

奈米碳管之製備、分析與應用

許明發

中山科學研究院 航發研究所 化學工程師

台中郵政 90008 附 11 之 12 信箱

摘 要

自從 1991 年，日本飯島澄男博士以高倍率電子顯微鏡發現奈米碳管以來，有關奈米碳管的相關研究如火如荼展開，國內在這方面之研究亦不墮人之後。本文針對目前奈米碳管之研究較顯著之領域，做一扼要之陳述，期能引起在奈米碳管課題上研究之熱潮，其內容包括：(a)奈米碳管之結構、物性、化性及機械性質(b).奈米碳管製造方法(c).奈米碳管純化方法(d).奈米碳管形成之反應機制(e).奈米碳管之應用等。

關鍵字：奈米碳管、多壁奈米碳管、純化、扶椅、鋸齒

一、前言

過去我們對碳之同素異形體之認知僅為石墨及金剛石，但自從 1980 年代中葉，美國萊斯大學史莫利(Smalley)教授[1]與其工作夥伴發現 C-60 及其相關族群-富勒烯(Fullerene)後，碳素就多了一位兄弟。而後在 1991 年，日本 NEC 研究員-飯島澄男(Iijima)博士[2]以高倍率穿透式電子顯微鏡(HRTEM)發現奈米碳管(Carbon nanotube 簡稱 CNT)，至此碳族又增加一員。奈米碳管基本上是由碳元素所構成之石墨層板，以不同角度所捲曲而成之無縫圓管，兩端各由半個 C60 圓球所組成(如圖 1)[3]。由於捲曲角度之不同而構成(1)扶椅型(Armchair, $\theta = 30^\circ$)(2)鋸齒型(Zigzag, $\theta = 0^\circ$)(3)對掌型(Chiral, $\theta = 0^\circ - 30^\circ$)等三種(如圖 2)[4]。奈米碳管又因捲曲層數之不同，又可分為單壁奈米碳管(Single-walled carbon nanotube 簡稱 SWCNT)與多壁奈米碳管(Multi-walled carbon nanotube, 簡稱 MWCNT)，其物性及相關性質如表 1[5]。奈米碳管由於比表面積相當大，故碳管間彼此互相聚集在一起不易分離，多壁奈米碳管其管間間距約 0.34nm，管與管間以凡德瓦爾力相結合。奈米碳管其碳層結構相當完美，其拉伸強度幾近理論值，為目前已知材料中，具最大拉伸模數，超過 1TPa，其強度為最強鋼之 100 倍以上。由於具近乎完美結構，其導電及導熱性皆相當高(看表 1)。奈米碳管之導電性大小取決於捲曲角度與碳管直徑，一般而言，所有的扶椅型奈米碳管皆為金屬性，而鋸齒型及對掌型奈米碳管則部份為金屬性，部份為半導體性；另碳管之直徑愈大，其能帶隙(Bandgap)愈小，相對的其導電性增加，故奈米碳管之導電性取決於碳管之對掌性與直徑大

小。由於奈米碳管具有獨特之物性、電性及機械性質，故最近十年來已引起全世界科學家研究之熱潮，變成二十一世紀奈米材料研究主流之一，各種有關奈米碳管研究課題，如雨後春筍，不斷湧現，且成為當今研究奈米材料之顯學。

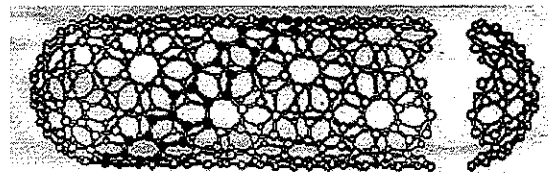


圖 1.奈米碳管結構 [3]

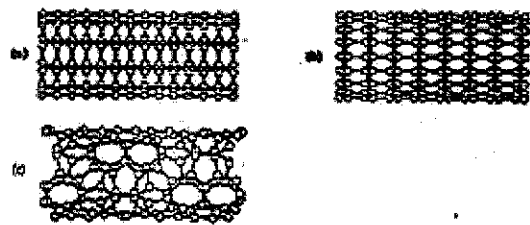


圖 2.奈米碳管三種不同之型態(a)鋸齒型 (b)扶椅型 (c)對掌型 [4]

種類性質	單壁奈米碳管 (SWCNT)	多壁奈米碳管 (MWCNT)
管 徑	< 2 nm	0.7~50 nm
管 長	> 1 μm	> 1 μm
比 表 面 積	> 600 m^2/g	40-300 m^2/g
層 間 距	—	0.34 nm
密度(density)	1.3~1.4 g/cm^3	2.1 g/cm^3
導 電 率	$10^{-16}\sim 10^4$ S/cm	10^4 S/cm
導 熱 率	2300 W/ mK	2800 W/mK

表 1.單壁與多壁奈米碳管之物性及其他性質比較 [5]

二、奈米碳管之製造

自從 1991 年日本 NEC 公司科學家飯島澄男(Iijima)以高倍率穿透式電子顯微鏡發現奈米碳管以來，相關研究如火如荼展開。奈米碳管的製造係改良 Kratschmer-Huffmann 製程方法而來，至目前有關製作奈米碳管的方法甚多，較常用的有三種：1)電弧放電(Arc discharge)法 2)雷射剝蝕(Laser ablation)法及 3)化學氣相沈積法(CVD 法)等，下面詳細說明各種製造奈米碳管的方法。

1.電弧放電法[6]

電弧放電法是製造各種碳材最方便的方法，這是因電弧放電可產生約 3700°C 高溫電漿之故，此方法可用來製造像碳晶鬚、碳灰及富勒烯等物質，而決定產品之關鍵因素之一為環繞在電弧周遭之氣體種類及壓力。電弧放電法裝置如圖 3[7]所示，其內部概略圖如圖 4[8]。在圖 3 中所看到的部份裝備，前面有一觀察用之窗口，用來偵測製造奈米碳管兩電極間之距離。在左手邊為較短之負極(直徑為 13mm)，奈米碳管等產物會沈積於其上，而右手邊為長條形正極(直徑為 6mm)，它在進行電弧放電時會逐漸消耗掉(如圖 4)。為了能夠穩定電壓，以 AC/DC 電力供應，其上限為 200A 與 20V，在進行電弧放電製造奈米碳管之際，兩電極間須保持在 1-2mm。由於正極會逐漸消耗，故必須從外邊隨時調整長度，以維持兩電極間之距離。負極雖可用銅片取代，但對奈米碳管之產率沒有多大之影響，反而會使兩電極間顯得不安定。

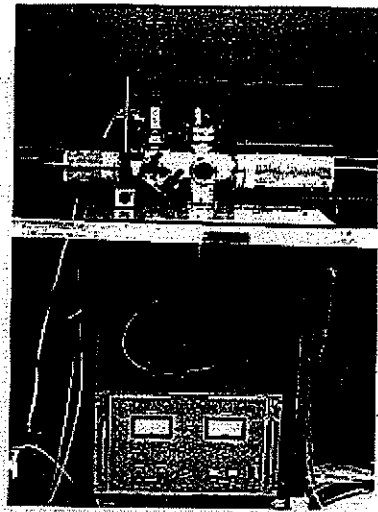


圖 3.標準電弧放電裝備置於抽氣櫃內之照片

[7]

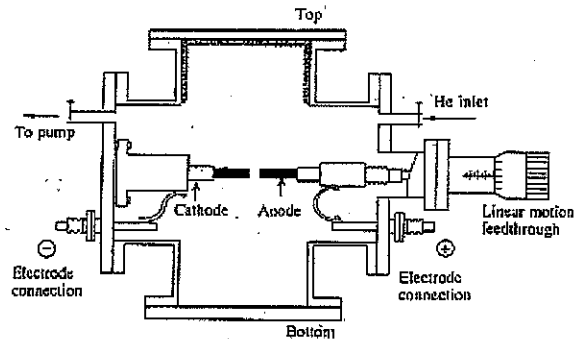
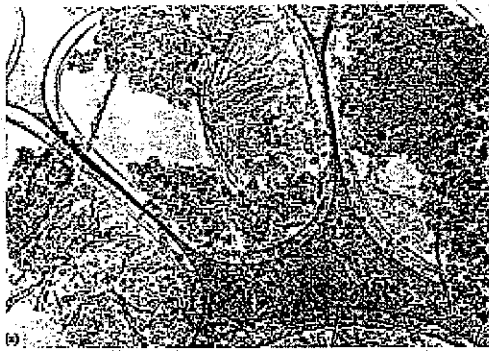


圖 4.電弧放電裝置之概略說明[8]

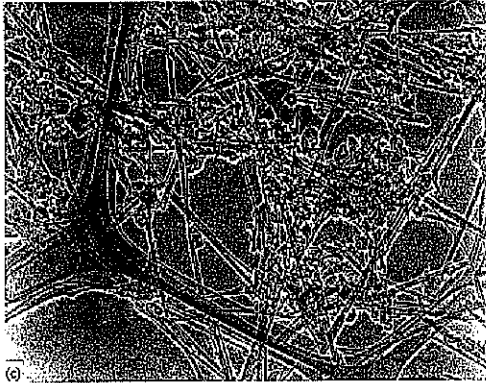
以電弧放電法製造奈米碳管，一個很重要之參數為電弧艙內之純氬壓力。在各種純氬當中，以使用氬氣(He)最佳，這可能是因氬氣原子有高的解離能之故，圖 5 說明奈米碳管產率與艙內氬氣壓力之關係[8]。最佳之產率在氬氣壓力為 500Torr 時，氬氣壓力小於 100Torr，祇有少數奈米碳管形成，當氬氣壓力超過 500Torr，樣品品質沒有明顯的變化，但整體產率似乎有下降趨勢。



(a)



(b)



(c)

圖 5.氮氣壓力影響奈米碳管產率[8]

(a)20Torr(b)100Torr(c)500Torr

2. 多壁奈米碳管-碳氣相(Carbon vapor phase)法

Cuomo 和 Harper[9]爲了製造碳晶鬚而開發的另一種以碳離子轟擊技術製造奈米碳管之方法。碳在真空中以電子束[10]或電阻加熱氣

化[11]，並於冷卻基材上收集產物，碳的蒸氣是利用電阻加熱碳薄膜，在 10^{-8} Torr 壓力下產生。基材爲高度方向性裂解石墨(High oriented pyrolytic graphite 簡稱 HOPG)，其它基材亦可使用。所形成之管狀結構係依碳氣體流動方向而排列，正如在碳電弧氣化法排列在沈積物上一樣，同時亦可看到微管束。利用這種技術所得到之奈米碳管長度，較之電弧氣化法短，此法爲非常有用之技術，可企圖去瞭解奈米碳管成長機構。

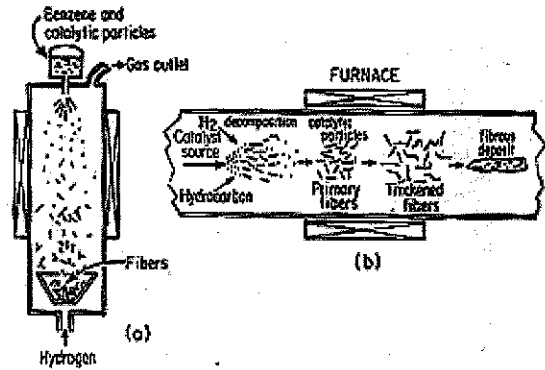


圖 6.以觸媒法製造奈米管之裝置[13]

3. 多壁奈米碳管-化學氣相沈積法(CVD 法)

利用電漿火炬裝置[12]可製造很長之奈米碳管(長至 0.2mm)，雖然它的產率不高，在此裝置內，苯在無觸媒存在下於電漿火炬中分解。從 He 與 Ar 所組成之電漿氣體，產生 DC-電弧電漿噴流，再與苯及氧化物混合，經由噴嘴噴入電漿中，而得很長之奈米管。以觸媒法製造奈米碳管(如圖 6)[13]又分電輔助化學氣相沈積(Plasma enhanced CVD)法及熱裂解化學氣相沈積(Thermal pyrolysis CVD)法，在過去數十年即用來製造碳纖維，以觸媒催化裂解碳氫化

合物，形成中空碳纖維。由於利用此方法所得之奈米碳管，經常為較差之石墨化結構，故必須在較高溫下(約 3000°C)退火處理，以得到較完美石墨化結構之奈米碳管。

4. 單壁奈米碳管合成方法

4.1 觸媒催化電弧法

利用各種觸媒催化之碳電弧氣化法，可製造大量且較狹窄分佈之單壁奈米碳管，所使用之觸媒包括 Fe、Co、Ni[14, 15](如表 2[16])等。利用這種方法所製得之奈米碳管，像網狀結構存在於反應艙中；而非多壁奈米碳管之沈積於負極上，這種網狀結構如圖 7、8。

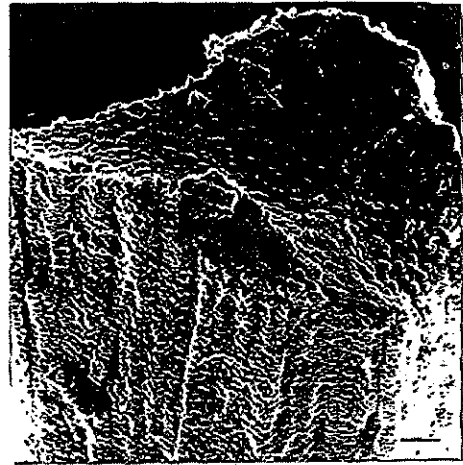


圖 7. 以觸媒催化碳電弧法形成之單壁奈米碳管蛛網狀物[7]

Metals/Compounds	Experimental Condition	Locations of SWCNT	Density of SWCNT
Fe	Fullerene	Soot	High
		Extended Deposit	High
	Tube	Soot	Low
Ni	Fullerene	Soot	High
		Extended Deposit	High
	Tube	Soot	Low
Co	Fullerene	Soot	Low
		Soot	High
		Weblike	High
Fe/Ni	Fullerene	Soot	Very high
		Tube	Very High
		Weblike	Very high
Fe/Co	Fullerene	Soot	Low
		Tube	High
		Weblike	Very high
Ni/Co	Fullerene	Soot	Very high
		Tube	Very high
		Weblike	Very high
Ni/Cu	Tube	Soot	Low
Ni/Ti	Tube	Soot	Very low
Cu/Co	Tube	Soot	Low
Mg/Ni	Tube	Soot	Low
Y ₂ O ₃	Tube	Soot	Low, radial
YC ₂	Tube	Soot	High, radial

表 2. 合成單壁奈米碳管所使用之金屬觸媒一覽

表[16]

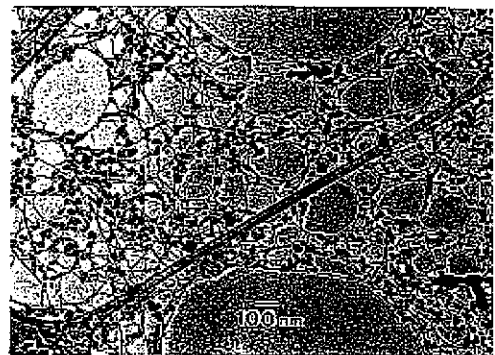


圖 8. 單壁奈米碳管較詳細之圖形，顯示有碳質及觸媒顆粒[17]

為得到單壁奈米碳管最簡單的方法，即在前面所提到之電弧氣化法中，在碳棒正極(消耗)一方鑽一小孔，再將金屬觸媒粉末填充入小孔洞內，觸媒之量，視不同觸媒而定。由實驗數據顯示，要形成較多奈米碳管，必需要有較大量之觸媒存在。已報導的混合觸媒像 Fe/Ni，Co/Ni 及 Co/Pt 等皆可得到較佳產率奈米碳管 [18, 19]，而反應艙內充滿 He 或 Ar，壓力在 500-600Torr 時可得到較佳產率之奈米碳管 [18]。

4.2 雷射剝蝕(Laser ablation)合成法

使用石墨靶之雷射剝蝕法可合成具有狹窄直徑分佈之單壁奈米碳管，將石墨轉變為 70-90% 單壁奈米碳管轉化率，係加熱流通管子濃縮氣體中得到。所使用之雷射氣化靶為 Co-Ni/石墨組成[20]，它係由等量 Ni 與 Co 之 1.2 原子% Co-Ni 合金加到石墨(98.8%)內所組成(如圖 9)[21]。兩個連續雷射脈波用來氣化含有碳與少量過渡金屬混成之靶，流動之 Ar 氣掠過奈米碳管，將奈米碳管從高溫區域帶到水冷之銅集結器處。所得到之奈米碳管直徑 10-20nm，長 100 μm 以上之“繩”所組成之蓆(如圖 10)[7]。

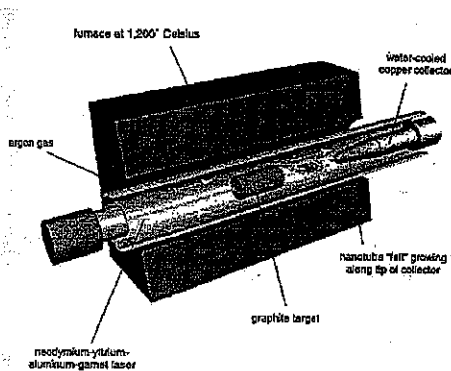


圖 9.雷射剝蝕裝置[21]



(a)



(b)

圖 10.利用雷射剝蝕法所得之奈米碳管繩(a)以 SEM 所檢測到之單壁奈米碳管(b)高倍率 TEM 之奈米碳管影像[7]。

4.3 電解法製造奈米碳管

最近已有人開發出以奈米碳管前驅物 (Precursor)，利用電解及電子照射方式製造奈米碳管[22, 23]。其方法為使用石墨棒(陰極)和碳坩堝(陽極)，熔融 LiCl 為電解質，在氨氣下維持 600°C 高溫，電解濃縮而製得奈米碳管(圖 11)[24]。奈米碳管之直徑 2-10nm，長度大於 0.5 μm ，含 5-20 同心層，層間距為 0.3nm。

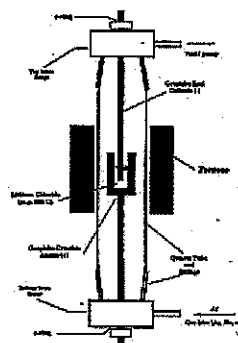
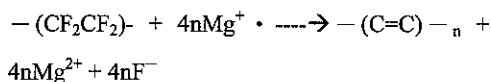


圖 11.製造奈米碳管之電解裝置[24]

最近亦有人以聚四氟乙烯(鐵氟龍)為前驅物[25]，以電化學還原方法得到高濃度共軛烴單元。還原反應分別以鎂(Mg)和不鏽鋼做為陽極與陰極來進行，電解質溶液含有 THF(30cm³)、LiCl(0.89)及 FeCl₂(0.489)，其反應式如下：



此 PTFE 薄膜轉變成黑色，樣品經以 100KeV 電子照射並加熱到 800℃，而得到 20-100nm 長之多壁奈米碳管。

三、奈米碳管之純化

目前製造奈米碳管之方法種類繁多，其製備之條件互異，所製成奈米碳管成份之純度不一。其產品除了奈米碳管外，尚包含多種分子量之富勒烯(Fullerene)、不定形碳(Amorphous carbon)、奈米碳粒、奈米金屬粒及奈米碳纖維(Carbon nanofibers)等。這些奈米碳粒等不純物必須除去，才能得到較純淨之奈米碳管，做為進一步之應用。純化奈米碳管的方法，發展至今大致可分為酸氧化法、氣體氧化法、過濾及色層分離法等。如針對各種不純物之去除，又可分為(a)除去觸媒方法-酸性處理、熱氧化、磁性分離、(b)除去富勒烯方法-微過濾，以 CS₂ 等溶劑萃取及(c)碳質不純物之去除方法-熱氧化、奈米碳管選擇性官能化、退火等。

奈米碳管的純化途徑，大致上可歸納為氣相法及液相法兩類，無論用何種方式皆無法保證可完全除去雜質，甚至於為了達到除去碳管之雜質，而損失原有之奈米碳管。例如以熱氧

化處理為例，初期製得之奈米樣品，在 1000℃ 氧化處理後，所得之奈米碳管透過高解析度電子顯微鏡檢測結果(如圖 12)[26]，雖可得到相當純淨之奈米碳管，但也因此損失大部份(約 99%)之奈米碳管。

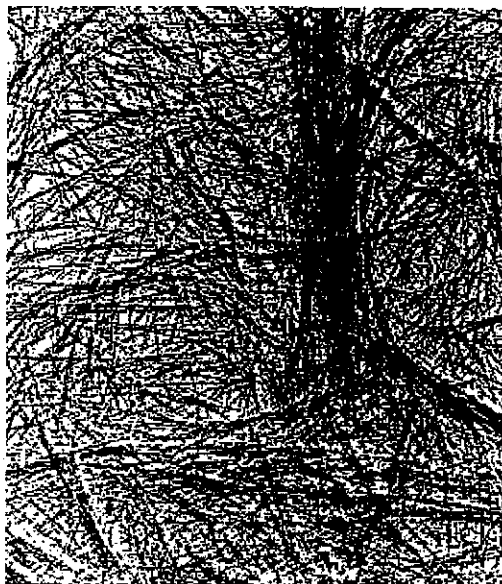


圖 12.高溫 1000℃ 熱處理後之奈米碳管

HRTEM 影像[26]

1 氣相純化法[27]

在製造奈米碳管過程中，雖然得到各種不純物，但不定形碳及各種分子量富勒烯等，由於其結構上之差異性，故對氧化之活性亦不同。大致來說，奈米碳管和富勒烯與不定形碳相較，它們有較低的應變，及較慢的氧化速率；而奈米碳管由於其結構之完整性，故氧化速率甚低，且氧化過程係從碳管尾端開始。因此在某些溫度進行熱處理時，不定形碳及富勒烯等可能被氧化而不復存在，但尚可看到奈米碳管殘留著。利用這種因結構差異而致氧化不同的理念，來燃燒奈米碳管粗樣品，並在高解析度

電子顯微鏡下檢視熱處理後之殘留物，以鑑定奈米碳管之純化程度。

2 液相純化法[28]

以氣相氧化粗樣奈米碳管的純化法，僅獲得甚低的奈米碳管產率，其唯一可能理由為未能充分且均勻燃燒粗樣碳材之故。為了改善此缺點，且能均勻氧化粗樣奈米碳管，顯然液相純化法似乎較有效。

雖然以強氧化劑-H₂SO₄、HNO₃ 或其混合液皆可用來除去奈米碳管之不純物，但事實上要純化奈米碳管似乎沒想像之容易。目前經由實驗，以 KMnO₄ 酸性溶液純化粗樣奈米碳管可得較佳之結果。利用液相純化法可得純度較高奈米碳管，但因使用強氧化劑 (KMnO₄/H₂SO₄)，因而損及奈米碳管，造成奈米碳管之長度較氣相法純化所得之碳管為短，圖 13 為液相法前後所得奈米碳管長度之比較 [29]。

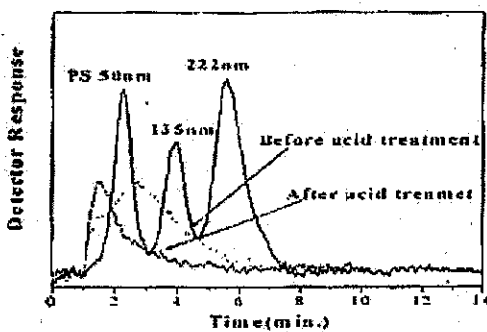


圖 13. 利用液相法前後所得奈米碳管之比較 [29]

3 插層純化法[30]

利用石墨與插層後石墨之不同氧化速率，來清除奈米碳管粗樣內之不純物，並打開石墨

之結構。依製造條件，奈米碳管與奈米粒結構很相近，因此它們將無插層；而不純物像石墨薄片則可，因此對於初步純化將會很有用處。插層法係將剛製得之奈米碳管粗樣，浸於 400 °C CuCl₂-KCl 混合熔融鹽內一星期，將產物冷卻，以去離子水清洗之，除去多餘的 CuCl₂ 及 KCl。為了還原銅鹽為銅金屬，將樣品放在 500 °C 之 H₂/He 氣氛中 1 小時，最後再將處理過之樣品，在 550 °C 下通入空氣氧化之，而得較高純度之奈米碳管。

4 結合氣相與液相純化法

最近大陸學者孫曉剛與曾效舒[31]利用氣相法控制其熱處理溫度，來探討溫度對純化奈米碳管之效應。他們把粗樣奈米碳管放在 440 °C 空氣中氧化，檢測碳管之燃燒損失率如表 3[31]。他們依據實驗結果認為氧化 3 小時後，其損失率即趨於平緩，即不定形碳成份基本上已除去如圖 14[31]。溫度低於 440 °C，要除去不定形碳需要很長時間，但溫度太高則會損及大部份奈米碳管，故選用 440 °C 熱處理可除去大部份奈米碳管不純物 - 不定形碳。

Time(Hr)	Original mass(m/mg)	Residue(m/mg)	Ratio of loss(wt%)
1	1000	915	8.5
2	1000	840	16.0
3	1000	774	22.6
4	1000	756	24.4
5	1000	733	26.7
6	1000	710	29.0

表 3. 粗樣奈米碳管經 440 °C 熱處理，在不同時間下之奈米碳管損失率[31]

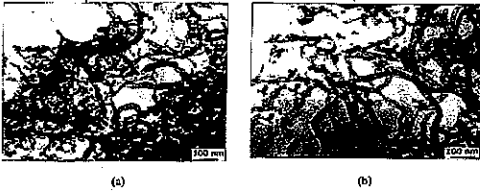


圖 14.粗樣奈米碳管經 440°C/3 小時熱處理後之 HRTEM 影像[31] (a)處理前 (b)處理後

爲了達到徹底純化奈米碳管之目的，將熱處理後之奈米碳管，再以 H_2SO_4/HNO_3 溶液氧化殘留在奈米碳管之奈米金屬顆粒。圖 15 係將粗樣奈米碳管先以 H_2SO_4/HNO_3 處理後，再以 440°C/3 小時熱處理之 HRTEM 影像[32]。而圖 16 其純化程序，先以 440°C/3 小時熱處理，再用 H_2SO_4/HNO_3 液態氧化處理後之 HRTEM 影像[32]；比較兩種不同處理程序，後者顯然較前者有較佳之純化結果。

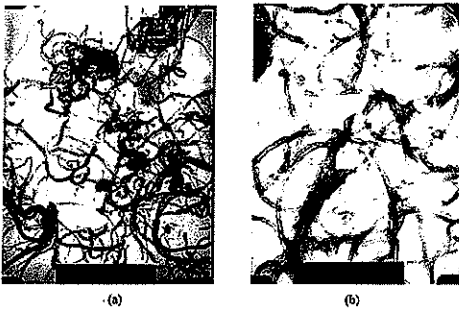


圖 15.(a)粗樣奈米碳管先經 H_2SO_4/HNO_3 處理(b)再以 440°C/3 小時熱處理之 HRTEM 影像[32]

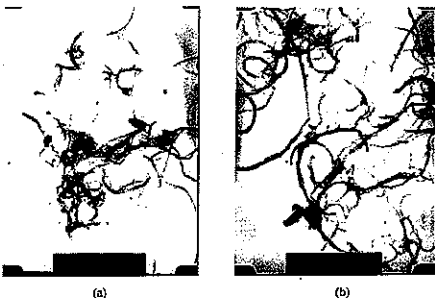


圖 16.(a)粗樣奈米碳管先經 440°C/3 小時熱處理(b)再以 H_2SO_4/HNO_3 氧化後之 HRTEM 影像[32]

四、奈米碳管的成長機制

目前製造奈米碳管的技術甚多，但無論用何種方式製作，皆可得單壁或多壁奈米碳管，它們皆具有像石墨圓柱形表面無縫管子，且奈米碳管尾端由於五角形環之介入六角形環網狀結構，而形成兩端密封結構。爲了澄清奈米碳管形成過程，儘管有很多問題尚待釐清，但我們還是要去解決這些問題，包括：

- (1).何原因使碳簇在一方向成長，而造成奈米碳管之形成
- (2).爲何奈米碳管成長會終止
- (3).奈米管尾端覆蓋機制是什麼
- (4).奈米管之長與寬瞬間成長，導致多壁奈米管結構之原因與機制爲何
- (5).何爲管子成長之最佳條件

製造奈米碳管的方法有電弧放電法，雷射氣化法及化學氣相沈積法等，針對這些方法及所衍生的疑惑，逐一探討奈米碳管形成之機制。

1 電弧放電奈米碳管形成之機制

目前已知利用電弧放電法可製得大量奈米碳管，而這些奈米碳管皆沈積於陰極碳棒表面，而類似奈米粒則散佈於反應艙內，大部份的奈米碳管由於五角形環結構介入六角形環結構，而導致碳管尾端封閉，這些沈積物爲微管束或巨管束[33, 34](如圖 17)。每一微管束由大致相同長度之奈米管所組成，此意味著在微管束裡的所有奈米管，在大約相同時間與地點開始與完成成長過程，且在相同時間終止成長。

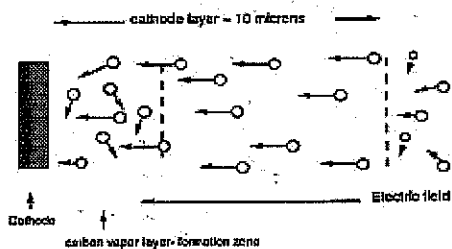


圖 17.電弧放電法製在陰極表面所沈積奈米碳管之概略說明圖[35]

爲了澄清電弧放電奈米管形成過程，必需解答下列問題：

- (1) 何原因使碳簇在一個方向成長，而形成奈米管
- (2) 奈米管爲何成長終止，且比電弧放電期間短很多
- (3) 奈米管尾端封閉機構爲何，它與管子成長機制有何關係
- (4) 奈米管在長與寬瞬間成長導致形成多壁結構之機制爲何

當電弧放電一開始，產生大量的碳氣，這些碳氣緊臨固體陰極表面。在沈積成長過程中，由不同速度分佈之兩種碳顆粒群相互競爭，第一群爲陰極表面氣化之碳粒，第二群是由達到陰極表面具離子電流之離子所組成(如圖 18)[35]，此群碳粒有單一能量單一速度分佈。

當電荷碳離子加速到最終速度爲 20V 時之速度，相當於 $2 \times 10^6 \text{ cm/s}$ ，它比碳原子在 $T=4 \times 10^3 \text{ K}$ 時之熱速度高 10 倍以上。在反應區域並非對稱軸，因此反應粒子之等向速度分佈適合於 3D 碳簇之形成。相反的，當反應粒子

到達流動方向之反應區域，則適合於對稱軸產生延伸結構如奈米管之形成。

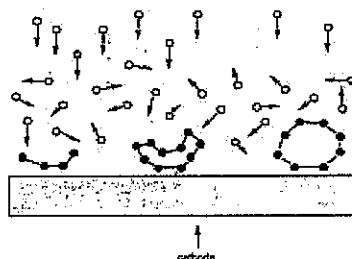


圖 18.在陰極層及氣體鞘碳粒子之移動[35]

1.1 種子形成

放電一開始，離子化過程，電極加熱和電極間氣體，對穩定離子電流非常重要，此過程所需時間最長約 1 秒。在碳蒸氣層碳粒子之速度接近馬克斯威分佈，因此只要增加直流電，開始的結構-凹面和凸面將佔優勢(圖 19)[35]，這些結構可能被認爲是奈米碳管形成之種子結構。

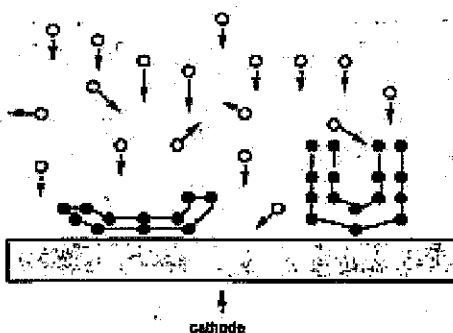


圖 19.熱碳粒子煙霧接近陰極表面，種子及奈米粒之形成[35]

1.2 奈米管之成長

在放電穩定階段，碳離子電流流向蒸氣

層，其方向垂直於陰極表面(圖 20)[35]，在此蒸氣層裡受碰撞直行離子運動方向隨機化的機率微乎其微。碳離子減速之主要原因為碳離子碰撞在陰極表面，而在碰撞之前，離子流一直保持其運動方向不變。

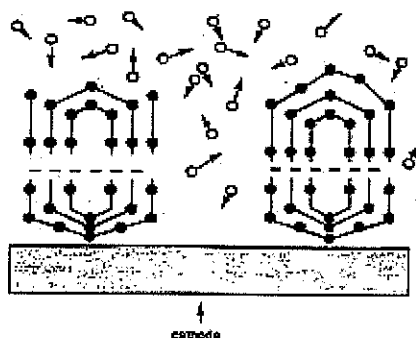


圖 20.碳離子在穩定電流控制下，接近陰極表面單壁奈米管形成[35]

此具離子流之碳粒子到達陰極表面，參與延伸結構(單壁或多壁奈米管)形成，換言之，它們在運動方向負有奈米管建構之重責大任。

1.3 奈米碳管成長之終止、封閉及再開始

利用 SEM 及 AFM 顯微鏡可觀察到奈米管經常聚在一起形成微管束，在微管束內之所有管子皆有相同的長度。此意味著奈米管在大致相同之地點與時間，其開始與完成成長過程大致相同[6, 8, 34]。陰極點之運動從一特殊處到另一處，導致離子電流的終止，並支配著馬克士威分佈之碳粒子相互作用區域(圖 21)[35]。此周邊立刻導致奈米管尾端之封閉，隨後引起奈米管成長之停止，同時新的種子結構和奈米粒可能又開始形成。

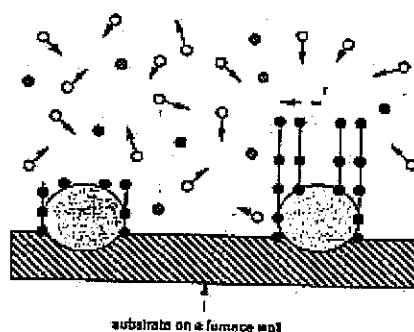


圖 21.電流停止後，馬克士威分佈之碳粒子在均向氣壓下奈米尾封閉[35]

2 觸媒粒子存在下奈米管成長機構

催化式化學氣相沈積法奈米碳管成長機制

催化式化學氣相沈積法是利用一些碳氫氣體(大部份為 CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 或 C_6H_6 , 通常混合氫氣), 這些碳源氣體在適溫之催化金屬居間作用下合成奈米碳材, 其產物有奈米碳管, 非晶碳材及碳纖維等。產物與溫度, 成長時間, 氣源種類, 流量及觸媒種類有關。目前常用之催化式化學氣相沈積法有兩種: (1) 為電漿輔助化學氣相沈積法(Plasma enhanced CVD, 簡稱 PECVD)[36], 另一為熱裂解氣相沈積法(Thermal pyrolysis CVD)[37], 兩者差異在於裂解有機氣體之方法不同。

電漿輔助化學氣相沈積法係利用電漿中的高能電子, 將有機氣體分子解離後, 在基板表面產生碳沈積, 而熱解化學氣相沈積法係純粹以加熱方式裂解有機氣體。由於此製程僅將系統環境溫度加到足以裂解有機氣體而已, 因此製程溫度往往過高, 必須以電漿來增加裂解效率及降低裂解溫度, 即所謂電漿輔助燈絲熱裂解化學氣相沈積法(Plasma enhanced hot filament

CVD 或 PE-HF-CVD)。在適當的觸媒及有機氣體搭配下,可在較低溫環境裂解氣體分子,並成長為奈米碳管。依此,我們可推論奈米碳管形成之過程如下(如圖 22)[35]:

- (1).純金屬種子之誕生係基材接觸到高溫爐壁,利用氫氣還原氧化物或碳化物而產生。
- (2).利用碳化物之裂解而製造碳原子之源。
- (3).碳原子濃縮於金屬表面,奈米管以圓柱形外表平行於金屬粒子之外平面形成。
- (4).奈米管成長終止與封閉。

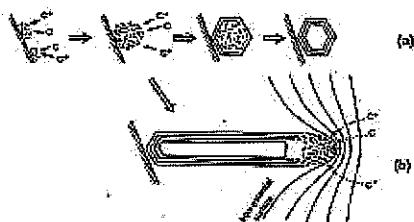


圖 22.奈米管從種子金屬粒子,藉碳原子淤積於其上而形成[35]

五、奈米碳管之應用

由於奈米碳管的獨特結構,特別是其具大的表觀比(長/寬),故為理想的一維強化材料。同時它具有高的導熱、導電性質,故可望做為分子導線、奈米導體材料、催化劑載體、分子吸收劑及場發射等材料。科學家預測奈米碳管將成為 21 世紀最有用途之一維奈米材料,奈米電子元件及新一代平面顯示器材料等。有關奈米碳管在各種領域之應用如下:

1 在複合材料之應用

奈米碳管具有很高的長徑比,及高強度高模數,故為很好的複材補強材料。但由於奈米碳管間有很強的凡德瓦爾力,故彼此糾纏在一起,很難分開,必須透過各種物理或化學方法處理,才能充分的分散。奈米碳管在複合材料基材中要得到良好的分散,且與基材有很好的結合是奈米碳管首先要解決之問題,如此才能製得高強度之奈米複合材料。在製備奈米碳管複合材料時透過各種表面改質方式,使奈米碳管最外層與基材形成化學鍵,如此才能影響複合材料應力之傳遞。以下為奈米碳管在各種高分子複材上之應用。

P.M.Ajayan[38]等人將純化後之奈米碳管加到環氧樹脂中硬化,經過切片,得到定向性很好的奈米碳管,這是最早有關於奈米碳管在複合材料應用之報導。其後 X.Gony[39]等人以非離子表面活性劑 C12EO8 處理奈米碳管,製成奈米碳管/環氧樹脂複合材料,用以研究其動態力學等性質。實驗結果,加入 1wt%奈米碳管,可使環氧樹脂之 T_g 從 63°C 提升到 88°C ,而模數提高 30%。C.Bower[40]等人製備多壁奈米碳管/高分子複合材料,以研究複合材料中奈米碳管之變形。複合材料膜在拉伸過程中發現較大弧度彎曲的奈米碳管,在側壁發生起皺現象(圖 23)[40]。透過大量彎曲奈米碳管的分析,在拉伸過程中,奈米碳管分別是在應變 4.7%及大於 18%時開始出現起皺與斷裂變形。最近 Treacy[41]等人在量測個別奈米碳管的楊氏模數時,發現奈米碳管的皺摺是與碳管的彎曲度和直徑大小有關。圖 24 顯示碳管有極大的結構變形,且在應力解除後,可恢復原形狀,顯示奈米碳管有極大的彈性變形。

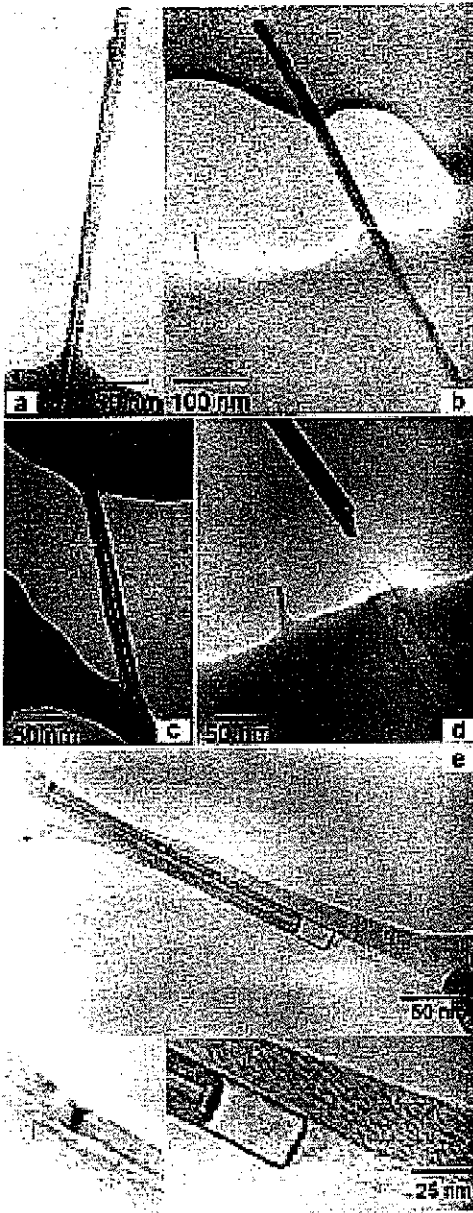


圖 23. 奈米碳管在複合材料出現起皺和斷裂變形時之穿透式電子顯微鏡照片(a)-(e)，不同彎曲和起皺的奈米碳管[40]

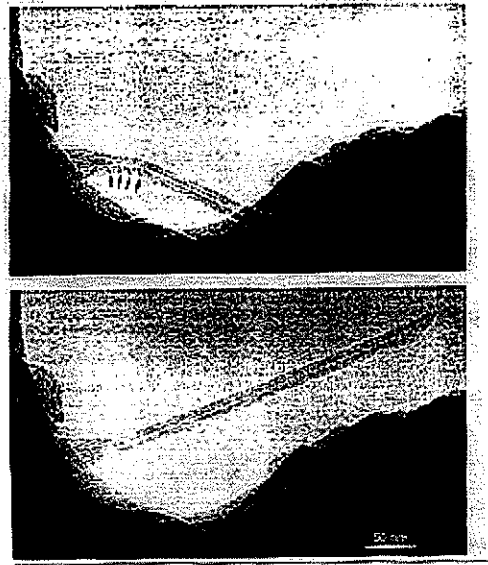


圖 24. 奈米碳管的彈性(a)彎曲的奈米碳管(b)從基材釋出後之奈米碳管[41]

Gojny[42]等人研究奈米管與高分子介面相互作用，他們以多壁奈米碳管，先經表面處理後再與環氧樹脂製成多壁奈米碳管/環氧樹脂複合材料。經拉伸試驗，發現應力從基材傳遞至碳管是很弱的，且管子很容易從周遭的基材拉出(圖 25)，故奈米碳管在環氧樹脂中僅視為強化之填充劑。至目前為止，有關奈米碳管與高分子複材之研究尚包括 CNT/PE[43, 44]、CNT/PP[45]、CNT/PMMA[46-48]、CNT/Ep[49-51]、CNT/PS[52]及 CNT/PU[53]等材料。

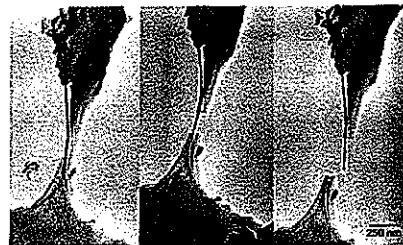


圖 25. 奈米碳管與環氧樹脂間弱的作用力導致管子拉出[42]

2 掃描電子顯微鏡之探針[54]

掃描電子顯微鏡探針尖端形狀之大小，決定顯微鏡之分辨率。以往探針材料皆為矽或氮化矽，由於該材料屬脆性材料，很容易斷裂，即使和一個小蛋白質分子接觸即可發生破裂；且以矽製成之探針具有至少數十奈米曲率，故很難得到較高分辨率之照片。奈米碳管之端點具有很高的表觀比和奈米尺度，同時有很高的模數，碳管在變形較大的負載時不會發生斷裂，且產生較大的彈性變形或塑性變形，故使用奈米碳管為探針，不僅延長探針使用壽命，同時亦可大大提高顯微鏡的分辨率。

3 電磁性能上之應用[55]

微電子元件一般以矽為原料，但在集成度和微型化時，已逐漸達到極限，為進一步縮小微電子電路及小型化，則需發展分子電子元件。奈米碳管具有特殊的電性質、微小尺度，可做為量子導線及構成晶體管，因此最適合製備奈米級電子元件(如圖 26)[55]。

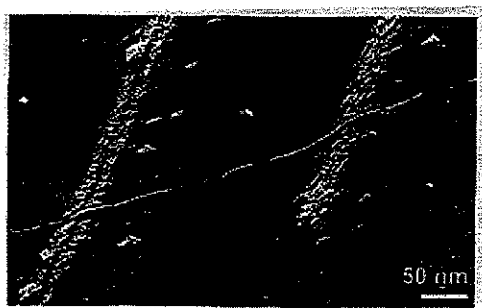


圖 26. Si/SiO₂ 基材上兩個 Pt 電極間的單壁奈米碳管原子力顯微鏡照片[55]

4 微型感測器

奈米碳管對氣體具有一定的吸附性，吸附

氣體分子與奈米碳管發生相互作用，而改變奈米碳管費米能階，而引起巨觀電阻發生改變。藉由檢測其電阻變化來偵測氣體之成份，因此單壁奈米碳管可用來做為氣體分子之感測器。

J.Kong[56]等人發現在室溫下，將半導體奈米碳管暴露在 NO₂·NH₃ 等氣體中，其電阻數秒內可改變三個數量級。用化學沈積法在有觸媒之 SiO₂/Si 基材上製得單壁奈米碳管，然後把它封裝在 500ml 玻璃瓶中進行氣體敏感性實驗。通入微量 NO₂·NH₃ 等氣體 10 分鐘後得到 I/V 關係圖如圖 27(a)-(c)[56]，在 NH₃ 氣體中其電阻減少兩個數量級，而在 NO₂ 其電阻可增加三個數量級。

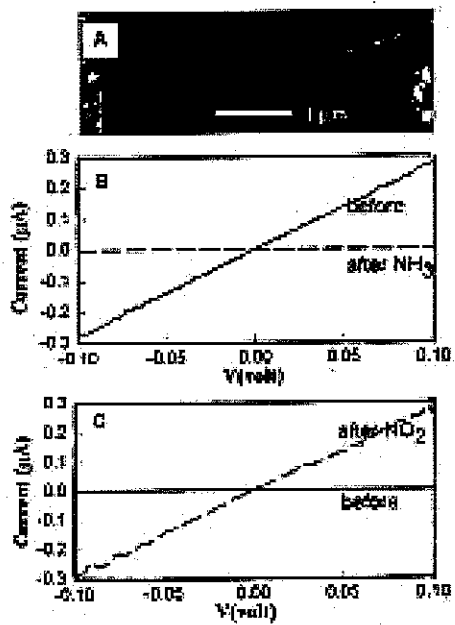


圖 27. 在化學環境中半導體單壁奈米碳管電阻之變化(a). 用於測試氣體與單壁奈米管束原子力顯微鏡；照片(b). 在 NH₃ 氣體中管束電流與電壓之關係(c). 在 NO₂ 氣體中管束電流與電壓之關係[56]。

5 場發射之應用

利用奈米碳管可做為場發射平面顯示器元件之材料，薄膜狀奈米碳管組裝在導電玻璃基板上，發射材料與導電玻璃陽極間用絕緣墊片隔離，螢光粉則鍍在陽極導電玻璃上。在外加電場作用下，電子從奈米碳管中發射出來，打在螢光粉上形成光斑，將奈米碳管陰極發射材料的組裝技術，與距陣尋址技術結合，採用適當的螢光材料，就可得到所需黑白或彩色圖樣。

6 儲氫材料

儲氫重量高低是評價一種儲氫材料性能最基本的技術指標，傳統的儲氫方法有高壓液化儲氫、金屬氫化物儲氫、有機氫化物儲氫和多孔物質吸附儲氫等。這些方法各有優缺點，奈米碳管是石墨烯片層捲曲而成之無縫空管，其直徑為奈米尺度。而氫分子直徑為 0.289nm，理論上單壁奈米碳管中空管內腔和管束內的間隙孔，以及多壁奈米碳管中空管和管壁層間隙皆可允許氫氣進入做為儲氫的吸附位。奈米碳管有較高的表面積，豐富的奈米度孔隙，因而有可能儲存較多的氫氣。

在 1999 年 A.C.Dillon[57]等研究純化和短切單壁奈米碳管的儲氫特性，結果發現在常溫常壓下可吸附 3.5-4.5wt%的氫，2001 年又報導多壁奈米碳管的儲氫量最高可達 8wt%。而 Y.Ye[58]等人報導在 80K 和 12MPa 下，在單壁奈米碳管中可儲存約 8wt%的氫，相當於每個碳原子可吸附一個氫原子。

7 在電池上之應用

碳質材料是人們最早研究並應用在鋰離子

電池的負極材料，也是生產應用最多的負極材料，主要是因它具有相當高的比容量 (200-400mA.h/g)。低的電極電位、長的循環壽命，以及在許多電解質中的高導熱性和抗腐蝕性，且不含金屬鋰，安全性大為提高。

奈米碳管的管徑為奈米級尺寸，管與管間相互交錯的縫亦為奈米尺度，且奈米碳管化學穩定性好、機械强度高、彈性模數大且相互交織的網狀結構存在於電極中。在吸附充放電過程中，電極體積變化而產生之應力，因電極穩定性好，不易破損，故其循環性能優於一般碳質電極。

D. Frackowiak 等[59]利用 900°C 下催化乙炔所製成之多壁奈米碳管來研究，在電池負極之電化學炭鋰行為。其炭鋰容易達到 952mA.h/g，可逆容量僅為 447mA.h/g，經 5 次充放電後，可逆容量減少到 273mA.h/g。大陸吳國濤[60]等人用化學氣相沉積法製得之奈米碳管做為鋰離子電池之負極材料，其電容量可達 700mA.h/g，經 20 次充放電後，尚能保持第一次放電容量之 65.3%。

六、結語

奈米碳管由於具有獨特之化學結構、物性、化性、電磁性、導熱性及機械性質，故目前廣泛應用於各領域，且因具奈米尺度，而成就其為當今奈米材料發展主流之一。然而奈米碳管亦有其發展之障礙因素，例如量產不易、成本高、碳管之直徑長度控制不易，更無法掌控其碳管之對掌性。欲解決這些問題，唯有徹底瞭解奈米碳管形成之反應機構，如此才能製造出高純度、直徑及長度均一奈米碳管。在各

領域之應用，才能充分發揮碳管之特性。相信未來奈米碳管將可改變人類的生活機能，進而創造另一嶄新的時代。

參考文獻

1. Kroto, H.W., Heath, J.R., O'Brien, S.C., Curl, R.F. and Smalley, R.E., *Nature* 318, 162, 1985.
2. Iijima, S., *Nature* 354, 56, 1991.
3. Saito, R., Fujita, M., Dresselhaus, G. and Dresselhaus, M.S. *Appl. Phys. Lett.* 60, 2204, 1992.
4. Tanaka, K., Yamabe, T. and Fukui, K. in *The Science and Technology of Carbon Nanotubes*, edited by Tanaka, K., Okada, M. and Huang, Y., page 40, Elsevier press, Inc., 1999. chapter 5.
5. 成會明，納米碳管製備、結構、物性及應用，化學工業出版社 2000 年 8 月(北京)。
6. Ebbesen, T.W., Hiwa, H., Fujita, J., Ochiai, Y., Matsui, S., Tanigaki, K., *Chem. Phys. Lett.* 209, 83, 1993.
7. Ebbesen, T.W., Hiura, H., Fujita, J., Ochiai, Y., Matsui, S., Tanigaki, K., *Chem. Phys. Lett.* 209, 83, 1993.
8. Saito, Y., Nishikubo, K., Kawabata, K., Matsumoto, T., *J. Appl. Phys.* 80, 3062, 1996.
9. Cuomo, J.J., Harper, J.M.E., IBM, *Tech. Disc. Bull.* 20, 775, 1977.
10. Kosakovskaya, Z., Ya, Chernozatonskii, L.A., Fedorov, E.A., *JETP Lett* 56, 26, 1992.
11. Ge, M., Sattler, K., *Chem. Phys. Lett* 217, 398, 1994.
12. Hatta, N., *Science* 260, 515, 1993.
13. Endo, M., Shikata, M., *Ohyo Butsuri*, 54, 507, 1985.
14. Iijima, S., Ichihashi, T., *Nature* 363, 603, 1993.
15. Bethune, D.S., Kiang, C.H., de Vries, M.S., Gorman, G., Savoy, R., Vazquez, J., Beyers, R., *Nature* 363, 605, 1993.
16. Seraphin, S., *J. Electrochem. Soc.*, 64, 2087, 1994.
17. Lambert, J.M., Ajayan, P.M., Bernier, P., Planeix, J.M., Brotons, V., Coq, B., Castaing, J., *Chem. Phys. Lett.* 226, 264, 1994.
18. Seraphin, S., Zhou, D., *Appl. Phys. Lett.* 64, 2087, 1994.
19. Lambert, J.M., Ajayan, P.M., Bernier, P., Planeix, J.M., Brotons, V., Coq, B., Castaing, J., *Chem. Phys. Lett.* 226, 264, 1994.
20. Thess, A., Lee, R., Nikolaev, P., Dai, H., Petit, P., Robert, J., Xu, C., Lee, Y.H., Kim, S.G., Rinzler, A.G., Colbert, D.T., Scuseria, G.E., Tomanek, D., Fischer, J.E. and Smalley, R.E. *Science* 273, 483, 1996.
21. Yakobson, B.I. and Smalley, R.E., *American Scientist* 85, 324, 1997.
22. Hsu, W.K., Hare, J.P., Terrones, M., Kroto, H.W., Walton, D.R. and Harris, P.J.F. *Nature* 377, 687, 1995.
23. Hsu, W.K., Terrones, M., Hare, J.P., Terrones, H., Kroto, H.W. and Walton, D.R.M. *Chem. Phys. Lett* 262, 161, 1996.
24. Hsu, W.K., Terrones, M., Hare, J.P., Terrones, H., Kroto, H.W. and Walton, D.R.M., *Chem. Phys. Lett.* 262, 161, 1996.
25. Yasuda, H., Kawase, N., Matsui, T., Yamaguchi, C. and matsui, H. Paper presented at Science and Technology of Carbon, Strasbourg, France, July 5-9, 1998.
26. Kosaka, M., Ebbesen, T.W., Hiura, H., Taniga, K., *Chem. Phys. Lett.* 225, 161, 1994.
27. Ebbesen, T.W., Ajayan, P.M., Hiura, H., Tanigaki, K., *Nature* 367, 519, 1994.
28. Hiura, H., Ebbesen, T.W., Tanigaki, K., *Adv. Mater* 7, 275, 1995.
29. Kim, H.Y., Choi, W.B., Lee, N.S., Chung, D.S., Kang, J.H., Ham, I.T., Kim, J.M., Moon, M.H. and Kim, J.K., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 593, 123, 2000.
30. Ikazaki, F., Ohshima, S., Uchida, K., Kunki, Y., Hayakawa, H., Yumura, M., Takahashi, K., Tojima, K., *Carbon* 32, 1539, 1994.

31. 孫曉剛、曾效舒，新型炭材料
Vol19.No.165,2004.
32. 許明發：奈米碳管純化技術研究，中科院
CSIST 443-T211(94).
33. Ebbesen, T.W., Hiura, H., Fujita, J., Ochiai, Y., Matsui, S., and Tanigaki, K., Chem. Phys. Lett. 209, 83, 1993.
34. Ebbesen, T.W., Annu. Rev. Mater. Sci. 24, 235, 1994.
35. Ebbesen, T.W., in Carbon Nanotubes: Preparation and Properties, edited by Gamaly, E.G., page 163, CRC press Inc. 1997. chapter 5.
36. Ren, Z.F., Huang, Z.P., Xu, J.W., Wang, J.H. Science 282, 1105, 1998.
37. Li, W.Z., Xie, S.S., Qian, L.X., Chang, B.H., Zou, B.S., Zhou, W.Y., Zhao, R.A. and Wang, G. Science 274, 1701, 1996.
38. Ajayan, p.M., Stephan, O., Colliex, C., Trauth, D. Science 265, 26, 1212, 1994.
39. Gong, X., Liu, J., Baskaran, S., Voise, R.D. and Young, J.S. Chem. Mater. 12, 1049, 2000.
40. Bower, C., Rosen, R. and Jin, L. Appl. Phys. Lett. Vol 74, No. 22 3317 31 May 1999.
41. Treacy, M.M.J., Ebbesen, T.W., Gibson, J.M. Nature 381, 678, 1996.
42. Gojny, F.H., Nastalczyk, J., Roslaniec, Z., Schulte, K. Chem. Phys. Lett. 370, 820, 2003.
43. Ruan, S.L., Gao, P., Yang, X.G., Yu, T.X. Polymer 44, 5643, 2003.
44. Tang, W., Santare, M.H., Advani, S.G. Carbon 41, 2779, 2003.
45. Gordeyev, S.A., Macedo, F.J., Ferreira, J.A., Hatsum, F.W.J., Bernardo, C.C., Phys B: Condens matt. 279, 33, 2000.
46. Chapelle, M.L., Stephan, C., Nguyen, T.P., Lefrant, S., Journet, C., Bernier, P., Munoz, E., Benito, A., Maser, W.K., Martinez, M.T., Fuente, G.F., Guillard, T., Flaant, G., Alvarez, L., Laplaze, D. Synth. Met 103, 2510, 1999.
47. Jia, Z., Wang, Z., Xu, C., Liang, J., Wei, B., Wu, D., Zhu, S. Mater. Sci. Eng. A 271, 395, 1999.
48. Jin, Z., Pramoda, K.P., Xu, G., Goh, S.H. Chem. Phys. Lett. 337, 43, 2001.
49. Schadler, L.S., Ciannaris, S.C., Ajayan, p.M. Appl. Phys. Lett. 73, 3842, 1998.
50. Park, J.M., Kim, D.S., Lee, J.R., Kim, T.W. Mater. Sci. Eng. C 23, 971, 2003.
51. Gojny, F.H., Nastalczyk, J., Roslaniec, Z., Schulte, K. Chem. Phys. Lett. 370, 820, 2003.
52. Quan, D., Dickey, E.C., Andrews, R., Rantell, T. Appl. Phys. Lett. 76, 2868, 2000.
53. Jung, M., Cho, J.W., J. Korean Fiber Soc. 41, 73, 2004.
54. Collins, P.G., Avouris, P. Am. Sci. 88, 62, 2000.
55. Tans, S.J., Devoret, M.H., Dai, H.J. Nature 386, 474, 1997.
56. Kong, J., Franklin, N.R., Zhou, C. Science 287, 622, 2000.
57. Dillon, A.C., Gennett, T., Alleman, J.L. Proceedings of the 1999 US DOE hydrogen program review 1999.
58. Ye, Y., Ahn, C.C., Witham, C. Appl. Phys. Lett. 74, 2307, 1999.
59. Frackowiak, E., Gautier, S., Gaucher, H. Carbon 37, 61, 1999.
60. 吳國濤、王春生、齊仲甫等，電化學 4, 313, 1998.

The Preparation, Analysis and Applications of Carbon Nanotubes

Ming-Fa Sheu

Chung Shan Institute of Science and Technology

Aeronautical Systems Research Division, Chemical Engineer

P.O. Box 90008-11-12, Taichung, Taiwan, R.O.C.

Abstract

Since the discovery of carbon nanotubes by S.Iijima in 1991, numerous researches on carbon nanotubes and related studies have been reported. Currently, domestic scientists have also involved in relative investigation. This report simply described the behaviours and characteristics of carbon nanotubes, and its content included: 1).the structural,physical,chemical and mechanical properties of carbon nanotubes,2).synthesis methods,3).purification,4).formation mechanism of carbon nanotubes and 5).application, etc.Above all, the author expected the readers could be attracted by carbon nanotubes, and devoted to investigating carbon nanotubes.

Keywords: carbon nanotube, MWCNT, purification, armchair, zigzag.