

# 第一章 序論

隨著對各式產品微小化的需求，人類的科技文明即將由微米 ( $\mu\text{m}$ ,  $10^{-6}$  m) 時代逐步進入所謂的奈米 (nm,  $10^{-9}$  m) 時代。1985年，英國的Kroto、美國的Curl及Smalley發現足球狀的碳六十 (fullerene)<sup>[1]</sup>，開啟了碳材研究的新方向，但直至1991年，日本的Iijima以電弧放電法發現了奈米碳管<sup>[2]</sup>，才使奈米碳材研究推向一個嶄新的世界。碳族因為碳六十與奈米碳管而受到廣大的注目，而在過去的十年內，除了探討碳材過人的機械及光電性質，在其實用性上也著墨許多。以奈米碳管為例，其應用範圍由場發射顯示器的場發射體<sup>[3]</sup>、儲氫材料<sup>[4]</sup>、二次電池<sup>[5]</sup>、燃料電池<sup>[6]</sup>、場效電晶體的閘極<sup>[7]</sup>、吸附劑<sup>[8]</sup>、到催化劑承載體<sup>[9]</sup>等。

製備碳的一維奈米材料，除了電弧放電法(Arc Discharge)<sup>[2]</sup>之外，還有雷射消融法 (Laser Ablation)<sup>[10]</sup> 及化學氣相沉積法 (CVD, Chemical Vapor Deposition)<sup>[11]</sup>。但時至今日，反應並不只是製備出產物，為了能增加應用性，反應必須能夠一舉得到大範圍、高密度、直列且平整的一維奈米結構，因此利用模板作為成長奈米材料的基材，而選擇具有均一性和週期性排列的模板成為非常重要的課題。

早在1923年，就已經有文獻報導，將鋁表面進行陽極處理形成緻

密的氧化鋁層可用來保護金屬避免腐蝕、磨耗，亦可在表面上做裝飾<sup>[12]</sup>。此後，對於陽極處理氧化鋁 (AAO, Anodic Aluminum Oxide)<sup>[12-17]</sup> 的研究一直都沒有停止，但其用途仍舊沒有什麼改變。時至1995年，日本的 Hideki Masuda 教授發現，只有在特定的陽極處理條件下，氧化鋁才會自我組裝排列 (self-organized) 形成極為整齊的蜂巢狀結構<sup>[13]</sup>。而由於此法所得之AAO孔徑大小落在奈米尺度，長度可至數十微米，又能形成高密度堆積的六角形孔洞圓柱結構，且其價格低廉、製備容易，只要改變電壓、電流值或電解液，就能夠隨著需求改變其孔徑大小<sup>[13-17]</sup>，目前文獻報導中，孔徑大小範圍為4 - 420 nm<sup>[13,16]</sup>，這樣的大範圍奈米孔洞陣列，近幾年來被大量的利用在製備一維奈米材料<sup>[18-23,25,29,33-35]</sup>。



有許多方法是利用AAO作為模板來製備一維奈米材料<sup>[18-23]</sup>，其適用範圍可由碳材<sup>[19,20,25,29,33-35]</sup>、金屬<sup>[21]</sup>、半導體<sup>[22]</sup>至聚合物<sup>[18,23]</sup>，製程方法有化學氣相沉積<sup>[19,20,33-35]</sup>、電化學沉積 (electrodeposition)<sup>[18,21,22]</sup> 或將反應溶液填充進入AAO孔道中<sup>[23]</sup>等來形成一維奈米結構。利用模板來製備這些一維奈米結構材料的特點是所得之產物半徑大小均一，長度也相當，且亦可形成陣列，而容易做後續的測量及處理。

在所有利用模板作為控制碳材成長形狀的文獻中，通常依然需要金屬作為催化劑，反應時先使用電化學沉積法，將鐵、鈷或鎳的顆粒

沉積入AAO通道底部，再藉由通入含碳（如：乙炔、乙烯、甲烷等）的氣體，經VLS (Vapor - Liquid - Solid)<sup>[19,20,33-35]</sup> 機制產生一維奈米碳材。這樣的方法所得的一維奈米碳材，在其頭端或尾端會有金屬顆粒的殘留，而使得產物在實用性方面受到侷限。因此，尋找出可以製備出一維奈米碳材而又不受金屬顆粒所干擾的方法是我們的目標。

2001年，本實驗室發展出經由伍茲反應(Wurtz - type reaction)<sup>[36]</sup>，利用六氯苯 (C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>) 及六氯環戊二烯 (C<sub>5</sub>Cl<sub>6</sub>) 與金屬鈉 (Na) 反應，分別可得到奈米級石墨 (nano - sized graphite) 及由石墨層構成的洋蔥狀結構 (graphite onions)<sup>[24]</sup>。利用這個概念，配合氫化鈉 (NaH) 在623 K下會熱裂解形成熔融態的金屬鈉這個性質，將氫化鈉鋪於AAO 之上，使其熱裂解形成熔融態的鈉流入 AAO 管道中，產生具反應性的模板 (reactive template) 之後，再通入六氯苯蒸氣，可成功製備出奈米碳管，這樣的反應方法不會殘留金屬顆粒，且可利用水洗或昇華來移去副產物氫化鈉，並成功地合成奈米碳管<sup>[25]</sup>。

在本研究中，延續以上的構想，將鈉金屬及氫化鈉分別與乙炔 (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) 進行反應，希望藉由具反應性的鈉與氫化鈉，來達到即使改變碳源，依然可以得到奈米碳材的目標。並同時利用AAO與乙炔反應，希望可以進行不需金屬催化劑便可得到奈米碳管的反應。

另外嘗試以瀝青 (pitch) 的加溫軟化性質來流入 AAO 通道

中，形成陣列型一維奈米碳材。瀝青依其製備方法可大略分為三類，一為人工合成的，一為煤焦所提煉的，另一為石油所提煉的，本實驗所使用的瀝青 (Mapllc A-240 pitch) 屬於最後一種的石油瀝青，其在常溫常壓下的型態為玻璃質的黑色固體。若依性質而言，瀝青可分為兩類，分別為等向性 (Isotropic) 瀝青與非等向性 (Anisotropic) 瀝青，指的就是瀝青中多環芳香烴 (polycyclic aromatic hydrocarbon, PAH) 的排列方式，等向性即是環狀結構的堆疊方向不一，任何方向皆有可能；非等向性則會以某個方向來堆疊而形成碳的介相 (mesophase)，又可稱為碳的液晶相。一般而言，等向性瀝青具熱塑性的性質，其黏度會隨著溫度升高而呈指數性下降，非等向性則因其芳香環堆疊加熱後會有黏彈性 (viscoelastic)，不僅黏度降低，也會兼具彈性<sup>[30]</sup>，且其容易以某方向堆疊的特性，因此應用大多採用非等向性瀝青。

本研究利用一般不常使用的等相性瀝青來形成石墨層結構與一般奈米碳管相異的碳材，其特異的石墨層排列較一般奈米碳管之更好的應用性在選擇性的吸附<sup>[26]</sup>、催化的載體<sup>[27]</sup>、及二次或燃料電池的電極<sup>[28]</sup>等。