

### 第三章 結果與討論

#### 3.1 利用 $C_3N_3Cl_3$ 為前驅物製備奈米氮化碳球及孔洞性奈米氮化碳材料

將氮化鈉均勻地鋪於石英船上，送進管狀爐中，常壓下氫氣流速控制在 30 sccm，溫度控制在 623 K 加熱一小時，使氮化鈉熱裂解為銀色的鈉顆粒。隨後將以 413 K 汽化 $C_3N_3Cl_3$ 通入溫度控制在 623 K，常壓下氫氣流速控制在 50 sccm 的管狀高溫爐中與鈉顆粒反應 12 小時會形成黑褐色的產物，然後用去離子水去除副產物氯化鈉，並利用真空乾燥後得到一黑褐色粉末，為樣品A。另外，若將反應溫度上升到 673 K 反應 12 小時，隨後以高溫 973 K 熱處理 1 小時，可得一黑色產物，然後用去離子水去除副產物氯化鈉，並利用真空乾燥後得到一黑色粉末，為樣品B。

##### 3.1.1 SEM 對材料外觀之研究

由圖二可以發現有兩種不同外觀的產物分佈在樣品A中，一種為類似海膽狀的孔洞性結構(圖二(a)、(b))，另一種為直徑 0.5~1  $\mu\text{m}$  的球形結構(圖二(d)、(e))。經由EDX的鑑定之後，得知這兩種不同外觀的產物之主要組成元素為碳、氮及些許的氧。另外，利用元素分析儀(EA)分析在樣品A中的氮碳原子數比大約是 1(如列表一)，相等於用化學計量表示為 $C_1N_1$ ，其含氮量較近年來所報導的奈米氮化碳材料來的高。

圖九為樣品 B 之 SEM 影像圖及 EDX 元素分析圖。由圖九可知它是一種片狀的結構，其組成元素為碳、氮及些許的氧。另外，利用元素分析儀(EA)分析在樣品 B 中的氮碳原子數比大約是 0.8(如列表一)，其氮含量明顯地比樣品 A 少，且其氫含量也比樣品 A 少。

### 3.1.2 TEM 對材料細微結構之研究

圖三為樣品 A 之 TEM 影像圖及選區電子繞射圖譜(SAED), 由 TEM 影像圖中可見奈米氮化碳球為空心結構, 大小約為  $1\ \mu\text{m}$ , 與 SEM 影像圖相符, 其壁厚約為  $40\sim 90\ \text{nm}$ 。圖三(b)對奈米氮化碳球球壁之選區繞射圖, 可發現並無明顯的繞射出現, 故此樣品屬於非晶相結構。

### 3.1.3 紅外線光譜之量測



圖四為奈米氮化碳球與孔洞性奈米氮化碳材料之傅立葉轉換紅外線光譜圖, 從圖中可發現主要的振動訊號有:  $802\ \text{cm}^{-1}$  為 s-triazine 的 out-of-plane ring bending mode,  $1400\sim 1600\ \text{cm}^{-1}$  為 s-triazine 的 double semicircle stretching mode 及 quadrant stretching mode,  $1336\ \text{cm}^{-1}$  為 C-N stretching mode,  $1619\ \text{cm}^{-1}$  為 C=N stretching mode,  $2160\ \text{cm}^{-1}$  為 cyano-group stretching mode,  $3229\ \text{cm}^{-1}$  為  $\text{NH}_2$  stretching mode,  $3404\ \text{cm}^{-1}$  為空氣水分子的 O-H stretching vibration mode。

圖十為樣品 B 之紅外線光譜圖, 與樣品 A 的紅外線光譜圖(圖四)比較之後, 可發現其  $\text{NH}_2$  stretching mode 的訊號稍微變小, 可能是因為在高溫  $973\ \text{K}$  熱處理後導致連接在終端的  $\text{NH}_2$  熱裂解。另外, 也可以從樣品 B 之元素分析的結果(如列表一)得知其氮與氫的含量都有稍

微變小，更進一步確定是NH<sub>2</sub>熱裂解。

### 3.1.4 固態核磁共振光譜之量測

圖五(a)為樣品A的<sup>13</sup>C固態核磁共振光譜圖。所選用的儀器是BRUKER DSX400WB NMR，偵測核種為<sup>13</sup>C，中心頻率為 100.58 MHz，脈衝程式為單一脈衝程式，旋轉速度為 6500 Hz。從圖中我們可以看出在 164.6、155.1 及 121.9 ppm三處附近有化學位移，其他的訊號為其sideband，而 121.9 ppm為C≡N 的碳訊號，此與文獻上<sup>[36]</sup>C≡N的sp混層之碳訊號相當接近。由於在 164.6 ppm附近的訊號並不是對稱的曲線，利用高斯對稱法(Gaussian fit)來分析此訊號(圖五(b))，發現這個訊號可分為四個訊號 168.6、164.6、161.1 及 155.1 ppm，其中 168.6、164.6 及 155.1 ppm分別與文獻上melemine及melem的碳訊號相當接近<sup>[36,37]</sup>，由此可以推測在樣品A中至少含有碳氮單環及碳氮三環的網狀結構存在，如圖六(a)(b)。另外，根據文獻上<sup>[38]</sup>1,2,4,5-tetrazine中的碳(兩邊連接N)訊號會出現在 160.9 ppm及quinazoline之碳(兩邊連接N)訊號會出現在 160.7 ppm，因此可以推測 161.1ppm的訊號可能是由圖六(c)中之結構的碳所貢獻。

圖十一(a)為樣品B的<sup>13</sup>C固態核磁共振光譜圖。圖十一(a)在 160.6、155.2、149.6、134.2 及 124.2 ppm五處附近有化學位移，其他的訊號為其sideband。由於在 155.2 ppm附近的訊號並不是對稱的曲線，利用高斯對稱法來分析此訊號(圖十一(b))，發現這個訊號可分為三個訊號 164.6、160.6 及 155.2 ppm，其中 164.6 及 155.2 ppm是碳氮三環網狀結構(圖六(b))中的碳訊號，而 160.6 ppm為圖六(c)中之結構的碳所貢獻。另外，可以發現碳氮單環網狀結構(圖六(a))中的碳訊號

(約 168 ppm)在此消弱了，這是因為樣品B經過高溫 973 K熱處理後，使碳氮單環的網狀結構熱裂解形成其他碳氮環，因此可以看到 pyridine的碳訊號 149.6、134.2 及 124.2 ppm出現<sup>[38]</sup>。由圖十一可得知在樣品B中至少包含之結構有碳氮三環的網狀結構(圖六(b))及圖六(c)之結構。

### 3.1.5 紫外光/可見光光譜之量測

除了從傅立葉轉換紅外線光譜圖中可得知s-triazine碳氮單環的結構存在在樣品A中之外，也可以利用UV/VIS來驗證它的存在。在文獻上我們所使用的前驅物 2,4,6-Trichloro-1,3,5-Triazine之 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的UV收吸峰約為 240 nm<sup>[39]</sup>，在碳氮單環網狀結構中之s-triazine  $\pi \rightarrow \pi^*$ 的UV收吸峰約為 250 nm<sup>[40]</sup>，而在碳氮三環網狀結構中之s-heptazine  $\pi \rightarrow \pi^*$ 的UV收吸峰約為 275 nm<sup>[41]</sup>。圖七為將樣品A分散在去離水中的UV/VIS圖譜，在 246.8 nm的訊號為碳氮單環網狀結構中s-triazine  $\pi \rightarrow \pi^*$ 之收吸峰，270.7 nm的訊號為碳氮三環網狀結構中s-heptazine  $\pi \rightarrow \pi^*$ 之收吸峰，而在 411 nm的訊號為碳氮環網狀結構中之N<sub>2</sub>的孤對電子躍遷到碳氮單環及三環的 $\pi^*$ 軌域之吸收峰<sup>[40]</sup>。

### 3.1.6 XPS 之化學圖譜之分析

為了獲得有關於氮化碳奈米球的元素組成及化學環境的資訊，我們進行了XPS分析。圖八(a)是樣品A在未經Ar<sup>+</sup>濺射表面和經Ar<sup>+</sup>濺射表面三十秒之廣域圖譜。從樣品A的XPS圖譜發現主要的訊號有 285、399 和 530 eV，分別為碳 1s、氮 1s和氧 1s的訊號。碳 1s的

訊號出現在 285 eV(圖八(b))，它是不對稱的曲線，利用高斯對稱法來分析碳 1s 的訊號，發現這個訊號又可分為三個訊號，分別為 285.0、286.3、287.7 eV。表示碳原子在石墨網狀結構(graphite network)中以三種不同的鍵結特性呈現。285.0 eV 為無結晶碳層 C-C 的訊號，286.3 eV 為 C≡N 的碳訊號，287.7 eV 為碳氮環網狀結構中的碳訊號。氮 1s 的訊號出現在 399 eV(圖八(e))，稍微有些不對稱，利用高斯對稱法(Gaussian fit)來分析氮 1s 的訊號，可分為兩個訊號 398.8 及 400.0 eV，其中 398.8 eV 為碳氮環網狀結構中 N<sub>1</sub> 的訊號，400.0 eV 為 C≡N 及碳氮環網狀結構中 N<sub>2</sub> 的訊號。

### 3.2 利用 C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> 為前驅物製備氮化碳奈米管

將氫化鈉平鋪於陽極處理氧化鋁上，送進管狀高溫爐中，常壓下氫氣流速控制在 30 sccm，溫度控制在 623 K 加熱一小時，使氫化鈉熱裂解為鈉。此時，鈉會順著 AAO 的孔道流入並在 AAO 的管壁上形成一層銀色的鈉膜。隨後將以 413 K 汽化 C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> 通入溫度控制在 623 K，常壓下氫氣流速控制在 50 sccm 的管狀高溫爐中與鈉反應 12 小時，在 AAO 管壁形成黑褐色的產物，為樣品 C，然後用去離子水去除副產物氯化鈉，並利用真空乾燥，在室溫下再利用 48% 氫氟酸溶液浸泡 30 分鐘以去除 AAO，可得一黑褐色粉末，為樣品 D。若將反應溫度升到 673 K 反應 12 小時，經去除氯化鈉與 AAO 後可得到樣品 E。

#### 3.2.1 SEM 對材料外觀之研究

圖十二為樣品 C 之 SEM 影像圖及 EDX 元素分析圖。在低倍率的影像圖十二(a)中，可發現筆直的奈米氮化碳管出現在陽極處理氧化鋁模板的孔道中，且會有許多大小不等(30~350 nm)的方形或橢圓形顆粒鑲在其管壁上，利用 EDX 可分析出這兩種不同外觀的顆粒之成分確為氯化鈉，此為反應過程中所產生的副產物。

圖十三為樣品 D 之 SEM 影像圖及 EDX 元素分析圖，由 SEM 圖中可發現除了有排列整齊束狀的奈米氮化碳管之外，還有束狀扁形的管子分佈在樣品 D 中，此扁形管子的形成可能是因為在利用氫氟酸去除陽極處理氧化鋁模板的過程中，產生了一些應力使奈米氮化碳管變形所造成。經由 EDX 的鑑定之後得知其主要組成碳、氮及少部的氧。



在低倍率的影像圖十三(d)可見產物為排列整齊束狀的奈米氮化碳管，由圖可發現這些奈米管之長度大約與使用的陽極處理氧化鋁模板的厚度相同。在較高倍率的 SEM 影像圖十三(e)(f)中，可推算出奈米氮化碳管的外徑大小約為 200~300 nm，比所使用的模板的管徑 200 nm 約大一些。另外，從圖中可發現在管壁上有許多孔洞存在，這些孔洞的大小分佈在 30~350 nm 之間與樣品 C 的 SEM 影像圖相符。經由 EDX 的鑑定，在圖譜中只有碳、氮、氧及金的訊號，金則是為使樣品導電度增加所濺鍍於其上的，因此得知樣品 D 的主要組

成元素成分為碳、氮及少部的氧。

由於反應溫度在 623 K 下可合成出排列整齊的束狀奈米氮化碳管，我們嘗試將反應溫度升高到 673 K，研究反應溫度是否為合成的關鍵因素。圖十八(a)將反應溫度上升到 673 K 下成長出的奈米氮化碳管之 SEM 低倍率圖，由圖中顯示奈米管之長度約為 60  $\mu\text{m}$ ，與用來作為模板之厚度相同。在高倍率的圖十八(c)中，可見奈米氮化碳管的管壁上會有許多孔洞，其大小約為 30~60 nm，比反應溫度在 623 K 下的孔洞還要小很多。經由 EDX 鑑定可知樣品 E 的主要組成元素為碳、氮及少部的氧。

另外，利用元素分析儀(EA)分析在樣品D、E中的氮碳原子數比大約是 1(如列表一)，相等於用化學計量表示為 $\text{C}_1\text{N}_1$ ，其含氮量較近年來所報導的奈米氮化碳材料來的高。

### 3.2.2 TEM 對材料細微結構之研究

圖十四為樣品 D 之 TEM 影像圖及選區電子繞射圖譜(SAED)，由 TEM 的影像圖中可見氮化碳奈米管為空心的一維結構，其外徑約為 300 nm，與 SEM 影像圖相符，管壁厚度約為 30~40 nm 且其管壁上有許多孔洞存在，是由於受到反應過中產生的副產物氯化鈉影響所造成。圖十四(b)之插圖對樣品 D 奈米氮化碳管管壁之選區電子繞射圖，可發現並無明顯的繞射出現，故此樣品之管壁屬於非晶相結構(amorphous)。另外，圖十四(c)為其管壁之 HRTEM 影像圖，顯示其管壁層的排列是混亂的。另外，圖十九(a)(b)為樣品 E 之 TEM 影像圖，由 TEM 影像圖中可見束狀筆直的氮化碳奈米管，外管徑約為 260 nm，與 SEM 影像圖相符，其壁厚約為 50 nm。由 ED 影像(圖十九(c))，

可見一孤圈的繞射出現，計算出其d-spacing為 0.336 nm，此繞射訊號與g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的d-spacing：d(002) 0.336 nm相符合<sup>[19]</sup>。

### 3.2.3 EELS 化學圖譜之分析

在奈米管中是否含有氮元素可利用電子能量損失圖譜 (EELS) 來鑑定。電子束的能量在 200 keV可將範圍聚集在 1 nm以下。因此，我們可以在單一根奈米管上得到訊息。圖十五(a)為樣品D低電子能量損失圖，在此區域包含了零損失峰(zero loss peak)及電漿子損失峰(plasmon peak)，電漿子損失峰是由於入射電子只與樣品D內的原子價電子作用，引起能帶中的電子集體振動，入射電子因而損失約 26.8eV 的能量。此與文獻上氮化碳材料的電漿子損失能量 26eV相符合<sup>[42]</sup>。

圖十五(b)為本實驗合成出氮化碳奈米管之電子能量損失圖譜，在 284.5 及 397.9 eV 出現兩游離邊緣峰(ionization edges)，分別屬於碳及氮的K層(K shell)。在 284.5 eV 出現的峰是由於碳原子 1s核層(core level)的電子躍遷到 $\pi^*$ 軌域，而從 286.9 eV 開始較寬的訊號則是屬於 1s核層電子躍遷到 $\sigma^*$ 軌域，這兩根訊號會在典型sp<sup>2</sup>混層的碳材料中出現。另外，在 397.9 eV 出現的峰是由於氮原子 1s核層的電子躍遷到 $\pi^*$ 軌域，而從 401.1 eV 開始較寬的訊號則是屬於 1s核層電子躍遷到 $\sigma^*$ 軌域，由此得知氮原子也是以sp<sup>2</sup>混層出現在材料中。

在 323.7 eV出現的峰為電漿子損失峰(plasmon)，為入射電子將碳原子內的一個核層電子躍遷至 $\sigma^*$ 軌域大約損失 296eV的能量後，入射電子再與氮化碳材料的價電子作用，因而再損失約 26eV的能量。在含碳氮材料的文獻上，也有此訊號的出現<sup>[42,43]</sup>。

### 3.2.4 紅外線光譜之量測

圖十六為樣品D之傅立葉轉換紅外線光譜圖，從圖中可發現主要的振動訊號有： $801\text{ cm}^{-1}$ 為s-triazine的out-of-plane ring bending mode， $1400\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 為s-triazine的double semicircle stretching mode及quadrant stretching mode， $1319\text{ cm}^{-1}$ 為C-N stretching mode， $1615\text{ cm}^{-1}$ 為C=N stretching mode， $2167\text{ cm}^{-1}$ 為cyano-group stretching mode， $3202\text{ cm}^{-1}$ 為NH<sub>2</sub> stretching mode， $3384\text{ cm}^{-1}$ 為空氣水分子的O-H stretching vibration mode。

### 3.2.5 XPS 化學圖譜之分析

為了獲得有關於氮化碳奈米管的元素組成及化學環境的資訊，我們進行了XPS分析。圖十七(a)是樣品D在未經Ar<sup>+</sup>濺射表面和經Ar<sup>+</sup>濺射表面三十秒之廣域圖譜。從樣品D的XPS圖譜發現主要的訊號有285、399和530 eV，分別為碳1s、氮1s和氧1s的訊號。碳1s的訊號出現在285 eV(圖十七(b))，它是不對稱的曲線，利用高斯對稱法(Gaussian fit)來分析碳1s的訊號，發現這個訊號又可分為三個訊號，分別為284.5、286.4、287.9 eV。表示碳原子在石墨結構(graphite network)中以三種不同的鍵結特性呈現。284.5 eV為無結晶碳層C-C的訊號，286.4 eV為C≡N的碳訊號，287.9 eV為氮化碳奈米管中石墨網狀結構的碳訊號。氮1s的訊號出現在399eV(圖十七(d))，稍微有些不對稱，利用高斯對稱法(Gaussian fit)來分析氮1s的訊號，可分為兩個訊號397.7及399.2eV，397.7 eV為氮化碳奈米管石墨網狀結構中N<sub>1</sub>的訊號，399.2eV為C≡N及石墨網狀結構中N<sub>2</sub>的訊號<sup>[36,44]</sup>。

### 3.2.6 反應路徑之研究

將氫化鈉平鋪於陽極處理氧化鋁上，送進管狀高溫爐中，溫度控制在 623 K 加熱一小時，使氫化鈉熱裂解為鈉，此時的鈉會順著陽極處理氧化鋁的孔道流入，並在孔道壁上形成一層具反應性的模板。隨後將  $C_3N_3Cl_3$  與此模版在 623 K 下反應，可在陽極處理氧化鋁孔道中得到氮化碳奈米管，如圖二十所示。

