

公告本
-----

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 92137325

※申請日期： 92.12.29.

※IPC 分類： C01B6/04  
B05D3/00

## 壹、發明名稱：(中文/英文)

反應性模板之製備方法、奈米材料之製備方法及奈米材料

## 貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

國立交通大學

National Chiao Tung University

代表人：(中文/英文)

張俊彥/Chun-Yen Chang

住居所或營業所地址：(中文/英文)

新竹市大學路 1001 號

國籍：(中文/英文)

中華民國/R.O.C

## 參、發明人：(共 4 人)

姓名：(中文/英文)

1. 裘性天/CHIU HSIN-TIEN

2. 李紫原/LEE CHI-YOUNG

3. 王隆昇/WANG LUNG-SHEN

4. 盛培蓀/SHENG PEI-SUN

住居所地址：(中文/英文)

1. 台北市光復南路 417 號 10 樓之 3

2. 新竹縣竹東鎮金福街 6 巷 47 號

3. 台北市北投區致遠一路一段 49 號 1 樓

4. 台北市中正區杭州南路一段 131 巷 16-1 號

國籍：(中文/英文)

1.~4. 中華民國/R.O.C

肆、聲明事項：

本案係符合專利法第二十條第一項  第一款但書或  第二款但書規定之期間，其日期為：92年7月1日。

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利  主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 本案未在國外申請專利

2.

3.

4.

5.

主張國內優先權（專利法第二十五條之一）：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

## 伍、中文發明摘要：

一種在一不干擾反應的惰性氣體氛圍下，將反應物 A 均勻塗佈於具特殊形貌的模板 T 上，以使形成一製備奈米材料用之具有反應物 A 的模板 TA，於反應器中不干擾反應的惰性氣體氛圍下，使模板 TA 之反應物 A 與反應物 B 起反應，以製備一具有生成物 C 的反應性模板 TC；以及於不干擾反應的惰性氣體氛圍下，使用該反應性模板，利用溶劑將具有生成物 C 的反應性模板 TC 中之模板 T 予以移除，使形成奈米材料之製備方法，及所製得的具有與模板 T 相同之特殊形貌的奈米材料。

## 陸、英文發明摘要：

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 ( 1 ) 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

A	反應物
B	反應物
C	生成物
T	模板

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

## 玖、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種製備奈米材料形成用之反應性模板的方法，以及使用該反應性模板製備奈米材料之方法，及所製得的奈米材料。更詳細地來說，本發明係關於一種在一不干擾反應的惰性氣體氛圍下，將反應物 A 均勻塗佈於具特殊形貌的模板 T 上，以使形成一製備奈米材料用之具有反應物 A 的模板 TA，於反應器中不干擾反應的惰性氣體氛圍下，使模板 TA 之反應物 A 與反應物 B 起反應，以製備一具有生成物 C 的反應性模板 TC，以及於不干擾反應的惰性氣體氛圍下，使用該反應性模板，利用溶劑將具有生成物 C 的反應性模板 TC 中之模板 T 予以移除，使形成奈米材料之製備方法，及所製得的具有與模板 T 相同之特殊形貌的奈米材料。

### 【先前技術】

近年來，不論在化學或是材料技術領域上，如俗稱為富勒烯 (Fullerene) 籠狀碳球、奈米碳管 (carbon nano tube，簡稱為 CNT)、奈米碳洋蔥 (carbon onion)、奈米石墨 (nano graphite) 以及奈米碳柱 (carbon nano rod) 等各種形式之奈米碳材料，由於其碳原子呈現  $sp^2$ -混成組態具有不同於鑽石中碳原子呈  $sp^3$ -混成組態之排列方式，業已被廣泛地應用在顯示器、半導體裝置、電子元件、電池及催化劑載體等產品上，極具產業上利用價值，因而對於碳奈米材料之研究已成為現今極為熱門且重要的研究課題。

在習知技術中，用以合成碳素材料之習用方法，除了碳來源有所不同之外，要得到結晶性良好的碳材，基本上皆需在高溫高壓等之劇烈反應條件下進行。例如，操作溫度皆為至少大約 2000℃ 以上，然而依照此種習用方法甚難得到奈米級尺寸之碳材。所以，在習知技術中，用以製造奈米級碳素材料之方法，多半是使用火焰法、水熱法、電弧放電法、化學氣相沈積法、雷射熔損法等習知方法。

在這些製造奈米級碳素材料之習知方法當中，化學氣相沈積法係為產業界慣用之一習知技術，其主要是利用分解碳氫化合物之前驅物來合成奈米碳管。但是，為改善碳管之結晶性與生長方向，必須加之以微波或偏壓電場。而且，由於適當的前驅物分子並不易獲得，而使得此法之成本不低。再者，雖然此法所得之產物純度較高，也少有非晶形碳生成，但其產率亦不高且因同樣需添加金屬催化劑來供吸附以進行合成，但在合成奈米碳材料之同時也會生成金屬碳合金 (Metal Carbide)，即使使用酸或鹼也難以去除掉上述合金粒子，因而也有純化不易之問題。

再者，以電弧放電法來合成奈米碳管也已行之有年。例如，US 5,482,601 揭示一種製造奈米級碳素材料之方法，其係於一個反應器內設置有二個由非晶形碳或石墨棒所構成且彼此相距約 1mm 之碳電極，繼而將該反應器抽真空至氣壓約  $10^{-7}$  torr 左右，再將諸如氮氣、氦氣、氬氣或氫氣之氣體通入至該反應器內以使壓力達約 50~500 torr，接而將一高電流通至電極以使該等電極之間產

生電弧電漿，所產生之高能電漿(plasma)會撞擊陽極碳棒而生成  $C^+$ 陽離子， $C^+$ 陽離子會被吸附至陰極碳棒而逐漸積聚合成奈米碳材料。又且，在 US 5,227,038、US 5,091,025 及 US 5,830,326 中亦揭露以電弧放電法製造奈米級碳素材料之技術。

然而，藉由利用電弧放電法來製造奈米級碳素材料之方法，由於不僅需外加高能量，而且所生成之產物純度不高及性質不一，通常含有相當高成分之非晶形碳，而需進一步使用酸來去除非晶形碳加以純化，但在純化過程中卻也同時破壞了所欲的碳材之結構。再者，於製造單層奈米碳管(SWNT)過程中，使用過渡金屬或其氧化物、鏷系金屬等催化劑來供碳原子之吸附結合，會造成不易移除該催化劑及干擾應用等之問題。於是，電弧放電法之可應用價值乃隨之大減。

另外，以雷射熔損法來製造奈米級碳素材料之方法，是一種利用高能雷射光束來照射石墨或諸如全萘烯萘等之分子，並藉由過渡金屬來催化合成奈米碳材料。由於，此法以雷射熔損法來製造奈米級碳素材料之方法，主要是在特定元件之端部區域處合成出奈米碳材料，因此具有產量較小而不利於商業生產之問題。

此外，於 US 6,129,901 公報中提議一種透過將在奈米級氧化鋁模板之稠密、均勻且平行孔洞中的碳氫化合物予以催化裂解，而製備尺寸均一、均勻排列的奈米管之有效且新穎的方法。利用此種方法所製得的奈米碳管具有在

5 至 500 奈米之範圍的均勻孔徑，其長度可高達 100 微米。此一奈米碳管再經 700°C 熱處理形成具石墨化結構的奈米碳管。雖然，利用此種之新方法可以製備均勻大小且筆直的奈米碳管，但此法必須藉由使用催化劑、在高溫 (600~800°C) 下進行碳氫化合物之裂解而使形成元素碳。所以，於製造奈米碳管過程中，會消耗大量能源、及因催化劑而造成干擾應用等之問題。

又，在 US 6,506,323 公報中亦揭示一種先在當作模板之天然或合成高分子聚合物纖維 (例如 PET) 上塗布一熱安定高分子聚合物材料 (例如 PPy)，使形成覆蓋纖維之塗布層，經再將此經塗布的纖維加熱至 1000°C 去除模板的高分子聚合物、並同時將外層的高分子聚合物碳化製備一內徑為數微米、長度長達數公分的中空碳管，藉由移除纖維和碳化作用而製備微米尺寸碳管之方法。利用此法亦可設計得三維空間的產物。然而，利用此種方法僅可以製備微米級碳管而不能製成奈米碳管，而且此法必須在 1000°C 高溫下進行，所以於製造微米碳管過程中會有消耗大量能源等之問題。

另外，在化學材料 (Chem. Mater., 8, 2109, 1996) 期刊上亦公布一種利用模板碳化法的技術製備次微米級奈米碳管之方法，其係利用一具有均勻大小且筆直的孔道之陽極處理氧化鋁當作模板，藉由將此模板在高達 800°C 之溫度下進行碳氫化合物裂解反應而成。此種方法所得到中空奈米碳管，其外徑大小為 30~230 奈米、長度為 60~75 微米。然而



，利用此種方法雖然可以製備奈米碳管，然而由於此種法必須在 800℃ 高溫下進行，因而與習知方法同樣地在製造奈米碳管過程中會有消耗大量能源等之問題。

綜上所述，可明白不僅利用火焰法、水熱法、電弧放電法、化學氣相沈積法、雷射熔損法等習知方法，或者藉由利用 US 6,129,901 公報、US 6,506,323 公報、化學材料 (Chem. Mater., 8, 2109, 1996) 期刊等所登載之製造奈米級碳素材料之方法，均會耗費大量能源、難以純化分離、產量少且需使用催化劑金屬等之問題。簡言之，高能量需求、設備成本高、產物純度低、性質不一以及不易純化等亟待克服之問題，是目前用以合成奈米碳材料方法之共通缺點。因此，為克服此等問題點，亟待開發出一種不需高能量且所需設備簡單、成本較低之製備方法來生產高產率且易純化之奈米碳材料之製備方法。

## 【發明內容】

為解決上述習知技術中所存在之高能量需求、設備成本高、產物純度低、性質不一以及不易純化等之問題點，本發明人等乃多方研究銳意檢討後，發現藉由本發明所提供的一種製備奈米材料形成用之反應性模板的方法，以及使用該反應性模板製備奈米材料之方法可以解決上述存在於習知技術中之問題與缺點，至此乃完成本發明。

依照本發明之方法，不需使用任何之催化劑，即可經由模板的設計，製造出同時擁有反應性與奈米孔洞形貌的反應物或反應性基板，並可在低溫下進行反應使形成預期

之形貌。更且，利用本發明之方法，可以進一步得到任何維度的奈米材料，例如，使用含鹵素化合物、具奈米孔道型之反應性模板基板，進行反應即能形成以傳統製備法不易得到之一維奈米材料。

更詳細地來說，本發明係提供一種奈米材料形成用反應性模板之製備方法，其係將反應物 A 均勻塗布於具特殊形貌的模板 T 上，使形成一製備奈米材料用之具有反應物 A 的模板 TA。

又，本發明提供一種奈米材料形成用反應性模板之製備方法，其係於不干擾反應的惰性氣體氛圍下，將反應物 A 置於一具特殊形貌的模板 T 上，再放入反應器中，於 150-1000℃ 之溫度下進行將反應物 A 予以裂解，使形成一製備奈米材料用之具有反應物 A 的模板 TA。

更且，本發明也提供一種使用反應性模板形成奈米材料之製備方法，其係在一不干擾反應的惰性氣體氛圍下，將反應物 A 均勻塗佈於具特殊形貌的模板 T 上，以使形成一製備奈米材料用之具有反應物 A 的模板 TA，然後所得到的具有反應物 A 的模板 TA 置入一反應器中，於不干擾反應的惰性氣體氛圍下，加入反應物 B，使模板 TA 之反應物 A 與反應物 B 起反應而製成一具有生成物 C 的反應性模板 TC；接著再於不干擾反應的惰性氣體氛圍下，利用溶劑將所得到的具有生成物 C 的反應性模板 TC 中之模板 T 予以移除，使形成一具有與模板 T 相同之特殊形貌的生成物 C 所構成之奈米材料。

另外，本發明還提供一種使用反應性模板形成奈米材料之製備方法，其係於不干擾反應的惰性氣體氛圍下，將反應物 A 置於一具特殊形貌的模板 T 上，再放入反應器中，於 150-1000℃之溫度下進行將反應物 A 予以裂解，使形成一製備奈米材料用之具有反應物 A 的模板 TA；然後將所得到的具有反應物 A 的模板 TA 置入一反應器中，於不干擾反應的惰性氣體氛圍下，加入反應物 B，使模板 TA 之反應物 A 與反應物 B 起反應而製成一具有生成物 C 的反應性模板 TC；接著再於不干擾反應的惰性氣體氛圍下，利用溶劑將所得到的具有生成物 C 的反應性模板 TC 中之模板 T 予以移除，使形成一具有與模板 T 相同之特殊形貌的生成物 C 所構成之奈米材料。

此外，本發明更且提供一種使用反應性模板形成奈米材料之製備方法所製造而得之奈米碳材料。依照本發明之方法所製得的奈米碳材料可以呈現各種型態，舉例來說，例如奈米石墨型態、奈米洋蔥狀石墨型態或奈米碳管型態之奈米碳材料。

其次，進一步參照隨文檢附之圖式及以下之具體實施例更詳細地說明本發明之目的、特徵及優點。又，以下所列舉的實施例僅僅是用來舉例說明本發明，以及作為本發明各種不同觀點之典型範例而已，本發明並不因此而僅限定於此等例示事物之範圍內。

#### 【實施方式】

參照第 1 圖，其為顯示依據本發明製備奈米材料形成

用反應性模板並使用該反應性模板之製備奈米材料之方法的示意圖。具體而言，依照本發明所提供之方法，係將反應物 A 均勻塗布於具特殊形貌的模板 T (Template T) 上，使形成一製備奈米材料用之具有反應物 A (Reactant A) 的模板 TA (A@Template)；然後將所得到的具有反應物 A 的模板 TA 置入一反應器中，於不干擾反應的惰性氣體氛圍下，加入反應物 B (Reactant B)，使模板 TA 之反應物 A 與反應物 B 起反應而製成一具有生成物 C (Product C) 的反應性模板 TC (C@Template)；接著再於不干擾反應的惰性氣體氛圍下，利用溶劑將所得到的具有生成物 C 的反應性模板 TC 中之模板 T 予以移除，使形成一具有與模板 T 相同之特殊形貌的生成物 C 所構成之奈米材料。

又，依照本發明所提供之製備奈米材料方法的具體實施例中，可以視情況需要地進一步令該反應物 A 與反應物 B 處在一個經減壓的環境下。舉例來說，例如可以藉由將反應物 A、或者反應物 A 與反應物 B 之混合物導入至一個在常溫常壓下之反應容器內，然後將該反應容器抽真空並密封而得。

另外，依照本發明所提供之製備奈米材料方法，可以視情況需要地進一步包括加熱處理該反應物 A、或者反應物 A 與反應物 B 之混合物的步驟。此加熱處理步驟之具體實施例，例如，在 50~500℃ 之溫度範圍進行加熱處理，較佳為 100~400℃ 之溫度範圍下，更宜是在 100~200℃ 之溫度範圍內，特佳為在 300~500℃ 之溫度範圍進行加

熱處理。

更且，在依據本發明之一個較佳具體例中，本發明提供一種使用反應性模板形成奈米材料之製備方法，其係於不干擾反應的惰性氣體氛圍下，將反應物 A 置於一具特殊形貌的模板 T 上，再放入反應器中，於 150-1000℃ 之溫度下進行將反應物 A 予以裂解，使形成一製備奈米材料用之具有反應物 A 的模板 TA；然後將所得到的具有反應物 A 的模板 TA 置入一反應器中，於不干擾反應的惰性氣體氛圍下，加入反應物 B，使模板 TA 之反應物 A 與反應物 B 起反應而製成一具有生成物 C 的反應性模板 TC；接著再於不干擾反應的惰性氣體氛圍下，利用溶劑將所得到的具有生成物 C 的反應性模板 TC 中之模板 T 予以移除，使形成一具有與模板 T 相同之特殊形貌的生成物 C 所構成之奈米材料。

可使用於本發明之具特殊形貌的模板係為一種具任何維度之特殊形貌的模板。舉例來說，例如可以是球型、管型或柱型等之具特殊形貌的模板，較宜是使用奈米孔道型模板。模板的構成材料並沒有特別地限定，舉例來說，例如可以使用陽極處理氧化鋁或沸石材料製之模板。較佳為使用陽極處理氧化鋁或沸石材料製之奈米孔道型模板。

可使用於本發明之方法做為反應物 A 者並沒有特別地限定，可以使用能夠形成各種形貌的鹼金屬、鹼土金屬、鹼金屬化合物或鹼土金屬化合物；較宜是使用鹼金屬、鹼土金屬、鹼金屬氫化物或鹼土金屬氫化物。舉例來說，可

以使用於本發明做為反應 A 之鹼金屬或鹼土金屬，例如可以使用鈉或鉀等金屬，較宜是使用金屬鈉。又，可以使用於本發明做為反應 A 之鹼金屬化合物或鹼土金屬化合物，例如可以使用氫化鈉、氫化鉀、氫化鎂、氫化鈣等鹼金屬氫化物或鹼土金屬氫化物，此等係可以 1 種單獨使用，或者組合 2 種以上來使用也可以，較宜是使用氫化鈉之鹼金屬氫化物。

可使用於本發明之製備方法中之惰性氣體並沒有特別地限定，例如可以使用氮氣、氬氣、氫氣、氖氣、氫氣、氫氣等之氣體，此等係可以 1 種單獨使用，或者組合 2 種以上來使用也可以，較宜是使用氫氣或氮氣，更佳為使用氫氣。

可使用於本發明之方法做為反應物 B 者並沒有特別地限定，例如可以使用氟碳化合物、氯碳化合物、氯矽化合物、氯過渡金屬化合物、氯系等化合物；此等係可以 1 種單獨使用，或者組合 2 種以上來使用也可以。可使用於本發明之方法做為反應物 B 之氟碳化合物並沒有特別地限定，較宜是使用  $C_6F_6$ 。可使用於本發明之方法做為反應物 B 之氯碳化合物並沒有特別地限定，例如可以使用從  $C_6Cl_6$ 、 $CCl_4$ 、 $C_2Cl_4$ 、 $C_5Cl_6$ 、 $C_5NCl_5$ 、 $C_3N_3Cl_3$ 、 $C_6Cl_{12}$  以及此等之組合所構成之群組中選出之至少一種的氯碳化合物；此等係可以 1 種單獨使用，或者組合 2 種以上來使用也可以，較宜是使用  $C_6Cl_6$ 。

又，可使用於本發明之方法做為反應物 B 之氯矽化合

物並沒有特別地限定，例如，較宜是使用  $\text{SiCl}_4$  或  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  之氯矽化合物。可使用於本發明之方法做為反應物 B 之氯過渡金屬化合物並沒有特別地限定，例如可以使用從  $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{SnCl}_4$ 、 $\text{VCl}_3$ 、 $\text{ZrCl}_4$ 、 $\text{HfCl}_4$ 、 $\text{CrCl}_3$ 、 $\text{MoCl}_5$ 、 $\text{WCl}_6$ 、 $\text{NbCl}_5$ 、 $\text{TaCl}_5$ 、 $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{FeCl}_2$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{CuCl}_2$ 、 $\text{CuCl}$ 、 $\text{AgCl}$  以及此等之組合所構成之群組中選出之至少一種的氯過渡金屬化合物；此等係可以 1 種單獨使用，或者組合 2 種以上來使用也可以。

另外，可使用於本發明之方法做為反應物 B 之氯系化合物並沒有特別地限定，例如可以使用從  $\text{GeCl}_4$ 、 $\text{PbCl}_2$ 、 $\text{BCl}_3$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{GaCl}_3$ 、 $\text{InCl}_3$ 、 $\text{TlCl}_3$  以及此等之組合所構成之群組中選出之至少一種的氯碳化合物；此等係可以 1 種單獨使用，或者組合 2 種以上來使用也可以。又，可使用於本發明之方法做為用以移除反應性模板 TC 中的模板 T 之溶劑並沒有特別地限定，例如可以使用氫氟酸。

以下，列舉實施例進一步說明本發明，但應瞭解的是此等實施例僅供例示說明之用，而非用以限定本發明之內容與範圍。

**【實施例 1】** < 反應性模板 TA1 之製備 >

在常壓氫氣(流速: 30 sccm)，將 0.15 克的氫化鈉 (NaH) 均勻塗布在模板表面候送入管狀高溫爐加熱至  $350^\circ\text{C}$  保持 1 小時，使形具有金屬鈉薄膜之反應性模板 TA1。

反應性模板 TA1 的反應示意圖如第 1 圖。

**【實施例 2】** < 反應性模板 TA2 之製備 >

將 0.15 克氫化鈉 (NaH) 在常壓氬氣 (Ar) 下熱裂解形成置於陽極處理氧化鋁 (AAO) 內的金屬鈉薄膜。將氫化鈉置於一片陽極處理氧化鋁 (Whatman 公司製, Anodic 13 型, 孔洞直徑: 200 奈米, 厚度: 60 微米) 上, 並於 1 大氣壓氬氣 (流速: 30 sccm) 下在管狀高溫爐內加熱至 350°C 保持 1 小時, 使形具有金屬鈉薄膜之反應性模板 TA2。

使用掃描式電子顯微鏡與能量分布譜儀進行反應性模板 TA2 的檢測, 第 2 圖中, 由掃描式電子顯微鏡中可得知陽極處理氧化鋁 (Whatman 公司製, Anodic 13 型, 孔洞直徑: 200 奈米, 厚度: 60 微米) 上的表面與切面結構。第 6 圖中, 由掃描式電子顯微鏡中可得知金屬鈉薄膜均勻地塗布陽極處理氧化鋁 (AAO) 內。由能量分布譜儀得知陽極處理氧化鋁 (AAO) 內的元素為氧、鈉、鋁。

### 【實施例 3】 < 反應性模板 TA3 之製備 >

將 0.15 克氫化鉀 (NaH) 在常壓氬氣 (Ar) 下熱裂解形成置於陽極處理氧化鋁 (AAO) 內的金屬鈉薄膜。將氫化鈉置於一片陽極處理氧化鋁 (Whatman 公司製, Anodic 13 型, 孔洞直徑: 200 奈米, 厚度: 60 微米) 上, 並於 1 大氣壓氬氣 (流速: 30 sccm) 下在管狀高溫爐內加熱至 350°C 保持 1 小時, 使形具有金屬鈉薄膜之反應性模板 TA3。

檢測方式如同實施例 2。

### 【實施例 4】 < 反應性模板 TA4 之製備 >

製備 5X2 公分小的陽極處理氧化鋁 (自製備, 孔洞直徑: 60 奈米, 厚度: 60 微米)。將 0.15 克氫化鈉 (NaH) 在常壓



氬氣 (Ar) 下熱裂解形成置於陽極處理氧化鋁 (AAO) 內的金屬鈉薄膜。將氫化鈉置於一片陽極處理氧化鋁 (自製備, 孔洞直徑: 60 奈米, 厚度: 60 微米) 上, 並於 1 大氣壓氬氣 (流速: 30 sccm) 下在管狀高溫爐內加熱至 350°C 保持 1 小時, 使形具有金屬鈉薄膜之反應性模板 TA4。

檢測方式如同實施例 2。第 5 圖為陽極處理氧化鋁 (自製備, 孔洞直徑: 60 奈米, 厚度: 60 微米) 的表面。

**【實施例 5】 < 碳材料 C1 之製備 >**

將在實施例 1 中所得到的具有金屬鈉薄膜之反應性模板 TA1 與六氯苯 ( $C_6Cl_6$ ) 一起置入管狀高溫爐內, 在 1 大氣壓氬氣 (流速: 30 sccm) 下與溫度在 350°C 下進行反應 20 小時, 反應終了即得到一個黑色的產物, 此產物能維持原來模板的物理形態。此產物在室溫下以酸液浸泡用以去除模板。最後於以 100°C 沸水清洗並在空氣下乾燥得到與模板相似形貌的碳材料 C1。

碳材料 C1 之製備的反應示意圖如第 1 圖。

**【實施例 6】 < 碳奈米管 C2 之製備 >**

將在實施例 2 中所得到的具有置於陽極處理氧化鋁內的金屬鈉薄膜之反應性模板 TA2 與六氯苯 ( $C_6Cl_6$ ) 在 1 大氣壓氬氣 (流速: 30 sccm) 下與溫度在 350°C 下, 在管狀高溫爐內進行反應, 反應 20 小時後得到一個黑色的產物, 此產物能維持原來陽極處理氧化鋁的物理形態, 所製備出的黑色片狀產物在減壓狀態下加熱至 800°C, 保持 1 小時。經過熱處理後, 此產物在室溫下浸泡 48% 氫氟酸 9 小時

用以去除陽極處理氧化鋁。最後將其以 100℃沸水清洗並在空氣下乾燥以得到碳奈米管 C2。

第 3 圖為碳奈米管 C2 之製備的反應示意圖。使用掃描式電子顯微鏡與穿透式電子顯微鏡進行碳奈米管 C2 的檢測。第 4 圖中，由掃描式電子顯微鏡中可得知陽極處理氧化鋁(Whatman 公司製，Anodic 13 型，孔洞直徑:200 奈米，厚度:60 微米)上的結構，由穿透式電子顯微鏡可得知碳奈米管 C2 為一筆直的奈米材料。

### 【實施例 7】<矽奈米管 C3 之製備>

將在實施例 3 中所得到的具有置於陽極處理氧化鋁內的金屬鈉薄膜之反應性模板 TA2 與  $(\text{SiCl}_4)$  在 1 大氣壓氫氣(流速: 30 sccm)下與溫度在 350℃下，在管狀高溫爐內進行反應，反應 6 小時後得到一個棕色的產物，此產物能維持原來陽極處理氧化鋁的物理形態，所製備出的棕色片狀產物在氫氣下加熱至 600℃，保持 1 小時。經過熱處理後，此產物在室溫下浸泡 6% 氫氟酸 6 小時用以去除陽極處理氧化鋁。最後將其以 100℃沸水清洗並在空氣下乾燥以得到矽奈米管 C3。

使用掃描式電子顯微鏡與穿透式電子顯微鏡進行矽奈米管 C3 的檢測。第 7 圖中，由掃描式電子顯微鏡中可得知陽極處理氧化鋁(Whatman 公司製，Anodic 13 型，孔洞直徑:200 奈米，厚度:60 微米)上的結構，由穿透式電子顯微鏡可得知矽奈米管 C3 為一筆直的奈米材料。

### 【實施例 8】<碳奈米管 C4 之製備>

將在實施例 4 中所得到的具有置於陽極處理氧化鋁內的金屬鈉薄膜之反應性模板 TA4 膜與六氯苯 ( $C_6Cl_6$ ) 在 1 大氣壓氫氣 (流速: 30 sccm) 下與溫度在  $350^\circ C$  下, 在管狀高溫爐內進行反應, 反應 20 小時後得到一個黑色的產物, 此產物能維持原來陽極處理氧化鋁的物理形態, 所製備出的黑色片狀產物在減壓狀態下加熱至  $800^\circ C$ , 保持 1 小時。經過熱處理後, 此產物在室溫下浸泡 48% 氫氟酸 9 小時用以去除陽極處理氧化鋁。最後將其以  $100^\circ C$  沸水清洗並在空氣下乾燥以得到直徑大小 60 奈米為的碳奈米管 C4。

使用掃描式電子顯微鏡與穿透式電子顯微鏡進行碳奈米管 C4 的檢測。第 8 圖中, 由掃描式電子顯微鏡中可得知陽極處理氧化鋁 (自製備, 孔洞直徑: 60 奈米, 厚度: 60 微米) 上的結構, 由穿透式電子顯微鏡可得知碳奈米管 C4 為一筆直的奈米材料。

### 【發明功效】

歸納上述實施例例示之結果, 可知本發明奈米碳材料之製作方法可使用各種不同反應物 A 及反應物 B, 並可選擇性地使用具特殊形貌的各種模板 T, 藉由使用之具有反應物 A 的模板 TA, 應用簡單的化學還原反應步驟在不需加熱至太高溫度條件下, 即可合成出與模板 T 相同特殊形貌的奈米材料。更且, 本發明之方法只需以簡單之化學反應設備來進行奈米碳材料之製備, 且反應條件和緩, 不僅所得到的奈米碳材料之純化非常容易且產率高, 因此, 本

發明之方法確實具有所需能量低、高產率、易純化且所需設備簡單、成本較低之優點，適合發展成大量生產的製程，實為一極具產業上利用價值之製造方法。

簡言之，藉由本發明所提供的一種製備奈米材料形成用之反應性模板的方法，以及使用該反應性模板製備奈米材料之方法，可以解決存在於習知技術中之高能量需求、設備成本高、產物純度低、性質不一以及不易純化等問題與缺點。更且，依照本發明所開發出之一種不需高能量且所需設備簡單、成本較低之製備方法來生產高產率且易純化之奈米碳材料之製備方法，可以有效地提昇奈米碳材料之產率，更且適合於大量生產而極具產業上利用之價值。

雖然本發明已藉由上述詳細說明以及較佳實施例來予以闡釋，本發明仍不應被解釋為受以上例示所限制，相對地，本發明實係涵蓋那些熟知此項技藝者依照本發明說明書所揭示的技術內容與實施方式所衍生出的多種等效變化例及與其他不同之修飾例。因此，在不偏離本發明之精神與精義下，大凡依本發明申請專利範圍及發明說明書內容所作之簡單的等效變化與修飾例，皆應仍應屬於本發明所涵蓋之範圍。

## 【圖式簡單說明】

第 1 圖係為顯示依據本發明製備奈米材料形成用反應性模板並使用該反應性模板之製備奈米材料之方法的示意圖。

第 2 圖係為在本發明實施例 2 中所使用的陽極處理氧

化鋁 (Whatman 製，Anodic 13 型，孔洞直徑：200 奈米，厚度：60 微米)之電子顯微照片圖。

第 3 圖係為顯示本發明實施例中製備奈米材料形成用反應性模板並使用該反應性模板之製備奈米材料之方法的示意圖。

第 4 圖係為顯示依據本發明之實施例 5 所得到之碳奈米管結構之電子顯微鏡照片。

第 5 圖係為依照本發明實施例 4 中所使用的陽極處理氧化鋁 (孔洞直徑：60 奈米，厚度：60 微米)之電子顯微照片圖。

第 6 圖係為顯示依據本發明之實施例 1 所得到之反應性模板之掃描式電子顯微鏡照片；其中右上角之附圖為元素分析圖，顯示在陽極處理氧化鋁的奈米管道中具有鈉、鋁、氧三元素。

第 7 圖係為顯示依據本發明之實施例 7 所得到之矽奈米管結構之掃描式與穿透式電子顯微鏡照片。

第 8 圖係為顯示依據本發明之實施例 8 所得到之碳奈米管結構之掃描式與穿透式電子顯微鏡照片。

## 【元件符號對照表】

A	反應物
B	反應物
C	生成物
T	模板

第 92137325 號「反應性模板之製法、奈米材料之製備方法及奈米材料」專利案

(2006 年 2 月 24 日修正)

## 拾、申請專利範圍：

1. 一種反應性模板之製備方法，其係於不干擾反應的惰性氣體氛圍下，將反應物 A 均勻塗布於具特殊形貌的模板 T 上，使形成一具有反應物 A 的模板 TA；其中模板 T 係為任何維度之球型、管型或柱型；反應物 A 係為至少一種從鈉、鉀、氫化鈉、氫化鉀、氫化鎂、氫化鈣以及此等之組合所構成之群組中選出之鹼金屬鹼土金屬或其化合物；且該惰性氣體係至少一種從氮氣、氬氣、氫氣、氟氣、氫氣、氫氣及此等之組合所構成之群組中選出之氣體。
2. 如申請專利範圍第 1 項之製備方法，其中具特殊形貌的模板 T 係為奈米孔道型模板。
3. 如申請專利範圍第 1 項之製備方法，其中具特殊形貌的模板 T 係為陽極處理氧化鋁之奈米孔道型模板。
4. 如申請專利範圍第 1 項之製備方法，其中具特殊形貌的模板 T 係為沸石材料製之奈米孔道型模板。
5. 如申請專利範圍第 1 項之製備方法，其中反應物 A 係為金屬鈉。
6. 如申請專利範圍第 1 項之製備方法，其中反應物 A 係為金屬鉀。
7. 如申請專利範圍第 1 項之製備方法，其中該惰性氣體係為氬氣。

8. 一種反應性模板之製備方法，其係於不干擾反應的惰性氣體氛圍下，將反應物 A 置於一具特殊形貌的模板 T 上，再放入反應器中，於 150-1000℃ 之溫度下進行將反應物 A 予以裂解，使形成一具有反應物 A 的模板 TA；其中模板 T 係為任何維度之球型、管型或柱型；反應物 A 係為至少一種從鈉、鉀、氫化鈉、氫化鉀、氫化鎂、氫化鈣以及此等之組合所構成之群組中選出之鹼金屬、鹼土金屬或其化合物；且該惰性氣體係至少一種從氮氣、氫氣、氫氣、氬氣、氬氣、氬氣及此等之組合所構成之群組中選出之氣體。
9. 如申請專利範圍第 8 項之製備方法，其中具特殊形貌的模板 T 係為奈米孔道型模板。
10. 如申請專利範圍第 8 項之製備方法，其中具特殊形貌的模板 T 係為陽極處理氧化鋁之奈米孔道型模板。
11. 如申請專利範圍第 8 項之製備方法，其中具特殊形貌的模板 T 係為沸石材料製之奈米孔道型模板。
12. 如申請專利範圍第 8 項之製備方法，其中反應物 A 係為金屬鈉。
13. 如申請專利範圍第 8 項之製備方法，其中反應物 A 係為金屬鉀。
14. 如申請專利範圍第 8 項之製備方法，其中該惰性氣體係為氫氣。
15. 一種奈米材料之製備方法，包括：
  - (1) 在一不干擾反應的惰性氣體氛圍下，將反應物 A

均勻塗佈於具特殊形貌的模板 T 上，以使形成一具有反應物 A 的模板 TA 之步驟；

(2) 將步驟(1)所得到的具有反應物 A 的模板 TA 置入一反應器中，於不干擾反應的惰性氣體氛圍下，加入反應物 B，使模板 TA 之反應物 A 與反應物 B 起反應，以製備具有生成物 C 的反應性模板 TC 之步驟；以及

(3) 於不干擾反應的惰性氣體氛圍下，利用溶劑將在步驟(2)所得到的具有生成物 C 的反應性模板 TC 中之模板 T 予以移除，使形成一具有與模板 T 相同之特殊形貌的生成物 C 所構成之奈米材料；其中模板 T 係為任何維度之球型、管型或柱型；反應物 A 係為至少一種從鈉、鉀、氫化鈉、氫化鉀、氫化鎂、氫化鈣以及此等之組合所構成之群組中選出之鹼金屬、鹼土金屬或其化合物；該惰性氣體係至少一種從氮氣、氬氣、氫氣、氖氣、氫氣、氫氣及此等之組合所構成之群組中選出之氣體；反應物 B 係為至少一種從碳氟化合物、碳氮化合物、矽氮化合物、過渡金屬氮化合物、氮系化合物以及此等之組合所構成之群組中選出之化合物；且溶劑係為氫氟酸。

16. 如申請專利範圍第 15 項之製備方法，其中具特殊形貌的模板 T 係為奈米孔道型模板。

17. 如申請專利範圍第 15 項之製備方法，其中具特殊形貌



的模板係為陽極處理氧化鋁之奈米孔道型模板。

18.如申請專利範圍第 15 項之製備方法，其中具特殊形貌的模板 T 係為沸石材料製之奈米孔道型模板。

19.如申請專利範圍第 15 項之製備方法，其中反應物 A 係為金屬鈉。

20.如申請專利範圍第 15 項之製備方法，其中反應物 A 係為金屬鉀。

21.如申請專利範圍第 15 項之製備方法，其中該惰性氣體係為氬氣。

22.如申請專利範圍第 15 項之製備方法，其中反應物 B 係為至少一種從  $C_6Cl_6$ 、 $CCl_4$ 、 $C_2Cl_4$ 、 $C_5Cl_6$ 、 $C_5NCl_5$ 、 $C_3N_3Cl_3$ 、 $C_6Cl_{12}$ 、 $C_6F_6$ 、 $SiCl_4$ 、 $Si_2Cl_6$ 、 $TiCl_4$ 、 $SnCl_4$ 、 $VCl_3$ 、 $ZrCl_4$ 、 $HfCl_4$ 、 $CrCl_3$ 、 $MoCl_5$ 、 $WCl_6$ 、 $NbCl_5$ 、 $TaCl_5$ 、 $NiCl_2$ 、 $FeCl_2$ 、 $FeCl_3$ 、 $CuCl_2$ 、 $CuCl$ 、 $AgCl$ 、 $GeCl_4$ 、 $PbCl_2$ 、 $BCl_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $GaCl_3$ 、 $InCl_3$ 、 $TlCl_3$  以及此等之組合所構成之群組中選出之化合物。

23.如申請專利範圍第 15 項之製備方法，其中反應物 B 係為至少一種從  $C_6Cl_6$ 、 $CCl_4$ 、 $C_2Cl_4$ 、 $C_5Cl_6$ 、 $C_5NCl_5$ 、 $C_3N_3Cl_3$ 、 $C_6Cl_{12}$  以及此等之組合所構成之群組中選出之氯碳化合物。

24.如申請專利範圍第 15 項之製備方法，其中反應物 B 係為  $C_6F_6$  之碳氟化合物。

25.如申請專利範圍第 15 項之製備方法，其中反應物 B 係為  $SiCl_4$  或  $Si_2Cl_6$  之矽氯化合物。

26.如申請專利範圍第 15 項之製備方法，其中反應物 B 係為至少一種從  $TiCl_4$ 、 $SnCl_4$ 、 $VCl_3$ 、 $ZrCl_4$ 、 $HfCl_4$ 、 $CrCl_3$ 、 $MoCl_5$ 、 $WCl_6$ 、 $NbCl_5$

、 $\text{TaCl}_5$ 、 $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{FeCl}_2$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{CuCl}_2$ 、 $\text{CuCl}$ 、 $\text{AgCl}$  以及此等之組合所構成之群組中選出之過渡金屬氯化物。

27. 如申請專利範圍第 15 項之製備方法，其中反應物 B 係為至少一種從  $\text{GeCl}_4$ 、 $\text{PbCl}_2$ 、 $\text{BCl}_3$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{GaCl}_3$ 、 $\text{InCl}_3$ 、 $\text{TlCl}_3$  以及此等之組合所構成之群組中選出之氯系化合物。

28. 如申請專利範圍第 15 項之製備方法，其中生成物 C 係為碳。

29. 如申請專利範圍第 15 至 28 項中任一項之製備方法，其係用於製備奈米碳材料。

30. 如申請專利範圍第 29 項之製備方法，其所製得的奈米碳材料係呈奈米石墨型態。

31. 如申請專利範圍第 29 項之製備方法，其所製得的奈米碳材料係呈奈米洋蔥狀石墨型態。

32. 如申請專利範圍第 29 項之製備方法，其所製得的奈米碳材料係呈奈米碳管型態。

33. 一種奈米材料之製備方法，包括：

(1) 於不干擾反應的惰性氣體氛圍下，將反應物 A 置於一具特殊形貌的模板 T 上，再放入反應器中，於  $150-1000^\circ\text{C}$  之溫度下進行將反應物 A 予以裂解，使形成一具有反應物 A 的模板 TA 之步驟；

(2) 將步驟 (1) 所得到的具有反應物 A 的模板 TA 置入一反應器中，於不干擾反應的惰性氣體氛圍下，加入反應物 B，使模板 TA 之反應物 A 與反應物 B 起反應之步驟，以製備一具有生成物 C 的反應性模板 TC

；以及

(3)於不干擾反應的惰性氣體氛圍下，利用溶劑將在步驟(2)所得到的具有生成物 C 的反應性模板 TC 中之模板 T 予以移除，使形成一具有與模板 T 相同之特殊形貌的生成物 C 所構成之奈米材料；其中的模板 T 係為任何維度之球型、管型或柱型；反應物 A 係為至少一種從鈉、鉀、氫化鈉、氫化鉀、氫化鎂、氫化鈣以及此等之組合所構成之群組中選出之鹼金屬、鹼土金屬或其化合物；該惰性氣體係至少一種從氮氣、氬氣、氫氣、氖氣、氬氣、氙氣及此等之組合所構成之群組中選出之氣體；反應物 B 係為至少一種從碳氟化合物、碳氫化合物、矽氫化合物、過渡金屬氫化合物、氫系化合物以及此等之組合所構成之群組中選出之化合物；且溶劑係為氫氟酸。

34.如申請專利範圍第 33 項之製備方法，其中具特殊形貌的模板 T 係為奈米孔道型模板。

35.如申請專利範圍第 33 項之製備方法，其中具特殊形貌的模板 T 係為陽極處理氧化鋁之奈米孔道型模板。

36.如申請專利範圍第 33 項之製備方法，其中具特殊形貌的模板 T 係為沸石材料製之奈米孔道型模板。

37.如申請專利範圍第 33 項之製備方法，其中反應物 A 係為金屬鈉。

38.如申請專利範圍第 33 項之製備方法，其中反應物 A 係為金屬鉀。

39. 如申請專利範圍第 33 項之製備方法，其中該惰性氣體係為氬氣。
40. 如申請專利範圍第 33 項之製備方法，其中反應物 B 係為至少一種從  $C_6Cl_6$ 、 $CCl_4$ 、 $C_2Cl_4$ 、 $C_5Cl_6$ 、 $C_5NCl_5$ 、 $C_3N_3Cl_3$ 、 $C_6Cl_{12}$ 、 $C_6F_6$ 、 $SiCl_4$ 、 $Si_2Cl_6$ 、 $TiCl_4$ 、 $SnCl_4$ 、 $VCl_3$ 、 $ZrCl_4$ 、 $HfCl_4$ 、 $CrCl_3$ 、 $MoCl_5$ 、 $WCl_6$ 、 $NbCl_5$ 、 $TaCl_5$ 、 $NiCl_2$ 、 $FeCl_2$ 、 $FeCl_3$ 、 $CuCl_2$ 、 $CuCl$ 、 $AgCl$ 、 $GeCl_4$ 、 $PbCl_2$ 、 $BCl_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $GaCl_3$ 、 $InCl_3$ 、 $TiCl_3$  以及此等之組合所構成之群組中選出之化合物。
41. 如申請專利範圍第 33 項之製備方法，其中反應物 B 係為至少一種從  $C_6Cl_6$ 、 $CCl_4$ 、 $C_2Cl_4$ 、 $C_5Cl_6$ 、 $C_5NCl_5$ 、 $C_3N_3Cl_3$ 、 $C_6Cl_{12}$  以及此等之組合所構成之群組中選出之碳氯化物。
42. 如申請專利範圍第 33 項之製備方法，其中反應物 B 係為  $C_6F_6$  之碳氟化合物。
43. 如申請專利範圍第 33 項之製備方法，其中反應物 B 係為  $SiCl_4$  或  $Si_2Cl_6$  之矽氯化物。
44. 如申請專利範圍第 33 項之製備方法，其中反應物 B 係為至少一種從  $TiCl_4$ 、 $SnCl_4$ 、 $VCl_3$ 、 $ZrCl_4$ 、 $HfCl_4$ 、 $CrCl_3$ 、 $MoCl_5$ 、 $WCl_6$ 、 $NbCl_5$ 、 $TaCl_5$ 、 $NiCl_2$ 、 $FeCl_2$ 、 $FeCl_3$ 、 $CuCl_2$ 、 $CuCl$ 、 $AgCl$  以及此等之組合所構成之群組中選出之氯過渡金屬化合物。
45. 如申請專利範圍第 33 項之製備方法，其中反應物 B 係為至少一種從  $GeCl_4$ 、 $PbCl_2$ 、 $BCl_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $GaCl_3$ 、 $InCl_3$ 、 $TiCl_3$  以及此等之組合所構成之群組中選出之氯系化合物。
46. 如申請專利範圍第 33 項之製備方法，其中生成物 C 係為碳。

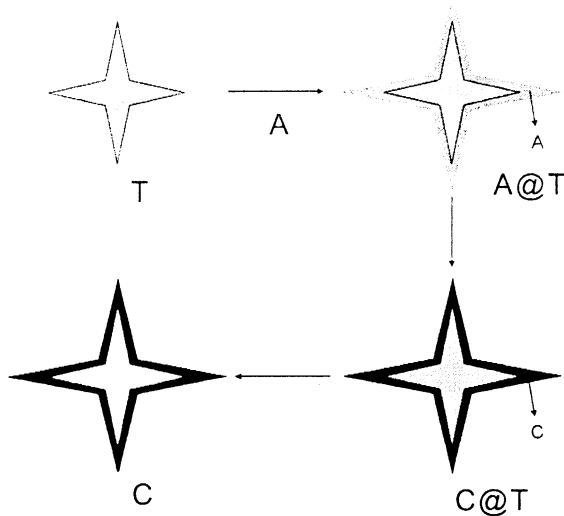
47.如申請專利範圍第 33 至 46 項中任一項之製備方法，其係用於製奈米碳材料。

48.如申請專利範圍第 47 項之製備方法，其所製得的奈米碳材料係呈奈米石墨型態。

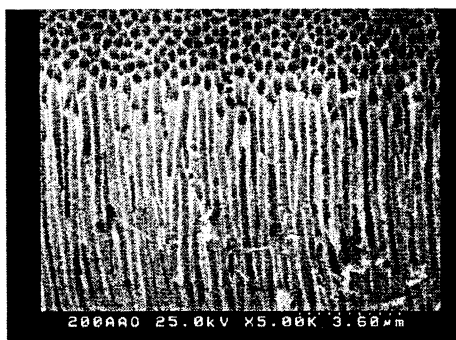
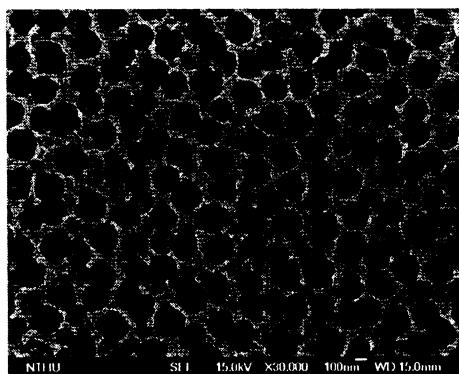
49.如申請專利範圍第 47 項之製備方法，其所製得的奈米碳材料係呈奈米洋蔥狀石墨型態。

50.如申請專利範圍第 47 項之製備方法，其所製得的奈米碳材料係呈奈米碳管型態。

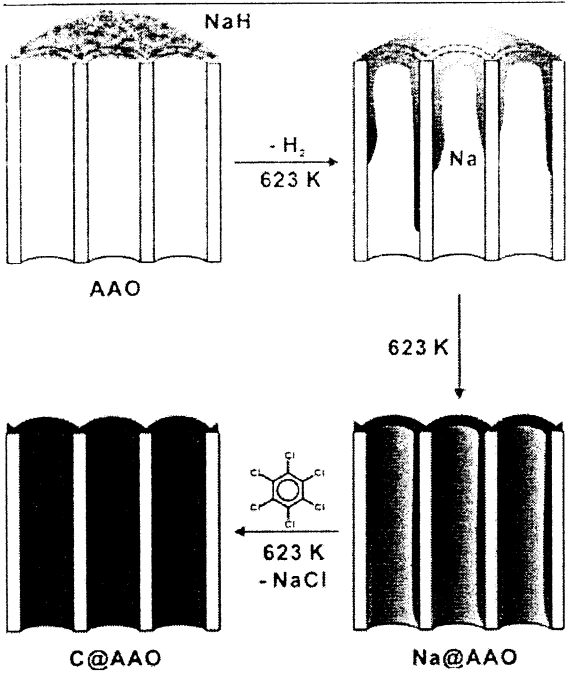
拾壹、圖式：



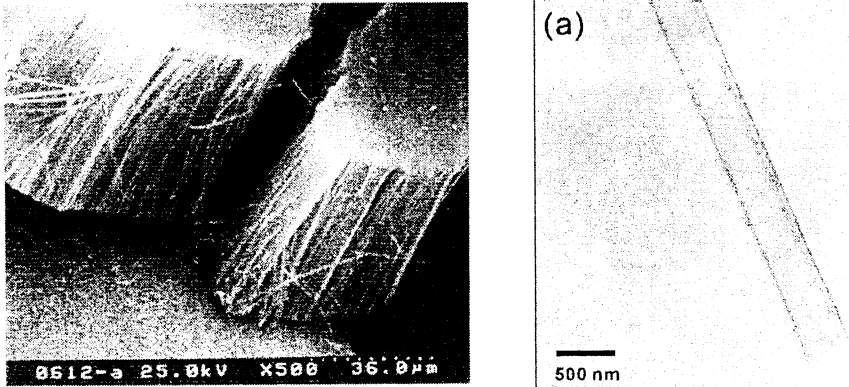
第 1 圖



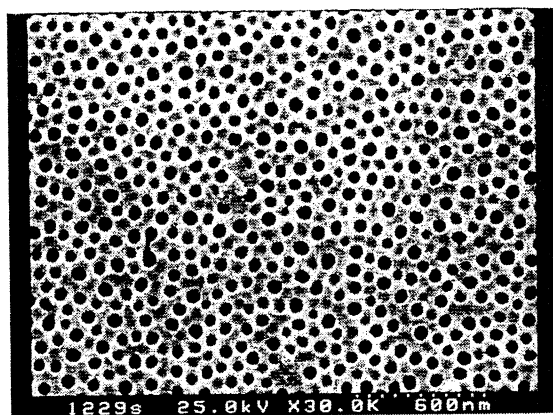
第 2 圖



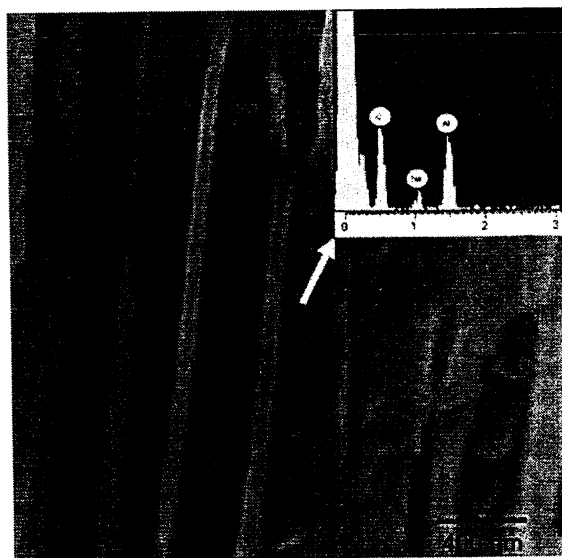
第 3 圖



第 4 圖



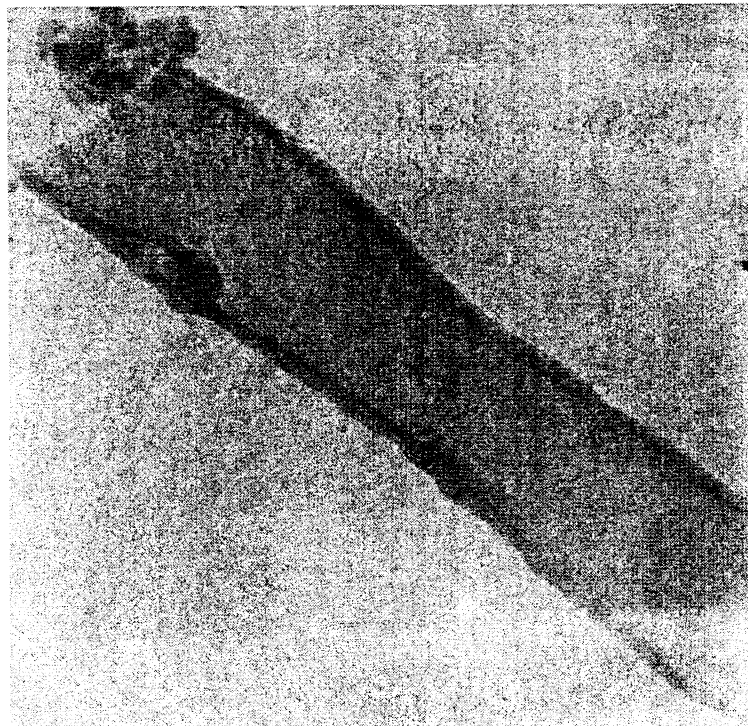
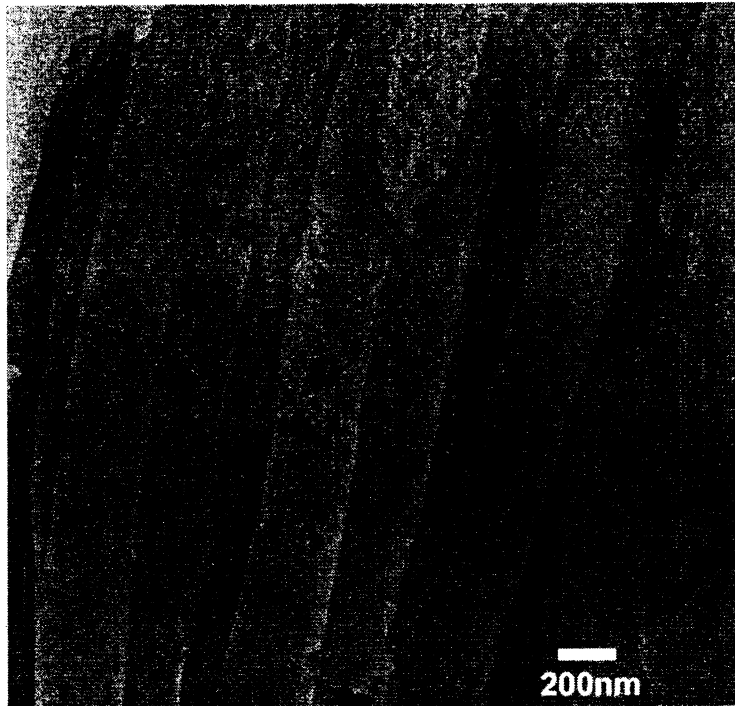
第 5 圖



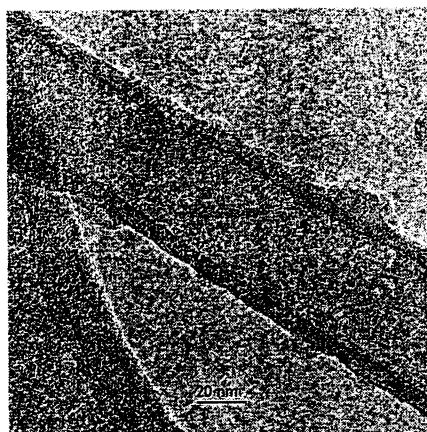
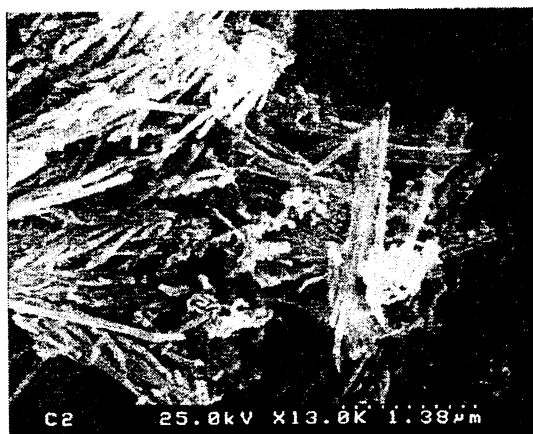
第 6 圖



I254030



第 7 圖



第 8 圖