

公告本

申請日期	91.1.7.
案號	91100363
類別	C3C16/26 C01B31/00

A4  
C4

(以上各欄由本局填註)

# 發 明 專 利 說 明 書

## ~~新 型~~

一、發明 <del>新</del> 名稱	中 文	奈米碳材料及其製備方法
	英 文	Nanocarbon Materials And Process For Producing The Same
二、發明人 <del>姓名</del>	姓 名	1. 裘性天 2. 李紫原 3. 彭治偉 4. 閻明宇 5. 張裕煦
	國 籍	1.2.3.4.5. 中華民國
三、申請人	住、居所	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. 新竹縣竹東鎮上館里31鄰幸福路46號 4. 台東市民權里寶桑路371-2號 5. 桃園縣桃園市南門里4鄰南豐三街90巷3號
	姓 名 (名稱)	國立交通大學
三、申請人	國 籍	中華民國
	住、居所 (事務所)	新竹市大學路1001號
三、申請人	代 表 人 姓 名	張俊彥

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

C6  
D6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權

本發明有一論文發表，即為 Adv. Mater. 2001, 13, No. 14, July 18, P.1105-1107。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

## 四、中文發明摘要(發明之名稱： 奈米碳材料及其製備方法 )

本發明提供一種奈米碳材料及其製備方法，其中，在一個不會干擾反應之氛圍以及一個較佳地不會高於1000°C之溫度下，一個金屬還原劑與一個碳來源被引至一個化學還原反應，而藉此由之生成一個具有類石墨結構的奈米碳材料。選擇性地，一個添加劑，例如，一個富勒烯化合物或是一個諸如沸石粉之孔洞性基材，可被使用於製造本發明奈米碳材料之過程中。

## 英文發明摘要(發明之名稱： NANOCARBON MATERIALS AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME )

The present invention provides nano carbon materials and processes for producing the same, in which a metal reducing agent and a carbon source is subjected to a chemical reduction reaction under an atmosphere which will not interfere the reaction and at a temperature preferably no higher than 1000°C, so that a nano carbon material having a graphite-like structure is formed therefrom. Optionally, an additive, e.g. a fullerene compound or a porous substrate such as zeolite powder, may be used during the production procedures of the present nano carbon material.

## 五、發明說明（1）

## 【發明領域】

本發明是有關於一種奈米碳材料及其製備方法。特別地，依據本發明，在一個不會干擾反應之氛圍以及一個較佳地不會高於 1000°C 之溫度下，一種金屬還原劑與一種碳來源被引至一個化學還原反應，而藉此生成一個具有類石墨結構的奈米碳材料。

## 【發明背景說明】

近年來，不論在化學或是材料技術領域上，有關奈米碳材料(nano carbon materials)之研究皆是極為熱門的課題，且該類材料在顯示器、電子元件、電池及催化劑載體等產品之可能應用，更使得該類材料具有非常高之產業上利用價值。

有別於鑽石中的元素碳原子係呈  $sp^3$ -混成組態 ( $sp^3$ -hybridized configuration)，在包含籠狀碳球[俗稱富勒烯(Fullerene)]、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中的元素碳原子係為呈  $sp^2$ -混成組態 ( $sp^2$ -hybridized configuration)。

在習知技術中，除了所引入之碳來源有所不同之外，用以合成上述人工碳材之習用方法基本上皆是在高溫高壓等之劇烈反應條件下被進行者。例如，要得到結晶性良好的石墨，所需之操作溫度皆為至少大約 2000°C 以上，但也因為高熱之操作，而使得習用方法甚難得到奈米級尺寸

## 五、發明說明（2）

之石墨。

一般用以製造奈米級碳素材料之習知方法主要為電弧放電法(arc discharge method)、化學氣相沈積法(chemical vapor deposition)、雷射熔損法(laser ablations)等。在這些習知方法當中，以電弧放電法來合成奈米碳管已行之有年。例如，US 5,482,601 揭示一種方法，其中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 1 mm 之碳電極，繼而將該反應器抽真空至氣壓約  $10^{-7}$  torr 左右，再將諸如氫氣、氮氣、氫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。該陽極碳棒經由電弧放電過程會被逐漸消耗掉，但為滿足產生電漿之要求，需使該二電極距離幾乎維持一定值，因此，必須移動其中一個電極，而一般是移動陰極碳棒以便裸露出新的表面來供奈米粒子產物沈積於上。除了 US 5,482,601 之外，其他如 US 5,227,038、US 5,091,025 及 US 5,830,326 亦有揭露有關於電弧放電法之技術。然而，此種方法需外加高能量，而所生成之產物純度不高且性質不一，通常會包含有相當高成分之非晶形碳(amorphous carbon)，而一般需用酸來加以純化以去除掉非晶形碳，但純化過程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、鑼系金屬等催

## 五、發明說明 ( 3 )

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之問題。於是，電弧放電法之可應用價值乃隨之大減。

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。

雷射熔損法是利用高能雷射光束來照射石墨或諸如全氯萘烯萘(perchloroacenaphthylene,  $C_{12}Cl_8$ )等之分子，並透過過渡金屬來催化合成奈米碳材料，此法主要為因應在特定元件之端部區域處合成出奈米碳材料而被發明，因此產量較小。

上述三種習知方法皆為較耗費能源之高能量製程，且所使用之生產設備通常較複雜、昂貴。而其他非主流方法，例如火焰法(Flame Method)及水熱法(Hydrothermal Method)等，亦同樣具有上述較難純化分離、產量少且需使用催化劑金屬等需克服之問題。

除了上述已提及之前案專利外，各種習知方法之技術手段也被詳細地揭露於一些公開之專利，例如 US

## 五、發明說明（4）

4,014,980、US 6,063,243、US 6,221,330，以及相關文獻，例如，Z. F. Ren et al., Science (1998), 282:1105-1107; Shoushan Fan et al., Science (1999), 283:512-514; Zujin Shi et al., Carbon (1999), 37:1449-1453; F. Kokai, et al., The Journal of Physical Chemistry B (2000), 104:6777; Yury Gogotsi et al., J. Mater. Res. (2000), 15:2591-2594; X. H. Chen et al., Chemical Physical Letters (2001), 336:201-204; 以及 Houjin. Huang et al., Chemical Physical Letters (2001), 343:7-14。以上所提所有前案專利與文獻在此併入本案以為參考資料。

綜觀而言，所需能量高、設備成本高、產物純度低、性質不一致以及不易純化，是目前用以合成奈米碳材方法之共通缺點。因此，為因應奈米碳材料於電子、光電、能源及化工領域上之廣泛利用，不論對化學家或產業界業者而言，儘早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，實存在有一迫切之需要。

**【發明概要】**

針對習知技術所存在之缺點，本案發明人經多方研究後，於本發明中提供一種奈米碳材料及其製備方法，其中一個金屬還原劑與一個碳來源被引至一個化學還原反應，而藉此由之生成一個具有類石墨結構的奈米碳材料。

在第一個方面，本發明提供一種用以製備一個奈米碳材料之方法，其包含在一個不會干擾反應的氛圍下，將一

## 五、發明說明 ( 5 )

個金屬還原劑與一個碳來源引至一個化學還原反應，藉此生成一個奈米碳材料產物。

在一個依據本發明之較佳具體例中，該不會干擾反應的氛圍之提供係藉由令該金屬還原劑與該碳來源處在一個惰性氣體氛圍下。較佳地該惰性氣體係選自於由下列所構成之群組：氮氣、氬氣、氫氣、氖氣、氫氣、氫氣，以及此等之組合。更佳地，該惰性氣體係為氫氣或氬氣。

在另一個依據本發明之較佳具體例中，該不會干擾反應的氛圍之提供係藉由令該金屬還原劑與該碳來源處在一個經減壓的環境下。較佳地，該減壓的環境之提供係藉由在常溫常壓下以混合方式將該金屬還原劑與該鹵化碳化合物導入至一個反應容器內，繼而將該反應容器抽真空並密封之。

較佳地，本案方法方法進一步包括加熱處理該金屬還原劑與該碳來源。於一個較佳具體例中，該金屬還原劑與該碳來源係於一為  $50\sim 500^{\circ}\text{C}$  之溫度範圍下被加熱處理。於另一個較佳具體例中，該金屬還原劑與該碳來源係於一為  $100\sim 400^{\circ}\text{C}$  之溫度範圍下被加熱處理。於又另一個較佳具體例中，該金屬還原劑與該碳來源係於一為  $100\sim 200^{\circ}\text{C}$  之溫度範圍下被加熱處理之。於又一個較佳具體例中，該金屬還原劑與該碳來源係於一為  $300\sim 500^{\circ}\text{C}$  之溫度範圍下被加熱處理之。

較佳地，本案方法進一步包括純化該奈米碳材料產物之步驟。於一個較佳具體例中，該純化步驟之進行係藉由



## 五、發明說明（6）

以 100°C 去離子水來迴流洗滌由該奈米碳材料產物並將之烘乾。

較佳地，可用於本案方法之該金屬還原劑包含一個選自於下列群組中之金屬元素：IA 族金屬、IIA 族金屬、Sn、Ga、In、Pb、Al、Zn、Cu，以及此等之組合。於一個較佳具體例中，金屬鈉或金屬錫被使用於本案方法以作為該金屬還原劑。

較佳地，可用於本案方法之該碳來源係為一個鹵化碳化合物。較佳地，該鹵化碳化合物是為一個以化學式  $C_mX_n$  來表示的化合物，其中 X 是一種選自於由所構成之群組之鹵素元素：F、Cl、Br、I 以及此等之組合；以及 m 為一個由 1 至 30 之整數，而 n 為一個由 m 至  $2m+2$  之整數。較佳地，該鹵化碳化合物係為一個  $C_{1-6}$  鹵烷。較佳地，該鹵化碳化合物係選自於由下列所構成之群組：六氯苯 ( $C_6Cl_6$ )、六氯環戊二烯 ( $C_5Cl_6$ )、 $CF_3CCl_3$ 、 $CCl_4$ ，以及此等之組合。於一個較佳具體例中， $C_6Cl_6$ 、 $C_5Cl_6$ 、 $CF_3CCl_3$  或  $CCl_4$  被使用於本案方法以作為該碳來源。

選擇性地，一個添加劑，例如，一個富勒烯化合物或是一個諸如沸石粉之孔洞性基材，可被使用於製造本發明奈米碳材料之過程中。

可適用於本案方法之該富勒烯化合物係選自於下列所構成之群組： $C_{60}$ 、 $C_{70}$ 、 $C_{78}$ 、 $C_{80}$ 、 $C_{82}$ 、 $C_{84}$ 、 $C_{86}$ 、 $C_{90}$ 、 $C_{92}$ 、 $C_{108}$ 、 $C_{120}$ ，以及此等之組合。於一個較佳具體例中， $C_{60}$  被使用於本案方法以作為該添加劑。

## 五、發明說明（7）

選擇性地，該添加劑係與該金屬還原劑以及該碳來源被一起混合。或者，該該添加劑可先與該金屬還原劑混合，而後再加入該碳來源。

例如，當所使用之該添加劑係為一個富勒烯化合物時，在該金屬還原劑與該碳來源反應之前，該富勒烯化合物可於常溫常壓下與該金屬還原劑一起被放入一個反應容器內並混合，並將所形成之混合物於真空下予以加熱一段時間，以使之昇華而貼附至該反應容器之器壁上，而後該碳來源才被加入至該反應容器內來進行反應。

較佳地，該富勒烯化合物與該金屬還原劑係在常溫常壓下被加入至反應容器內，且在一為  $50\sim 500^{\circ}\text{C}$ （更佳為  $100\sim 400^{\circ}\text{C}$ ，又更佳為  $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ ）之溫度範圍下被加熱，俾以昇華而貼附至該反應容器之器壁上。

任擇地，該富勒烯化合物亦可在一個諸如氫氣或氮氣之情性氣體氛圍下與該金屬還原劑以及該碳來源一起混合。

當所使用之該添加劑係為一個孔洞性基材時，其可與該金屬還原劑以及該碳來源一起被加入至一個反應容器內來進行反應。

在依據本發明之一個較佳具體例中，本發明提供一種用以製備一個奈米碳材料之方法，其包含下列步驟：

(a) 將一個金屬還原劑與一個碳來源導入至一個反應容器內；

(b) 將該反應容器予以抽真空並密封之；以及

## 五、發明說明(8)

(c) 加熱該被抽真空並密封之反應容器歷經一段足夠之時間，以使該金屬還原劑與該碳來源經由化學還原反應而生成奈米碳材料產物。

較佳地，該方法進一步包括一個純化該奈米碳材料產物之步驟。特別地，該純化步驟可藉由以 100°C 去離子水來迴流洗滌該奈米碳材料產物並將之烘乾。

較佳地，該方法在進行步驟(a)之前，包含有下列預處理步驟：

(1) 於該反應容器內，令該金屬還原劑與一個添加劑混合，以及

(2) 將該步驟(1)所形成之混合物於真空下予以加熱一段時間，以使之昇華而貼附至該反應容器之器壁上。

較佳地，該預處理步驟(1)係在常溫常壓下被進行。

較佳地，該預處理步驟(2)係在一為 50~500°C (更佳為 100~400°C，又更佳為 100~200°C)之溫度範圍下被進行。

較佳地，該預處理步驟(1)中所用之添加劑係為一個選自於下列所構成之群組中的富勒烯化合物： $C_{60}$ 、 $C_{70}$ 、 $C_{78}$ 、 $C_{80}$ 、 $C_{82}$ 、 $C_{84}$ 、 $C_{86}$ 、 $C_{90}$ 、 $C_{92}$ 、 $C_{108}$ 、 $C_{120}$ ，以及此等之組合。特別地，該預處理步驟(1)中所用之添加劑係為  $C_{60}$ 。

在第二個方面，本發明提供一個奈米碳材料，其係藉由一個如上所述之方法而被製得。較佳地，該奈米碳材料係呈奈米石墨型態、奈米洋蔥狀石墨型態或奈米碳管型態。

本發明之其他目的、特徵及優點，在參照以下較佳實施例的詳細說明並配合隨文檢附之圖式所示後，將變得明

## 五、發明說明（9）

顯，在圖式中：

**【圖式之簡單說明】**

第 1 圖係為一個反應示意圖，其顯示依據本發明，由一個還原性金屬 Na 與一個碳來源  $C_6Cl_6$  來形成奈米石墨；

第 2 圖係為一個反應示意圖，其顯示依據本發明，由一個還原性金屬 Na 與一個五員環結構單元分子  $C_5Cl_6$  來形成奈米碳洋蔥；

第 3A 圖係為一個穿透式電子顯微鏡照片，其顯示依據本發明之實施例 1 中所得之奈米石墨粉末之結構；

第 3B 圖係為第 3A 圖中所取方塊區域之一放大圖；

第 4 圖係為一個穿透式電子顯微鏡照片圖，其顯示依據本發明之實施例 2 中所得之奈米洋蔥狀石墨粉末之結構；

第 5 圖係為一個穿透式電子顯微鏡照片，其顯示依據本發明之實施例 3 中所得之奈米碳管粉末之結構；

第 6 圖係為一個掃描式電子顯微鏡照片，其顯示依據本發明之實施例 4 中所得之奈米碳管粉末之結構；

第 7 圖係為一個穿透式電子顯微鏡照片，其顯示依據本發明之實施例 5 中所得之奈米石墨粉末之結構；及

第 8 圖係為一個穿透式電子顯微鏡照片，其顯示依據本發明之實施例 6 中所得之奈米石墨粉末之結構。

**【發明之詳細說明】**

本發明提供一種奈米碳材料之製備方法，其主要是利用在一個不會干擾反應的氛圍下，令一個金屬還原劑與一

## 五、發明說明 ( 10 )

個諸如鹵化碳化合物之碳來源發生簡單的化學還原反應，而由之生成呈多種形式之高石墨化程度之奈米碳材料，而且於反應中所產生之副產物，例如鹵化金屬鹽，可容易地被去除之。

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，產物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。

雖然本案方法之實際反應機制為何尚未被完全瞭解，但本案發明人推測有一可能之反應機制是，當利用各種活性不同的金屬 M 作為還原劑，有可能透過符次形式反應 (Wurtz-type reaction)，該碳來源中之碳原子被還原並產生碳原子間的連結 (linking)，藉此生成各式石墨化程度甚高的奈米碳材料產物，而附帶生成的主要金屬鹽類副產物可以利用極性溶劑洗滌而與所欲之奈米碳材料產物分開。

例如，若使用一個鹵化碳化合物來作為該碳來源，並以一個金屬 M 來作為該還原劑，透過符次形式反應，該鹵化碳化合物中之鹵素原子 X 會以  $X^-$  之形式離開碳，而藉由該等被還原之碳原子間的連結過程即生成各式石墨化程度甚高的奈米碳材料，而最後附帶生成的主要副產物，金屬鹽類  $MX_n$  ( $n$  視金屬 M 之價數而定)，可用，例如，去離子水予以洗滌移除之。

該等鹵化碳化合物可為，例如，一個本身呈多邊形結構 (例如，五員環或六員環) 而本質地可作為富勒烯及石墨

## 五、發明說明 ( 11 )

分子的結構單元(building block)分子，諸如六氯環戊二烯( $C_5Cl_6$ )及六氯苯( $C_6Cl_6$ )；或是一個於符次反應中常見之烷類分子，諸如  $CCl_4$ 、 $CF_3CCl_3$  等。

以下舉金屬 M 與  $C_6Cl_6$  建構基體分子進行還原反應而合成出奈米石墨為例，來說明本發明方法所運用之原理。

參見第 1 圖，其顯示一個依據本發明，由一個還原性金屬 M 與一個碳來源  $C_6Cl_6$  來形成奈米石墨之反應示意圖。該反應示意圖可類推至使用其他金屬還原劑與其他鹵化碳化合物來生成奈米碳材之反應。

本發明方法亦可生成呈奈米洋蔥狀石墨型態之奈米碳材料。例如，參見第 2 圖，當使用一個還原性金屬 M (例如，Na)來與一個呈多邊形結構之結構單元分子(例如， $C_5Cl_6$ )進行還原反應，可以生成具各種不同尺寸之呈球體狀或橢圓體狀結構的奈米碳洋蔥。

選擇性地，可在本案方法之實施過程中使用一少量之一種具有特殊結構的分子或團簇作為添加劑，例如一個富勒烯化合物或一個孔洞性基材(諸如沸石粉)，即可在不需使用任何其他金屬催化劑之情況下，高產率地合成單層或多層奈米碳管等一維之奈米碳材料。

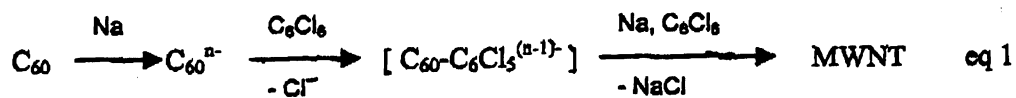
較佳地，該富勒烯化合物係選自於下列所構成之群組： $C_{60}$ 、 $C_{70}$ 、 $C_{78}$ 、 $C_{80}$ 、 $C_{82}$ 、 $C_{84}$ 、 $C_{86}$ 、 $C_{90}$ 、 $C_{92}$ 、 $C_{108}$ 、 $C_{120}$ ，以及此等之組合。

若使用諸如沸石等之孔洞性基材作為該添加劑時，其會提供奈米尺寸之孔洞來供該還原性金屬與該碳來源沿著

## 五、發明說明 ( 12 )

該孔洞性基材之孔道表面附著而進行符次形式反應，而同樣地可生成一維奈米碳材料。

以下舉添加  $C_{60}$  為例，來說明以富勒烯化合物作為添加劑時，其與還原性金屬  $M$  (例如， $Na$ ) 與碳來源(例如， $C_6Cl_6$ )之間的反應。參見下面反應式(1)，



首先，該還原性金屬  $M$  會將  $C_{60}$  分子還原形成  $C_{60}^{n-}$  離子，由於  $C_{60}^{n-}$  是一個強力的親核劑(nucleophilic agent)，其會透過符次反應而還原  $C_6Cl_6$  分子，並與  $C_6Cl_6$  分子上之碳原子發生連結，因此，藉由  $C_{60}$  作為添加劑並提供本身之碳原子與  $C_6Cl_6$  分子的碳連結，接著再繼續透過金屬與  $C_6Cl_6$  分子的反應，即可生成多層奈米碳管(MWNT)。同樣地，上述反應式(1)可類推至在添加少量富勒烯化合物下，使用其他還原性金屬與鹵化碳化合物來生成一維奈米碳管之反應。

由於上述之還原反應會放出很大的反應熱，在熱力學上是自發的反應，所以本發明方法可以在外加能量(加熱)遠低於各種習知方法的條件下，即可生成各類形式之奈米碳材料，且透過使用不同的還原性金屬，可以進一步調控產物的生成條件，而達成控制產物形態的目的。

本發明方法可在一個不會干擾反應的氛圍下，將一個金屬還原劑與一個碳來源引至一個化學還原反應，藉此生成一個奈米碳材料產物。

## 五、發明說明（13）

關於該不會干擾反應的氛圍之提供，此可藉由令該金屬還原劑與該碳來源處在一個惰性氣體氛圍下。較佳地該惰性氣體係選自於由下列所構成之群組：氫氣、氮氣、氬氣、氦氣、氖氣、氘氣，以及此等之組合。更佳地，該惰性氣體係為氬氣或氮氣。

另一種提供該不會干擾反應的氛圍之方式係藉由令該金屬還原劑與該碳來源處在一個經減壓的環境下。較佳地，該減壓的環境之提供係藉由在常溫常壓下以混合方式將該金屬還原劑與該鹵化碳化合物導入至一個反應容器內，繼而將該反應容器抽真空並密封之。

較佳地，可用於本案方法之該金屬還原劑包含一個選自於下列群組中之金屬元素：IA 族金屬、IIA 族金屬、Sn、Ga、In、Pb、Al、Zn、Cu，以及此等之組合。於一個較佳具體例中，金屬鈉或金屬錫被使用於本案方法以作為該金屬還原劑。

較佳地，可用於本案方法之該碳來源係為一個鹵化碳化合物。較佳地，該鹵化碳化合物是為一個以化學式  $C_mX_n$  來表示的化合物，其中 X 是一種選自於由所構成之群組之鹵素元素：F、Cl、Br、I 以及此等之組合；以及 m 為一個由 1 至 30 之整數，而 n 為一個由 m 至  $2m+2$  之整數。較佳地，該鹵化碳化合物係為一個  $C_{1-6}$  鹵烷。較佳地，該鹵化碳化合物係選自於由下列所構成之群組：六氯苯 ( $C_6Cl_6$ )、六氯環戊二烯 ( $C_5Cl_6$ )、 $CF_3CCl_3$ 、 $CCl_4$ ，以及此等之組合。於一個較佳具體例中， $C_6Cl_6$ 、 $C_5Cl_6$ 、 $CF_3CCl_3$  或  $CCl_4$  被



## 五、發明說明（14）

使用於本案方法以作為該碳來源。

本發明將就下面實施例來作進一步說明，但應瞭解的是，該等實施例僅為例示說明之用。

<實施例 1> 奈米石墨粉末之製備

用以製備奈米石墨粉末之實施步驟依序如下：

- (a) 在常溫常壓下，將 6 毫莫耳的 Na 與 1 毫莫耳的  $C_6Cl_6$  混合置於一個 100 毫升之玻璃容器內，或先將 6 毫莫耳的 Na 置入該容器並於低壓下加熱昇華至該玻璃容器之管壁形成薄膜(film)後再將  $C_6Cl_6$  加入至該玻璃容器；
- (b) 將該玻璃容器抽真空至 0.2 torr，並封閉該玻璃容器之開口；
- (c) 將該已封閉之玻璃容器加熱至一超過 100 度 $^{\circ}C$  之溫度以使玻璃容器內之反應物進行反應，在歷經約 24 小時後得到一個黑色粉末；以及
- (d) 將該黑色粉末自該容器取出並放入濾網內，以 200 毫升且溫度為 100 $^{\circ}C$  之去離子水予以迴流洗滌，以溶解並去除副產物 NaCl，最後將洗滌過的黑色粉末在 100 $^{\circ}C$  下烘乾。

經由元素分析與能量分散光譜(EDS)分析證實，該黑色粉末係由碳所組成，且藉由固態  $^{13}C$  NMR 分析，在代表石墨態與非石墨態的 130 與 178 ppm 化學位移位置的訊號積分顯示當中有 70% 為晶形碳。參見第 3A 與 3B 圖，經由高解析度穿透式電子顯微鏡(high resolution transmission

## 五、發明說明 ( 15 )

electron microscopy, 簡稱為 HRTEM) 照相顯示, 該黑色粉末為奈米石墨。於第 3B 圖中所示之兩個箭頭係代表所得石墨之(002)及(101)晶面。

## &lt;實施例 2&gt; 奈米洋蔥狀石墨粉末之製備

用以製備奈米洋蔥狀石墨粉末之實施步驟係類似於該實施例 1, 而不同之處在於: 所使用的鹵化碳化合物係為  $C_5Cl_6$ 。此實施例同樣地生成黑色粉末, 經過  $^{13}C$  NMR 分析, 當中有 50% 為石墨態。參見第 4 圖, 經由 HRTEM 照相顯示, 該黑色粉末中包含各種不同尺寸之球形與橢圓形洋蔥狀結構, 且該等奈米洋蔥結構之層數分佈係介於 8-50 層之間, 其中最小的是 10 層, 且最內層直徑為約 2.5 nm。經由推測, 該最內層約由 500~1000 個碳原子所組成, 且由於該等奈米洋蔥結構之層與層的間距約為 0.34 nm, 此距離很接近石墨結構中之層與層的間距, 因此, 該等奈米洋蔥可稱作奈米洋蔥狀石墨。

## &lt;實施例 3&gt; 奈米碳管之製備

用以製備奈米碳管之實施步驟類似於實施例 1, 而不同之處在於:

- (a) 將 60.8 毫莫耳之 Na 與 14 微莫耳之添加劑  $C_{60}$  混合並置入該玻璃容器內, 且於真空下加熱至  $300^\circ C$  以使所形成之混合物在該玻璃容器之器壁上形成薄膜, 之後再加入 10 毫莫耳的  $C_6Cl_6$ ; 及
- (c) 將該密封的反應容器加熱至  $150^\circ C$ 。

## 五、發明說明 ( 16 )

所得黑色粉末之產率，以  $C_6Cl_6$  之用量為基準計算，係為 97%。參見第 5 圖，經由 HRTEM 照相顯示，該黑色粉末為主要由多層奈米碳管(MWNT)組成，照片中所示之碳管及結構的層數係為 13，直徑約為 12 nm，層與層的間距約為 0.34 nm，而顯示出石墨結構之特徵。而且，經由  $^{13}C$  NMR 之分析顯示，在代表石墨態的 134 ppm 處有一個寬廣訊號，該化學位移位置被視為類石墨(graphite-like)結構中  $sp^2$  混成碳之特徵，而除此訊號之外未見有其他形式的碳。另外，拉曼(Raman)光譜同樣顯示該黑色粉末係為類石墨結構。

## &lt;實施例 4&gt; 奈米碳管之製備

用以製備奈米碳管之實施步驟係類似於實施例 3，不同之處在於：加入少量沸石粉，且該沸石粉是與 Na 及  $C_6Cl_6$  被一起混合並置入該玻璃容器內，而且加熱之溫度係為 200°C。

參見第 6 圖，經由掃描式電子顯微鏡照相顯示，此實施例所得產物與實施例 3 所得者類似，亦為奈米碳管結構。

## &lt;實施例 5&gt; 奈米石墨之製備

用以製備奈米石墨之實施步驟如下：

將粉末狀 Sn 粉置於一個氧化鋁船內，並將該氧化鋁船送進一個溫度維持在 300~500°C 之管狀爐中；

在常壓下經由一流速為 20 ml/min 之氫氣將  $CCl_4$  送至該管狀爐中，俾令  $CCl_4$  與 Sn 粉產生反應。

參見第 7 圖，經由 HRTEM 照相顯示，此實施例所生

## 五、發明說明（17）

成之產物係為奈米石墨。

<實施例 6> 奈米石墨之製備

用以製備奈米石墨，實施步驟類似於實施例 1，而不同之處在於：所使用鹵化碳化合物係為  $\text{CF}_3\text{CCl}_3$ ，且加熱之溫度為  $200^\circ\text{C}$ 。參見第 8 圖，經由 HRTEM 照相顯示，此實施例所生成之產物係為奈米石墨。

歸納上述，本發明奈米碳材之製作方法可使用各種不同還原性金屬及碳來源，並可選擇性地添加不同添加劑，藉由簡單的化學還原反應步驟在不需加熱至太高溫度條件下，即可合成出多種形態之類石墨結構的奈米碳材，不僅產率較習知方法高出許多且反應副產物極易去除，因此，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。

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，本發明不應被解釋為受之所限制；相對地，本發明實係涵概，當熟知此項技藝者從本案發明說明書所揭示的技術內容與實施來考量時，可以做出的多種其他不同等效變化及與修飾。因此，在不偏離本發明之精義下，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，皆應仍屬本發明專利涵蓋之範圍內。

## 六、申請專利範圍

第091100363號專利再審查案申請專利範圍修正本

修正日期：94年8月

1. 一種用以製備一個奈米碳材料之方法，其包含之步驟為：在一個不會干擾反應的氛圍下以及在一個為 50~500 °C 之溫度範圍下，將一個金屬還原劑與一個碳來源引至一個化學還原反應，藉此生成一個奈米碳材料產物，  
其中該碳來源是一以化學式  $C_mX_n$  來表示的鹵化碳化合物，其中 X 是一選自下列群組中之鹵素元素：F、Cl、Br、I 以及此等的組合；m 是一個由 1 至 30 之整數，而 n 是一個由 m 至  $2m+2$  之整數；  
其中該金屬還原劑包含一選自下列群組中之金屬元素：IA 族金屬、IIA 族金屬、Sn、Ga、In、Pb、Al、Zn、Cu，以及此等的組合；以及  
其中該不會干擾反應的氛圍是藉由下列任一者而被提供：令該金屬還原劑與該碳來源處在一個惰性氣體氛圍下，或者令該金屬還原劑與該碳來源處在一個經減壓的環境下。
2. 如申請專利範圍第 1 項之製備方法，其中該不會干擾反應的氛圍是藉由令該金屬還原劑與該碳來源處在一個惰性氣體氛圍下而被提供，其中該惰性氣體是選自於下列所構成之群組：氦氣、氬氣、氫氣、氖氣、氫氣、氬氣，以及此等之組合。
3. 如申請專利範圍第 2 項之製備方法，其中該惰性氣體係為氬氣。

## 六、申請專利範圍

4. 如申請專利範圍第 1 項之製備方法，其中該不會干擾反應的氛圍是藉由令該金屬還原劑與該碳來源處在一個經減壓的環境下而被提供，以及其中該經減壓的環境之提供係藉由在常溫常壓下以混合方式將該金屬還原劑與該碳來源導入至一個反應容器內，繼而將該反應容器抽真空並密封之。
5. 如申請專利範圍第 1 項之製備方法，其中該方法進一步使用一選自於下列所構成的群組中的添加劑：一富勒烯(Fullerene)化合物以及一孔洞性基材。
6. 如申請專利範圍第 5 項之製備方法，其中該添加劑是一選自下列群組中的富勒烯化合物： $C_{60}$ 、 $C_{70}$ 、 $C_{78}$ 、 $C_{80}$ 、 $C_{82}$ 、 $C_{84}$ 、 $C_{86}$ 、 $C_{90}$ 、 $C_{92}$ 、 $C_{108}$ 、 $C_{120}$ ，以及此等之組合。
7. 如申請專利範圍第 6 項之製備方法，其中該添加劑係為  $C_{60}$ 。
8. 如申請專利範圍第 5 項之製備方法，其中該添加劑是一孔洞性基材，而且該孔洞性基材是沸石粉。
9. 如申請專利範圍第 5 項之製備方法，其中當該添加劑是一富勒烯化合物時，在該金屬還原劑與該碳來源進行化學還原反應之前，該方法包含下列預處理步驟：
  - (1) 在常溫常壓下將該金屬還原劑與該添加劑加入至一個反應容器內，以及
  - (2) 在真空下將該反應容器加熱至一為  $50\sim 500^{\circ}\text{C}$  之溫度範圍，俾使該步驟(1)所形成之混合物昇華而貼

## 六、申請專利範圍

附至該反應容器之器壁上。

10. 如申請專利範圍第 9 項之製備方法，其中在該預處理步驟(2)中，該反應容器被加熱至一為 100~400°C 之溫度範圍。
11. 如申請專利範圍第 5 項之製備方法，其中當該添加劑是一孔洞性基材時，該添加劑與該金屬還原劑以及該碳來源被一起混合並加入至一個反應容器內，俾以進行該金屬還原劑與該碳來源的化學還原反應。
12. 如申請專利範圍第 1 項之製備方法，其中該金屬還原劑與該碳來源的化學還原反應係於一為 100~400°C 之溫度範圍下被進行。
13. 如申請專利範圍第 1 項之製備方法，其中該金屬還原劑與該碳來源的化學還原反應係於一為 100~200°C 之溫度範圍下被進行。
14. 如申請專利範圍第 1 項之製備方法，其中該金屬還原劑與該碳來源的化學還原反應係於一為 300~500°C 之溫度範圍下被進行。
15. 如申請專利範圍第 1 項之製備方法，其中該方法進一步包括純化該奈米碳材料產物之步驟。
16. 如申請專利範圍第 15 項之製備方法，其中該純化步驟之進行係藉由以 100°C 去離子水來迴流洗滌該奈米碳材料產物並將之烘乾。
17. 如申請專利範圍第 1 項之製備方法，其中該鹵化碳化合物係為一個 C<sub>1-6</sub> 鹵烷。

## 六、申請專利範圍

18. 如申請專利範圍第 1 項之製備方法，其中該鹵化碳化合物係選自於下列所構成之群組： $C_6Cl_6$ 、 $C_5Cl_6$ 、 $CF_3CCl_3$ 、 $CCl_4$ ，以及此等之組合。
19. 如申請專利範圍第 1 項之製備方法，其中該金屬還原劑係為金屬鈉。
20. 如申請專利範圍第 1 項之製備方法，其中該金屬還原劑係為金屬錫。
21. 如申請專利範圍第 1 項之製備方法，其中由該方法所製得的奈米碳材料是呈一選自下列群組中的型態：奈米石墨型態、奈米洋蔥狀石墨型態以及奈米碳管型態。
22. 一種用以製備一個奈米碳材料之方法，其包含下列步驟：
  - (a) 將一個金屬還原劑與一個碳來源導入至一個反應容器內，  
其中該碳來源是一以化學式  $C_mX_n$  來表示的鹵化碳化合物，其中 X 是一選自於下列所構成的群組中之鹵素元素：F、Cl、Br、I 以及此等的組合；m 是一個由 1 至 30 之整數，而 n 是一個由 m 至  $2m+2$  之整數；以及  
其中該金屬還原劑包含一選自於下列所構成的群組中之金屬元素：IA 族金屬、IIA 族金屬、Sn、Ga、In、Pb、Al、Zn、Cu，以及此等的組合；
  - (b) 將該反應容器予以抽真空並密封之；以及
  - (c) 將該被抽真空並密封之反應容器加熱至一範圍落



## 六、申請專利範圍

在 50~500°C 之溫度歷時一段時間，藉此，一奈米碳材料產物經由該金屬還原劑與該碳來源的化學還原反應而被生成。

23. 如申請專利範圍第 22 項之製備方法，其中該鹵化碳化合物係為一個 C<sub>1-6</sub> 鹵烷。
24. 如申請專利範圍第 22 項之製備方法，其中該鹵化碳化合物係選自於由下列所構成之群組：C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>、C<sub>5</sub>Cl<sub>6</sub>、CF<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub>、CCl<sub>4</sub>，以及此等之組合。
25. 如申請專利範圍第 22 項之製備方法，其中於該步驟(a)中，該金屬還原劑與該碳來源是在常溫常壓下以混合方式被導入至該反應容器內。
26. 如申請專利範圍第 22 項之製備方法，其中該金屬還原劑係為金屬鈉。
27. 如申請專利範圍第 22 項之製備方法，其中該金屬還原劑係為金屬錫。
28. 如申請專利範圍第 22 項之製備方法，其中該步驟(c)係於一為 100~400°C 之溫度範圍下被進行。
29. 如申請專利範圍第 22 項之製備方法，其中該步驟(c)係於一為 100~200°C 之溫度範圍下被進行。
30. 如申請專利範圍第 22 項之製備方法，其中該步驟(c)係於一為 300~500°C 之溫度範圍下被進行。
31. 如申請專利範圍第 22 項之製備方法，其中該方法進一步包括一個純化該奈米碳材料產物之步驟。
32. 如申請專利範圍第 31 項之製備方法，其中該純化步驟

## 六、申請專利範圍

係藉由以 100°C 去離子水來迴流洗滌該奈米碳材料產物並將之烘乾。

33. 如申請專利範圍第 22 項之製備方法，其中該方法在進行步驟(a)之前，包含有下列預處理步驟：

(1) 在常溫常壓下將該金屬還原劑與一添加劑加入至一反應容器內，

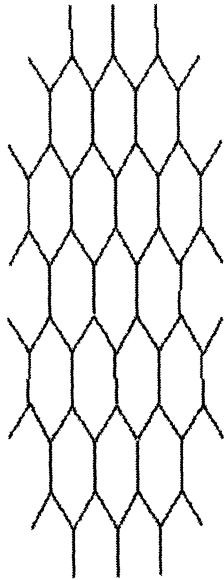
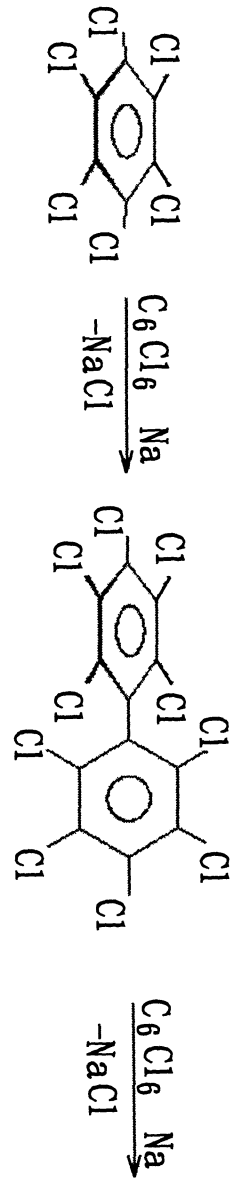
其中該添加劑是一選自於下列群組中的富勒烯化合物： $C_{60}$ 、 $C_{70}$ 、 $C_{78}$ 、 $C_{80}$ 、 $C_{82}$ 、 $C_{84}$ 、 $C_{86}$ 、 $C_{90}$ 、 $C_{92}$ 、 $C_{108}$ 、 $C_{120}$ ，以及此等之組合；以及

(2) 在真空下將該反應容器加熱至一為 50~500°C 之溫度範圍，俾使該步驟(1)所形成之混合物昇華而貼附至該反應容器之器壁上。

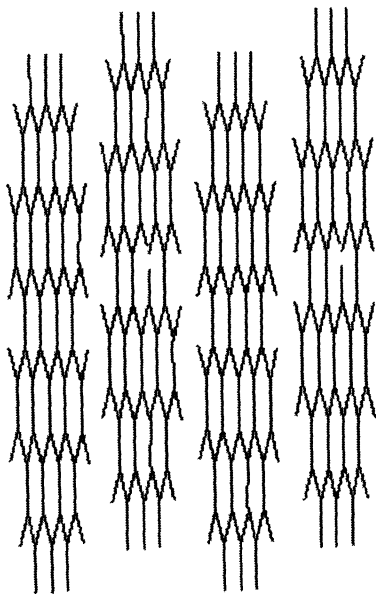
34. 如申請專利範圍第 33 項之製備方法，其中在該預處理步驟(2)中，該反應容器被加熱至一為 100~400°C 之溫度範圍。

35. 如申請專利範圍第 33 項之製備方法，其中在該預處理步驟(1)中所使用的添加劑是  $C_{60}$ 。

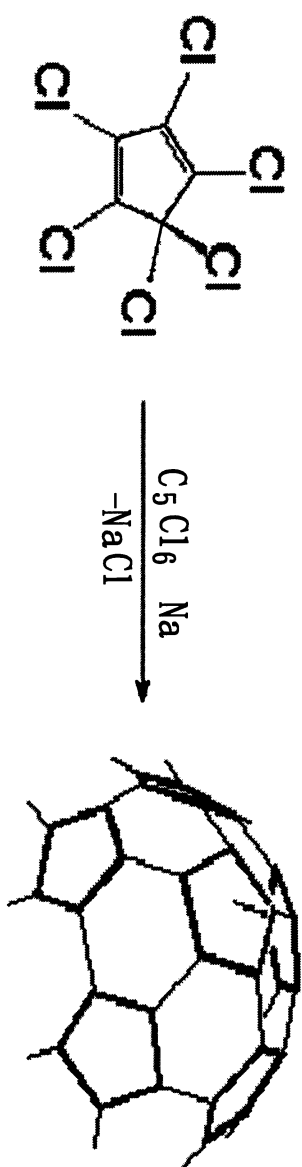
36. 如申請專利範圍第 22 項之製備方法，其中由該方法所製得的奈米碳材料是呈一選自下列群組中的型態：奈米石墨型態、奈米洋蔥狀石墨型態以及奈米碳管型態。



層狀成長



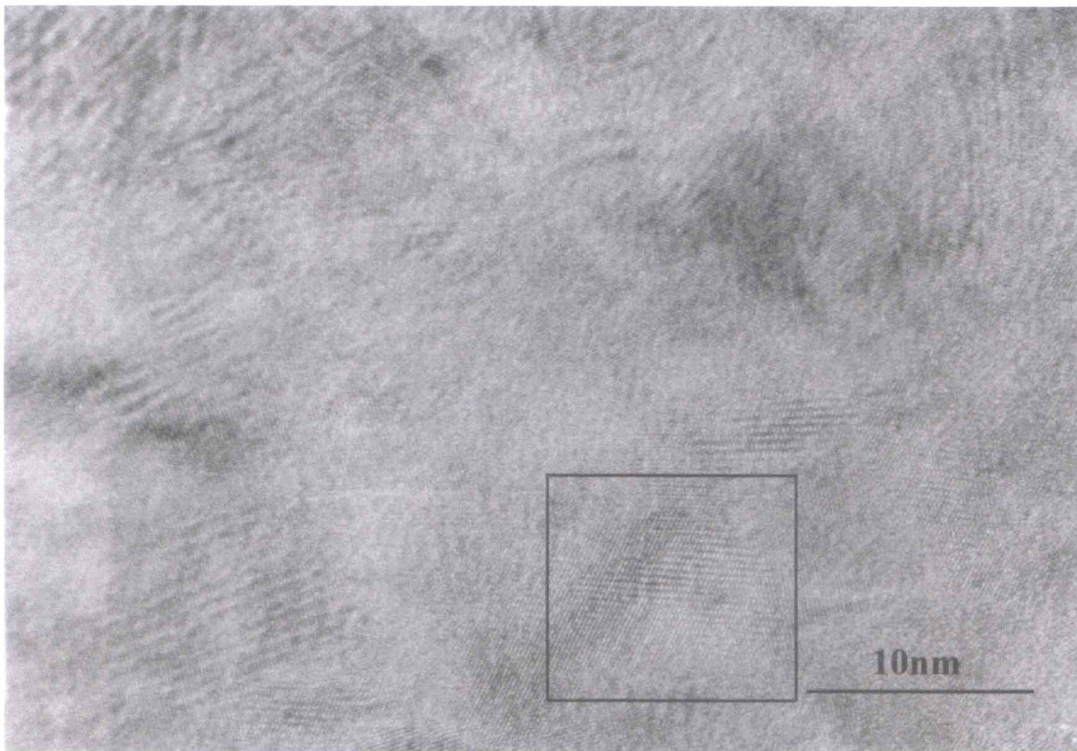
第1圖



球面形成  
層狀成長  
→  
碳洋葱

第2圖

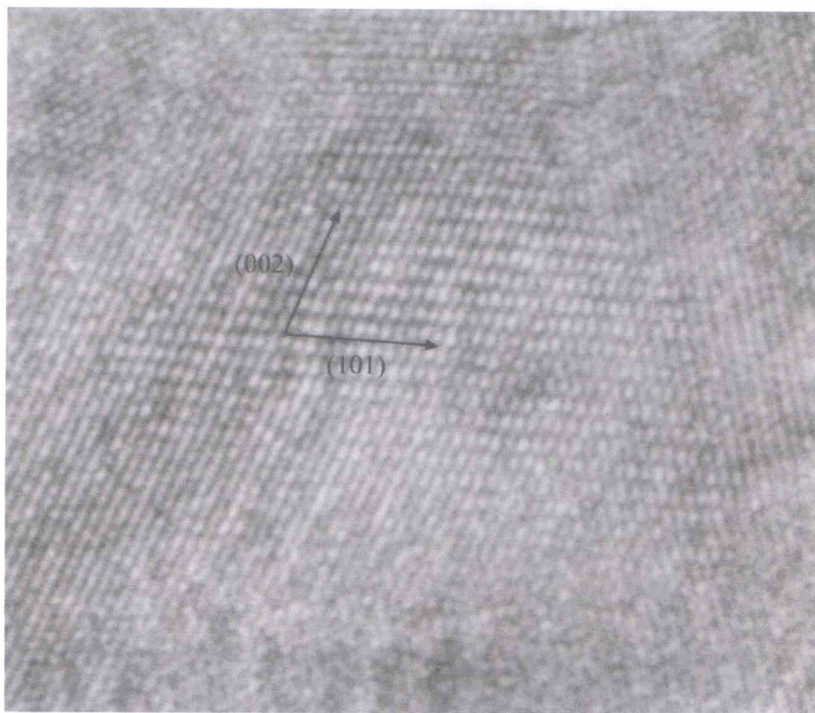
I243859



第3A圖

009328

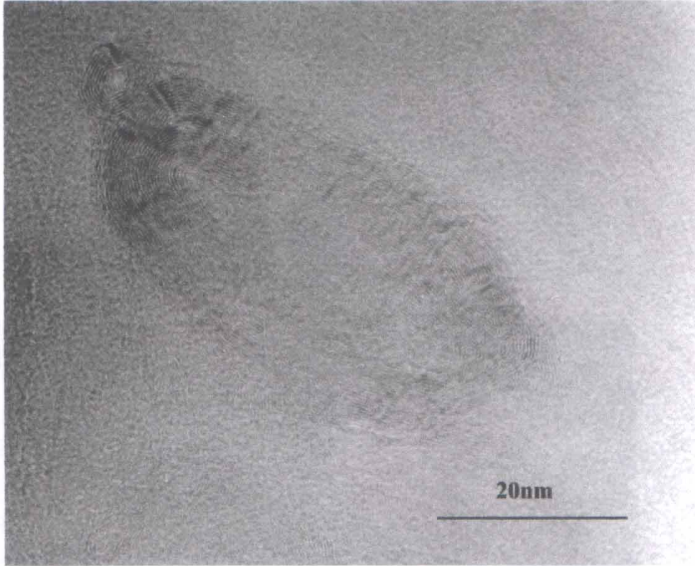
I243859



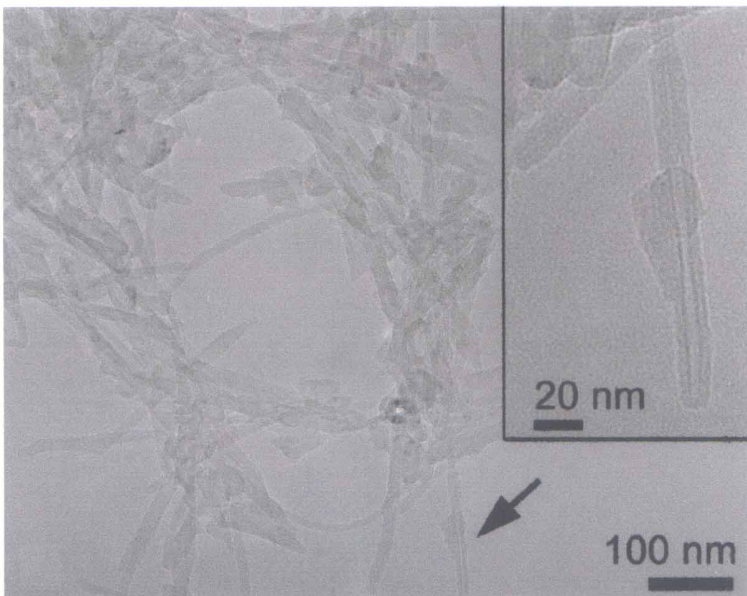
第3B圖

009329

I243859



第4圖



第5圖

009330

I243859

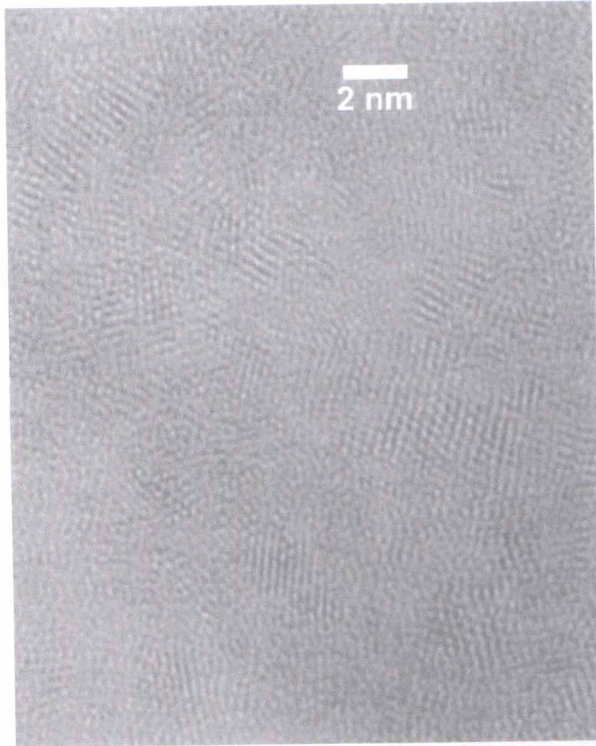


第6圖

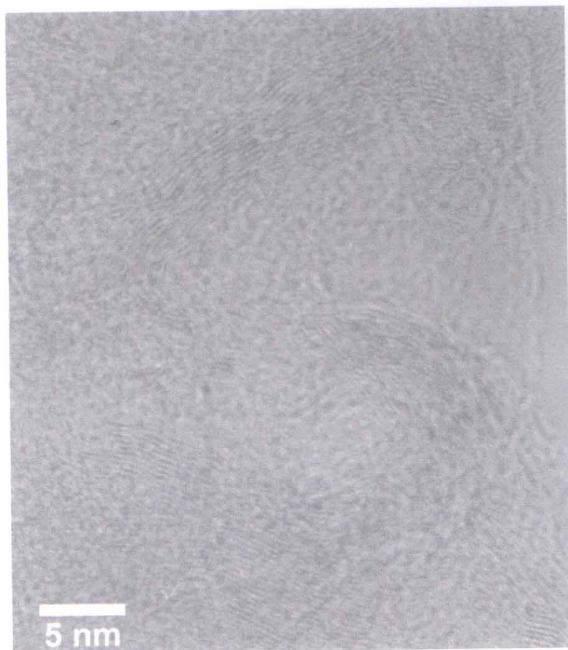
009331



I243859



第7圖



第8圖

009332