

第二章 文獻回顧

2.1 奈米碳管

2.1.1 奈米碳管(carbon nanotubes, CNTs)簡介

1985年克魯托(H.W. Kroto)和史莫利(R.E. Smalley)等人用雷射轟擊石墨並用質譜儀分析時發現 C_{60} ，並將含碳原子數更多，具有類似的籠狀結構的物質命名為富勒烯(Fullerenes)^[5]。直到1991年日本的飯島澄男(Iijima)博士^[6]發現了奈米碳管也引發了其他學者對奈米碳管的研究熱潮。奈米碳管主要可分為多壁奈米碳管(Multi-Walled Carbon nanotubes, MWCNTs)^[6, 7]和單壁奈米碳管(Single-Walled Carbon nanotubes, SWCNTs)^[11]兩種。多壁奈米碳管的直徑範圍由10到50nm，而其結構從高解析度穿透式電子顯微鏡(High-Resolution Transmission Electron Microscope, HR-TEM)發現多壁奈米碳管包含2~30層的石墨烯片且層與層間的基本間距一樣約為0.34~0.4nm，因此一般認為是同心圓柱結構。電子繞射分析也顯示多壁奈米碳管的同心圓柱可能具有不同的螺旋角和相同的螺旋角^[9]，如圖2-1。

而單壁奈米碳管僅僅包含一層石墨烯，直徑為1~3nm^[11]。石墨烯片層中點陣可用向量 $c=na_1+ma_2$ ，其中 c 為 chiral vector， c 和 a_1 夾角稱為 chiral angle。當 $n=m$ 時，為扶手椅型奈米碳管(Armchair nanotube); $n=0$ 或 $m=0$ 時為鋸齒型奈米碳管(Zigzag nanotube)，其

它則稱為對掌型奈米碳管(chiral nanotube)^[6, 8]，如圖 2-3 所示：

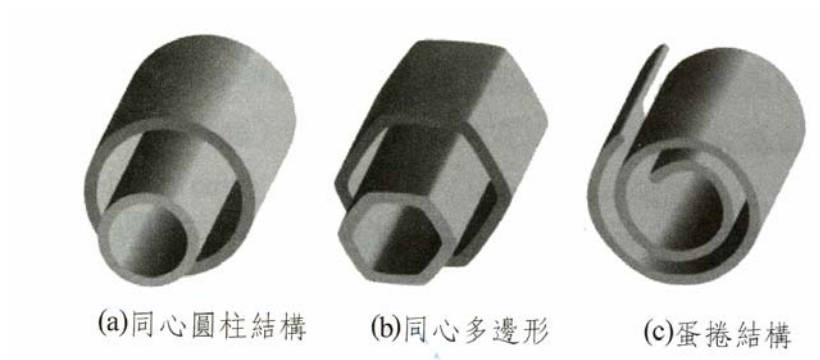


圖 2-1 多壁奈米碳管各種可能的層狀結構示意圖^[9]

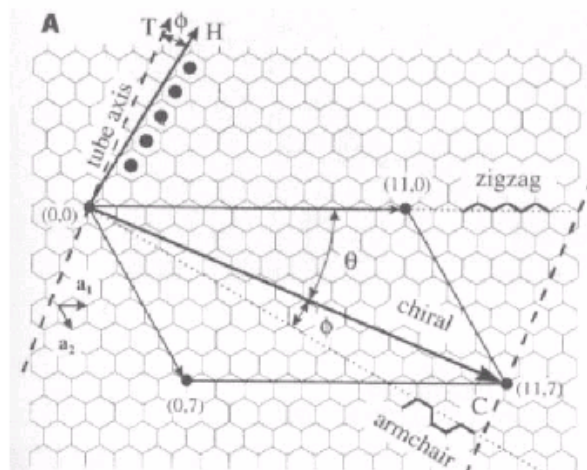
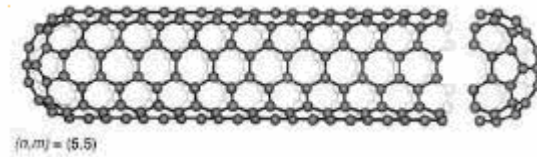
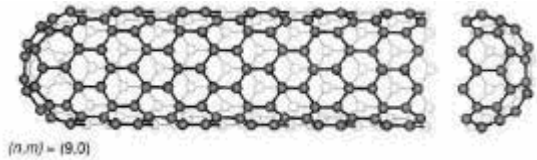


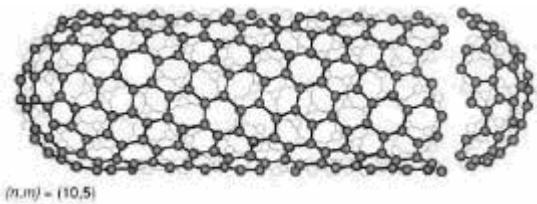
圖 2-2 奈米碳管的對稱性^[6,8]



(a)



(b)



(c)

圖 2-3 分別為奈米碳管的(a)扶手椅型(Armchair nanotube)(b)鋸齒型
碳管奈米碳管(Zigzag nanotube)(c)對掌型奈米碳管(chiral
nanotube)^[6,8]

2.1.2 奈米碳管之成長機制

奈米碳管的合成方式有許多種，可區分為幾種類型：

1. 石墨電極直流電弧放電沉積法(Graphite electrode Arc Discharge Depositon method)^[27]
2. 雷射蒸發沈積法(Laser Vaporization Deposition method)^[28]
3. 化學氣相沈積法(Chemical Vapor Deposition method)^[29]
4. 催化熱解法(Catalytic Pyrolysis method)^[30]

每一種方法所生成的碳奈米管品質形貌與產量均不盡相同外，成長機制也有差異。

但一般奈米碳管之成長機制可由觸媒顆粒與試片間是否存在相對運動而分為兩種類型^[14-20]：

1. 抽出型成長(extrusion growth)或開口成長模式
2. 頂端型成長 (top growth)或閉口成長模式

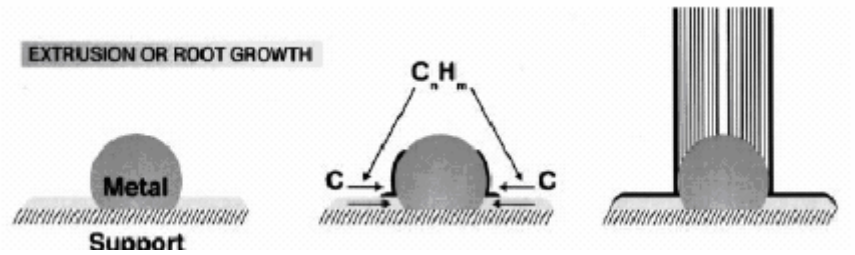
奈米碳管製造之必要條件包括碳原子之供給、金屬觸媒之應用、以及成長溫度之控制。一般多壁奈米碳管其成長過程有下列三個步驟：

- a. 有機氣體如甲烷，乙烯等分子經受熱在金屬觸媒顆粒上裂解，因金屬顆粒上存在許多不同取向的晶面，而每一個面對裂解的碳-氫分子之吸附與活化能力均不相同。當碳-氫分子(C_nH_m)與金屬觸媒表面接觸後即行斷鍵，此刻碳便向金屬顆粒之內部擴散而氫則由表

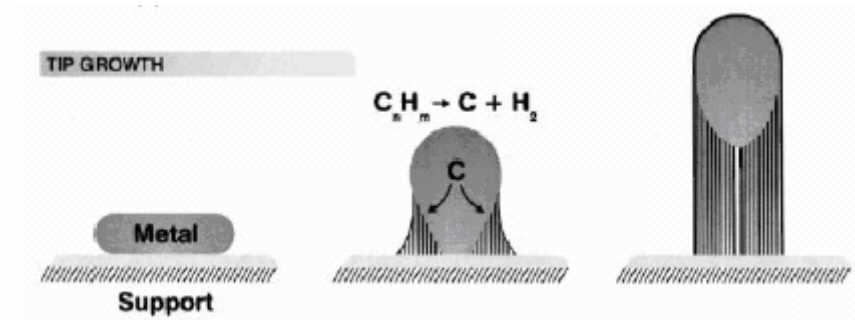
面逸出。對不飽和的碳氫分子而言，這個過程為極強之放熱反應，因而快速的增加金屬觸媒表面吸附位置的溫度，同時增加金屬觸媒表面對碳分子的溶解度。

b. 經由表面擴散進入金屬觸媒顆粒中的碳超過飽和濃度時，即會由表面下以穩定的狀態析出，此為一吸熱反應。此時碳分子以形成管狀且相互間取得力平衡的方式析出，由於析出的過程為吸熱反應，於是碳在進入與析出的金屬觸媒顆粒中建立溫度梯度，使得後續的碳能藉此熱驅動力擴散穿越整顆金屬觸媒粒子。

c. 若觸媒粒子表面過度的積碳，使其擴散速率不足或超過碳奈米管成核及成長速率時，表面即會被碳所封閉及堆積而停止後續的成長。而單壁奈米碳管如下頁圖 2-4(b)所示為頂端型成長模式(閉口成長模式)，其頂端是被半個富勒烯封閉的，在小的碳原子簇(C_2)不斷沉積而成長，碳原子簇的吸附過程在管端存在的五元環缺陷協助下完成^[32, 33]。由於不斷碳源之提供，單層奈米碳管成長成束狀探管。當碳源停止供給或觸媒表面失去活性，單層奈米碳管成長將不再繼續成長。



(a)



(b)

圖 2-4 奈米碳管之成長機制，(a)圖為抽出型成長型(extrusion growth)，(b)圖為頂端型成長(top growth)^[12]



2.1.3 奈米碳管的特性與化學性質

奈米碳管是由碳原子中 sp^2 混成軌域為主，混合有 sp^3 混成軌域所構築成的理想結構。奈米碳管可看成是片狀石墨烯捲成的圓筒，其具有石墨極優良的特性，如耐熱、耐腐蝕、耐熱衝擊、高溫強度、傳熱和導電性好和生物相容性(bio-compatible)^[66]。

奈米碳管具有較大的比表面積(specific surface area)。理論值顯示，奈米碳管的比表面積可在 $50\sim 1315\text{ m}^2/\text{g}$ ^[22]的範圍變化。多壁奈米碳管由 BET (Brunauer-Emmett-Teller 三人)測定的表面積為 $10\sim 20\text{ m}^2/\text{g}$ ，此值比石墨大但比多孔活性碳小。單壁奈米碳管的表面積值為 $15\sim 400\text{ m}^2/\text{g}$ ^[22]。且單壁奈米碳管中間有一個光滑、平直的空管,其密度相當低，僅為 $0.6\text{ g}/\text{cm}^3$ ，但其六角型管束的理論密度可達 $1.3\sim 1.4\text{ g}/\text{cm}^3$ ^[23]。而多壁耐米碳管隨其結構的變化，其密度在 $1\sim 2\text{ g}/\text{cm}^3$ 之間，由於其中間的溝槽使其毛細現象很強^[24]能吸附其他的原子和分子。

奈米碳管主要是由 sp^2 混成軌域碳原子構成管壁，可行成高區域化的 π 電子共軛系統使表面碳原子具有一定的化學反應性，可能發生加成反應，且 π 鍵共軛系統又會和其他 π 電子體系產生 π - π 作用形成非共價鍵的複合物^[25, 26]。而其 sp^2 混成軌域中存在 sp^3 線性缺陷，缺陷的濃度亦決定其所聯結的官能基含量，也決定奈米碳管的化學反應

性。

奈米碳管中 sp^2 混成軌域中存在 sp^3 線性缺陷，所以，碳原子所形成的 σ 鍵會發生彎曲； σ 鍵有部份 p 軌道特徵， π 鍵有部份 s 軌道特徵，其形成的化學鍵具有 sp^2 混成和 sp^3 混成混合的特徵，以和金屬作用為例，理論和實驗均已證明奈米碳管與金屬原子的作用力大於石墨與金屬原子的作用力。石墨與金屬原子的作用力是凡德瓦力(van der Waals force)，而理論證實奈米碳管與金屬原子的作用具有某些共價鍵(covalent bond)之特徵，碳 sp^2 混成軌域的扭曲與金屬原子中未填滿電子的 d 軌域發生混成。且不同電子結構的金屬原子與奈米碳管的作用力不同，即 d 軌域的的電子越不飽和其與奈米碳管原子的作用越強^[26]。



2.2 拉曼光譜學

2.2.1 拉曼光譜學原理簡介

1928 年印度物理學家 C. V. Raman 發現被特定分子所散射的小部份之輻射的波長與入射光束不同，且其波長位移與散射分子的化學分子結構有關^[34]。Raman 散射為非彈性碰撞，光子與分子間有能量交換，故從散射分子的能階變化上或 Raman 譜線的位移可反應出與其碰撞分子的能階。因此從散射光或譜線的位移可推斷散射分子的結構，從其散射光強度可決定分子數目，可作定性及定量分析。



2.2.2 光的散射效應

當光子與分子互相碰撞，將光子由進行方向散射到其他方向。如果光子與分子間無能量交換，為彈性碰撞。散射後的光子頻率不變為雷利散射(Rayleigh scattering)。但當光子與分子間有能量的交換為非彈性碰撞，光子可自分子得到能量或給予分子能量，所以光子的頻率就會升高或降低，這就是拉曼散射(Raman scattering)。如下圖為一般拉曼散射的能階圖，入射光的能量為 $E=h\nu$ ， ν 為入射光的頻率。當入射光與分子碰撞後，放射出能量 ΔE ，使得分子振動能量增加 $\Delta E=h\Delta\nu$ ，則散射光的能量就減少，為 $E-\Delta E=h(\nu-\Delta\nu)$ ，此為 stoke 線譜;反之，當入射光吸收分子的能量 ΔE ，則分子振動能量減少，散射光的能量就增加 ΔE ，為 $E+\Delta E=h(\nu+\Delta\nu)$ ，此為 anti-stoke 線譜。 stoke 線譜與 anti-stoke 線譜分別為放出與吸收分子振動能後之能量變化，故其散射光頻率成左右對稱。但 anti-stoke 線譜之強度比 stoke 線譜弱很多，以基態 $n=0$ 與 $n=1$ 之間的拉曼散射為例，在基態 $n=0$ 的密度遠大於 $n=1$ 的密度，所以由基態 $n=0$ 躍遷至虛態再回到基態 $n=1$ 而放出能量 ΔE 的機率遠大於由基態 $n=1$ 躍遷至虛態再回到基態 $n=0$ 而吸收能量 ΔE 的機率。所以，在分析分子結構時，通常只使用光譜的 stoke 部分 [30]。

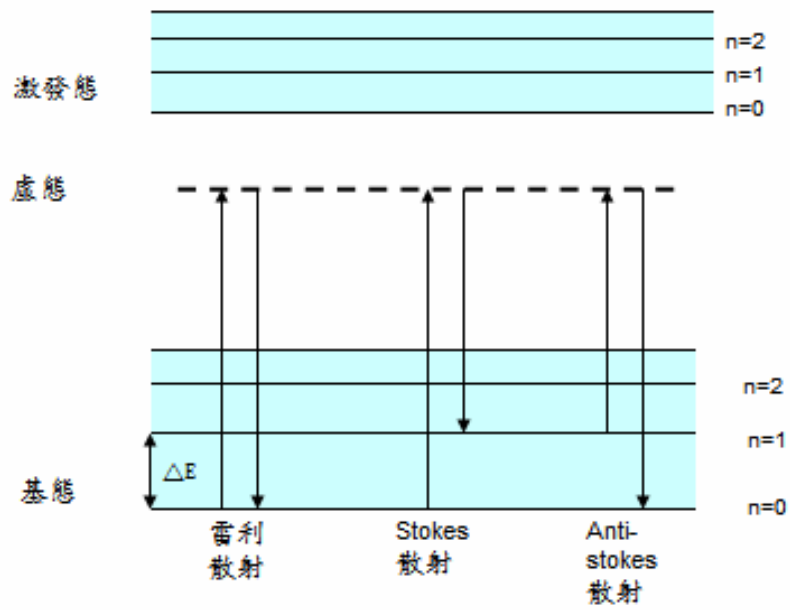


圖 2-5 雷利(Rayleigh)與拉曼散射的能階簡圖^[36]



2.2.3 拉曼光譜之振動模式

拉曼散射涉及分子中一鍵結之電子暫時性的力場彈性變形，然後當鍵結回到其正常狀態時再向所有方向放出輻射。在變形的狀態時，分子暫時極性化了，此分子暫時發出一感應偶極，此感應偶極在緩解與放射電磁輻射後便消失了。所以拉曼位移與分子振動模式的極化作用之改變有關而不是偶極之改變^[35]。

2.2.3.1 拉曼與紅外光譜之振動模式

拉曼與紅外線光譜儀都是依相同的振動和轉動模式，但紅外光的吸收是分子的振動必須有偶極或電荷分布的變化，這樣才和相同頻率的輻射作用把分子提升到激發振動態。圖 2-6，為二氧化碳(CO₂)之拉曼與紅外光的偶合振動模式，由圖(a)的對稱模式中，兩個氧原子向中心的碳原子移動或外移都沒有偶極距的變化。所以，此模式不具紅外光活性;但是極化作用與振動成同相的波動，此時鍵結較易產生變形，拉曼活性與此模式有關。而圖(b)為不對稱模式，二氧化碳(CO₂)之偶極距與此模式成同相波動，所以會產生紅外光吸收峰;雖然，此振動模式亦有極化作用的改變，但是極化作用的波動頻率是振動變化頻率的兩倍，所以不具拉曼活性。

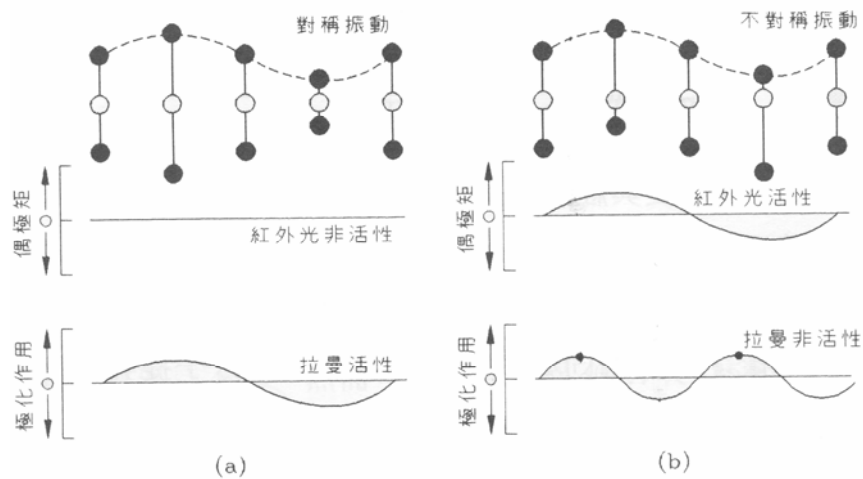


圖 2-6 二氧化碳的拉曼與紅外光之振動模式(a)對稱(b)不對稱^[35]

2.2.3.2 拉曼與螢光光譜

螢光光譜儀僅提供分子的”寬帶”並不提供分子的結構訊息;而拉曼光譜則會依分子的原子組成、鍵結強度與其排列結構而測出此分子的振動能階。所以，拉曼光譜可以提供分子的結構”指紋”。圖 2-7 為螢光與拉曼光譜的分子能階簡單示意圖^[41]。

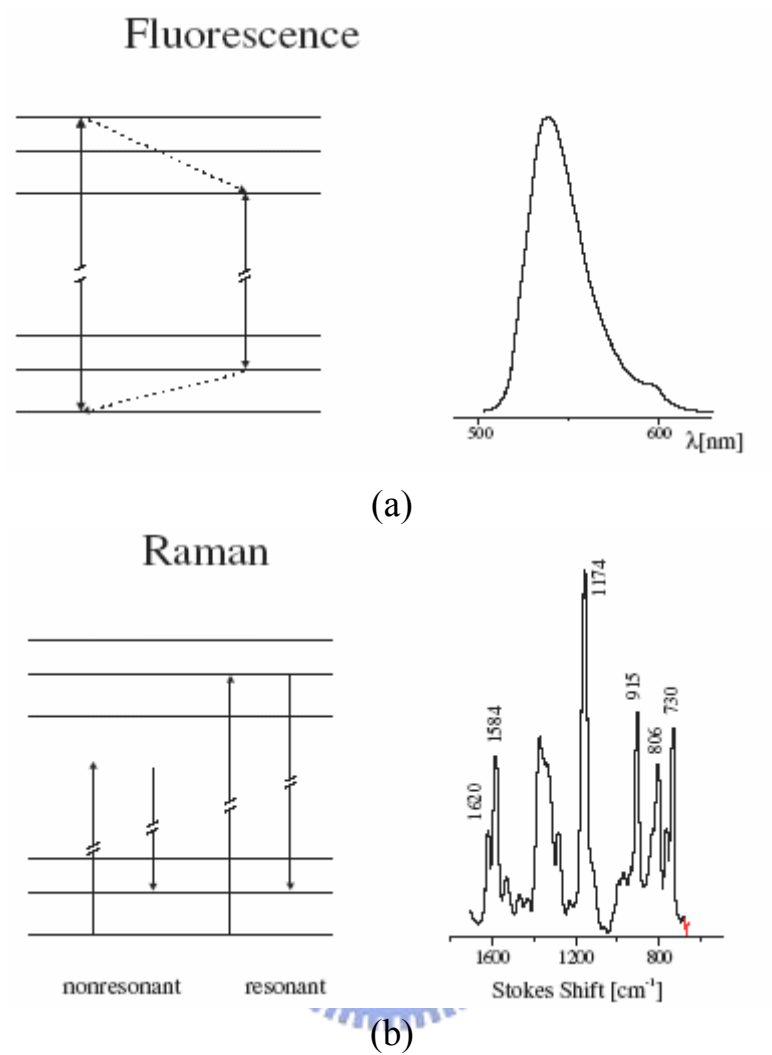


圖 2-7 (a)為拉曼(b)為螢光的分子能階簡圖^[41]

2.2.4 拉曼散射之古典波動模型

我們假設一頻率 ν_{ex} 的輻射光束入射一分析物，此輻射的電場 E 可以由下式來表示

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_{ex}t) \quad (2-1)$$

此處 E_0 是波的振幅。當輻射的電場與分析物之鍵結的電子雲相互作用時，會誘導出偶極矩(dipole moment) m ，並表示為

$$m = \alpha E = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_{ex}t) \quad (2-2)$$

此處 α 是介質的極化率(polarizability)，為一常數，此常數為測量在電場中的變形率，要有拉曼活性，鍵的極化率必須原子核間的距離為函數 並依照以下方程式而變

$$\alpha = \alpha_0 + (r - r_{eq}) \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \quad (2-3)$$

此處 α_0 是當鍵在平衡核間距離 r_{eq} 時的極化率， r 是在任何時刻的核間距離。核間距離的改變隨振動頻率 ν_v 而變，並表示為

$$r - r_{eq} = r_m \cos(2\pi\nu_v t) \quad (2-4)$$

此處 r_m 是相對平衡位置的最大核間距離，將(2-4)代入(2-3)可得

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) r_m \cos(2\pi\nu_v t) \quad (2-5)$$

再將(2-5)代入(2-2)我們就能獲得誘發偶極矩 m 的表示式

$$m = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_{ex}t) + E_0 r_m \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos(2\pi\nu_v t) \cos(2\pi\nu_{ex}t) \quad (2-6)$$

由三角學原理可以得知

$$m = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_{ex}t) + \left[E_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos(2\pi(\nu_{ex} - \nu_v)t) \right] / 2 + \left[E_0 r_m \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos[2\pi(\nu_{ex} + \nu_v)t] \right] / 2 \quad (2-7)$$

第一項是發生在激發頻率為 ν_{ex} 的雷利散射，第二、三項對應的是

Stokes 頻率($\nu_{ex} - \nu_v$)、anti-Stokes 頻率($\nu_{ex} + \nu_v$)。

在此，激發頻率被鍵的振動頻率所調制，而拉曼散射要求鍵的極化率是以距離為函數而改變，也就是說，如果拉曼譜線要能出現，式(2-7)中的 $\partial \alpha / \partial r$ 必須大於 0^[34]。

2.2.5 奈米碳材的拉曼光譜簡介

碳材的種類繁多，但只要其中的結構與石墨片相似，其拉曼的圖譜便不會有太大的差異。1993 年，日浦(H.Hiura)等人，利用拉曼光譜分析了多壁奈米碳管、高定向石墨和玻璃碳，在圖譜中發現，多壁奈米碳的強峰出現於 1582cm^{-1} ，這是兩個 E_{2g} 拉曼活性振動模式(Raman-active vibration model)產生的；另外，由於多壁奈米碳管中石墨晶格結構不完全，在 1350cm^{-1} 處出現振動模式。多壁奈米碳管的拉曼光譜與高定向石墨相似，而與玻璃碳相差較遠，這表示多壁奈米碳管與高定向石墨具有相似的層狀結構^[37]。圖 2-8，為拉曼活性振動模式：

式：

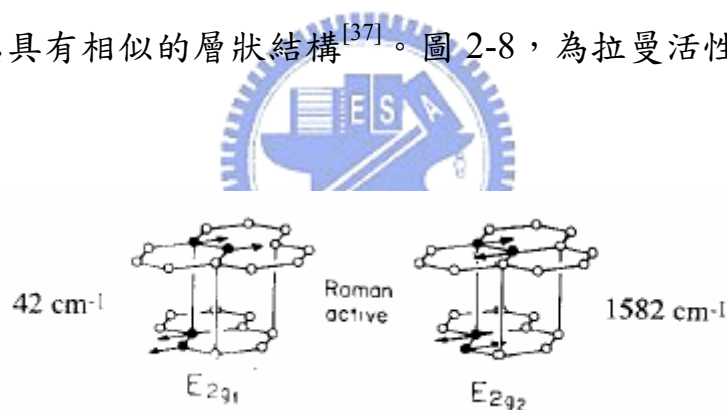


圖 2-8 拉曼活性振動模式^[38]

多壁奈米碳管與高定向石墨具有類似的結構，均是六角形的 sp^2 結構，間距約為 0.34nm ，只是石墨是平面層狀結構，而多壁奈米碳管是石墨烯片沿某一捲軸的捲曲套管。圖 2-9，為多壁奈米碳管、石墨粉和高定向石墨的拉曼圖譜：

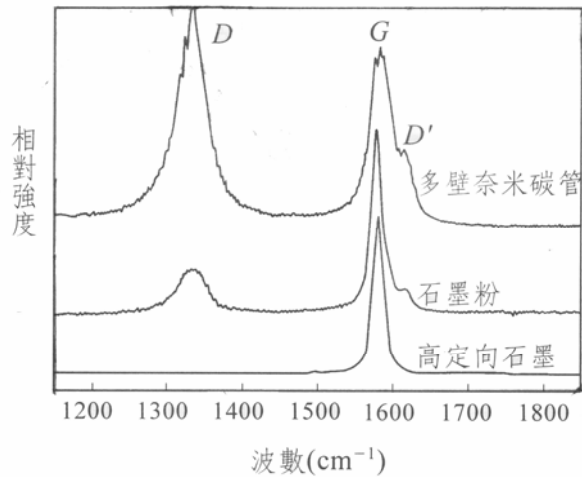


圖 2-9 多壁奈米碳管、石墨粉和高定向石墨的拉曼圖譜,使用氦-氖
(He-Ne)雷射^[39]

由圖 2-9，可以看出多壁奈米碳管的 D 峰強度大於 G 峰，且 D' 峰也比較強，可知多壁奈米碳管中的無序結構較多^[39]。

另外，我們亦可發現多壁奈米碳管經過純化後會多出徑向呼吸模式的波峰(radial breathing mode,RBM)，如圖 2-10(b)所示^[40]，我們可發現在 $150\sim 200\text{cm}^{-1}$ 處多出了一個徑向呼吸模式的波峰。

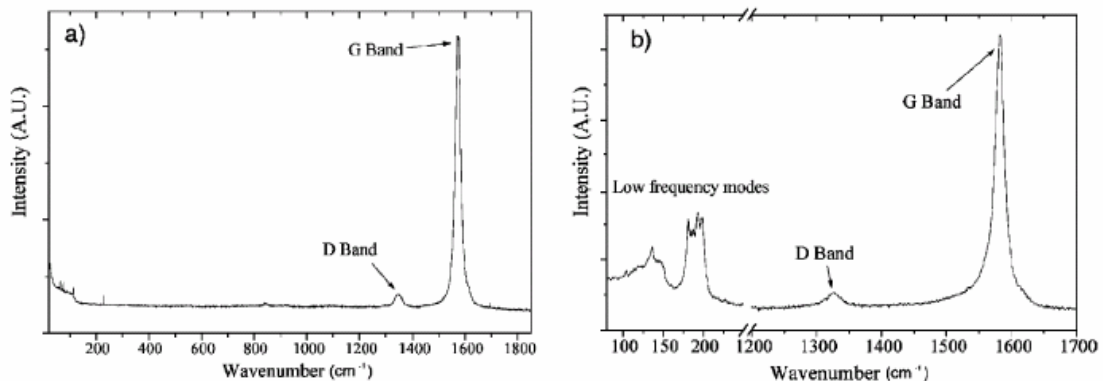


圖 2-10 多壁奈米碳管的圖譜使用波長 $\lambda=676\text{nm}$ 的雷射(a)合成後(b)
純化後^[40]