

第一章 序論

近幾年來，金屬奈米一維材料(奈米管、奈米棒、奈米線)備受科學界研究，主因在於許多金屬材料達到奈米尺度時，會有許多不同特殊的性質，甚至因為不同大小或形狀就會改變^[1,2]，例如其顏色與導電性會改變等等。而一維結構的金屬材料更是有利於應用在各種半導體、磁性材料以及光電材料等等。因此，各種生產金屬奈米一維結構的方法陸續的被發掘與研究。

在合成金屬一維奈米結構時，多半需要提供能量使其晶格排列成非等向性成長(Anisotropic Growth)。目前為止，常見的方法有三種。第一種是固態模板(Hard Template)法^[3]，最常被使用的模板為陽極處理氧化鋁(Anodic Aluminum Oxide)^[4]，它是一個多孔洞的薄膜，優點為具有非常筆直的孔道，且孔徑大小與孔道深度可依實驗條件的不同來控制，如此就可以控制產物的長度和寬度。有此模版後，再利用電化學沉積的方式將金屬原子慢慢的填入孔道當中，可得到填滿金屬一維材料的模板。但此法的缺點是，要將模版與金屬一維材料分離時，必須再以酸或鹼處理來將此模版去除。第二種方法是軟式模版(Soft Template)法^[5]，相對於固態模版，其模版並非為固體，大多是利用一些界面活性劑作為模版，利用介面活性劑的親水端與疏水端排斥的特性，在某些環境下會形成棒狀的微胞(Micelle)或反微胞(Reverse

Micelle)，利用此棒狀的微胞或是反微胞作為反應的模版，藉由金屬離子在此模版中進行還原反應，將金屬原子填入此模版中，便可形成一維棒狀的金屬產物，但此種方式條件較嚴苛，產物多為棒狀，而不易合成高度長寬比的奈米線。第三種方法在合成金屬材料時，加入一些會吸附在金屬表面的化合物作為晶面成長控制劑(Growth Control Agent)^[6,7]，這些化合物會傾向吸附在金屬某些晶面而抑制這些晶面的成長，迫使他進行非等向性的成長，而形成一維材料的產物，常用的晶面成長控制劑多半為界面活性劑或是高分子材料。

先前討論的方法多為均相反應(Homogeneous Reaction)系統，不同於上述三種方法，本實驗室成功利用氣固相反應成長法(Vapor-Solid Reaction Growth(VSRG))成長一維奈米銅線^[8]，所謂VSRG是以氣態的還原劑將固態的金屬氧化物還原成金屬，並在低壓封管的環境下，利用高分子材料poly(dimethylsiloxane)(PDMS)作為晶面成長控制劑合成高產率、具有電纜般(cable-like)內外雙層結構的奈米銅線，之後又更進一步的利用此VSRG方法合成高產率的奈米銀線^[9]。由於此異相反應(Heterogeneous Reaction)系統的發現，促使我們持續不斷的嚐試新的異相反應系統，來得到特殊形貌的奈米材料。本實驗室利用簡易的賈凡尼電池(Galvanic Cell)置換反應，以CTAC(cetyltrimethylammonium chloride)作為晶面成長控制劑，於銅網

上將 AgNO_3 水溶液還原成奈米銀帶^[10]，此外也利用類似的條件，以鋁網作為還原劑，置入含有CTAC與 HNO_3 的 CuCl_2 水溶液，可在鋁網表面上得到大量的奈米銅帶^[11]。

奈米帶狀產物為近幾年來被發現的一維奈米材料，它不同於以往文獻中的線狀產物，而是呈現緞帶的形態。Z. L. Wang發表了許多帶狀結構的奈米材料^[12,13]，大部分是以氣相蒸鍍法(Vapor-Phase Evaporation)合成的半導體性質的金屬氧化物。除了金屬氧化物的奈米帶狀結構之外，純金屬的奈米帶狀結構也漸漸的受到重視，然而合成難度卻高了許多，早先大多利用化學氣相沉積法(CVD)^[14]以及水熱法(Hydrothermal)^[15]合成，而Younan Xia也曾以實驗證明銀奈米粒子於液相溶液中經熱迴流後可以形成奈米帶狀產物^[16]，但產率有限。在2006年，Buxing Han團隊利用 HAuCl_4 水溶液，加入 α -D-glucose作為還原劑，再以超音波震盪，成功的在水溶液中還原出大量的金奈米帶狀產物^[17]。而本實驗室所用的方法為賈凡尼電池置換的異相反應，其中銀奈米帶狀產物引起我們很大的興趣，除了因為銀本身為所有金屬材料中具有最高導電、導熱性的材料，它在表面增強拉曼散射光譜(Surface-Enhanced Raman Scattering)^[18]也有其巨大的應用性。除此之外，我們發現它的結構似乎與一般常見的面心立方結構(fcc)有所不同，故本篇論文除了針對合成銀奈米帶狀產物的變因進行討論外，也

將針對其細部結構作深入討論。

