



(21)申請案號：106118567

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 06 月 05 日

(51)Int. Cl.：

C01B32/19 (2017.01)

C01B32/20 (2017.01)

(71)申請人：國立交通大學(中華民國) NATIONAL CHIAO TUNG UNIVERSITY (TW)

新竹市大學路 1001 號

(72)發明人：鄭晃忠 CHENG, HUANG CHUNG (TW)；蔡萬霖 TSAI, WAN LIN (TW)；王冠宇

WANG, KUANG YU (TW)；廖湛宇 LIAO, CHAN YU (TW)

(74)代理人：李世章；秦建譜

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：8 共 29 頁

(54)名稱

石墨烯-奈米碳管複合材料及其製造方法

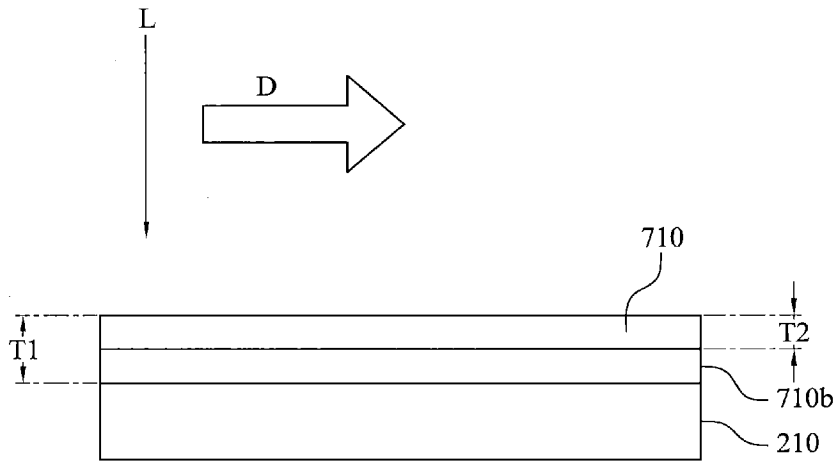
GRAPHENE-CARBON NANOTUBE HYBRID MATERIAL AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

(57)摘要

一種製造石墨烯-奈米碳管複合材料的方法，包含：提供基板；提供或製備多個奈米碳管；處理奈米碳管，此處理包含將奈米碳管與酸性溶液混合以於奈米碳管上形成多個缺陷；將處理後之奈米碳管塗覆於基板上以形成奈米碳管層；以及使用雷射處理奈米碳管層的上層部分，使上層部分之奈米碳管從缺陷裂開而形成多個石墨烯。

A method of manufacturing a graphene-carbon nanotube hybrid material includes: providing a substrate; providing or preparing a plurality of carbon nanotubes; treating the carbon nanotubes, and the treatment includes mixing the carbon nanotubes and an acidic solution to form a plurality of defects in the carbon nanotubes; coating the treated carbon nanotubes on the substrate to form a carbon nanotube layer; and treating an upper portion of the carbon nanotube layer by a laser process to split the carbon nanotubes in the upper portion of the carbon nanotube layer into a plurality of pieces of graphene from the defects.

指定代表圖：



符號簡單說明：

210 . . . 基板

710 . . . 石墨烯層

710b . . . 奈米碳管層

D . . . 掃描方向

L . . . 雷射

T1、T2 . . . 厚度

第 7 圖

201902826:106118567 **【發明摘要】**申請日：
IPC分類：**【中文發明名稱】** 石墨烯-奈米碳管複合材料及其製造方法**【英文發明名稱】** GRAPHENE-CARBON NANOTUBE
HYBRID MATERIAL AND METHOD OF
MANUFACTURING THE SAME**【中文】**

一種製造石墨烯-奈米碳管複合材料的方法，包含：提供基板；提供或製備多個奈米碳管；處理奈米碳管，此處理包含將奈米碳管與酸性溶液混合以於奈米碳管上形成多個缺陷；將處理後之奈米碳管塗覆於基板上以形成奈米碳管層；以及使用雷射處理奈米碳管層的上層部分，使上層部分之奈米碳管從缺陷裂開而形成多個石墨烯。

【英文】

A method of manufacturing a graphene-carbon nanotube hybrid material includes: providing a substrate; providing or preparing a plurality of carbon nanotubes; treating the carbon nanotubes, and the treatment includes mixing the carbon nanotubes and an acidic solution to form a plurality of defects in the carbon nanotubes; coating the treated carbon nanotubes on the substrate to form a carbon nanotube layer; and treating an upper portion of the carbon nanotube layer by a laser process to split the

carbon nanotubes in the upper portion of the carbon nanotube layer into a plurality of pieces of graphene from the defects.

【指定代表圖】 第7圖

【代表圖之符號簡單說明】

210 基板

710 石墨烯層

710b 奈米碳管層

D 掃描方向

L 雷射

T1、T2 厚度

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 石墨烯-奈米碳管複合材料及其製造方法

【英文發明名稱】 GRAPHENE-CARBON NANOTUBE
HYBRID MATERIAL AND METHOD OF
MANUFACTURING THE SAME

【技術領域】

【0001】 本發明係有關一種石墨烯-奈米碳管複合材料及其製造方法，特別是關於一種使用雷射處理奈米碳管而形成石墨烯的方法及其形成之石墨烯-奈米碳管複合材料。

【先前技術】

【0002】 目前石墨烯-奈米碳管複合材料的製造方法在效率、成本、產量及品質上有許多限制。此外，現行方法大多只能少量地生產石墨烯-奈米碳管複合材料，而生產出的石墨烯-奈米碳管複合材料也可能因石墨烯與奈米碳管之間的結合力不佳而造成剝離、脫落的情形，進而影響石墨烯-奈米碳管複合材料的結構一致性、機械強度及電性。這些問題限制了石墨烯-奈米碳管複合材料在各式產品上的應用。

【發明內容】

【0003】 根據本發明之多個實施方式，係提供一種製造

石墨烯-奈米碳管複合材料的方法，包含：提供基板；提供或製備多個奈米碳管；處理奈米碳管，此處理包含將奈米碳管與酸性溶液混合以於奈米碳管上形成多個缺陷；將處理後之奈米碳管塗覆於基板上以形成奈米碳管層；以及使用雷射處理奈米碳管層的上層部分，使上層部分之奈米碳管從缺陷裂開而形成多個石墨烯。

【0004】 在某些實施方式中，酸性溶液包含硫酸、硝酸及水，且硫酸、硝酸及水的莫耳比介於2:1:50至2:1:100。

【0005】 在某些實施方式中，此方法更包含加熱酸性溶液至第一溫度，第一溫度介於100至250°C。

【0006】 在某些實施方式中，製備奈米碳管的方法包含：提供基板；形成多個奈米級過渡金屬顆粒於基板上；通入碳源並加熱至第二溫度，使碳源分解產生多個碳原子；以及碳原子吸附於奈米級過渡金屬顆粒上而形成奈米碳管。

【0007】 在某些實施方式中，在將奈米碳管與酸性溶液混合後，此處理更包含：製備前驅物溶液，前驅物溶液包含金屬源、沉澱劑及溶劑；將形成缺陷後之奈米碳管與前驅物溶液混合以形成混合溶液；以及加熱混合溶液至第三溫度進行水熱反應，使金屬源形成多個金屬氧化物，且金屬氧化物與奈米碳管結合；以及從混和溶液中取出奈米碳管並乾燥奈米碳管。

【0008】 在某些實施方式中，金屬源包含鐵源、鈷源或

鎳源。

【0009】 在某些實施方式中，雷射包含雷射光源，雷射光源的功率介於0.1 W至10 W。

【0010】 本發明之多個實施方式，係提供一種石墨烯-奈米碳管複合材料，包含：基板、奈米碳管層及石墨烯層。奈米碳管層配置於基板上，奈米碳管層包含多個奈米碳管。石墨烯層配置於奈米碳管層上且包含多個石墨烯，其中奈米碳管與石墨烯係藉由化學鍵結合且奈米碳管與石墨烯的多個連接處包含非晶(amorphous)碳。

【0011】 在某些實施方式中，石墨烯-奈米碳管複合材料更包含多個金屬氧化物結合於奈米碳管及石墨烯上。

【0012】 在某些實施方式中，奈米碳管為不規則狀堆疊且奈米碳管層具有多個孔隙。

【0013】 藉由上述實施方式，可以簡單地製造石墨烯-奈米碳管複合材料，且製造出的石墨烯-奈米碳管複合材料具有較佳的機械強度及電性。為使本發明之上述及其他目的、特徵和優點更明顯易懂，下文特舉出較佳實施例，並配合所附圖示詳細說明如下。

【圖式簡單說明】

【0014】

第1圖為根據某些實施方式之一種石墨烯-奈米碳管複合材料之製造方法的流程圖。

第2、3A-3D、4A-4D、5、6A-6C及7圖係繪示依照本發明各種實施方式之一種石墨烯-奈米碳管複合材料之製造方法之各製程階段的剖面示意圖。

第8圖為根據本發明某些實施方式之石墨烯層的TEM圖。

【實施方式】

【0015】 以下將詳細討論本實施例的製造與使用，然而，應瞭解到，本發明提供實務的創新概念，其中可以用廣泛的各種特定內容呈現。下文敘述的實施方式或實施例僅為說明，並不能限制本發明的範圍。

【0016】 此外，在本文中，為了易於描述圖式所繪的某個元件或特徵和其他元件或特徵的關係，可能會使用空間相對術語，例如「在...下方」、「在...下」、「低於」、「在...上方」、「高於」和類似用語。這些空間相對術語意欲涵蓋元件使用或操作時的所有不同方向，不只限於圖式所繪的方向而已。裝置可以其他方式定向(旋轉90度或定於另一方向)，而本文使用的空間相對描述語則可相應地進行解讀。

【0017】 以下提供各種關於石墨烯-奈米碳管複合材料及其製造方法的實施方式，其中詳細說明此石墨烯-奈米碳管複合材料的結構和性質以及石墨烯-奈米碳管複合材料的製備步驟。

【0018】 第1圖為根據某些實施方式之一種石墨烯-奈米碳管複合材料之製造方法的流程圖。如第1圖所示，方法100包含步驟110、步驟120、步驟130、步驟140及步驟150。可以在方法100之前、期間或之後提供額外的步驟，而且某些下述之步驟能被取代或刪除，作為方法的額外實施方式。

【0019】 請參照第1圖及第2圖，方法100開始於步驟110-提供基板。在某些實施方式中，基板210為支撐後續形成的石墨烯-奈米碳管複合材料的載台。在一實施例中，基板210包含玻璃基板、半導體化合物基板、高分子基板或金屬基板。在某種實施方式中，基板210可為電極的一部分。在一實施例中，基板210包含單一金屬基板或多元合金基板。舉例而言，基板210包含銀基板、銅基板、金基板、鋁基板、鈾基板、鎳基板、或其組合形成之基板。

【0020】 請參照第1圖、第3A-3D圖及第4A-4D圖，方法100進行至步驟120-提供或製備奈米碳管。在各種實施方式中，奈米碳管可為單壁奈米碳管或多壁奈米碳管。

【0021】 第3A-3D圖係繪示依照本發明某些實施方式之製備奈米碳管之各製程階段的剖面示意圖。如第3A圖所示，提供基板310。在某些實施例中，基板310為矽(Si)基板、碳化矽(SiC)基板、藍寶石(sapphire)基板、氮化鎵(GaN)基板、氮化鋁鎵(AlGaIn)基板、氮化鋁(AlN)基板、磷化鎵(GaP)基板、砷化鎵(GaAs)基板、砷化鋁鎵(AlGaAs)基板或其他包含III-V族元素之化合物形成之基板。

【0022】 如第3B圖所示，形成過渡金屬層320於基板310上。在某些實施例中，過渡金屬層320包含鐵金屬層、鈷金屬層或鎳金屬層。在一實施例中，形成過渡金屬層320包含濺鍍或脈衝雷射蒸鍍。如第3C圖所示，將過渡金屬層320還原為奈米級金屬顆粒330，奈米級金屬顆粒330為促進碳源分解之催化劑。在一實施例中，還原過渡金屬層320包含通入氫氣並加熱至400至700°C，例如500°C或600°C，使過渡金屬層320形成多個奈米級金屬顆粒330。

【0023】 如第3D圖所示，通入碳源並在高溫下形成奈米碳管340。碳源會因高溫而催化分解成碳，碳吸附於奈米級金屬顆粒330的表面而沉積成長，進而形成奈米碳管340。在一實施例中，一個奈米級金屬顆粒330僅會形成一個對應的奈米碳管340。在另一實施例中，碳源包含烴類氣體，例如烷類或烯類氣體。在又一實施例中，奈米碳管340成長的溫度介於500至800°C，例如600°C或700°C。

【0024】 第4A-4D圖係繪示依照本發明某些實施方式之製備奈米碳管之各製程階段的剖面示意圖。如第4A圖所示，提供基板410。在某些實施例中，基板410為矽(Si)基板、碳化矽(SiC)基板、藍寶石(sapphire)基板、氮化鎵(GaN)基板、氮化鋁鎵(AlGaIn)基板、氮化鋁(AlN)基板、磷化鎵(GaP)基板、砷化鎵(GaAs)基板、砷化鋁鎵(AlGaAs)基板或其他包含III-V族元素之化合物形成之基板。

【0025】 如第4B圖所示，形成粗糙層420於基板410上，再形成金屬層430於粗糙層420，以及形成過渡金屬合金層440於金屬層430上。在一實施例中，粗糙層420為鋁金屬層，可增加後續形成的金屬層430及過渡金屬合金層440的表面粗糙度。在另一實施例中，過渡金屬合金層440為多元合金層，且多元合金層的成分包含一種過渡金屬及其他金屬，過渡金屬可例如為鐵、鈷或鎳。在又一實施例中，金屬層430則包含過渡金屬合金層440中除了過渡金屬以外之其他金屬成分，其他金屬可例如為鈦、鈮、鉻或錳。

【0026】 如第4C圖所示，還原過渡金屬合金層440。還原過渡金屬合金層440包含通入氫氣並加熱至400至700°C，例如500°C或600°C，使過渡金屬合金層440中的過渡金屬形成多個奈米級金屬顆粒450。在一特定的例子中，粗糙層420為鋁金屬層、金屬層430為鈦金屬層、及過渡金屬合金層440為鈷鈦合金層。當通入氫氣並加熱至400至700°C時，過渡金屬合金層440中的鈷會還原成奈米級金屬顆粒450，而過渡金屬合金層440中的鈦會和金屬層430的鈦結合形成金屬層430a，使奈米級金屬顆粒450嵌於金屬層430a的表面並使各奈米級金屬顆粒450曝露部分的表面。

【0027】 如第4D圖所示，通入碳源並在高溫下形成奈米碳管460。碳源會因高溫而催化分解成碳，碳吸附於奈米級金屬顆粒450的表面而沉積成長，進而形成奈米碳管460。在一實施例中，一個奈米級金屬顆粒450僅會形成一個對應的奈米碳管460。在另一實施例中，碳源包含烴類氣體，例如烷類或烯類氣體。在又一

實施例中，奈米碳管460成長的溫度介於500至800°C，例如600°C或700°C。

【0028】 在某些實施方式中，可使用其他方法製備奈米碳管或從其他方式取得奈米碳管。製備奈米碳管的方法包含電弧氣化法(Arc-Evaporation Method)、電漿輔助化學氣相沉積法(Plasma-Enhanced CVD, PECVD)、微波電漿加熱法(Microwave plasma-assisted CVD, MPCVD)、雷射蒸發法(Laser Vaporization)或觸媒熱裂解法(Catalytic Pyrolysis)。

【0029】 請參照第1圖及第5圖，方法100進行至步驟130，處理奈米碳管。在取得或製備奈米碳管後，收集奈米碳管340或460。如第5圖所示，在某些實施方式中，以酸洗處理奈米碳管340或460以得到具有多個缺陷的奈米碳管510。酸洗處理包含將奈米碳管340或460與酸性溶液520混合。在一實施例中，酸性溶液520包含單一種酸，例如鹽酸、草酸、硫酸或硝酸。在另一實施例中，酸性溶液520包含多種酸，例如硫酸、硝酸與水之混和溶液、或硫酸與過氧化氫之混和溶液。舉例來說，硫酸：硝酸：水的莫耳比介於2：1：50至2：1：100，例如2：1：60、2：1：75或2：1：85。在又一實施例中，將奈米碳管340或460與酸性溶液520混合後，可加熱酸性溶液520提高形成缺陷的速率，加熱溫度介於100至250°C，例如140°C、180°C或220°C。在酸洗處理奈米碳管340或460後，得到具有缺陷的奈米碳管510，缺陷形成於奈米碳管510上。接著可使用去離子水清洗奈米碳管510並乾燥奈米碳管510。

【0030】 在某些實施方式中，在得到具有缺陷的奈米碳管510後，可選擇性地將多個金屬氧化物(繪示於第6C圖中)形成於奈米碳管510上。在某些實施例中，金屬氧化物可為二氧化鈦(RuO_2)、二氧化錳(MnO_2)、四氧化三鈷(Co_3O_4)、三氧化二鈷(Co_2O_3)、氧化鈷(CoO)、氧化鎳(NiO)、五氧化二釩(V_2O_5)、氧化錫(SnO_2)或氧化鐵(Fe_2O_3)。在一實施例中，先製備前驅物溶液，前驅物溶液包含金屬源、沉澱劑及溶劑。舉例來說，金屬源可為含鈦、錳、鈷、鎳、釩、錫或鐵之化合物。沉澱劑可為尿素或氨水。溶劑可為水、甲醇、或其組合。將經酸洗處理之奈米碳管510與前驅物溶液混合以形成混合溶液。在反應器中加熱混合溶液進行水熱反應，使金屬源形成多個金屬氧化物。加熱溫度介於 100°C 至 250°C ，例如 120°C 、 150°C 、 180°C 或 210°C 。在水熱反應的過程中，金屬氧化物會形成於溶液中或與奈米碳管510結合。舉例來說，金屬氧化物會將奈米碳管510的缺陷位置當作成核點，進而與奈米碳管510產生化學鍵結。在某些例子中，金屬氧化物物理性吸附於奈米碳管510上。在某些例子中，部分金屬氧化物與奈米碳管510產生化學鍵結且部分金屬氧化物物理性吸附於奈米碳管510上。水熱反應結束後，從混合溶液中取出奈米碳管510並乾燥奈米碳管510。

【0031】 請參照第1圖及第6A圖，方法100進行至步驟140，將處理後之奈米碳管510塗覆於基板210上以形成奈米碳管層610。如第6A圖所示，在某些實施方式中，塗覆奈米碳管510於基

板210上的方法包含使用旋塗製程或噴塗製程。在一實施例中，在塗覆奈米碳管510於基板210上之前，可先將奈米碳管510和溶液混合。溶液可例如為乙醇和去離子水的混合溶液，乙醇：去離子水的莫耳比介於1：0.5至1：3，例如1：1或1：2。在另一實施例中，噴塗製程包含將奈米碳管510與溶液混合至。將奈米碳管510與溶液混合後，使用超音波震盪器使奈米碳管510與溶液均勻混合。之後使用超音波噴塗機將奈米碳管510與溶液的混合溶液噴塗於基板210上，形成奈米碳管層610。舉例來說，噴塗速度可介於0.3至2cm/s，例如0.7cm/s、1cm/s、1.3cm/s或1.5cm/s。噴塗時的流量可介於0.05至2mL/s，例如0.07mL/s、0.1mL/s或1.5mL/s。在噴塗期間可選擇性地加熱基板210，加速溶液揮發或使溶液蒸發。基板210加熱的溫度可介於100至300°C，例如150°C、200°C或250°C。

【0032】 第6B-6C圖為根據某些實施方式之第6A圖中奈米碳管層610中虛線框610a處之放大示意圖。第6B-6C圖繪示根據某些實施方式之奈米碳管層610中的奈米碳管510堆疊情況。奈米碳管510為不規則堆疊，形成多個孔隙。第6C圖與第6B圖的不同之處在於，奈米碳管510在經酸洗處理後，更將多個金屬氧化物614形成於奈米碳管510上。在一實施方式中，金屬氧化物614化學鍵結於奈米碳管上。在另一實施方式中，金屬氧化物614物理性吸附於奈米碳管510上。在又一實施方式中，部分金屬氧化物614與奈米碳管510產生化學鍵結且部分金屬氧化物614物理性吸附於奈米

碳管510上。

【0033】 請參照第1圖及第7圖，方法100進行至步驟150，使用雷射L處理奈米碳管層610的上層，使上層部分之奈米碳管510從缺陷裂開而形成多個石墨烯。如第7圖所示，在各種實施方式中，使用雷射L照射奈米碳管層610。雷射L提供能量打斷奈米碳管510的部分碳-碳鍵結，使奈米碳管510從缺陷處開始裂開形成石墨烯，進而使奈米碳管層610的上層形成石墨烯層710。其餘未被雷射轉化為石墨烯的奈米碳管則形成奈米碳管層710b。雷射L使石墨烯層710與奈米碳管層710b的交界處產生熔融的碳，熔融的碳凝固後成為非晶(amorphous)碳使交界處的石墨烯與奈米碳管結合。因此石墨烯層710與奈米碳管層710b之間不易脫落或剝離。在某些實施例中，各個奈米碳管510因具有多個缺陷處，而裂成多個石墨烯。在某些實施例中，在控制缺陷數量的情況下，單一個奈米碳管510可只裂成單一個石墨烯。可藉由控制雷射L之波長及功率進而決定雷射L的穿透度。奈米碳管層610的初始厚度為 T_1 ，而雷射L的穿透度會影響奈米碳管層610的上層轉換為石墨烯層710後的厚度 T_2 。在一實施例中，奈米碳管層610的初始厚度為 T_1 ，厚度 T_1 介於10至40 μm ，例如15 μm 、20 μm 、25 μm 或30 μm 。石墨烯層710的厚度 T_2 介於1至20 μm ，例如2 μm 、5 μm 、10 μm 或15 μm 。在某些實施例中，雷射L的波長介於100nm至3000nm，例如200nm、300nm、400nm、500nm、600nm、700nm、800nm、1000nm、1500nm或2000nm，優選為495nm至570nm。在某些實

施例中，雷射L的功率介於0.1至10W，例如2W、5W、7W或9W。雷射L功率太大會使大部分的奈米碳管510氣化或熔融，成為非晶碳。雷射L功率太小會則無法使奈米碳管510裂開成為石墨烯。在某些實施例中，雷射L具有掃描方向D，且掃描速度介於1至15mm/s，例如3mm/s、5mm/s、8mm/s、10mm/s或12mm/s。雷射L的光束大小介於 $200\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$ ，例如 $370\mu\text{m} \times 300\mu\text{m}$ 。

【0034】 根據本發明的另一態樣，提供一種奈米碳管-石墨烯的複合材料。在一實施方式中，奈米碳管-石墨烯的複合材料包含基板210、奈米碳管層710b及石墨烯層710。奈米碳管層710b配置於基板上。石墨烯層710配置於奈米碳管層710b上。在另一實施方式中，奈米碳管-石墨烯的複合材料可僅包含奈米碳管層710b及石墨烯層710，且石墨烯層710配置於奈米碳管層710b上。在某些實施例中，基板210包含玻璃基板、半導體化合物基板、高分子基板或金屬基板，其中金屬基板可例如為銀基板、銅基板、金基板、鋁基板、鉬基板、鎳基板、或其組合形成之基板。

【0035】 在某些實施方式中，奈米碳管層710b包含多個奈米碳管510，奈米碳管510具有多個缺陷處。奈米碳管510係藉由不規則堆疊而形成奈米碳管層710b，因此奈米碳管層710b具有多個孔隙。在一實施例中，奈米碳管510可為單壁奈米碳管或多壁奈米碳管。在另一實施例中，奈米碳管層710b更包含多個金屬氧化物614，金屬氧化物614形成於奈米碳管510上。金屬氧化物614可化

學鍵結於奈米碳管上。金屬氧化物614也可物理性吸附於奈米碳管510上。在另一實施例中，部分金屬氧化物614與奈米碳管510產生化學鍵結且部分金屬氧化物614物理性吸附於奈米碳管510上。舉例來說，金屬氧化物可為二氧化鈦(RuO_2)、二氧化錳(MnO_2)、四氧化三鈷(Co_3O_4)、三氧化二鈷(Co_2O_3)、氧化鈷(CoO)、氧化鎳(NiO)、五氧化二釩(V_2O_5)、氧化錫(SnO_2)或氧化鐵(Fe_2O_3)。在又一實施例中，奈米碳管層710b的厚度為(T1-T2)，厚度T1-T2介於9至39 μm ，例如10 μm 、20 μm 、30 μm 或35 μm 。

【0036】 在某些實施方式中，石墨烯層710包含多個石墨烯，石墨烯相互堆疊而形成石墨烯層710。在一實施例中，石墨烯層710更包含多個金屬氧化物614，金屬氧化物614配置於石墨烯上或石墨烯之間。金屬氧化物614可化學鍵結於石墨烯上。金屬氧化物614也可物理性吸附於石墨烯上。在另一實施例中，部分金屬氧化物614與石墨烯產生化學鍵結且部分金屬氧化物614物理性吸附於石墨烯上。舉例來說，金屬氧化物可為二氧化鈦(RuO_2)、二氧化錳(MnO_2)、四氧化三鈷(Co_3O_4)、三氧化二鈷(Co_2O_3)、氧化鈷(CoO)、氧化鎳(NiO)、五氧化二釩(V_2O_5)、氧化錫(SnO_2)或氧化鐵(Fe_2O_3)。在另一實施例中，石墨烯層710的厚度T2介於1至20 μm ，例如2 μm 、5 μm 、10 μm 或15 μm 。

【0037】 在某些實施方式中，奈米碳管層710b與石墨烯層710的交界處，奈米碳管層710b頂部的部分奈米碳管510與石墨烯層710底部的部分石墨烯接觸。奈米碳管510與石墨烯接觸處包含

非晶碳，非晶碳連接奈米碳管510及石墨烯，奈米碳管510及石墨烯皆透過化學鍵結與非晶碳結合。

【0038】 第8圖為根據本發明某些實施方式之所形成石墨烯之TEM圖。如第8圖所示，石墨烯交互堆疊形成石墨烯層710，證明奈米碳管510裂開後形成石墨烯。

【0039】 綜上所述，本發明之各實施例提供一種石墨烯-奈米碳管複合材料，此石墨烯-奈米碳管複合材料具有極高的比表面積、良好的導電性及化學穩定性，可作為超級電容的電極材料或用於其他電子產品。本發明提供之石墨烯-奈米碳管複合材料因石墨烯層與奈米碳管層之間具有化學鍵結，故結構整體也具有良好的機械性質。此外，本發明提供一種石墨烯-奈米碳管複合材料的製造方法，步驟簡單而且可以大量製造石墨烯-奈米碳管複合材料。

【0040】 上文概述若干實施例之特徵結構，使得熟習此項技術者可更好地理解本發明之態樣。熟習此項技術者應瞭解，可輕易使用本發明作為設計或修改其他製程及結構的基礎，以便實施本文所介紹之實施例的相同目的及/或實現相同優勢。熟習此項技術者亦應認識到，此類等效結構並未脫離本發明之精神及範疇，且可在不脫離本發明之精神及範疇的情況下做出對本發明的各種變化、替代及更改。

【符號說明】

【0041】

100 方法

110、120、130、140、150 步驟

210、310、410 基板

320 過渡金屬層

330、450 奈米級金屬顆粒

340 奈米碳管

420 粗糙層

430、430a 金屬層

440 過渡金屬合金層

460 奈米碳管

510 奈米碳管

520 酸性溶液

610 奈米碳管層

610a 奈米碳管層放大圖

614 金屬氧化物

710 石墨烯層

710b 奈米碳管層

D 掃描方向

L 雷射

T1、T2 厚度

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】一種製造石墨烯-奈米碳管複合材料的方法，包含：

提供一基板；

提供多個奈米碳管；

處理該些奈米碳管，該處理包含將該些奈米碳管與一酸性溶液混合以於各該奈米碳管上形成多個缺陷；

將處理後之該些奈米碳管塗覆於該基板上以形成一奈米碳管層；以及

使用一雷射處理該奈米碳管層的一上層部分，使該上層部分之該些奈米碳管從該些缺陷裂開而形成多個石墨烯。

【第 2 項】如請求項 1 所述之方法，其中該酸性溶液包含硫酸、硝酸及水，且硫酸、硝酸及水的莫耳數比介於 2 : 1 : 50 至 2 : 1 : 100。

【第 3 項】如請求項 2 所述之方法，更包含加熱該酸性溶液至一第一溫度，該第一溫度介於 100 至 250°C。

【第 4 項】如請求項 1 所述之方法，其中提供該些奈米碳管的方法包含：

提供一基板；

形成多個奈米級過渡金屬顆粒於該基板上；

通入一碳源並加熱至一第二溫度，使該碳源分解產生多個碳原子；以及

該些碳原子吸附於該些奈米級過渡金屬顆粒上而形成該些奈米碳管。

【第 5 項】如請求項 1 所述之方法，在將該些奈米碳管與該酸性溶液混合後，該處理更包含：

製備一前驅物溶液，該前驅物溶液包含一金屬源、一沉澱劑及一溶劑；

將形成缺陷後之該些奈米碳管與該前驅物溶液混合以形成一混合溶液；以及

加熱該混合溶液至一第三溫度進行水熱反應，使該金屬源形成多個金屬氧化物，且該些金屬氧化物與該些奈米碳管結合；以及

從該混和溶液中分離出該些奈米碳管並乾燥該些奈米碳管。

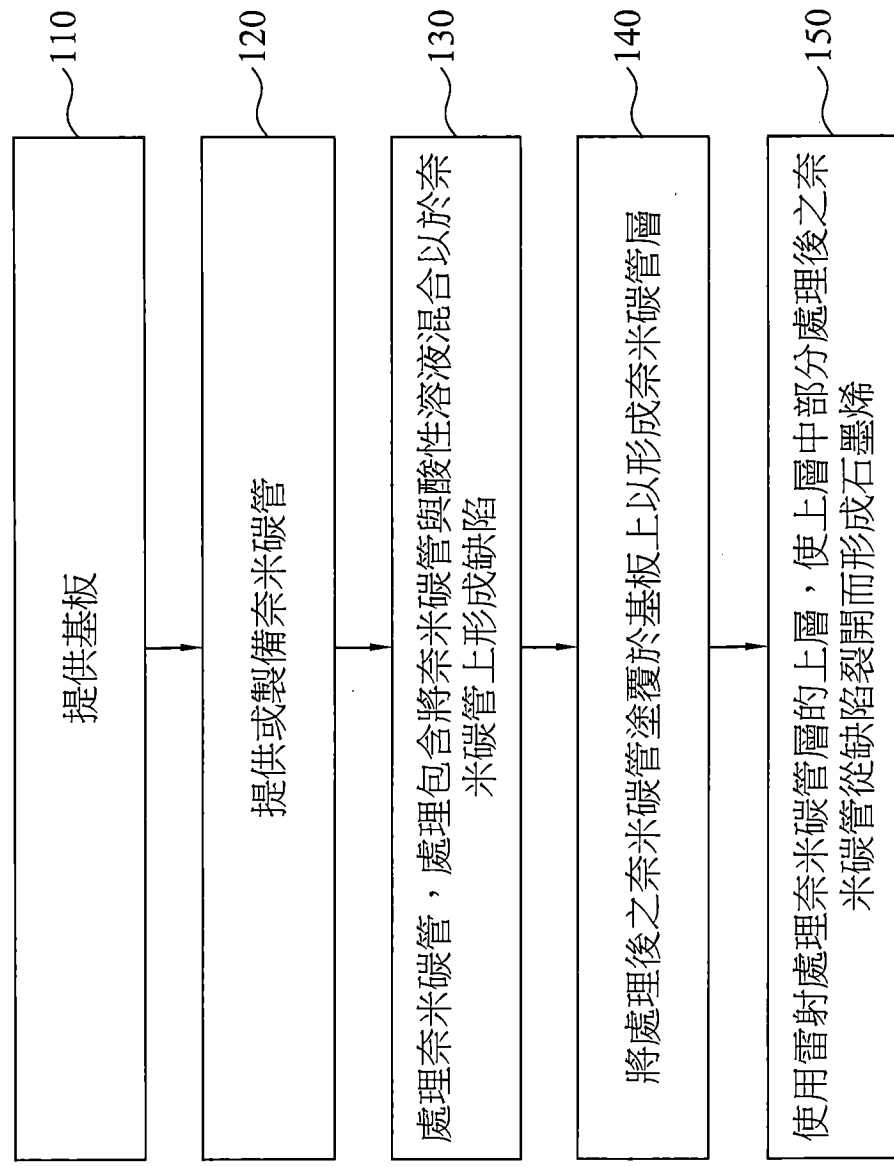
【第 6 項】如請求項 5 所述之方法，其中該金屬源包含鐵源、鈷源或鎳源。

【第 7 項】如請求項 1 所述之方法，其中該雷射包含一雷射光源，該雷射光源的一功率介於 0.1W 至 10W。

【第 8 項】一種石墨烯-奈米碳管複合材料，包含：
一基板；
一奈米碳管層，配置於該基板上，該奈米碳管層包含多個奈米碳管；以及
一石墨烯層，配置於該奈米碳管層上且包含多個石墨烯，其中該些奈米碳管與該些石墨烯係藉由化學鍵結合且該些奈米碳管與該些石墨烯的多個連接處包含非晶 (amorphous) 碳。

【第 9 項】如請求項 8 所述之石墨烯-奈米碳管複合材料，更包含多個金屬氧化物結合於該些奈米碳管及該些石墨烯上。

【第 10 項】如請求項 8 所述之石墨烯-奈米碳管複合材料，其中該些奈米碳管為不規則堆疊且該奈米碳管層具有多個孔隙。



圖式

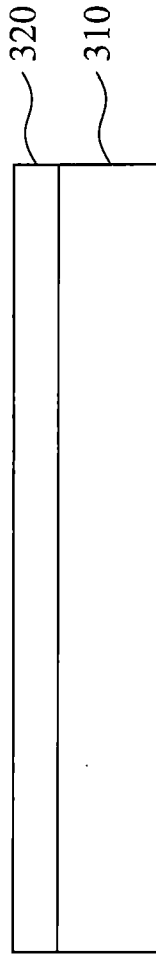
第 1 圖



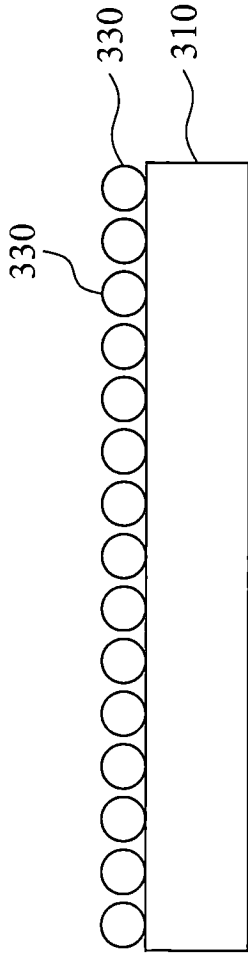
第2圖



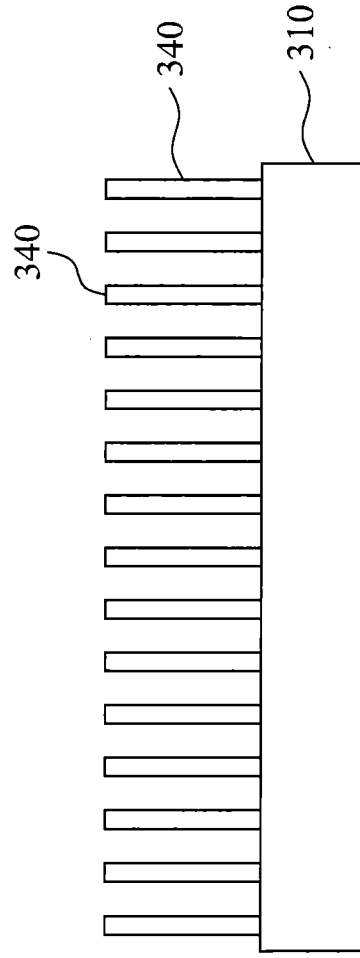
第3A圖



第3B圖



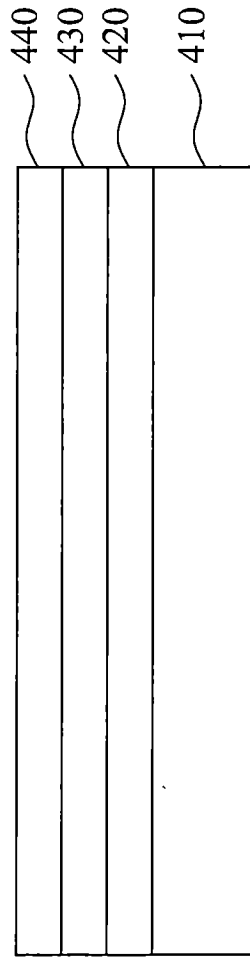
第3C圖



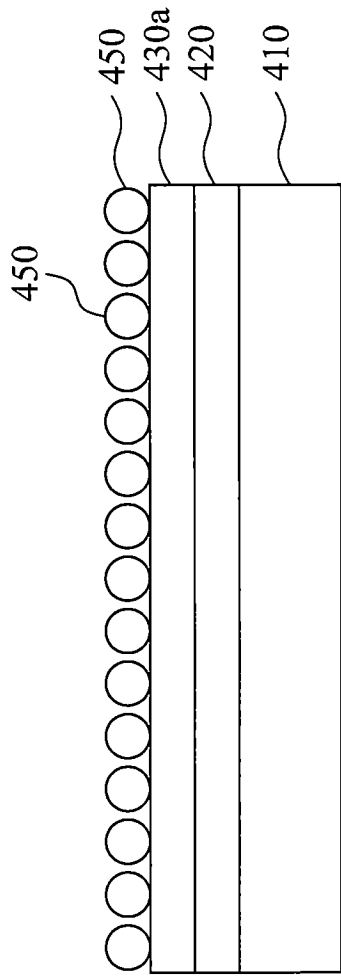
第3D圖



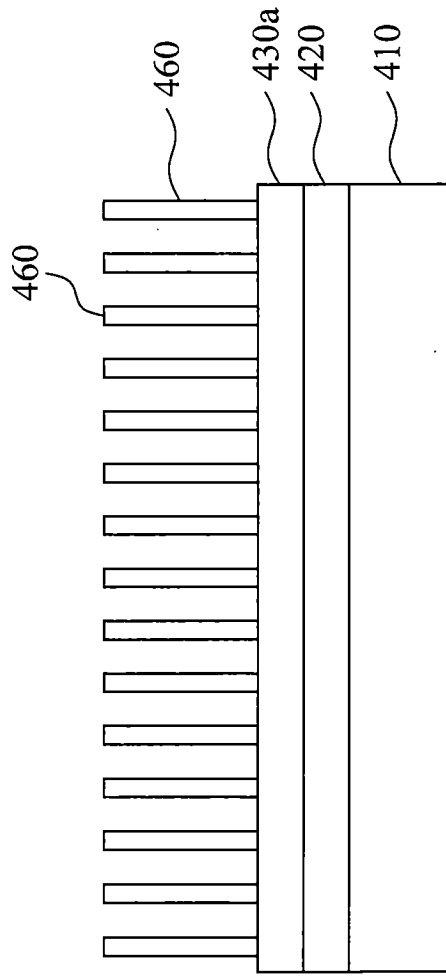
第4A圖



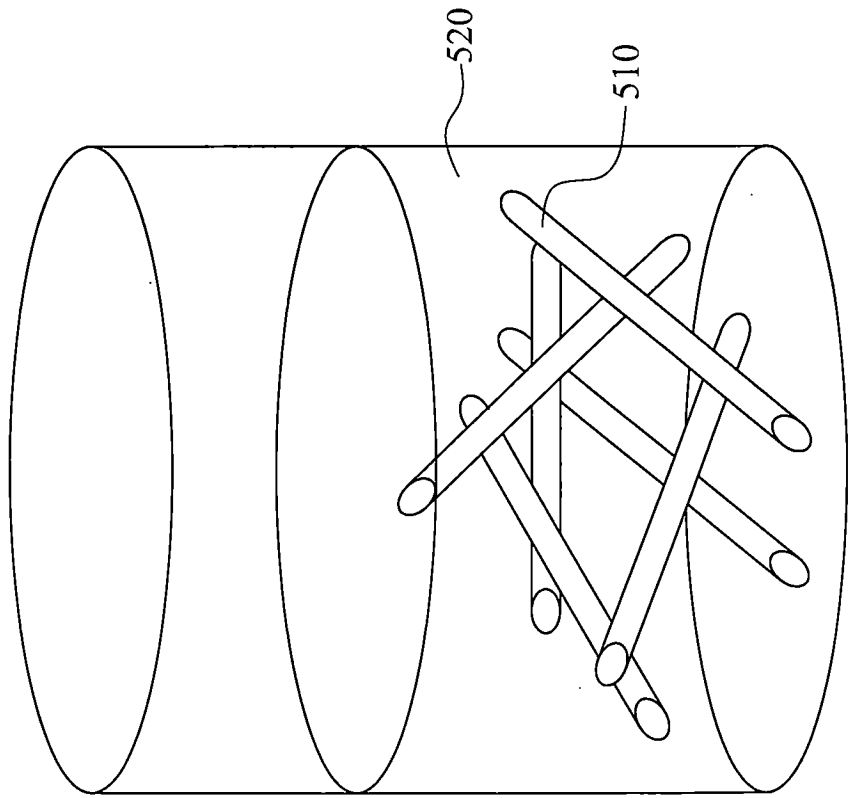
第4B圖



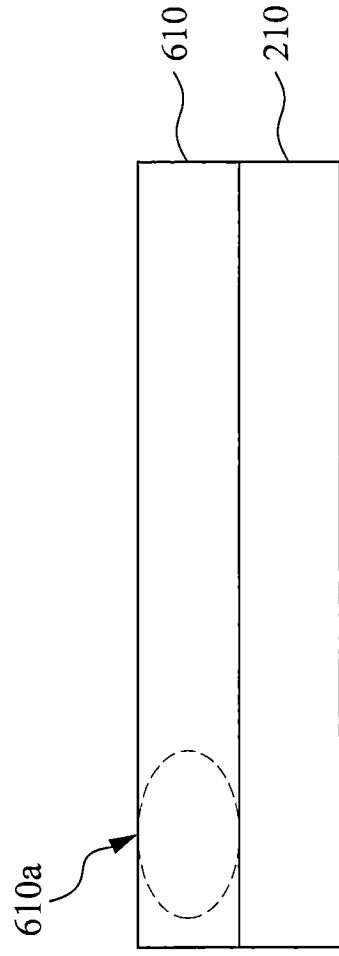
第4C圖



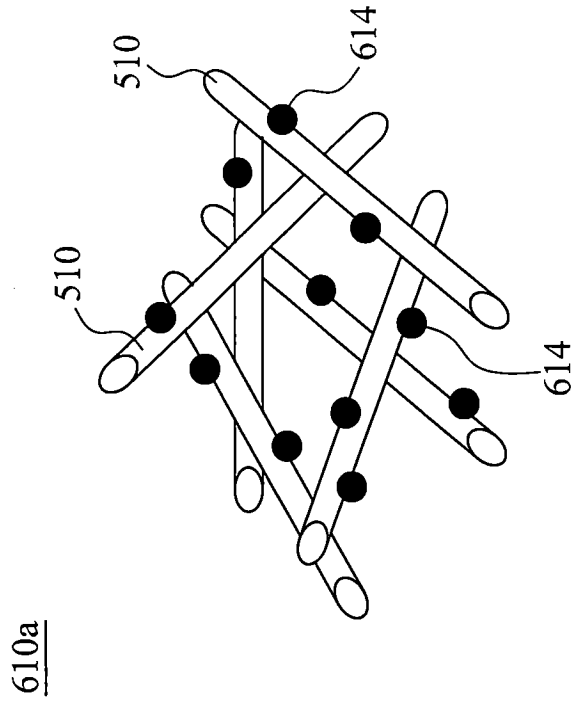
第4D圖



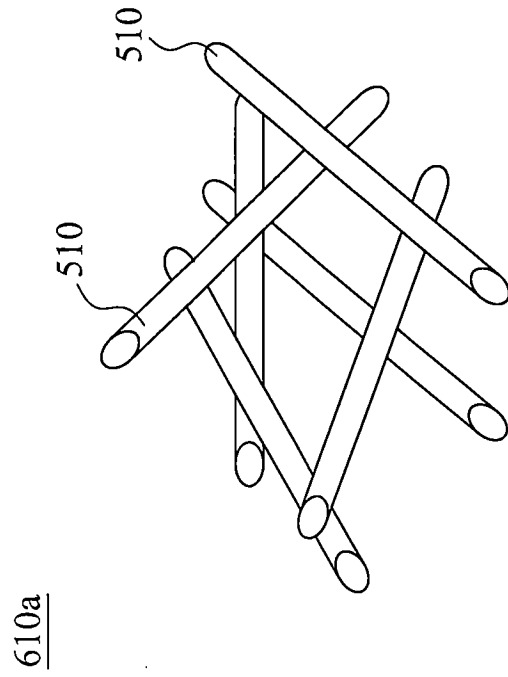
第5圖



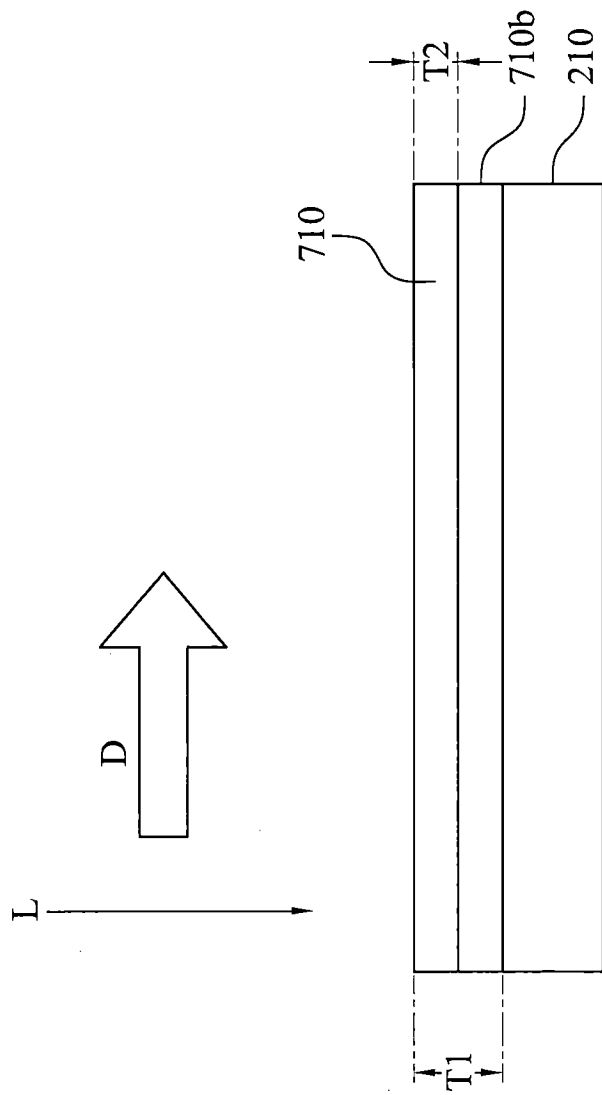
第6A圖



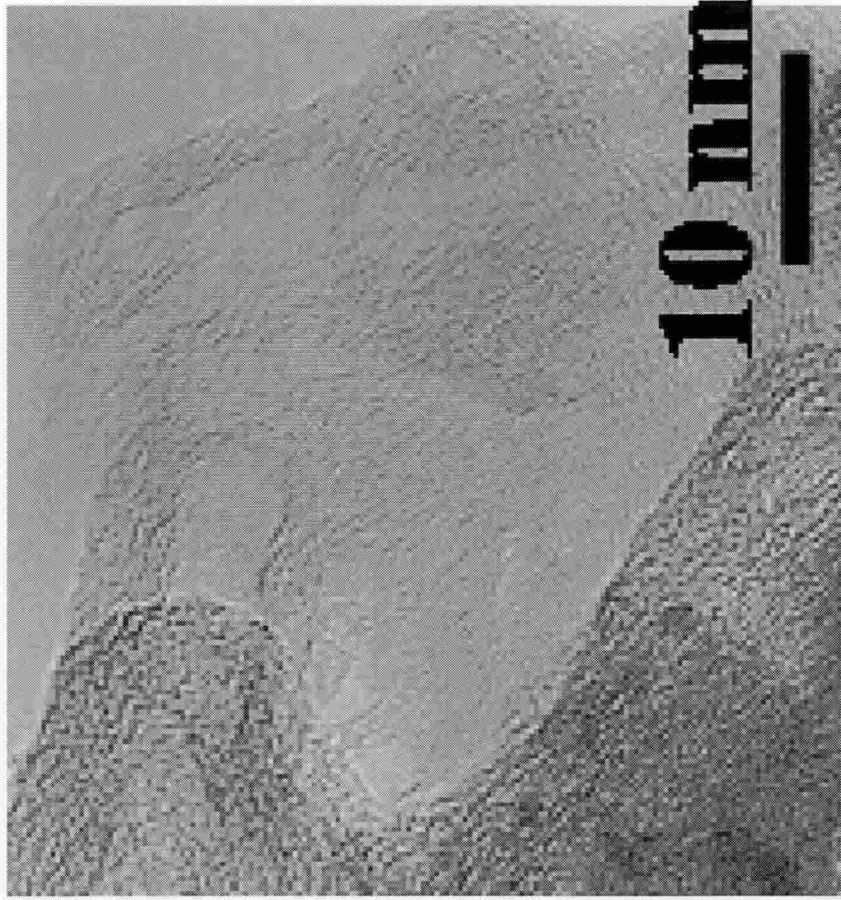
第6C圖



第6B圖



第7圖



第8圖