

## 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( $\mu\text{m}, 10^{-6}\text{m}$ )時代逐步進入所謂的奈米( $\text{nm}, 10^{-9}\text{m}$ )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，直至1991年，日本電氣(NEC)公司的Sumio Iijima無意間以電弧放電法發現了奈米碳管<sup>[2]</sup>，使奈米碳材的研究推向了另一個嶄新的世界。目前主要用來製備奈米碳管的方法，除了電弧放電法(Arc Discharge)<sup>[2,3]</sup>之外，還有雷射消融法(Laser Ablation)<sup>[4]</sup>及化學氣相沉積法(Chemical Vapor Deposition)<sup>[5]</sup>。其應用性方面包括場發射顯示器中的場發射體<sup>[6]</sup>、儲氫材料<sup>[7]</sup>、燃料電池<sup>[8]</sup>、場效電晶體的閘極<sup>[9]</sup>。除此之外，奈米碳管也屬於一種孔洞性碳材，普遍應用作為吸附劑<sup>[10]</sup>和催化劑承載體<sup>[11]</sup>等。

根據理論<sup>[12,13]</sup>和實驗<sup>[14]</sup>的證實，金屬性及半導體性的奈米碳管具有不同的結構、旋光性，使得這兩種奈米碳管的電子傳導行為也大不相同。在奈米碳管中摻雜一些硼或氮原子，可能是一種調控奈米碳管電子性質的方法。硼化碳(BC)奈米管上每個硼原子的電子缺陷會在價帶(valence band)上產生電洞載子(hole carrier)，故其導電度比奈米碳管高。類似增加導電度的方法也在奈米氮化碳管(CN)中發生，因為每個

氮原子貢獻的孤對電子會在導帶(conduction band)上產生電子(electron carrier)。

在奈米碳管中摻雜一些氮原子之合成是當今熱門研究的主題，然而因為在碳管中氮原子的低熱穩定度導致產物的氮含量降低<sup>[15,16,17]</sup>，至今具結晶性、含氮量多的奈米碳管之合成仍是個挑戰。直至1989年Liu和Cohen用理論的方法預測了 $\beta$ - $C_3N_4$ 的存在<sup>[18]</sup>，含多氮的碳材因而受到科學家的注目，在過去的十年內總共有5種晶格結構的 $C_3N_4$ 被發現<sup>[19]</sup>，graphitic- $C_3N_4$ 、 $\alpha$ - $C_3N_4$ 、 $\beta$ - $C_3N_4$ 、cubic- $C_3N_4$ 、pseudocubic- $C_3N_4$ ，其中又以graphitic- $C_3N_4$ 能形成含氮量多的氮化碳奈米管最受注目。另外，這些具結晶性的含氮碳材是一種超硬(superhard)材料，其硬度只比鑽石稍低<sup>[20]</sup>。

氮化碳奈米管排列整齊度對基礎研究及應用有很重要的影響。Torrone<sup>[16]</sup>報導以電子束在矽基材上沉積鐵(Fe)或鎳(Ni)金屬作為催化劑，裂解密胺(melamine)的方法合成出 $C_{13}N_x(x \leq 1)$ 奈米碳纖維。Nath<sup>[21]</sup>也報導以鐵及鈷(Co)為催化劑，在二氧化矽(silica)基材上裂解吡啶(pyridine)得到奈米氮化碳管。然而上述報導的產物排列不均勻、多為彎曲且鬆散地堆疊在一起。另外，也因為催化劑的使用，導致在產物的頭端或尾端會有金屬顆粒的殘留；這些因素均會使產物在應用性方面受到侷限。

排列整齊的一維奈米材料對其應用性十分重要，所以有許多關於合成整齊排列的一維奈米材料的方法被報導<sup>[4,16,22]</sup>。其中經由二次電鍍程序製成的陽極處理氧化鋁(AAO)被用來作為成長排列整齊地一維奈米材料陣列的模板(template)。利用AAO作為模板來製備一維奈米材料，其適用範圍可由碳材<sup>[23-29]</sup>、金屬<sup>[30]</sup>、半導體<sup>[31]</sup>至聚合物<sup>[32,33]</sup>，製程方法有化學氣相沉積<sup>[23,24,27-29]</sup>、電化學沉積(electrodeposition)<sup>[30-32]</sup>或將反應溶液填充進入AAO孔道中<sup>[33]</sup>等來形成一維奈米結構。利用模板來製備這些一維奈米材料的特點是所得產物之直徑、長度十分均勻，與所用的陽極處理氧化鋁之孔洞尺寸相似，且亦可形成陣列，而容易做後續的測量及處理。

在 2001 年，本實驗室發展出經由伍茲反應(Wurtz-type reaction)<sup>[34]</sup>，利用六氯苯( $C_6Cl_6$ )及六氯環戊二烯( $C_5Cl_6$ )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>[35]</sup>。利用這個概念，配合氫化鈉(NaH)在 623K 下會熱裂解形成熔融態的金屬鈉的這個性質，將氫化鈉鋪於AAO之上，使其熱裂解形成熔融態的鈉流入AAO孔道中，產生具反應性的模板(reactive template)之後，再通入六氯苯蒸氣，可成功製備出束狀排列整齊的奈米碳管，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氯化鈉。

在本研究中，延續以上的構想，嘗試利用伍茲反應以 cyanuric chloride 為前驅物與具反應性的模板反應，期望能得到排列整齊的、含氮量多的氮化碳奈米管。

