

# 以雷射方式純化奈米碳管

陳國峰、黃俊達

E-mail: 9509704@mail.dyu.edu.tw

## 摘要

文獻上奈米碳管純化方式主要有氣相氧化處理法、液相氧化處理法及色層分析法，其中色層分析法與化學溶液處理法均無法對碳管粉末做有效的純化。熱氧化處理法為直接使用爐管將碳渣或碳粒高溫氧化或使用電漿純化，雖然高溫氧化可去除大量之碳渣或碳粒而得到相當高純度之碳管，但碳管產率偏低(約10%)，而使用電漿純化需要昂貴的設備與耗材，而使奈米碳管生產成本增加。本論文實驗將以電弧放電沉積法成長奈米碳管，並使用紅外線雷射純化奈米碳管，目前文獻上利用紅外線雷射純化奈米碳管為首次使用，此為吾人論文之重點。此次實驗所使用的雷射為Nd:YAG波長為1064 nm，經過雷射純化可發現無論是場發射均勻性或場發射電壓均有大幅度之改善，最後將探討使用紅外線雷射純化改善奈米碳管場發射的機制。

關鍵詞：奈米碳管，氣相氧化處理法，液相氧化處理法，色層分析法，紅外線雷射

## 目錄

目錄 封面內頁 簽名頁 授權書 . . . . .	iii	中文摘要 . . . . .	iv
. . . . .	iv	英文摘要 . . . . .	v
. . . . .	vi	誌謝 . . . . .	vii
. . . . .	ix	圖目錄 . . . . .	xii
. . . . .	ix	表目錄 . . . . .	xii
第一章 序論及文獻回顧 . . . . .	1	1-1 前言 . . . . .	1
1-2 奈米碳管之性質 . . . . .	3	1-3 奈米碳管之應用 . . . . .	4
1-2-1 奈米碳管之物理性質 . . . . .	3	1-3-1 奈米碳管之物理性質 . . . . .	4
1-2-2 奈米碳管之化學性質 . . . . .	5	1-3-2 奈米碳管做為顯微鏡探針 . . . . .	6
1-2-3 奈米碳管之機械性質 . . . . .	6	1-3-3 奈米碳管之場發射顯示器應用 . . . . .	9
1-2-4 奈米碳管之生物相容性 . . . . .	10	1-4 奈米碳管之製程方法 . . . . .	10
1-2-4-1 電弧放電沉積法 . . . . .	10	1-4-1 電弧放電沉積法 . . . . .	10
1-2-4-2 雷射加溫沉積法 . . . . .	12	1-4-2 雷射加溫沉積法 . . . . .	12
1-2-4-3 化學氣相沉積法及其相關方法 . . . . .	12	1-4-3 化學氣相沉積法及其相關方法 . . . . .	12
1-4-4 奈米碳管之製程方法 . . . . .	13	1-4-4 奈米碳管之製程方法 . . . . .	13
第二章 研究方法及實驗步驟 2-1 驗證方法 . . . . .	15	2-2 實驗步驟 . . . . .	15
2-1-1 驗證方法 . . . . .	17	2-2-1 液相氧化純化法 . . . . .	18
2-1-2 驗證方法 . . . . .	17	2-2-2 氣相氧化純化法 . . . . .	22
2-1-3 驗證方法 . . . . .	22	2-2-3 雷射氧化純化法 . . . . .	24
2-1-4 驗證方法 . . . . .	28	第三章 結果與討論 3-1 實驗結果 . . . . .	32
2-1-5 驗證方法 . . . . .	35	3-2 實驗討論 . . . . .	32
2-1-6 驗證方法 . . . . .	35	3-3 結論 . . . . .	37
2-1-7 驗證方法 . . . . .	37	圖目錄 圖1-1 奈米碳管的對稱性 . . . . .	1
2-1-8 驗證方法 . . . . .	37	圖1-2 奈米碳管的扶手型、鋸齒型及不對稱型結構示意圖 . . . . .	2
2-1-9 驗證方法 . . . . .	37	圖1-3 以弧光放電法製得奈米碳管，其高分辨電子顯微鏡照片 . . . . .	3
2-1-10 驗證方法 . . . . .	37	圖1-4 場發射顯示器細部結構分解圖 . . . . .	8
2-1-11 驗證方法 . . . . .	37	圖1-5 CNT-FED結構示意圖 . . . . .	9
2-1-12 驗證方法 . . . . .	37	圖1-6 電弧放電沉積法製奈米碳管示意圖 . . . . .	11
2-1-13 驗證方法 . . . . .	37	圖1-7 雷射加溫沉積法製奈米碳管示意圖 . . . . .	12
2-1-14 驗證方法 . . . . .	37	圖1-8 化學氣相沉積法製奈米碳管示意圖 . . . . .	13
2-1-15 驗證方法 . . . . .	37	圖2-1 厚膜網印示意圖 . . . . .	16
2-1-16 驗證方法 . . . . .	37	圖2-2 調配奈米碳管漿料流程圖 . . . . .	17
2-1-17 驗證方法 . . . . .	37	圖2-3 奈米碳管漿料的黏度量測設備 . . . . .	17
2-1-18 驗證方法 . . . . .	37	圖2-4 場發射二極量測示意圖 . . . . .	18
2-1-19 驗證方法 . . . . .	37	圖2-5-1 未做純化之前奈米碳管SEM . . . . .	19
2-1-20 驗證方法 . . . . .	37	圖2-5-2 未做純化之前奈米碳管SEM . . . . .	19
2-1-21 驗證方法 . . . . .	37	圖2-5-3 未做純化之前奈米碳管SEM . . . . .	19
2-1-22 驗證方法 . . . . .	37	圖2-5-4 未做純化之前奈米碳管SEM . . . . .	20
2-1-23 驗證方法 . . . . .	37	圖2-6-1 純硝酸純化後奈米碳管SEM . . . . .	20
2-1-24 驗證方法 . . . . .	37	圖2-6-2 純硝酸純化後奈米碳管SEM . . . . .	20
2-1-25 驗證方法 . . . . .	37	圖2-6-3 純硝酸純化後奈米碳管SEM . . . . .	20
2-1-26 驗證方法 . . . . .	37	圖2-6-4 純硝酸純化後奈米碳管SEM . . . . .	20
2-1-27 驗證方法 . . . . .	37	圖2-7-1 硝酸加硫酸純化後奈米碳管SEM . . . . .	21
2-1-28 驗證方法 . . . . .	37	圖2-7-2 硝酸加硫酸純化後奈米碳管SEM . . . . .	21
2-1-29 驗證方法 . . . . .	37	圖2-7-3 硝酸加硫酸純化後奈米碳管SEM . . . . .	21
2-1-30 驗證方法 . . . . .	37	圖2-7-4 硝酸加硫酸純化後奈米碳管SEM . . . . .	21
2-1-31 驗證方法 . . . . .	37	圖2-8 硝酸120度18hr酸洗後場發射 . . . . .	21
2-1-32 驗證方法 . . . . .	37	圖2-9 未做任何純化動作前場發射 . . . . .	22
2-1-33 驗證方法 . . . . .	37	圖2-10 爐管設備照片 . . . . .	23
2-1-34 驗證方法 . . . . .	37	圖2-11-1 爐管退火純化奈米碳管SEM . . . . .	23
2-1-35 驗證方法 . . . . .	37	圖2-11-2 爐管退火純化奈米碳管SEM . . . . .	23
2-1-36 驗證方法 . . . . .	37	圖2-11-3 爐管退火純化奈米碳管SEM . . . . .	23
2-1-37 驗證方法 . . . . .	37	圖2-12 爐管702度退火後場發射 . . . . .	24
2-1-38 驗證方法 . . . . .	37	圖2-13 雷射退火設備圖 . . . . .	25
2-1-39 驗證方法 . . . . .	37	圖2-14-1 45J/cm <sup>2</sup> 雷射退火後奈米碳管SEM . . . . .	25

. . . . . 25 圖2-14-2 45J/cm<sup>2</sup>雷射退火後奈米碳管SEM . . . . . 25 圖2-14-3 45J/cm<sup>2</sup>雷射退火後奈米碳管SEM . . . . . 26 圖2-14-4 45J/cm<sup>2</sup>雷射退火後奈米碳管SEM . . . . . 26 圖2-15-1 225J/cm<sup>2</sup>雷射退火後奈米碳管SEM . . . . . 26 圖2-15-2 225J/cm<sup>2</sup>雷射退火後奈米碳管SEM . . . . . 26 圖2-15-3 225J/cm<sup>2</sup>雷射退火後奈米碳管SEM . . . . . 26 圖2-15-4 225J/cm<sup>2</sup>雷射退火後奈米碳管SEM . . . . . 26 圖2-16雷射純化後之場發射 . . . . . 27 圖3-1拉曼圖譜 . . . . . 29 圖3-2未純化前之場發射影像圖 . . . . . 30 圖3-3雷射純化後之場發射影像圖 . . . . . 30 圖3-4-1雷射加爐管退火純化奈米碳管SEM . . . . . 30 圖3-4-2雷射加爐管退火純化奈米碳管SEM . . . . . 30 圖3-4-3雷射加爐管退火純化奈米碳管SEM . . . . . 31 圖3-4-4雷射加爐管退火純化奈米碳管SEM . . . . . 31 圖3-5比較雷射純化與雷射加爐管空燒氧化純化法場射圖 . . . . . 31 圖3-6雷射純化加爐管退火之場發射影像圖 . . . . . 32 圖3-7奈米碳管carbon atomic wire假說示意圖 . . . . . 33 圖3-8未經過任何純化的碳管在每30sec的變化 . . . . . 33 圖3-9經過雷射純化的碳管在每30sec的變化 . . . . . 34 表目錄 表1-1奈米碳管原子排列之結構及性質 . . . . . 2 表1-2奈米碳管奈米碳管其它運用面 . . . . . 9

**參考文獻**

1. S. Iijima, " Helical Microtubules of Graphitic Carbon ", Nature, 354, 56 (1991) 2. P. Calvert, " Strength in Disunity " Nature, 357, 365 (1992) 3. R.S. Ruoff, J. Tersoff, D.C. Lorents, S. Subramoney, and B. Chen, " Radial Deformation of Carbon Nanotubes by Van-der-Waals 4. R.S. Ruoff, D.C. Lorents, R. Laduca, S. Awaclalla, S. Weatherby, K. Parvin, and S. Subramoney, in Fullerenes:Recent Advances in the chemistry and Pyhsics of Fullerenes and Related Materials, p.557 (1993) 5. S. Subramoney, R.S. Ruoff, R. Laduca, K. Parvin, in Fullerenes:Recent Advances in the chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials, p.728(1996) 6. P.M. Ajayan and S. Iijima, " Capillarity-Induced Filling of Carbon Nanotubes " , Nature, 361, 333 (1993) 7. P.M. Ajayan, T.W. Ebbesen, T. Ichihashi, S. Iijima, K. Tanigaki, and H. HJura, " Opening Carbon Nanotubes with Oxygen and Implications for Filling " , Nature, 362, 522 (1993) 8. S.C. Tsang, Y.K. Chen, P.J.F. Harris, and M.L.H. Green, " A Simple Chemical Method of Opening and Filling Carbon Nanotubes " , Nature 372,159(1994) 9. C. Guerret-Piecourt, K.Le Bouar, A. Loiseau, and H. Pascard, Nature, 372, 761 (1994) 10. P.M. Ajayan,O. Stephan,P. Recllich,C. Colliex, " Carbon Nanotubes as Removable Templates for Metal-Oxide Nanocomposites and Nanostructures " , Nature, 375, 564 (1994) 11. S. Subramoney, M.J. Van Kavelar, R.S. Ruoff, D.C. Lorents, R. Malhotra, and A.J. Kazmer, in Fullerenes:Recent Advances in the chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials, p.1498 (1994) 12. C. Niu, E. K. Sichel, R. Hoch, D. Moy, and H. Tennent, " High Power Electrochemical Capacitors Based on Carbon Nanotube Electrodes " , Appl. Phys. Lett. 70 (11), 1480 (1997) 13. R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, T. Hertel, and Ph. Avouris, " Single-Wall and Multi-Wall Carbon Nanotube Field-Effect Transistors " , Appl. Phys. Lett., 73 (17), 2447 (1998) 14. M. Ge and K. Sattler, " Scanning Tunneling Microscopy of Single-Shell Nanotubes of Carbon " , Appl. Phys. Lett. 65 (18), 2284 (1994) 15. P. Calvert, " Strength in Disunity " Nature, 357, 365 (1992) 16. S.J.Tams,A.R.M. Verschueren, and C. Dekker, " Room-Temperature Transistor Based on a Single Carbon Nanotube " , Nature, 393, 49 (1998) 17. G. Nagy, M. Levy, R. Scarmozzino, R.M. Osgood, Jr. H. Dai, R.E. Smalley,and G.F.McLane, " Carbon Nanotube Tipped Atomic Force Microscopy for Measurement of