

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)^[1]，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^[2]，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)^[2,3]之外，還有雷射消融法(Laser Ablation)^[4]及化學氣相沉積法(Chemical Vapor Deposition)^[5]。其應用性方面包括場發射顯示器中的場發射體^[6]、儲氫材料^[7]、燃料電池^[8]、場效電晶體的閘極^[9]。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^[10]和催化劑承載體^[11]等。

根據理論^[12,13]和實驗^[14]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^[15,16,17]，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 β - C_3N_4 的存在^[18]，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^[19]，graphitic- C_3N_4 、 α - C_3N_4 、 β - 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^[20]。

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^[16]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^[21]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^[4,16,22]。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^[23-29]、金屬^[30]、半導體^[31]至聚合物^[32,33]，製程方法有化學氣相沉積^[23,24,27-29]、電化學沉積(electrodeposition)^[30-32]或將反應溶液填充進入AAO孔道中^[33]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)^[34]，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)^[35]。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。

