO<sub>2</sub>、BH1500 MgO 之 XRD 繞射數據，經 Rietveld Method 精算過後之結果。在這些精算結果的圖中，紅色的線代表 XRD 原始的繞射數據，淡藍色的線代表經由 Rietveld Method 所模擬出來的結果，而深藍色的部分則代表兩者之間的差值。因此圖形中深藍色的部分，越平直便表示實驗與模擬的差距越小，結果也越精確。同時還會搭配由精算程式結果所表示之 Rwp 值，一同做判斷。

若將此精算程式所表現之結果整理成表格，如表 2.1、表 2.2、表 2.3 所示，由表格中可以清楚的看出粉末的  $2\theta$  值、石墨化度以及 R/H Ratio 等，其中  $2\theta$  的部分，皆隨著酸濃度的增加而減少，也就是六方晶中之  $d_{(002)}$  面有變大的趨勢，此結果與氯離子摻雜的量有一定的關係。

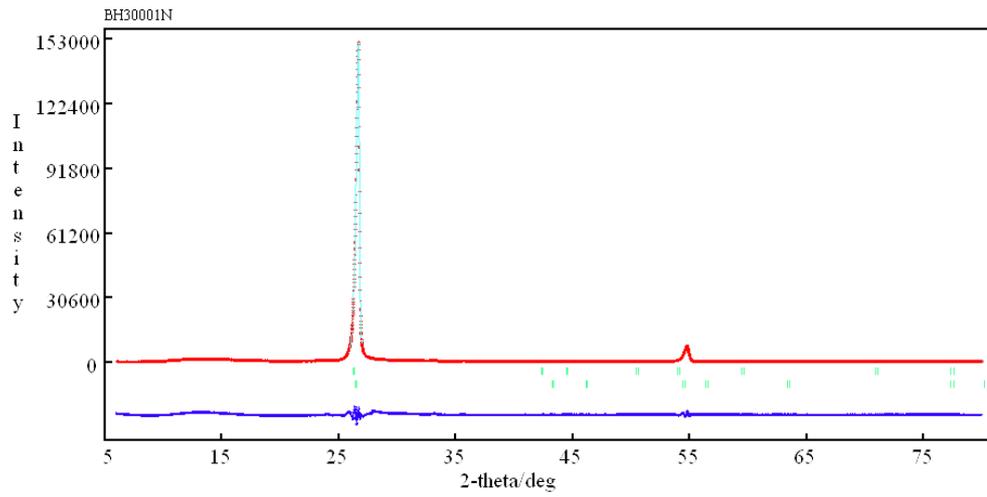


圖 2.14 BH30001N 經 Rietveld Method 精算後之結果 ( $R_{wp}=14.21\%$ )

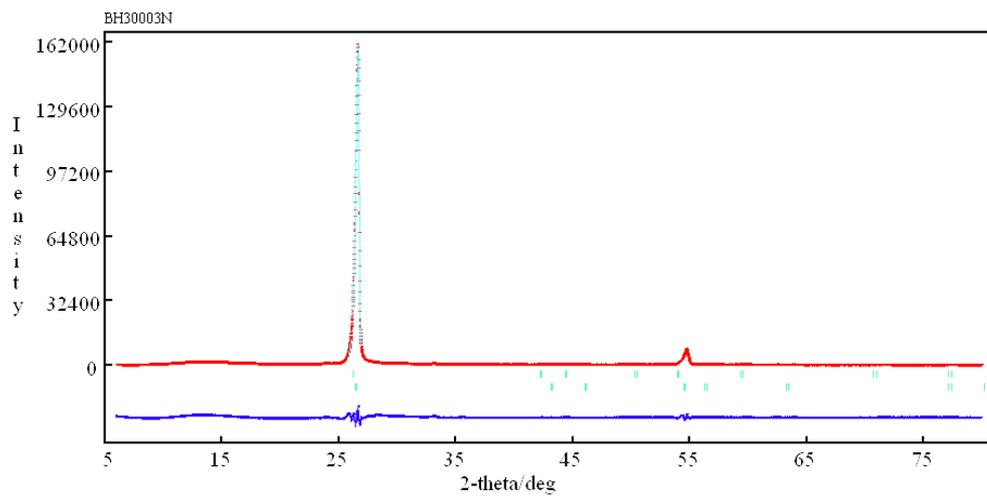


圖 2.15 BH30003N 經 Rietveld Method 精算後之結果 ( $R_{wp}=15.62\%$ )

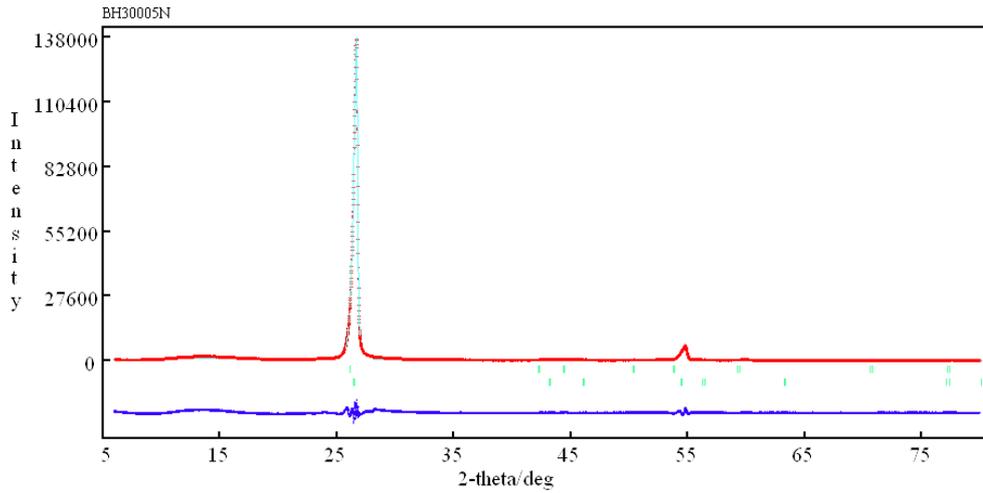


圖 2.16 BH30005N 經 Rietveld Method 精算後之結果 ( $R_{wp}=16.48\%$ )

	B3000	BH30001N	BH30003N	BH30005N
$2\theta$	26.354	26.232	26.205	26.121
$d(002)$	3.37896	3.3944	3.3979	3.40861
石墨化度 (%)	70.98	53.02	48.95	36.50
Mass fraction (H)	0.8647	0.8474	0.9537	0.8906
Mass fraction (R)	0.1353	0.1526	0.0463	0.1094
R/H ratio	0.1564705	0.1800802	0.0485478	0.1228385
FWHM	0.2317	0.3001	0.326	0.3614

表 2.1 B3000 經由 Rietveld Method 精算結果後所整理之數據

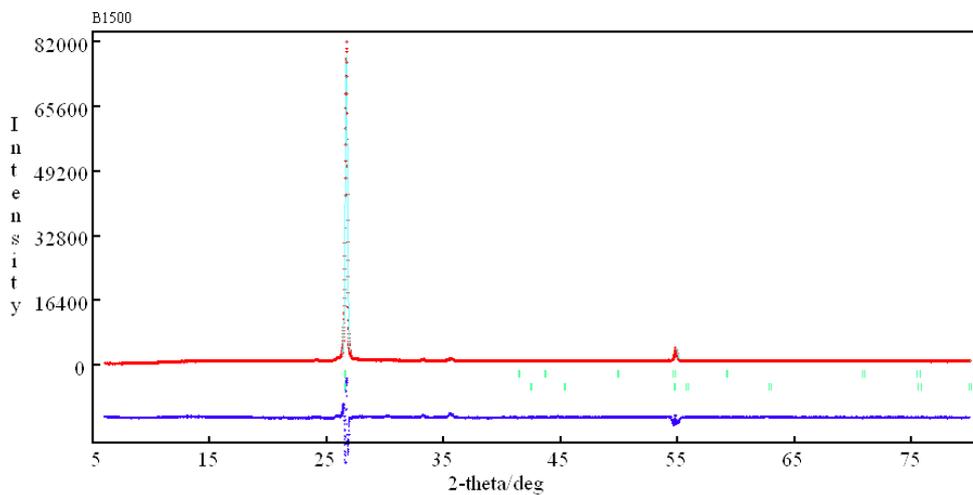


圖 2.17 B1500  $\text{SiO}_2$  經 Rietveld Method 精算後之結果 ( $R_{wp}=9.41\%$ )

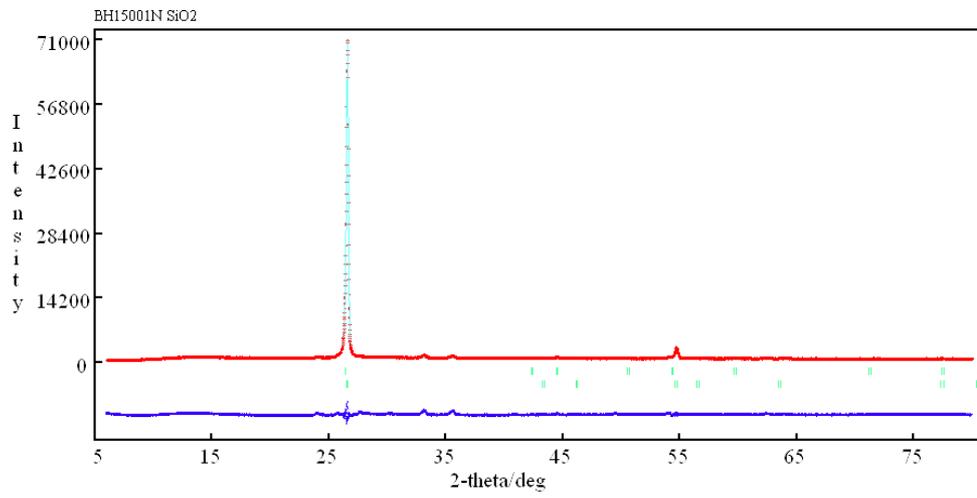


圖 2.18 BH15001N SiO<sub>2</sub> 經 Rietveld Method 精算後之結果 ( $R_{wp}=7.55\%$ )

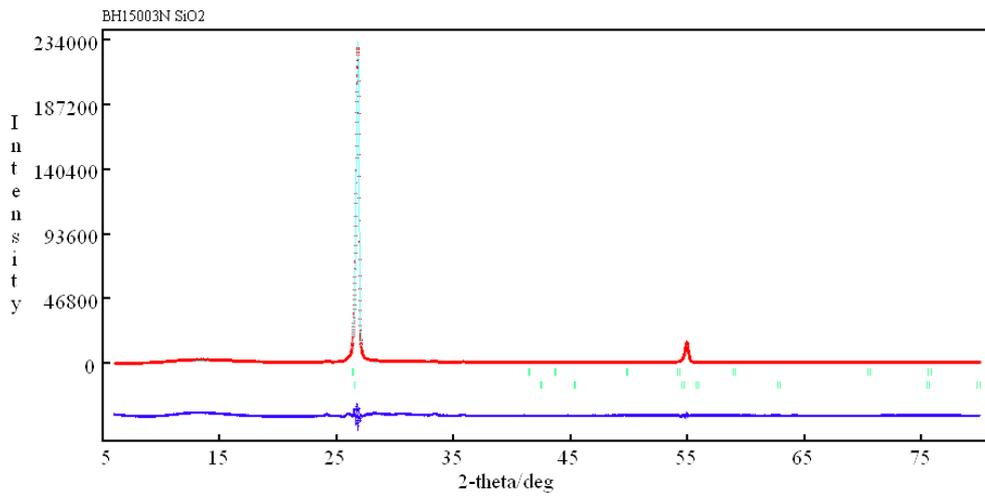


圖 2.19 BH15003N SiO<sub>2</sub> 經 Rietveld Method 精算後之結果 ( $R_{wp}=17.10\%$ )

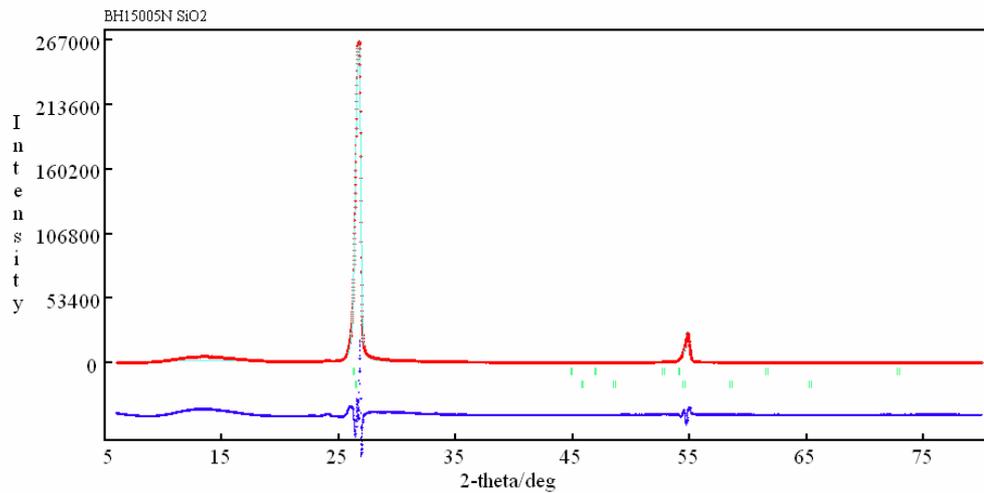


圖 2.20 BH15005N SiO<sub>2</sub> 經 Rietveld Method 精算後之結果 ( $R_{wp}=24.94\%$ )

SiO <sub>2</sub>	B1500	BH15001N	BH15003N	BH15005N
2θ	26.539	26.363	26.314	26.25
d(002)	3.35587	3.37785	3.3841	3.3922
石墨化度 (%)	97.83	72.29	64.96	55.58
R/H ratio	10.73709	0.023751	0.1622501	0.2732366
FWHM	0.3842	0.176	0.2337	0.3538
Mass fraction (H)	0.0852	0.9768	0.8604	0.7854
Mass fraction (R)	0.9148	0.0232	0.1396	0.2146
d(g/cm <sup>3</sup> )-H	2.167219	2.259874	2.137388	2.495273
d(g/cm <sup>3</sup> )-R	2.1646	2.282929	2.153811	2.513398

表 2.2 B1500 SiO<sub>2</sub> 經由 Rietveld Method 精算結果後所整理之數據

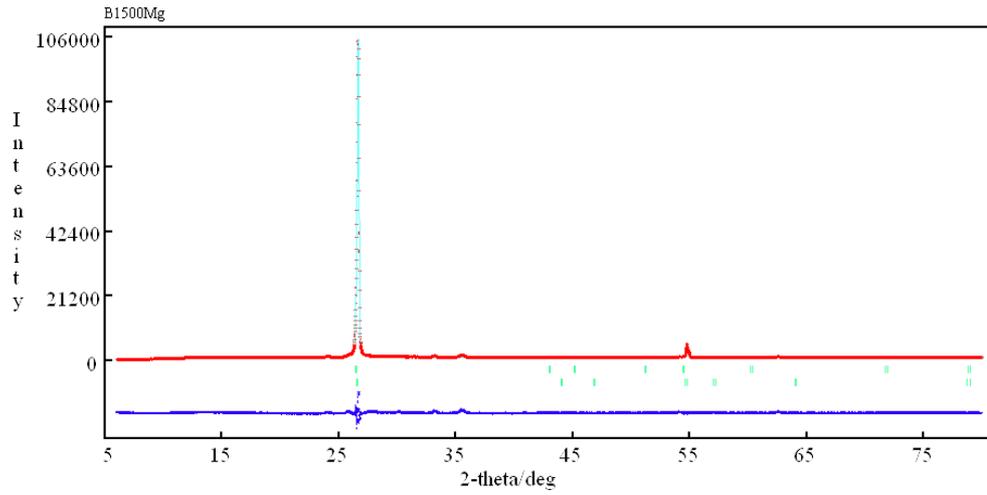


圖 2.21 B1500 MgO 經 Rietveld Method 精算後之結果 ( $R_{wp}= 6.53\%$ )

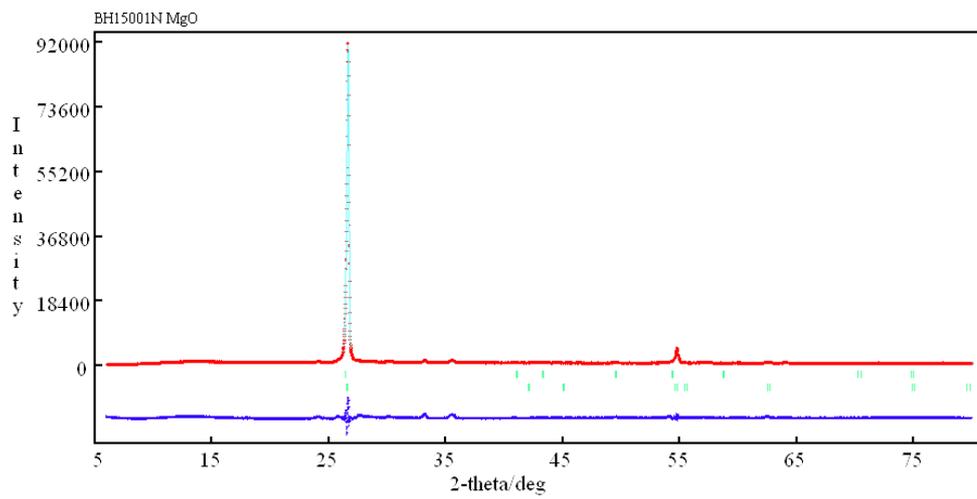


圖 2.22 BH15001N MgO 經 Rietveld Method 精算後之結果 ( $R_{wp}= 8.98\%$ )

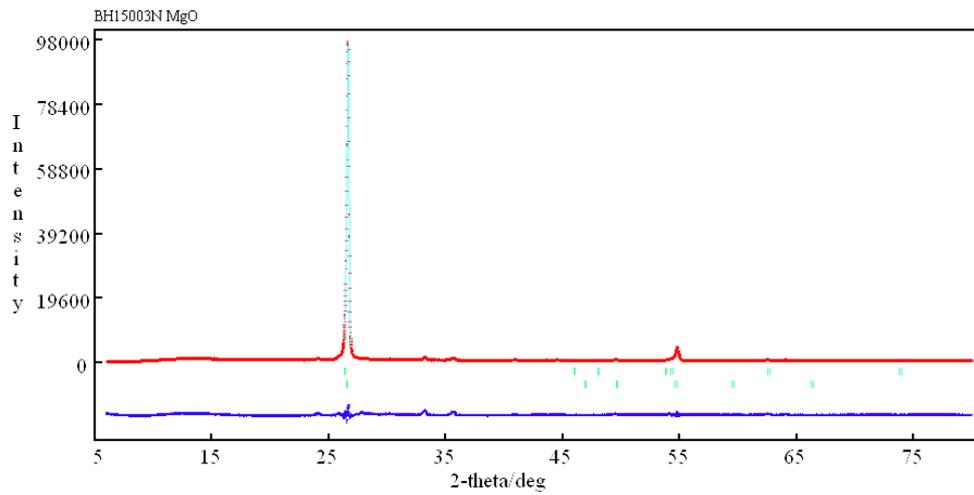


圖 2.23 BH15003N MgO 經 Rietveld Method 精算後之結果 ( $R_{wp}= 9.85\%$ )

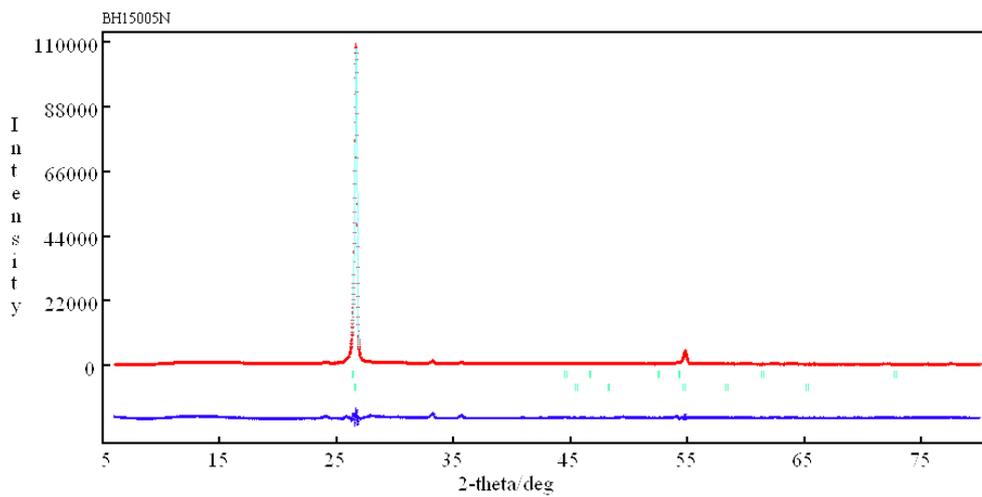


圖 2.24 BH15005N MgO 經 Rietveld Method 精算後之結果 ( $R_{wp}= 11.11\%$ )

MgO	B1500	BH15001N	BH15003N	BH15005N
2 $\theta$	26.418	26.38	26.357	26.347
d(002)	3.37094	3.37574	3.37866	3.3799
石墨化度 (%)	80.3	74.72	71.33	69.88
R/H ratio	0.1012	0.1079105	0.3187393	0.3489815
FWHM	0.1348	0.1764	0.2011	0.242
Mass fraction (H)	0.9081	0.9026	0.7583	0.7413
Mass fraction (R)	0.0919	0.0974	0.2417	0.2587
d(g/cm <sup>3</sup> )-H	2.319204	2.120927	2.627689	2.469777
d(g/cm <sup>3</sup> )-R	2.332002	2.129536	2.632775	2.485398

表 2.3 B1500 MgO 經由 Rietveld Method 精算結果後所整理之數據

## 2.5 DPG 中 CNT 產生機制

本實驗室所製備之 DPG 粉末製程中，主要包含了兩個重要的機制。一個為硼元素的摻雜效應，在微量之硼元素存在下，與片狀石墨表面或層間產生電荷密度的改變，即所謂的一種物理化學效應，導致片狀石墨層與層之間有膨鬆或崩解之現象形成。另一個則為氯離子的摻雜效應，將所製備出的人工石墨粉，以不同濃度之鹽酸進行酸處理，由於之前的片狀石墨層間距已被硼元素所撐開，使得氯離子更加容易的進入層間，產生摻雜之效應，進而導致部分片狀石墨保有剩餘之殘留應力，使石墨結構由片狀捲曲形成奈米管狀物結構。Fig. 圖 2.25 為兩種機制之模擬示意圖。

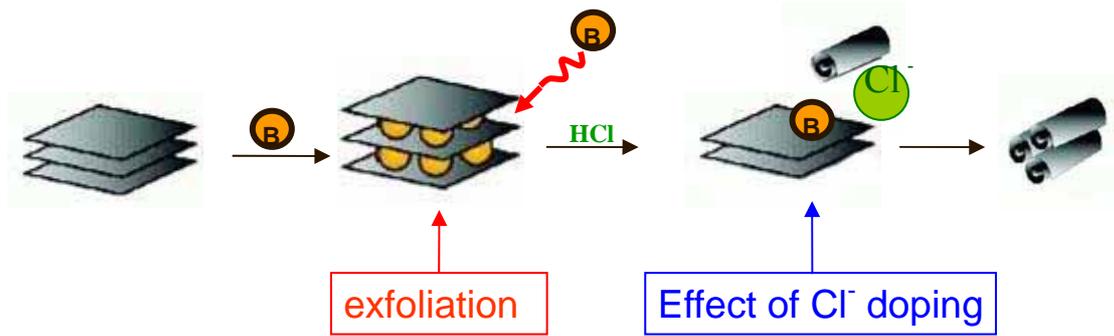


圖 2.25 奈米碳管形成之兩種機制模擬示意圖

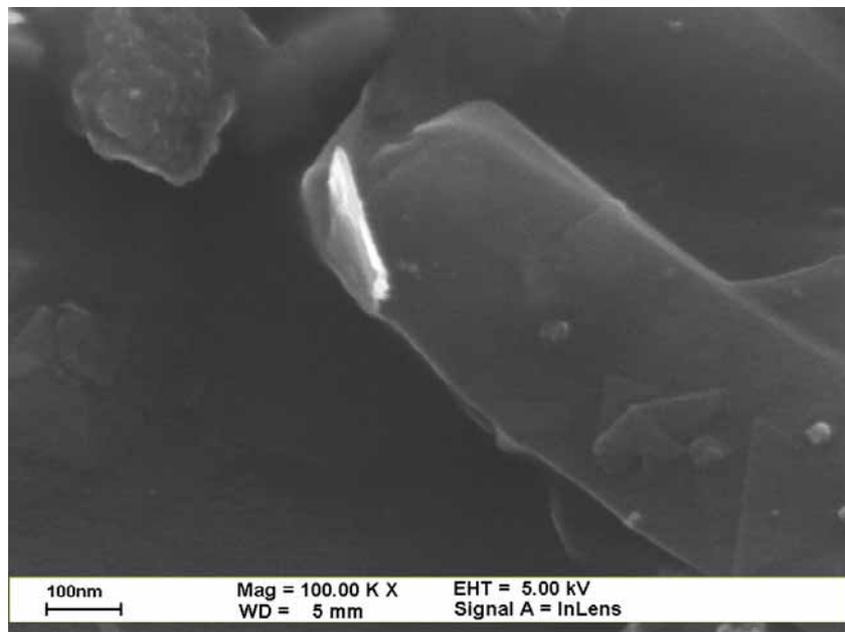
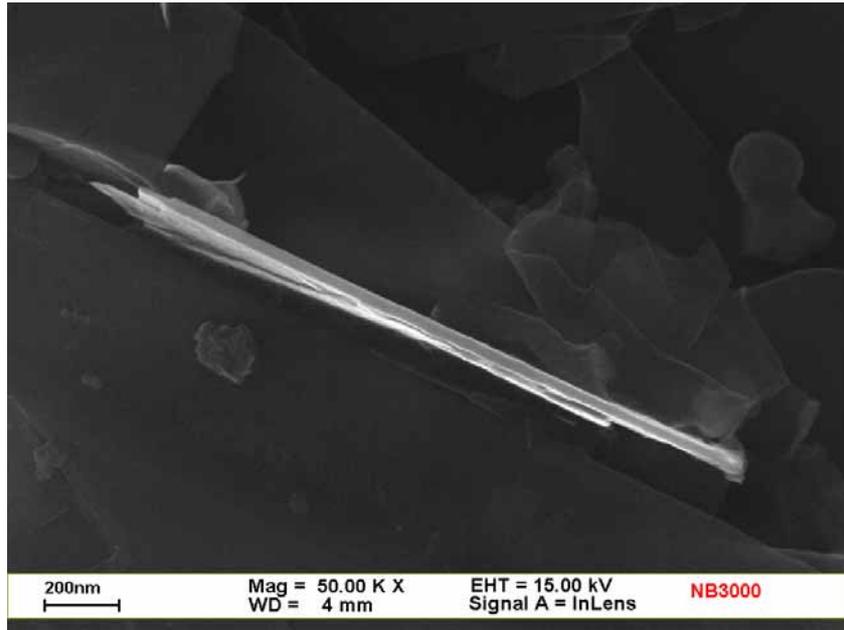


圖 2.26 BH30001N 系統下捲成棒狀奈米結構之 SEM 圖



突 2.27 BH30003N 系統下奈米管狀結構之 SEM 圖



圖 2.28 BH30003N 系統下奈米管狀結構末端之 SEM 圖

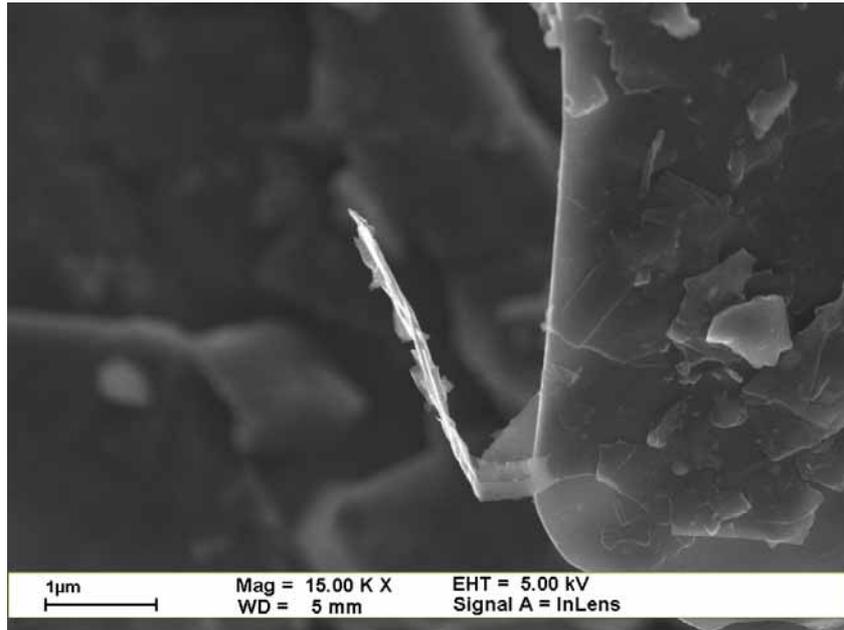


圖 2.29 BH30005N 系統下捲成棒狀奈米結構之 SEM 圖



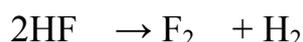
圖 2.30 BH30005N 系統下捲成棒狀奈米結構末端多層石墨結構之 SEM 圖

### 第三章、氟化原理、氟發生器之構造與氟化碳

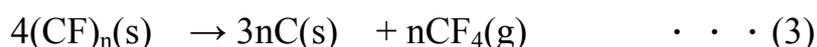
#### 3.1. 氟發生器簡介

本裝置的功用是使用於氟氣體的產生，主要是用添加了 KF 之無水氫氟酸做為電解液，對其進行電解，而在陽極產生 F<sub>2</sub> 氣體，陰極產生 H<sub>2</sub> 氣體。

HF 的沸點為 19.5°C，具有相當高的蒸氣壓，容易產生管線腐蝕的問題。藉由 KF 的添加，可使其蒸氣壓下降，而形成成份為 KF·2HF 之電解液。此 KF·2HF 之融點約為 70°C，在氟發生器操作時以 85°C 的溫度進行加熱熔融，當其進行電解時，陽極產生氟氣，陰極產生氫氣，其全反應如下，



在 KF·2HF 電解液中陽極處的碳電極反應如下所示，



(1)式為主反應，有 F<sub>2</sub> 氣體的產生，(2)式伴隨著 C-F 共有結合性化合物的生成。低表面張力的(CF)<sub>n</sub> 在電極表面生成，造成對電解液的

濡濕性變差，當電極表面的被覆率到達一定值後，會造成電解電壓的突然上昇，使電解陽極反應的效果受到影響，是產生 F<sub>2</sub> 氣體的一大問題。(3)式反應則是將陽極表面被覆的(CF)<sub>n</sub> 進行分極，使電極表面更新，電解可繼續產生。

當電解液中存在的水分量過多時，碳電極可能會發生酸化，而有 C<sub>x</sub>O(CF)<sub>y</sub> 的產生，酸化的情形會導致(CF)<sub>n</sub> 的生成。所以電解液的脫水在氟發生器的裝置上非常的重要。

步驟	使用的化學物質	主要反應	生成物、副生成物
主電解	HF	2HF → F <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	
HF 除去	NaF	NaF + HF → NaF · HF	

表 3.1 氟發生器有害物質(生成物、副生成物)資料

### 3.2 氟發生器的構造與組成

1. 氟發生器通風櫃 size 700mm\*500mm\*500mm · 重量 8kg
2. 加熱用溫度調節器 100V 最大功率 1.5kW
3. 排氣管(Φ100mm\*2000mm)
4. NaF 管部 H<sub>2</sub>、F<sub>2</sub> 各兩管(Φ60.5mm\*280mm)
5. 電解槽 size 150mm\*110mm\*75mm · 重量 3kg

電解液約 800g，電極如下

(1)陽極 碳電極：東洋炭素製碳電極 FE-5



圖 3.1 碳電極

(2)陰極 鎳電極( $\Phi 6\text{mm} \times 95\text{mm} + 2\text{mm} \times 25\text{mm} \times 57\text{mm}$ )



圖 3.2 鎳電極



圖 3.3 氟發生器各部份圖

本裝置的用途為長時間連續產生一定量的氟氣體，在短時間(2~3小時)合成使用時，電流範圍需在 300mA 以下。外加電流 300mA 時  $F_2$  氣體產生量為 0.0056mol/h。

### 3.3 氟發生器的設置

本裝置的設置，因安全性的考量，故設置場所的決定需考慮到以下幾點：

- 安定的場所、且需具有安定的電源供給。

裝置的設置需如下圖所示，

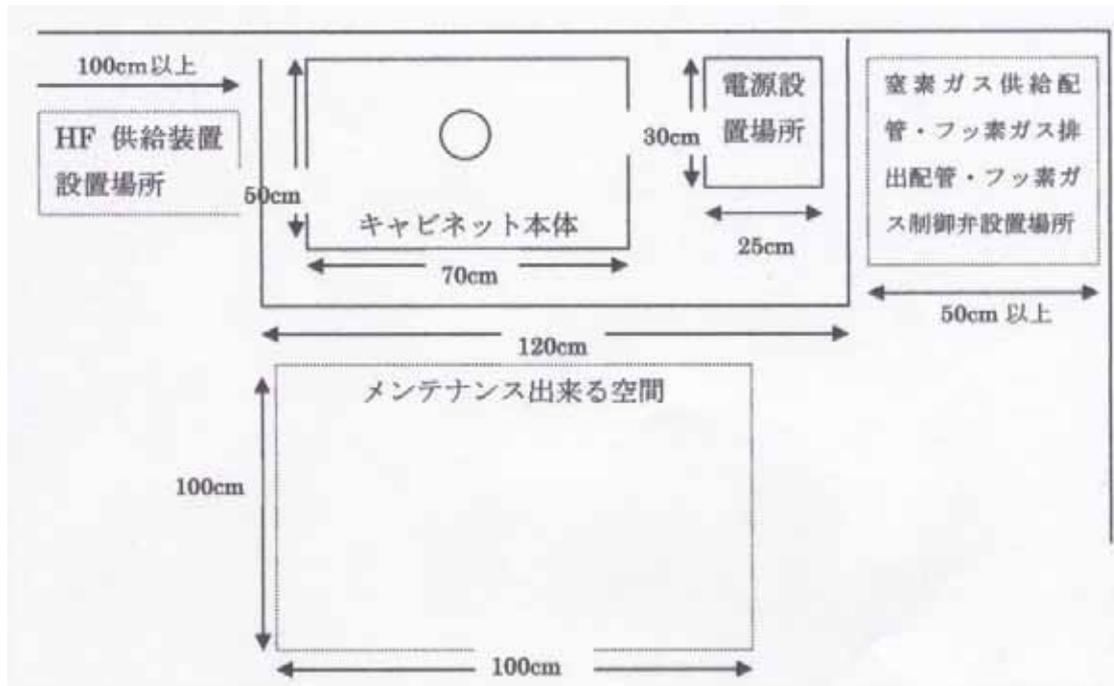


圖 3.4 氟化裝置的設置

- 設置台上裝置的左為抽風櫃，右側則為加熱用溫度調節器。
- 設置台左方為 HF 供給裝置，要保留相當大的空間(100cm 以上)，以策安全。
- 設置台右方為氮氣的供給管線，及氟氣的排出管線，應保留 50cm 以上的距離。
- 設置台的正面，為操作的位置，要確保 100cm 以上的空間。
- 設置台上方的排氣口，則連接著抽氣設備，保持抽風櫃內的空氣流通。

反應剩餘之氟氣體，最終應導入含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子吸收劑之吸收器中，並以莫耳數來做精細控制，以確保安全。

## 3.4 運轉方法

### 3.4.1 啟動方法

#### (1) 電解液溶解：

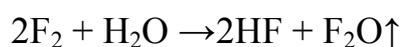
以加熱用溫度調節器加溫至 85 ，電解槽的電解浴溫控制在±3 內。此步驟務必在通風櫃內進行，且在溶解的期間不可移動電解液，並以目視觀察溶解狀態。

#### (2) 電解時的氟產生量：

以 300mA 電解時，氟氣生產量為  
 $0.3(\text{A}) * 60(\text{min/h}) * 60(\text{s/min}) / (96500(\text{C/mol}) * 2) = 0.0056(\text{mol/h})$

#### (3) 電解操作

1. 確認通風櫃的排氣正常運作。
2. 陽極室通以 25 分鐘 50ml/min 的氮氣流量。
3. 定電流電源的配線檢查是否正確，後通電。
4. 初期狀態，以 5mA 的電流開始進行電解。
5. 因初期電解液中含水量較多，通以 5~50mA 的外加電流使氟氣持續發生，反應去除電解液中的水份。



脫水期間通以 50mA 電流，持續 12 小時。

### 3.4.2 電解停止方法

#### (1) 短期的停止

- 加熱用溫度調節器，定電流下繼續運作，10mA 進行脫水電解。

#### (2) 長期間(一週以上)的停止

- 定電流的電源停止。
- 加熱用溫度調節器電源停止。
- 電解槽的陽極側通以氮氣 50ml/min，持續三十分鐘。
- 操作終了後，將電解槽蓋上栓緊，避免濕氣的進去。

## 3.5 氟化碳

### 3.5.1 氟化反應

碳在常溫下對氟氣體是完全惰性不會產生反應的，當溫度升高到 300°C 時，氟化反應就會開始進行，漸漸可以看見氟化碳(CF<sub>x</sub>)<sub>n</sub> 的產生；溫度從 350°C 升到 600°C 的期間，x 值會由 0.5 增加到 1，粉末的顏色也會從灰色逐漸變淡，最後變成了白色。

氟化反應是在由氟化裝置所產生之純氟氣體流作為反應氣氛下進行，並將石墨粉置於氟氣體通過的加熱器中反應；在常溫的反應中，氟氣體對碳的活性會因為無水氫氟酸氣體混合物的存在而大大的提升，此外加入 IF<sub>5</sub> 將有助於達到最高氟化度，意即 x 值=1。影響氟化度最大的因素是反應溫度與氟氣體濃度。



圖 3.5 不同反應溫度所形成之氟化碳

### 3.5.2 氟化碳分析

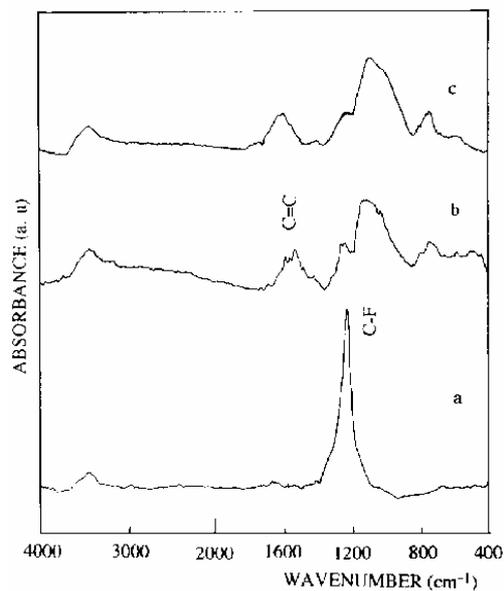


圖 3.6 FTIR 光譜圖: (a) 在 500°C 下反應產生之氟化碳；(b) 在室溫下反應產生之氟化碳 CF<sub>0.40</sub>；(c) 在室溫下反應產生之氟化碳 CF<sub>0.35</sub>。

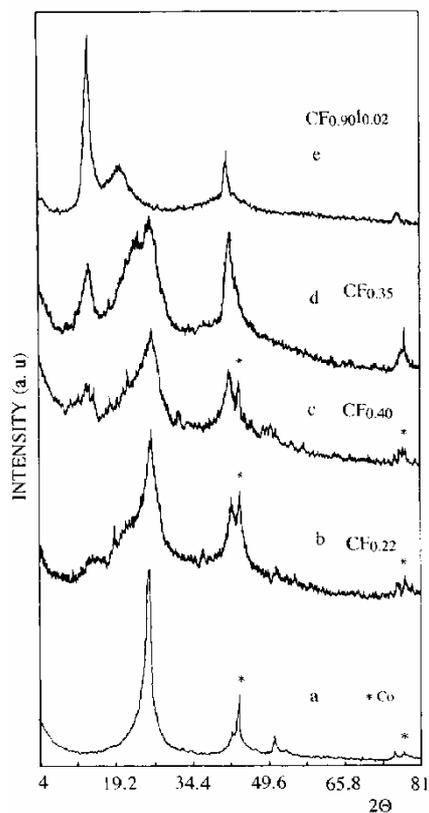


圖 3.7 各種氟化碳之 X-ray 繞射圖

### 3.5.3 氟化碳的結構

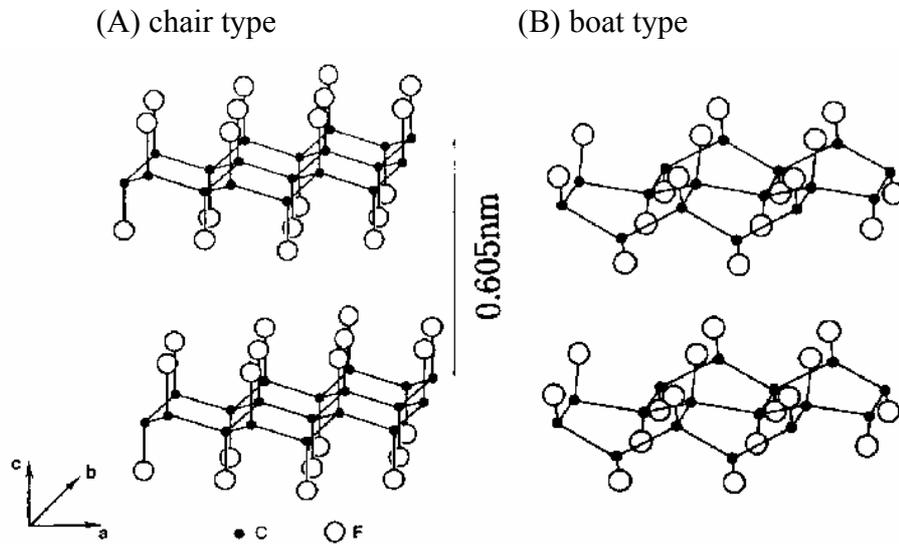


圖 3.8 兩種可能的氟化碳(CF)<sub>n</sub>層間結構

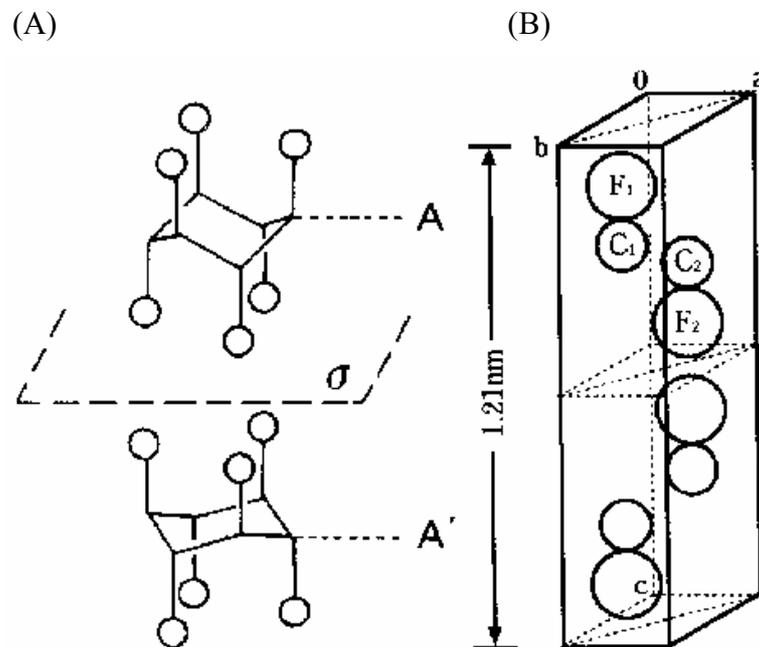


圖 3.9 氟化碳(CF)<sub>n</sub>之結構模型: (A) (CF)<sub>n</sub>的堆疊順序; (B) (CF)<sub>n</sub>的單位晶胞

### 3.5.4 氟化碳的性質

氟化碳具有相當高的浸濕熱(heat of immersion,  $\Delta H_i$ )，浸濕熱為沾濕物體表面所需要的能量，因此浸濕熱愈大，物體表面愈不容易有水分附著，即疏水性愈大。

氟化碳的表面張力  $\gamma_{SV}$  亦相當小，由表面張力與接觸角的關係式  $\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta$  可知，液滴與經氟化碳處理後之表面的接觸角  $\theta$  會很大，表面的水分子溶液聚集，因重力或風等因素自動滑落，不會在物體表面附著形成水膜，因而具有良好的疏水性。

以上均在第一章中有詳盡的說明，可明顯比較出氟化碳的疏水性比其他材質優異許多，在浸濕熱的比較上亦同，使灰塵等髒污不易附著，也易因雨水或風就讓其脫落塗布含氟化碳漆料的建築物表面，因此可期望成為新一代建築物用奈米自淨塗料的材料。

## 第四章、氟化原料之毒性、傷害處理與安全防護

### 4.1 前言

實驗室人員暑假期間至日本學習氟化裝置之操作、注意事項等細節，日本研究單位對安全問題非常重視，每個環節與步驟都十分清楚，雖然實驗細節可能很繁雜，但最重要的是人員的安全，因而此單位多年來僅發生過一次意外事件。

氟化所需之主原料氫氟酸之傷害有別於傳統的酸，甚至可能產生更嚴重的損傷，因此研究前先對其毒性、所能造成的傷害、急救措施及實驗與處置的安全問題有所了解是極度必要的，以期能達到預防意外發生；若真發生萬一，能做出最有效率的傷害與災害處理，將生命財產的損失程度與後遺症降到最低。

前陣子台灣科技大學機械工程研究所張姓女同學的實驗意外，顯示國人做實驗時常有的偷懶與僥倖心理，應以此為借鏡，實驗前、中、後都不能有任何的輕忽，安全才是第一考量。

## 4.2 氫氟酸簡介

氫氟酸(hydrofluoric acid)是氟化氫氣體的水溶液，為無色透明至淡黃色冒煙液體，有刺激性氣味，分子式 HF-H<sub>2</sub>O，相對密度 1.15～1.18，沸點 112.2°C(按重量百分比計為 38.2%)，市售通常濃度:約 47%，是弱酸。

無水氫氟酸，無色、具有強烈刺激性，與空氣接觸形成白霧，20°C 以下，它是無色透明的發煙液體，與金屬氧化物、氫氧化鈉和碳酸鹽反應生成金屬氟鹽，具有溶解矽和矽酸鹽的性質，與三氧化硫或氯磺酸生成氟磺酸，與鹵代芳烴、醇、烯、烴類反應生成含氟有機物，溶於水生成氫氟酸。

用途：氫氟酸作為氟化學工業的重要原料可以生產氟致冷劑、含氟聚合物、含氟醫藥，用它生產的氟化鋁和冰晶石是煉鋁工業必不可少的助劑，它還是煉油廠的烷基化觸媒、鋼鐵廠的不鏽鋼清洗劑。另外用氫氟酸生產的氟化鹽被廣泛地應用於食品保護、特種金屬冶煉、皮革和紡織品處理、標本保存以及核工業等行業。

包裝及儲運：無水氫氟酸應包裝在清潔、乾燥的專用槽、罐或鋼瓶內，鋼瓶應儲存在帶棚的庫房中，嚴禁暴曬，嚴禁與易燃物品混放，包裝採用 400 升、1000 升二種規格鋼瓶。

## 4.3 氫氟酸之毒性與傷害

### 4.3.1 氫氟酸中毒

氫氟酸(Hydrofluoric acid, HF)廣泛用於玻璃蝕刻、除銹、石油精煉、製革、洗染等工業及家庭中，自從半導體工業開始量產以來，已成為半導體工業最重要之毒性物質。根據美國毒藥物中心聯合委員會(AAPCC, American Association of Poison Control Center)的報告顯示，氫氟酸中毒的個案由 1984 年的 661 例，快速增加至 1996 年的 2940 例。近年來，台灣半導體產業的產值快速成長，根據台北榮總毒物中心的統計，國內氫氟酸中毒的個案在近年來，有逐年增多的趨勢，由民國七十五年度的零人，快速增加至八十六年的 28 例，而其中又以半導體工業從業人員職業性暴露佔最多數，其中更有因職業性曝露而導致死亡者。如發生大量的氫氟酸外洩，甚至可造成成千上萬人傷害的大災難。

### 4.3.2 致毒機制

氫氟酸可經由皮膚、呼吸道、黏膜、腸胃道等的接觸產生嚴重的

灼傷及中毒。對人體的傷害主要經由氫離子及氟離子兩個機轉所產生，通常對組織立即的傷害主要是由氫離子所產生，次發性的傷害則經由氟離子對組織的傷害而產生：1. 氫氟酸是酸，但由於其氫離子對氟離子的親和力較強，解離度較低，所以在稀的溶液中游離氫離子較少，因此在接觸時常不會立即的疼痛，但其中的氫離子對人體的傷害一般只佔次要的角色，而氟離子侵入組織深部，才是氫氟酸造成人體傷害的主要元兇。因此，雖然低濃度的氫氟酸為弱酸，但其對人體產生的傷害，一般甚至比同濃度的強酸如鹽酸還要嚴重。2. 高滲透性的氟離子，可滲入組織深部，產生液化性壞死(liquefaction necrosis)、骨骼脫鈣、及嚴重的深部組織疼痛。它會與體內鈣、鎂等陽離子結合，產生不可溶的氟化鈣或氟化鎂等鹽類，而導致低血鈣及低血鎂。皮膚曝露、吸入、或口服中毒的病患，皆可因此產生嚴重的低血鈣及低血鎂，甚至可快速致人於死。此外，氟離子也會與含有金屬原子的酵素結合，抑制酵素的活性。

#### 4.3.3 主要中毒症候

人體暴露氫氟酸後，產生症狀的嚴重性與速度快慢，可隨暴露濃度、暴露時間、組織對酸之抗力、暴露部位、面積、與暴露總量等因

素而有所差異。文獻中因皮膚接觸而中毒的報告最多，當皮膚接觸高濃度的氫氟酸時，比較會立即發生疼痛等症狀，但如接觸低濃度的氫氟酸時，初期可能沒有症狀，外表也看不出異常，症狀常會在氟離子逐漸滲入深部組織，才會變得明顯。美國衛生研究院(National Institute of Health)曾根據不同的濃度，將氫氟酸灼傷加以分類，皮膚接觸氫氟酸濃度超過 50%，一般都會造成立即的疼痛及明顯的組織傷害。濃度介於 20%至 50%，灼傷通常會在數小時內變得明顯。若濃度小於 20%，灼傷可能會延遲至 24 小時，才變得明顯。因此，對於不了解其毒性的民眾或從業人員，很容易忽略立即處置的重要，而延誤就醫的時間。

#### 4.4 全身性毒性

不論是經由皮膚、吸入、或口服的途徑進入人體，氫氟酸中毒都可產生低血鈣、低血鎂、肺水腫、代謝性酸中毒、心室性心律不整、甚至死亡等嚴重的全身性中毒的症候。臨床上，低血鈣所產生的肌肉僵直性抽搐(tetany)、Chvostek's sign、及 Trousseau's sign，在氟化物中毒病患身上不常出現，值得從業人員重視。文獻中所報告的最小口

服致死劑量為 1.5 gm (或 20 mg/kg)，病患可在數十分鐘內，在沒有明顯前兆的狀況下，突然心臟停止。皮膚接觸 70%的氫氟酸，佔體表面積 2.5%，即有致命的報告。對於氫氟酸的暴露，一般建議，只要病患有以下情況，就應將病患視為可能產生低血鈣、會危及生命的狀況來處理：1. 皮膚接觸濃度超過 50%體表面積超過 1%者。2. 皮膚接觸任何濃度超過體表面積 5%者。3. 吸入氫氟酸濃度超過 60%者。4. 食入氫氟酸者。

#### 4.4.1 食入

文獻中所報告的口服氫氟酸中毒的病患多導致死亡。口服氫氟酸除可產生口咽刺痛、灼傷、腸胃道症狀如噁心、嘔吐、腹痛、吐血等局部症狀外、亦可造成全身性症狀如頭暈、倦怠、抽搐、躁動、意識混亂、昏迷、心律不整、甚至心臟停止。嚴重病患可在數十分鐘內，在沒有明顯前兆的狀況下，突然心臟停止。

#### 4.4.2 皮膚接觸

最常發生氫氟酸暴露的部位就是皮膚。接觸氫氟酸的初期，皮膚

可僅產生輕度的皮膚泛紅或可嚴重至產生三度灼傷，如不予以治療，組織會繼續破壞，產生水皰、變白、變硬、變黑或潰瘍，甚至可造成整層皮膚壞死、壞疽、喪失肢體、永久性結疤、變形及永久性失能。此外，皮膚暴露也可產生全身性的症候並導致死亡。在國內，也曾有一位年輕人，因職業上的皮膚接觸，而致命的報告，因此，絕不可掉以輕心。

#### 4.4.3 呼吸道吸入

呼吸道吸入氫氟酸可產生咳嗽、局部刺痛、呼吸困難、胸悶、胸痛、氣管或支氣管出血、肺出血、肺塌陷、及成人呼吸窘迫症候群(Adult Respiratory Distress Syndrome, ARDS)等，嚴重病患甚至可在吸入 30 分鐘內快速死亡。此外，吸入氫氟酸，亦可產生延遲性傷害，病患可在吸入後數天或數週後發生出血性肺炎或成人呼吸窘迫症候群，導致延遲性死亡。Kirkpatrick 等建議，只要有以下狀況，就應先假設病患吸入性傷害的可能：1.接觸氫氟酸濃度超過 50%。 2.頭、頸部暴露氫氟酸。 3.身體暴露氫氟酸超過 5%的體表面積。 4.病患的衣服有浸泡到氫氟酸，或有延遲脫去衣服的情形。 5.在密閉空間暴露氫氟酸。

#### 4.4.4 眼睛接觸

眼睛暴露氫氟酸可快速產生疼痛、流淚、結膜發紅、角膜混濁等症候。根據研究顯示，氫氟酸對眼睛的傷害，比相同濃度的鹽酸還要嚴重，鹽酸通常只產生眼睛表面構造的傷害，而氫氟酸則可因氟離子侵入深部組織，而導致更深部眼球組織的破壞。氫氟酸對眼睛的傷害，可產生許多合併症，包括角膜混濁、視力變差、失明、葡萄膜炎(Uveitis)、青光眼、結膜結痂、眼瞼變形、乾性角膜炎、眼球穿孔等。眼睛只要暴露濃度 0.5% 以上的氫氟酸，即可產生嚴重的傷害。

#### 4.4.5 慢毒性或長期毒性

氟化物為骨頭之所需，但過量可能造成氟中毒(使骨質弱化及變性，即骨質硬化症)，氟中毒可能會有心臟、神經及腸的問題；吸入氟化物的量愈多，造成骨骼氟中毒的量也愈多，經過數年後過量氟化物可除去，骨骼氟中毒可能慢慢部分康復。尿中氟濃度應小於 4 mg/l。

## 4.5 急救措施

### 4.5.1 食入

可給予牛奶、含鈣或鎂溶液、含鎂胃乳、鈣片或含鎂胃乳片。可考慮經驗性給予靜脈注射鈣或鎂。然確實鈣或鎂給予的劑量及方式，目前仍未定論，但可能需給予與口服氫氟酸相等當量數的鈣或鎂，才足夠對抗氟離子所造成的毒性。

### 4.5.2 皮膚接觸

患部塗抹葡萄糖酸鈣(Calcium Gluconate)或氧化鎂的軟膏、溶液或乳膠，應一直輕輕按摩至少 30 分鐘，並繼續使用至疼痛消除 15 分鐘以上，才可停止。由於氫氟酸灼傷所產生的疼痛，是偵測氫氟酸是否產生組織擴散的一個很好的指標，因此，對於其他局部止痛劑的使用，一般建議，在局部鈣、鎂治療尚未完全時，暫時先不要給予局部止痛劑。對於氫氟酸灼傷形成的水泡，都應予以弄破、擴傷、並除去其中可能隱藏氟離子的任何壞死組織，擴傷的水泡底面應塗以含鈣或鎂的乳膠，以對抗氟離子所造成的毒性。已有動物研究顯示，靜脈注

射鎂鹽比起葡萄糖酸鈣，能更安全有效的抑制傷口範圍、深度的擴散、並可降低死亡率，由於靜脈注射鎂鹽，一般比鈣鹽安全，因此，對嚴重病患可考慮使用。

對於局部氫氟酸傷害，尚可使用局部浸潤注射(local infiltration)、動脈灌注(Intraarterial infusion)、及靜脈局部灌注(Intravenous regional perfusion)等方法，將含鈣或鎂溶液灌注至局部組織中，以對抗氟離子所造成的毒性。根據美國毒藥物諮詢(POISINDEX)建議，如病患在皮膚接觸後，有立即的組織傷害，或在沖洗後仍有局部紅、痛的現象，就應該考慮使用局部浸潤注射治療。

#### 4.5.3 呼吸道吸入

援助時需穿戴合適、安全的防護裝備，以確保自己的安全；移除污染源或將患者移至新鮮空氣處。若呼吸停止，立即由受訓過人員施予人工呼吸或心肺復甦術，應避免口對口接觸，最好在醫生的指示下，由受訓過之人員來施與氧氣，並立即就醫。對於呼吸道吸入，有人建議可考慮給予病患吸入 2.5%之葡萄糖酸鈣溶液。

#### 4.5.4 眼睛接觸

立即撐開眼皮，用緩和流動的溫水沖洗污染的眼睛 20 分鐘。小心勿使洗液沾染未受污染的眼睛，並立即送醫。若無法立即就醫，可滴 1 或 2 滴 0.5% 的 "Pontocaine" 鹽酸溶液 (Winthrop Laboratories)；眼睛灼傷不可用皮膚處理的方式處理。

對於塗以含鈣或鎂的眼藥膏，或結膜下注射葡萄糖酸鈣等方法，目前都認為反而會增加眼睛的傷害，不建議使用。

考慮使用血液透析：對於嚴重的氫氟酸中毒，除可施予靜脈注射含鈣或鎂的溶液外，由於氟離子在體內的分佈容積 (volume distribution) 為每公斤體重 0.5 至 0.7 公升，並不算高，因此有學者建議如病患合併高血鉀及高血氟時，可考慮使用血液透析治療。

## 4.6 滅火措施

應對於週遭之火災，使用合適之滅火劑來滅火；消防人員必須配戴 A 級氣密式化學防護衣及空氣呼吸器。滅火時可能遭遇之特殊危害： 1. 水與其接觸有猛烈噴出 HF 的危險，故水不可直接與打開或洩漏的容器接觸。 2. HF 儲存於金屬容器時，易燃性的氫氣可能產生並累積。

## 4.7 洩漏處理方法

### 4.7.1 個人應注意事項

1. 在污染區尚未完全清理乾淨前，應限制人員接近該區。
2. 確定清理工作是由受過訓練的人員負責。
3. 提供適當的個人防護裝備。

### 4.7.2 環境注意事項

1. 穿戴供氣式抗酸服以達最大的防護效果。
2. 撲滅或除去所有的發火源。
3. 報告政府安全衛生與環境相關單位。

#### 4.7.3 清理方法

1. 誤碰觸洩漏物。
2. 避免外洩物流入下水道，水溝或其他密閉空間。
3. 在安全許可狀況下，設法阻止或減少洩漏。
4. 小量液體洩露時用不會和外洩物反應的吸收劑吸除並置於適當密閉，有著標示之容器內。
5. 用水沖洗洩漏區域。
6. 不要直接加水於洩露源亦不要讓水流入 HF 容器槽內。
7. 若可能則將外洩容器倒轉，使氣體逸出，代替液體流出。
8. 若不能阻露時，將洩漏容器移至安全處所洩空修理。

## 4.8 安全處置與儲存方式

### 4.8.1 處置

1. HF 會與某些容器材質或污染物反應產生爆炸性氫氣。
2. 開 HF 容器時，確定工作區域通風良好且無火花或引燃源存在。
3. 含 HF 的製程須極小心操作。
4. 避免讓釋出的蒸氣進入工作區的空氣中。
5. 在通風良好的特定區內操作並採最小用量。
6. 須備隨時可用於滅火及處理洩漏的緊急應變裝置。
7. 無水 HF 應貯存與鋼材壓力容器中。
8. 風扇與電氣設備應為防爆型設備。
9. 考慮裝設洩漏偵測與警示系統。
10. 於適當處張貼警示符號。
11. 定期檢查有無損毀或洩漏等瑕疵。

### 4.8.2 貯存

1. 所有貯存容器應遠離熱且避免陽光直射。

2. 貯存區應有適當且獨立的通風，並遠離熱源及火花。
3. 貯存區的建材、照明與通風系統應抗腐蝕。
4. 限量貯存，並限制人員進入儲存區。
5. 貯存區要與員工密集之工作區域分開。

## 4.9 暴露預防措施

### 4.9.1 工程控制

1. 在完全密閉中操作。
2. 整體換氣或局部排氣裝置。

### 4.9.2 控制參數

1. 八小時日時量平均容許濃度(TWA)：3 ppm。
2. 短時間時量平均容許濃度(STEL)：6 ppm。
3. 生物指標(BEIs)：實驗前尿中每克肌酸含氟離子 3 mg。

### 4.9.3 個人防護設備

#### 1. 呼吸防護：

30 ppm 以下：含防 HF 濾罐的動力型空氣淨化式或全面型化學濾

罐式呼吸防護具、含防 HF 濾罐的防毒面罩、全面

型自攜式或供氣式呼吸防護具。

未知濃度：正壓自攜式呼吸防護具、正壓全面型供氣式呼吸防護

具輔以正壓自攜式呼吸防護具。

逃生：已含防 HF 濾罐之氣體面罩、逃生型自攜式呼吸防護具。



圖 4.1 呼吸防護具

2. 手部防護：防滲手套，材質建議以 Saranex、Barricade、Chemrel

、Responder 為佳。



圖 4.2 手部防護具

3. 眼睛防護：化學安全護目鏡、寬緣硬質工作帽附有全面式護面罩。



圖 4.3 眼睛防護具



圖 4.4 面部與頭部防護具

4. 皮膚及身體防護：上述橡膠材質連身式防護衣、工作靴。



圖 4.5 身體防護具

#### 4.9.4 衛生措施

1. 工作後儘速脫掉污染之衣物，洗淨後才可再穿戴或丟棄，且須告知洗衣人員污染物之危害性。
2. 工作場所嚴禁抽菸或飲食。
3. 處理此物後，須徹底洗手。
4. 維持作業場所清潔。

#### 4.10 安定性及反應性

##### 4.10.1 安定性

正常狀況下安定。

##### 4.10.2 應避免之物質與特殊狀況下可能之危害反應

1. 鹼(如苛性鈉 NaOH)：劇烈反應。
2. 氟氣：與 50% HF 溶液劇烈反應，可能引起火災。

3. 三氧化砷：反應產生大量熱。
4. 玻璃、陶器、含矽石金屬、天然橡膠及天然皮：HF 可將其溶解。
5. 除臘、鉛及白金外大部分金屬：HF 可將其腐蝕。

## 第五章、氟化碳於建築塗料之應用

### 5.1 含氟之高分子塗料

可塑型之氟化樹脂：PTFE，PVDF

溶劑可溶型之氟化樹：FEVE

#### 5.1.1 熱可塑性氟化樹脂

PTFE：高熔融黏度  $10\text{GPa} \cdot \text{s}$  at  $380^\circ\text{C}$

高熔點  $327^\circ\text{C}$

不溶於大部分的溶劑

PVDF：熔點  $165\sim 180^\circ\text{C}$

高於熔點時溶於有機溶劑之中

塗料種類	分散媒	氟化樹脂	其他樹脂	塗膜中的氟素樹脂
分散型	有機溶劑 水	微粒子	無	融著
粉體	無	微粒子	無	融著
變性氟化樹脂	有機溶劑 水	微粒子	有	粒子的原狀
乳膠型	有機溶劑	微粒子	有	溶解，與其他樹脂形成 高分子合金化
溶液	有機溶劑	溶解	有	和其他樹脂反應形成 立體三維化

表 5.1 含氟塗料之型態種類

	壓縮	擠壓	射出成形	粉體	分散	溶液
PTFE	△	△	×	×	○	×
FEP	○	○	○	○	○	×
PFA	○	○	○	○	×	×
ETFE	○	○	○	○	×	×
PVDF	○	○	○	○	○	×
PVF	△	△	×	×	×	×
FEVE	—	—	—	○	○	○
橡膠	×	○	○	—	○	△

表 5.2 氟化高分子加工入塗料的各方式比較

### 5.1.2 溶劑可溶性氟化樹脂

基本特性：	比重	1.4 ~ 1.5
	平均分子量	Mn = 3000 ~ 100000 Mw = 6000 ~ 200000
	氟含有率	22 ~ 30 wt%
	玻璃轉換溫度	15 ~ 70°C
	熱分解溫度	240 ~ 250°C

FEVE 系樹脂：高固態型

乳膠型

粉體塗料

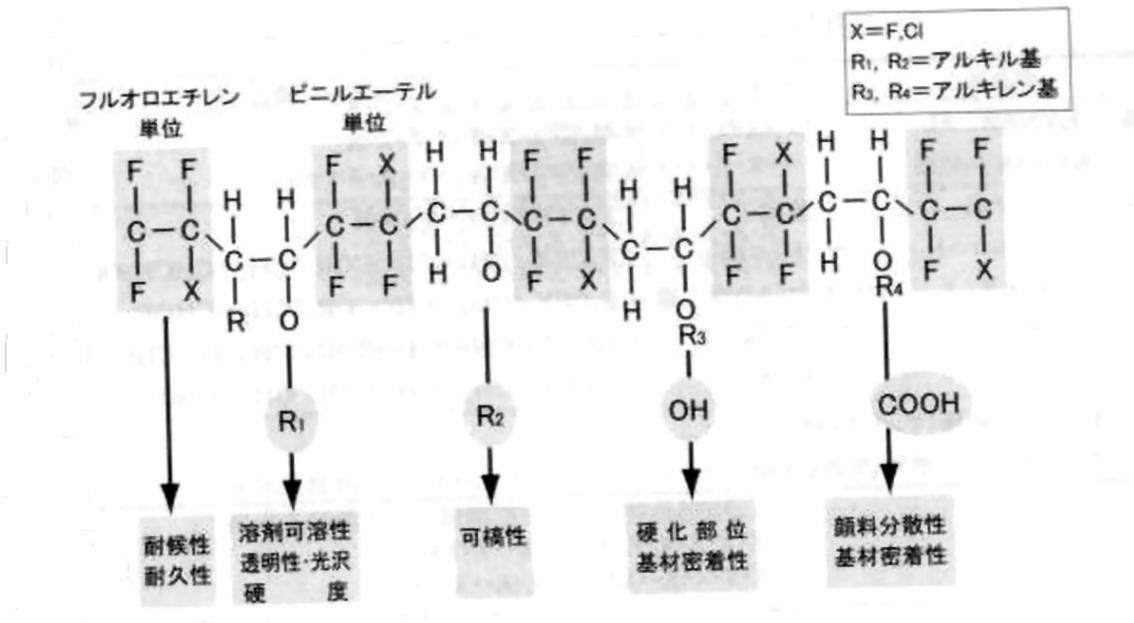


圖 5.1 FEVE(CTFE, TFE 與 VE 之聚合物)

項目/品種	LF100	LF200	LF400	LF600	LF936
不揮發成分 濃度(wt%)	50	60	50	50	65
比重	1.08	1.12	1.07	1.03	1.16
溶媒	二甲苯	二甲苯	二甲苯	二甲苯/丙酮	二甲苯
特長	高黏度	低黏度	酸性	高伸長率	厚膜塗裝

表 5.3 塗料用氟化樹脂主要品種之物性

外觀	乳白色液體
固體成分濃度(wt%)	50
離子性	陰離子性
粒徑(nm)	0.1~0.2
MFT(°C)	25~60

表 5.4 塗料用乳狀氟化樹脂的基本物性

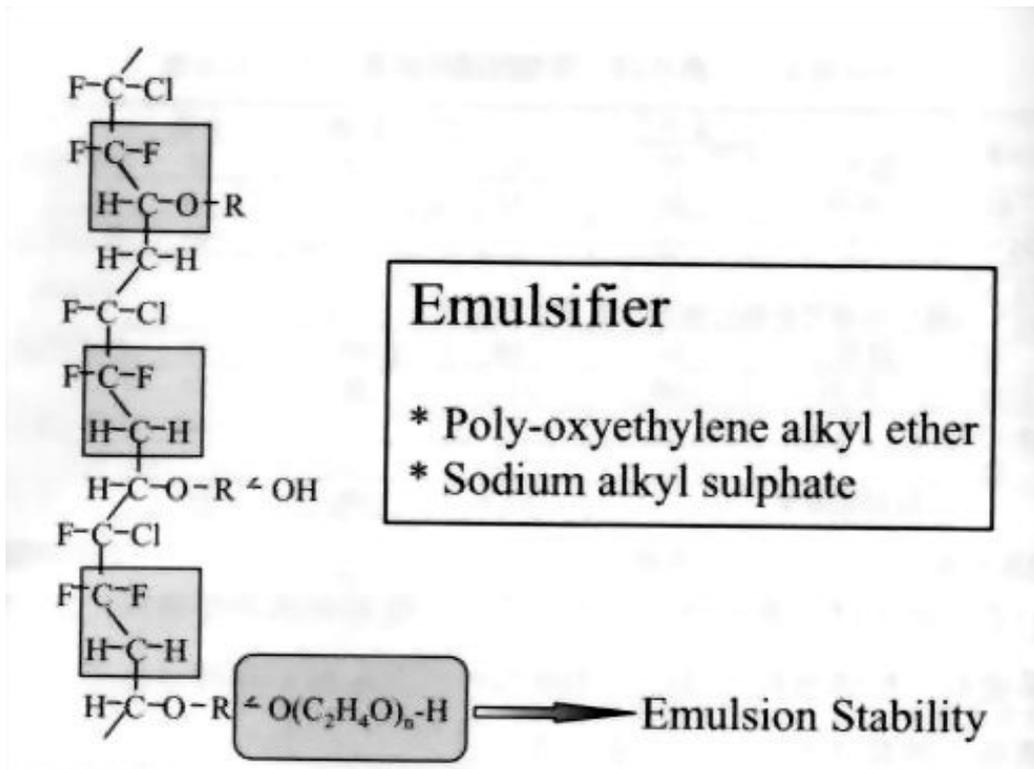


圖 5.2 塗料用之乳狀氟化樹脂結構

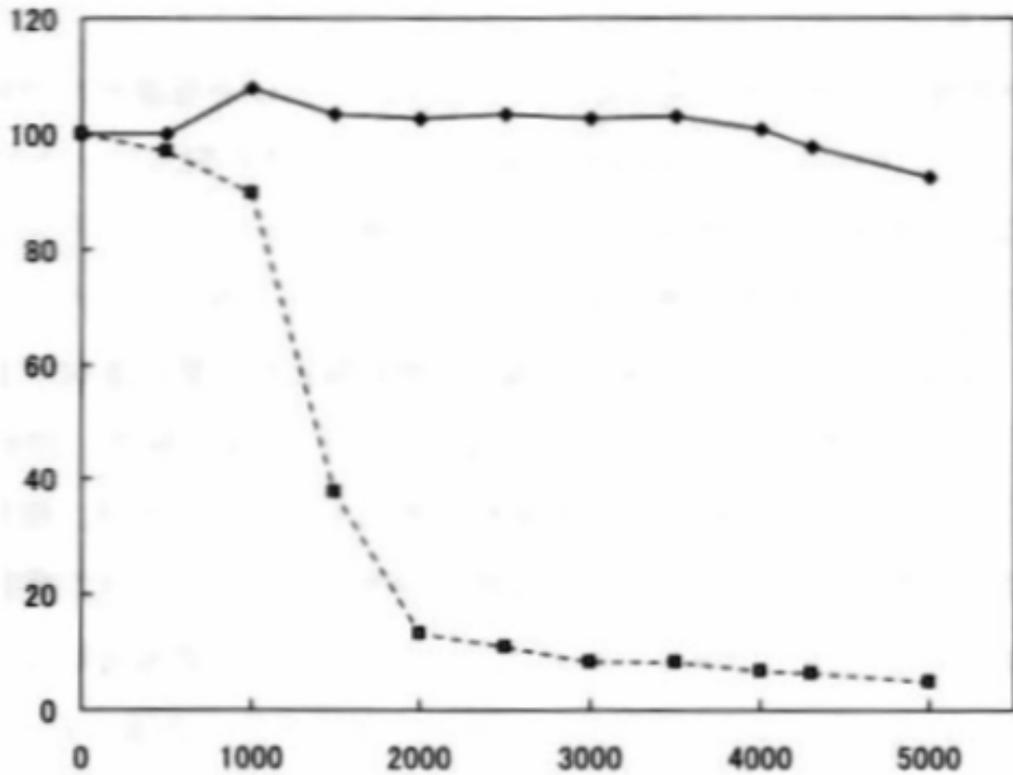


圖 5.3 乳狀型 FEVE 塗料促進耐候性試驗

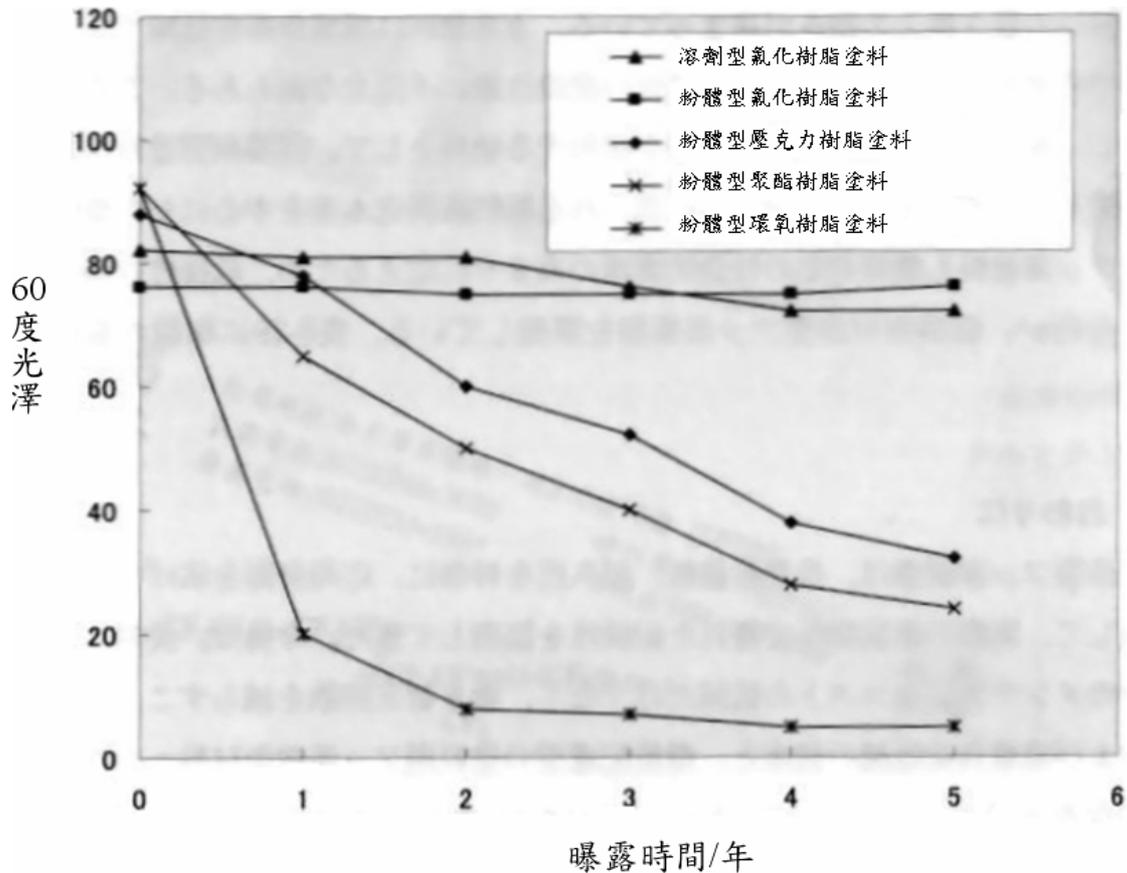


圖 5.4 熱硬化性氟化樹脂塗料與其他塗料的耐候性比較

## 5.2 氟化碳覆層研究

當鋁、石墨與氟氣的三元系統在 450~600°C 的溫度下反應，會在鋁金屬的表面形成由氟化碳覆蓋的氟化鋁薄膜，這個薄膜的組成是由相當薄的氟化碳層包覆相當薄的氟化鋁層而成；水滴在薄膜上的接觸角約是 120°，但經過 45 天後接觸角會降低 85~95°，這可能是因為氟化碳與濕氣或水滴產生反應。在薄膜當中幾乎沒有氧的存在，薄膜的形成是由於氟化碳的熱分解所產生的碳還原鋁表面的氧化層所致。

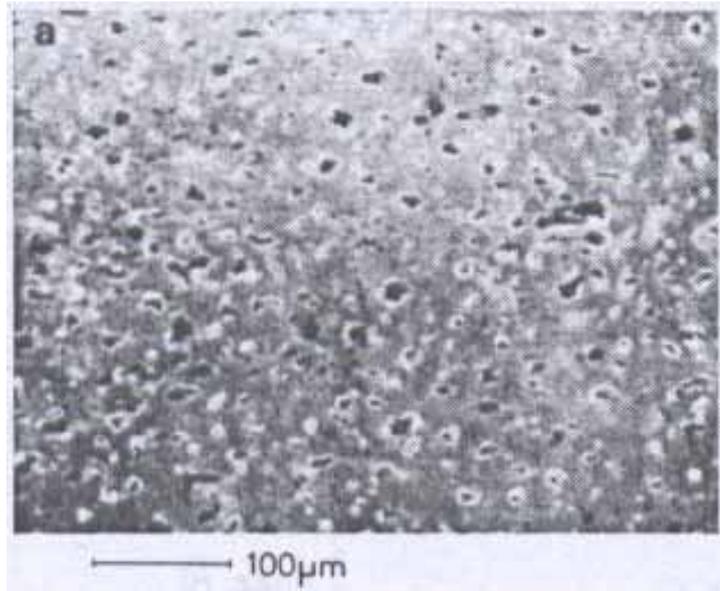


圖 5.5(a) 鋁表面氟化碳薄膜 SEM 照片(500°C, 24 小時)  
薄膜表面構造，液滴階觸角為 124.1°。

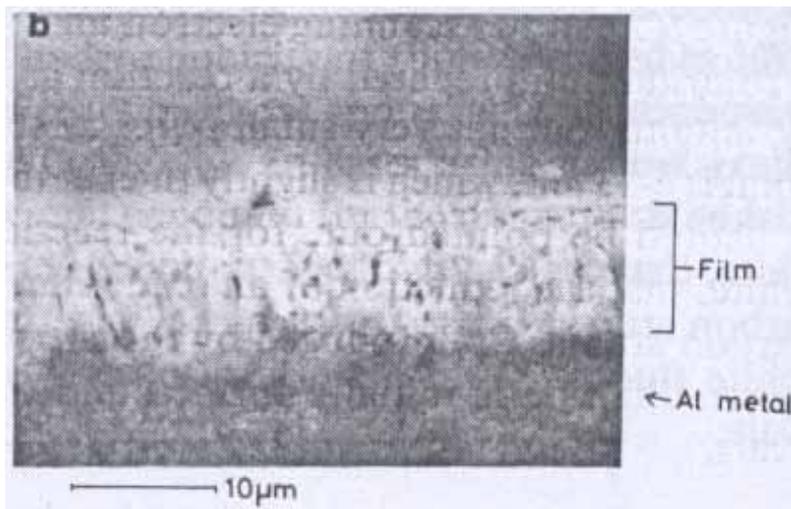
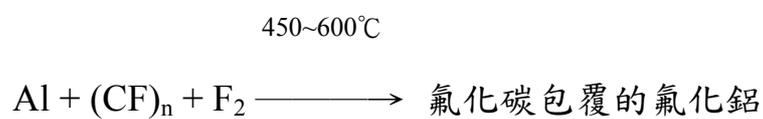


圖 5.5(b) 鋁表面氟化碳薄膜 SEM 照片(500°C, 24 小時)  
薄膜橫切面圖，液滴接觸角為 123°。

由氟化碳包覆的氟化鋁薄膜的形成是因為鋁金屬與氟化碳在氟氣的環境中反應，反應溫度為 450~600°C，反應式大致如下：



此薄膜具有相當低的表面能，水滴在其表面的接觸角約為  $120^\circ$ ，且是良好的絕緣體；接觸角值與氟化碳的基底面相同。此薄膜也可以使用其他方法來製造，將鋁金屬、石墨與氟氣置於相同溫度的環境中成為三元系統，氟化碳將會優先形成而後與鋁金屬反應；因石墨置於氟氣環境當中加熱即可產生氟化碳，使用此三元系統會比較方便且可以降低成本，較為理想。

隨著鋁金屬、石墨、氟氣的三元系統的反應溫度升高，水滴的接觸角也會隨著增加，因為反應溫度愈高 F/C ratio 也會愈高，從  $350^\circ\text{C}$  到  $600^\circ\text{C}$ ，F/C ratio 從 0.5 增加到 1，此數值愈高則接觸角愈大，即疏水性愈好；氟化碳的顏色也從灰色逐漸變淺，最後變成白色。

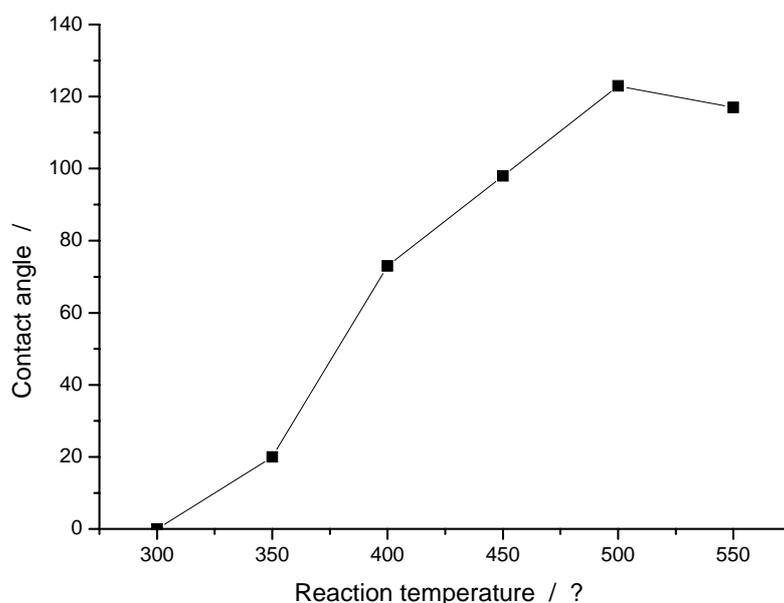


圖 5.6 氟化碳薄膜表面水滴接觸角與反應溫度的關係  
(反應時間為 24 小時)

反應時間的不同也會對接觸角值造成影響，若以相同反應溫度 500°C 來比較，反應時間 6 小時的試片接觸角約為 103°，接觸角隨著反應時間增加，在 24 小時達到最大值約 123°，當 48 小時時卻反而減少到約 118°；據此推測若反應時間超過 24 小時，可能會造成氟化碳開始分解。

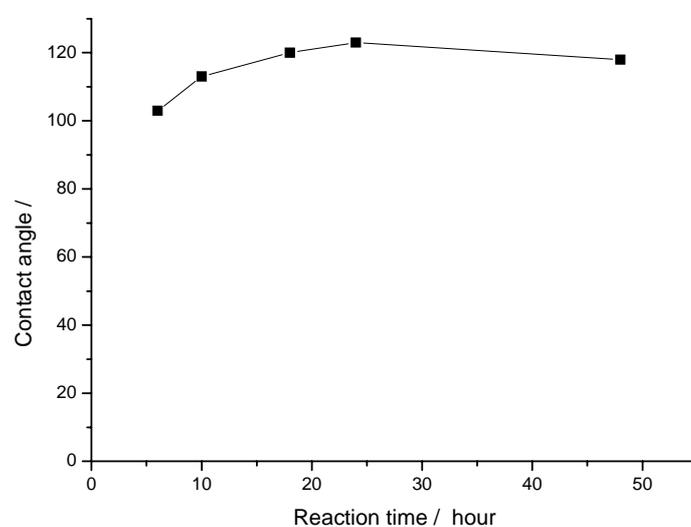


圖 5.7 接觸角與反應時間之關係(反應溫度為 500°C)

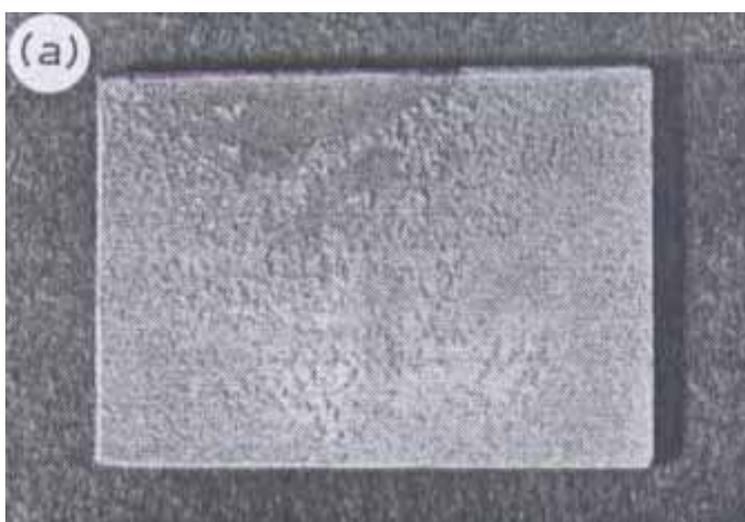


圖 5.8(a) 鋁表面薄膜 SEM 照片，反應條件：12hrs、500°C，接觸角：30.5°，膜厚：50~100 $\mu\text{m}$ 。

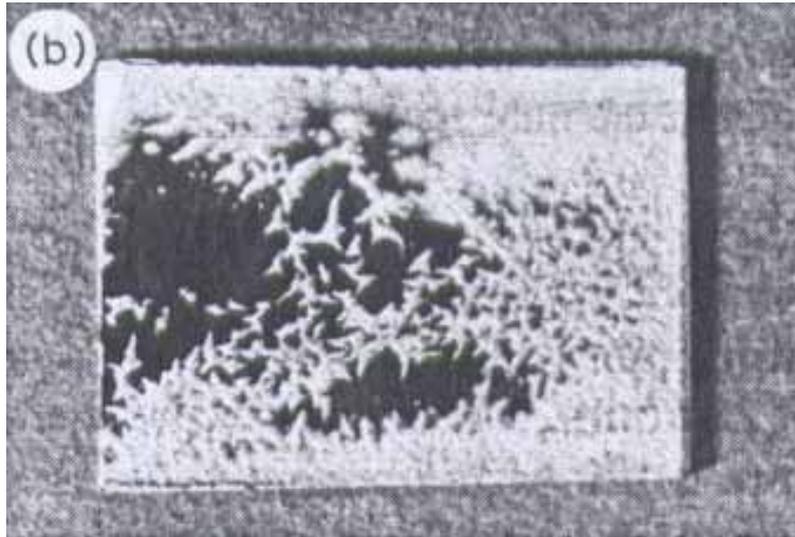


圖 5.8(b) 鋁表面薄膜 SEM 照片，反應條件：18hrs、500°C，接觸角：89°(黑色部分)、50°(白色部份)。

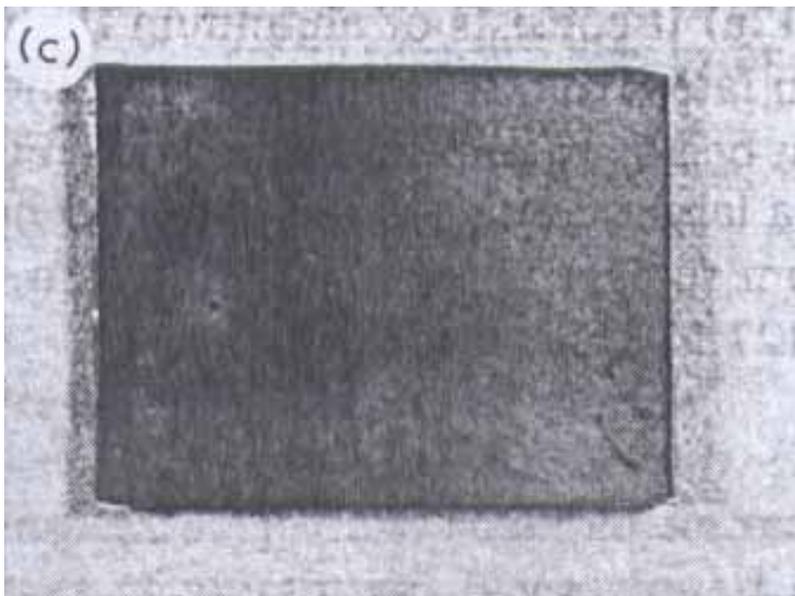


圖 5.8(c) 鋁表面薄膜 SEM 照片，反應條件：24hrs、500°C，接觸角：127.5°，膜厚：3~8 $\mu\text{m}$ 。

反應時間也與氟化碳覆層的厚度有關係，一樣以反應溫度 500°C 的試片來作比較，反應時間 12 小時的試片膜厚約 50~100 $\mu\text{m}$ ，而當反應時間到達 24 小時，薄膜厚度則減少到 3~8 $\mu\text{m}$ ；可能的原因為在 12 小時時形成的薄膜結構較為鬆散，會隨著反應時間變得愈緻密，到

24 小時的時候，只剩 12 小的約 1/100，此薄膜的緻密度應也是影響接觸角的因素之一。

完成氟化碳與氟化鋁覆層的鋁金屬在空氣中放置多日後，在 45 天中接觸角從  $120^\circ$  逐漸降低到  $85\sim 95^\circ$ ，這個現象可能是因為氟化碳與空氣中的濕氣或接觸角測試中所使用的水滴產生反應所致。使用接觸角測試的氟化碳薄膜的接觸角降低趨勢，比單純只置放在空氣當中的試片的接觸角還要大，因此推測水分對於氟化碳薄膜的耐久性可能具有相當的影響。

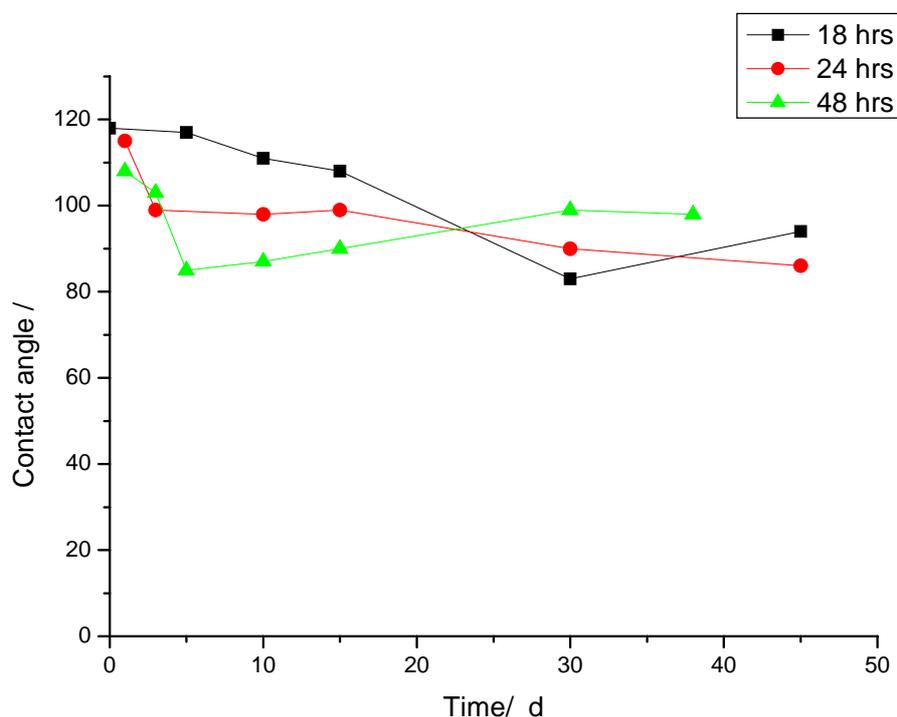


圖 5.9 試片放置時間與接觸角變化之關係，反應溫度均為  $500^\circ\text{C}$   
(■: 反應時間 18 小時; ●: 24 小時; ▲: 48 小時)

### 5.3 接觸角測試

使用氟化碳粉末加入油性水泥漆中，塗於玻璃片上，待塗料完全乾燥後，測量塗料表面之水滴接觸角值。油性水泥漆中固成份(壓克力樹脂: Acrylic resin、二氧化鈦: TiO<sub>2</sub>)佔 60%，另外 40%為二甲苯與甲苯。除了氟化碳以外，亦加入 DPG 粉末，試驗其對於油漆塗料疏水性之影響，並以數種不同比例濃度來做比較。

總共有 6 組試片，分別為：

1. 100g 塗料 + 0.1g 氟化碳
2. 100g 塗料 + 0.1g DPG
3. 100g 塗料 + 0.1g 氟化碳 + 0.1g DPG
4. 100g 塗料 + 0.2g 氟化碳
5. 100g 塗料 + 0.4g 氟化碳
6. 100g 塗料

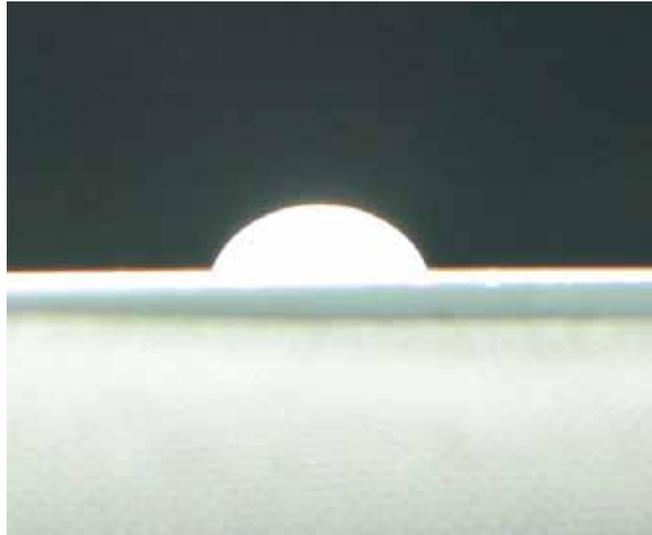


圖 5.10.1 100g 塗料+0.1g 氟化碳，接觸角：82°

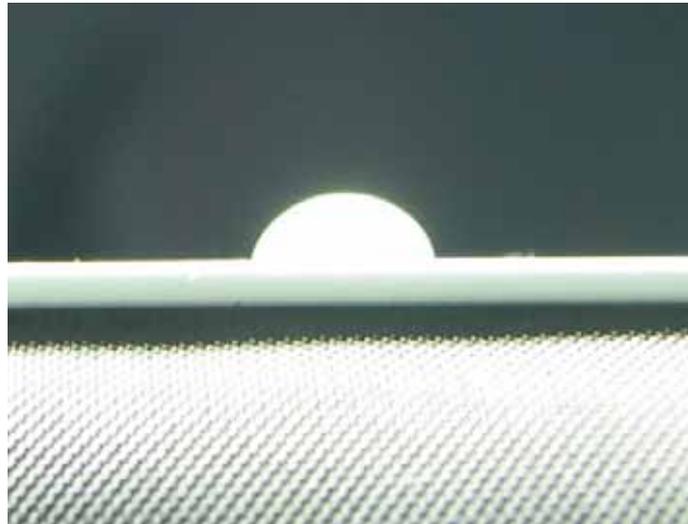


圖 5.10.2 100g 塗料+0.1gDPG，接觸角：85°

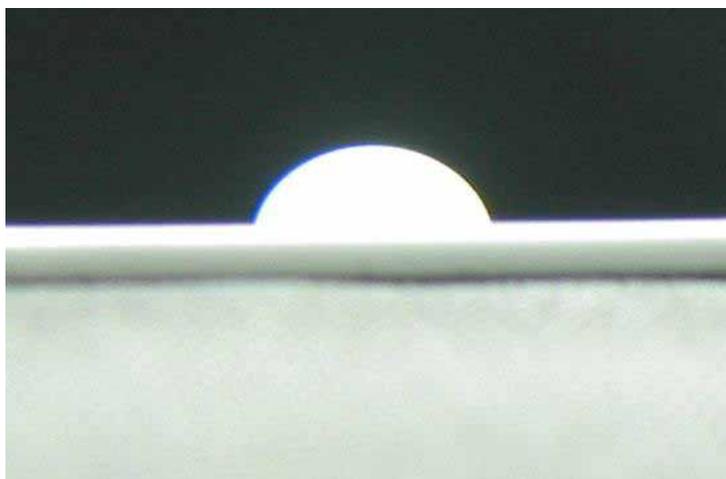


圖 5.10.3 100g 塗料+0.1g 氟化碳+0.1gDPG，接觸角：88°

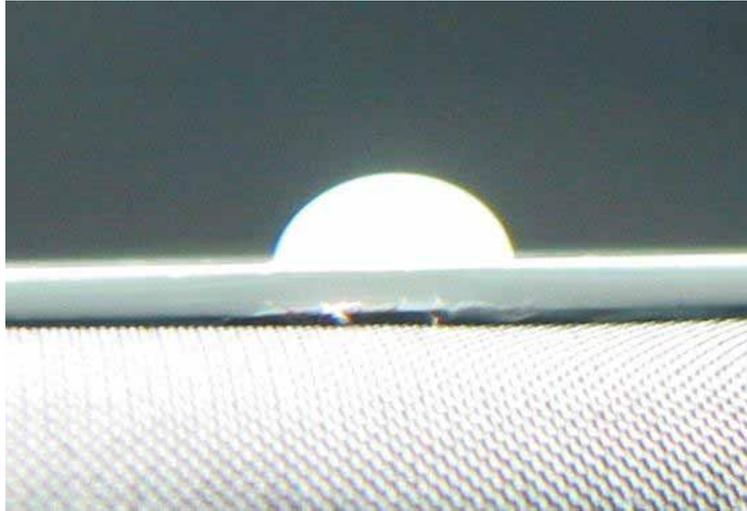


圖 5.10.4 100g 塗料+0.2g 氟化碳，接觸角：87°

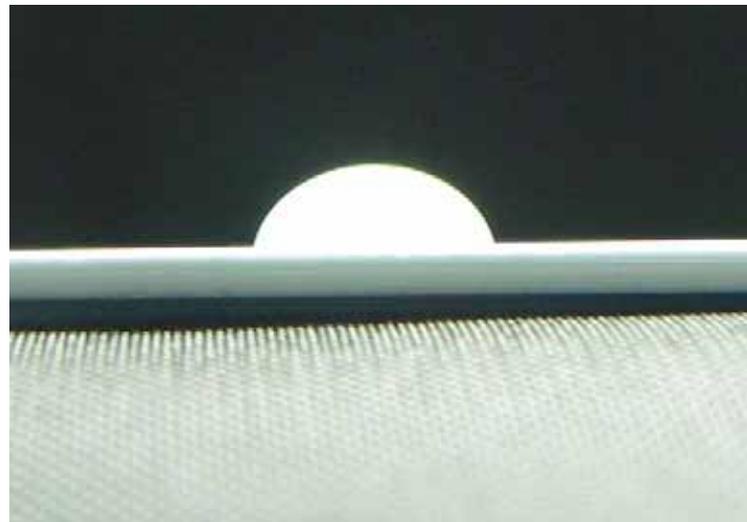


圖 5.10.5 100g 塗料+0.4g 氟化碳，接觸角：88°



圖 5.10.5 100g 塗料，接觸角：77°

## 5.4 結果與討論

由試片 1~5 的資訊中發現，接觸角約在 82~88° 之間，對於氟化碳與 DPG 的添加量並無相當顯著的差異；但相較於僅有塗料的試片 6，有添加氟化碳與 DPG 之試片的接觸角的確明顯增加。

在鋁金屬的氟化碳覆層研究當中，表面氟化碳薄膜上的水滴接觸角能達到 120° 左右，證實氟化碳用於表層覆膜的確可增加疏水性。試片 1~5 的接觸角並無顯著增加的可能性有三：1. 僅有 0.1 wt% ~ 0.4 wt% 濃度的氟化碳，對疏水性的增加有限；2. 直接加入塗料當中的氟化碳並無達到良好的分散性；3. 氟化碳難溶於溶劑當中，無法發揮最大的功用。

針對這三個問題，我們目前預期解決的方法為：將添加的氟化碳，由目前的 0.4 wt% 提高至 2 wt% 以上，觀察疏水性是否有明顯改善；並將塗料攪拌時間延長，更均勻後再塗布，盡量避免過久的靜置。

以往石墨材料加入塗料當中，多是作為防火材質，這次我們將 DPG 粉末一同進行實驗，發現對疏水性能似乎也有一些改善，若有機會再進行後續的實驗，希望能找出 DPG 對塗料疏水性與耐候性之性質與影響。

另一方面，曾經試驗過用來溶解氟化碳的有機溶劑有丙酮、丁酮、乙醇、丁酸乙酯等，溶解度均極不理想，若能找到能有較高溶解

度之溶劑，或許對疏水性質的改善會有幫助。但相對來說，目前也無法證實溶解度的增加，同時也能提高疏水性。

因所獲得的氟化碳量相當少且時間極晚，故能做的研究範圍嚴重受限，試片數量與種類均少，亦無法進行需耗時 1000 小時以上的耐候性測試，整體研究並不完整，實為可惜。

## 第六章、結論

氟化碳表面覆層在疏水性方面的性能，已由其他研究得到證實，但於建築塗料上的應用卻是個極新鮮的主題。

利用高溫使得碳與氟形成氟化碳薄膜於物體表面的方法，應是無法使用在建築方面，若能將氟化碳以塗料的方式塗佈於建築結構之外牆，應能大幅提高塗料之疏水性與耐候性。

在鋁金屬外的氟化碳覆層薄膜，會隨著時間而減低效用，因為氟化碳直接暴露在空氣中，直接受到空氣中水分與氧氣的作用。將氟化碳摻入塗料當中使用，不但能使此塗料具有比原本性質更佳的疏水性，氟化碳也能受到塗料的保護隔絕空氣與水分，對於其疏水性能的保持與耐久性應能有正面的幫助。

目前還無法找出對氟化碳有較高溶解度之溶劑，卻也無法證實若真能全部溶解，最重要的疏水性質是否還能維持高效能；將塗料中氟化碳的濃度與分散度提高再進行塗佈，是現階段最實際與可能有最高效能的做法。

礙於儀器從日本進口報關等繁複過程耗掉太多時間，僅能在相當晚的時間得到極少量的氟化碳，有許多研究方向無法進行殊為可惜，若還有機會希望能再與相關單位合作，在儀器裝置已經裝配妥當時再進行更完整的研究。

## 參考文獻

### 英文部分

1. H. O. Pierson, *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond, and Fullerenes: Properties, Processing, and Applications*, Noyes Publications, 1993, pp. 364-365.
2. D. L. Dorset and M. P. McCourt, "Disorder and the Molecular Packing of C<sub>60</sub> Buckminsterfullerene: a Direct Electron-Crystallographic Analysis," *Acta Cryst. A*, Vol. 50, 1994, pp. 344-351.
3. Y.-H. Lee, W.-K. Chang, C.-H. Fang, Y.-F. Huang, and A. A. Wang, "Electronic Behavior of Li-GIC in the Lithium Secondary Battery", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 53, 1998, pp. 243-246.
4. Y.-C. Chang, H.-J. Sohn, C.-H. Ku, Y.-G. Wang, Y. Korai, I. Mochita, "Anodic Performances of Mesocarbon Microbeads (MCMB) Prepared from Synthetic Naphthalene Istropic Pitch," *Carbon*, Vol. 37, 1999, pp. 364-365.
5. A. R. Ubbelohde and F. A. Lewis, *Graphite and its Crystal Compounds*, Oxford Press, 1960, London.
6. Y.H. Lee, K.C. Pan, Y.Y. Lin, V. Subramanian, T. Prem Kumar, G. T. K. Fey, "Graphite with fullerene and filamentous carbon structures formed from iron melt as a lithium-intercalating anode", *Materials Letters*, Vol. 57, 2003, pp. 1113-1119.
7. Y. Lin Ray, Y. Austin Chang, G. Reddy Raman, C. T Liu, "Design Fundamentals of High Temperature composites and Metal- Ceramics Systems", *TMS*, 1996, pp. 385-396.

8. R. Yazami, M. Deschamps, S. Genies, J. C. Frison and J. Ledran, " Study of The Carbon Material Electrolyte Interface ", *Extended Abstracts, P.107. of 8th. International Meeting on Lithium Batteries*, June 1996, pp. 16-21.
9. S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature (London)* 363 (1993) 603.
10. J.P. Issi, L. Langer, J. Heremans, C.H. Olk, *Carbon* 33 (7) (1995) 941.
11. C.F. Cornwell, L.T. Wille, *Chem. Phys. Lett.* 287 (1997) 262.
12. A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl, C.H. Kiang, D.S. Bethune, M.J. Heben, *Nature (London)* 386 (1997) 377.
13. A.G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolauv, C.B. Huffman, F.J. Rodriguez-Macias, P.J. Boul, H. Lu. D. Heymann, D.T. Colbert, R.S. Lee, J.E. Fischer, A.M. Rao, P.C. Eklund, R.E. Smalley, *Appl. Phys. A* (1998, in press).
14. J. Liu, A. Rinzler, H. Dai, J. Hafner, R. Bradley, A. Lu, K. SHELIMOV, C.Huffman, F.J. Rodriguez-Macias, P.Boul, T. Iverson, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *Science*(1998, in press).
15. J. Aibara, *J. Phys. Chem.* 98(1994) 9773.
16. R.J. Lagow, R.B. Badachape, J.L. Wood, J.L. Margrave, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 12 (1974) 1268.
17. R.taylor, J.H. Holloway, E.G. Hope, A.G. Avent, G.J. Langley, T.J. Dennis, J.P. Hare, H.W. Kroto, D.R.M. WALton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 9(1992) 665
18. A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H Dai, P. Petit, J. Robet, C. Xu, Y.-H. Lee, S.-G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E, SUseria, D. Tomanek, J.E. Fischer, R.B. Smalley, *Science* 273(1996)483.
19. N.Watanabe, T. Nakajima, H. Touhara, *Graphite Fluorides*, Elsevier, Amsterdam, 1988.
- 20 P, Kamarchik, J.L. Margrave, *Acc. Chem. Res.* 11 (1978) 296.
21. H. Selig, C. Lifshitz, T. Peres, J.E. Fischer, A.R. McGhie, W.J.

- Romanow, J.P. McCauley, A.B. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 5475.
22. A. Hamwi, H. Alvergnat, S. Bonnamy, F. Beguin, *Carbon* 35 (6) (1997) 723.
23. F. Richter, K.R. Subbaswamy, *Phys. Rev. Lett.* 79 (14) (1997) 2738.
24. A.M.Rao, E. Richer, S. Bandow, B. Chase, P.C. Eklund, K.A. Williams, S. Fang, K.R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thes, R.E. Smally, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Science* 275 (1997) 187.
25. Watanabe, N. and Fukuda, M., US Patent No. 3,536,532, 1970.
26. Fukuda, M. and Iijima, T., *Prog. Batt. Solar Cells*, 1978, 1, 26.
27. Ruff, O., Bretschneider, O. and Ebert, F., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 1934, 217, 1.
28. Rudorff, W. and Rudorff, G., *Chem. Ber.*, 1947, 80, 413.
29. Lagow, R. J., Badachhape, R. B., Wood, J. L. and Margrave, J. L., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1974, 1268.
30. Takashima, M. and Watanabe, N., *Nippon Kagaku Kaishi*, 1975, 432.
31. Ebert, L., Brauman, J. and Juggins, R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, 96, 7841.
32. Kita, Y., Watanabe, N. and Fujii, Y., *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 101, 3838.
33. Touhara, H., Kadono, K., Fujii, Y. and Watanabe, N., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 1987, 544, 7.
34. Rietveld, H. M., *J. Appl. Cryst.*, 1967, 2, 65.
35. Izumi, F., *Nippon Kessho Gakkaishi*, 1985, 27, 23.
36. Izumi, F., *Kobutsugaku Zasshi*, 1985, 17, 37.
37. Warren, B.E., *Phys. Rev.*, 1941, 59, 693.

38. Houska, C.R. and Warren, B.E., *J. Appl. Phys.*, 1954, 25, 1503.
39. Noda, T., Iwatsuki, M. and Inagaki, M., *Tanso*, 1966, No. 47, 14.
40. Fujimoto, H., *Tanso*, 1995, No. 168, 179.
41. Fujimoto, H., Mabuchi, A., Tokumitsu, K. and Kasuh, T., *Carbon*, 1996, 34, 1115.
42. O. Ruff, O. Bretschneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 217 (1934) 1-18.
43. W. Rudorff, G. Rudorff, *Chem. Ber.* 89 (1947) 417-423.
44. N. Watanabe, T. Nakajima, H. Touhara, Graphite Fluorides, *Elsevier*, Amsterdam, 1988.
45. T. Nakajima, N. Watanabe, Graphite Fluorides and Carbon-Fluorine Compounds, *CRC Press*, Boca Raton, 1991.
46. T. Nakajima, Synthesis, structure, and physicochemical properties of Fluorine-graphite intercalation compounds, in: T. Nakajima (Ed.), Fluorine-Carbon and Fluoride Carbon Materials, *Marcel Dekker*, New York, 1995, pp. 1-32.
47. T. Nakajima, Fluorinated carbon materials for energy conversion, in: T. Nakajima, B. Zemva, A. Tressaud (Eds.), Advanced Inorganic Fluorides, *Elsevier*, Amsterdam, 2000, pp. 493-520.
48. T. Mallouk, N. Bartlett, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1983) 103-104.