



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I393669B1

(45)公告日：中華民國 102 (2013) 年 04 月 21 日

(21)申請案號：098111930

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 04 月 10 日

(51)Int. Cl. : C01B31/02 (2006.01)

(71)申請人：鴻海精密工業股份有限公司 (中華民國) HON HAI PRECISION INDUSTRY CO., LTD. (TW)

新北市土城區自由街 2 號

(72)發明人：王佳平 WANG, JIA-PING (CN)；姜開利 JIANG, KAI-LI (CN)；李群慶 LI, QUN-QING (CN)；范守善 FAN, SHOU-SHAN (CN)

(56)參考文獻：

CN 1669642A

CN 101314469A

CN 101348936A

CN 101372330A

審查人員：洪敏峰

申請專利範圍項數：31 項 圖式數：14 共 34 頁

(54)名稱

奈米碳管複合材料及其製備方法

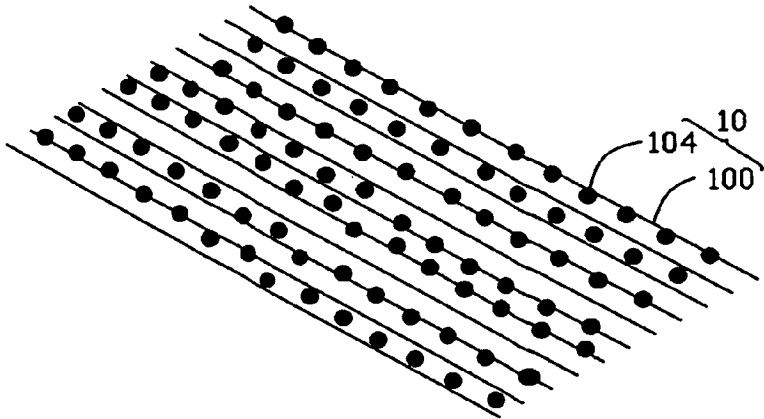
CARBON NANOTUBE COMPOSITE AND METHOD FOR MAKING THE SAME

(57)摘要

一種奈米碳管複合材料，其包括：一奈米碳管結構及複數個奈米顆粒，該奈米碳管結構包括複數個奈米碳管，其中，所述奈米顆粒附著於上述奈米碳管表面上，並沿其所附著的奈米碳管間隔地排列。一種奈米碳管複合材料的製備方法，其包括以下步驟：提供一奈米碳管結構，該奈米碳管結構包括複數個奈米碳管；向該奈米碳管結構中引入至少兩種反應原料，於該奈米碳管結構的表面形成厚度為 1 奈米~100 奈米的反應原料層；及引發反應原料進行反應，生長奈米顆粒，從而得到一奈米碳管複合材料。

The present invention relates to a carbon nanotube composite. The carbon nanotube composite includes a carbon nanotube structure and a plurality of nano-particles. The carbon nanotube structure includes a plurality of carbon nanotubes. The nano-particles are attached on the surface of the carbon nanotubes and spaced from each other. The present invention also relates to a method for making the carbon nanotube composite. The method includes steps of: providing a carbon nanotube structure having a plurality of carbon nanotubes; introducing at least two reacting materials into the carbon nanotube structure to form a reacting layer with a thickness ranging from about 1 nanometer to about 100 nanometers; and activating a reaction between the reacting materials to create nano-particles.

- 10 . . . 奈米碳管複合材料
- 100 . . . 奈米碳管結構
- 104 . . . 奈米顆粒



1

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

[0001] 本發明涉及一種奈米複合材料及其製備方法，尤其涉及一種奈米碳管複合材料及其製備方法。

【先前技術】

[0002] 奈米碳管(Carbon Nanotube, CNT)係一種新型奈米線結構。奈米碳管具有極大的比表面積，優良的機械及光電性能，被廣泛應用於複合材料的製備。奈米顆粒本身具有極大的比表面積及光催化等優異特性，然，奈米顆粒本身容易團聚。故，將奈米顆粒分散於奈米碳管表面，以製備奈米碳管複合材料成為研究的熱點。

[0003] 2007年3月14日公告的公告號為CN1304280C的中國大陸專利揭示一種奈米碳管複合材料及其製備方法。該奈米碳管複合材料包括複數個奈米碳管粉體及包覆於奈米碳管粉體表面的四氧化三銻奈米晶，且四氧化三銻奈米晶與奈米碳管形成複合粉體。該奈米碳管複合材料的製備方法主要包括以下步驟：將奈米碳管於濃硝酸中功能化處理6小時~8小時，於奈米碳管表面引入羥基、羧基等活性功能團；用去離子水清洗功能化處理後的奈米碳管，並烘乾；將六水合硝酸銻溶於正乙醇中形成混合溶液；將奈米碳管加入到該混合溶液中超聲處理15分鐘~60分鐘，六水合硝酸銻吸附於奈米碳管表面；將混合溶液於矽油浴中回流處理5小時~10小時，吸附於奈米碳管表面的六水合硝酸銻分解為四氧化三銻，從而得到四氧化三銻包覆的奈米碳管；及將四氧化三銻包覆的奈米碳管用乙

烷、乙醇分別清洗，從而得到四氧化三鈷包覆的奈米碳管粉體。然而，該奈米碳管複合材料及其製備方法具有以下不足：奈米碳管複合材料的製備方法工藝複雜，成本較高，而且採用濃硝酸等化學藥品，容易造成環境污染。

- [0004] 2008年9月3日公開的公開號為CN101255591A的中國大陸專利申請揭示一種奈米碳管與奈米鎳的複合薄膜材料及其製備方法。該奈米碳管與奈米鎳的複合薄膜材料包括一層沈積於金屬箔上的奈米碳管膜及沈積於該奈米碳管膜上的奈米鎳顆粒。該奈米碳管與奈米鎳的複合薄膜材料的製備方法主要包括以下步驟：提供一金屬箔基底，並對該金屬箔基底進行表面拋光及除油脫脂處理；將奈米碳管與乙醯丙酮混合後超聲處理，以形成一電泳懸浮液；以金屬箔基底為陰極，於上述電泳懸浮液中通入直流電，進行電泳沈積，於金屬箔基底表面沈積一層奈米碳管膜；以沈積有奈米碳管膜的金屬箔基底為陰極於一鎳電鍍液中進行電鍍，於奈米碳管膜表面沈積奈米鎳顆粒，從而得到一奈米碳管與奈米鎳的複合薄膜材料。然而，該奈米碳管與奈米鎳的複合薄膜材料及其製備方法具有以下不足：第一，該奈米碳管與奈米鎳的複合薄膜材料中，由於採用電鍍方法製備鎳顆粒，複數個奈米鎳顆粒連續地形成於奈米碳管膜表面，易於團聚，使得整個複合薄膜材料的比表面積降低，故，限制其應用。第二，該奈米碳管與奈米鎳的複合薄膜材料的製備方法需要電泳沈積及電鍍，工藝複雜，成本較高。

【發明內容】

- [0005] 有鑒於此，確有必要提供一種具有較大的比表面積的奈米碳管複合材料，且該奈米碳管複合材料的製備方法簡單、成本較低。
- [0006] 一種奈米碳管複合材料，其包括：一奈米碳管結構及複數個奈米顆粒，該奈米碳管結構包括複數個奈米碳管，其中，所述奈米碳管結構為複數個奈米碳管通過凡得瓦力結合形成的自支撐結構，所述奈米顆粒附著於上述奈米碳管表面上，並沿其所附著的奈米碳管間隔地排列。
- [0007] 一種奈米碳管複合材料，其包括：一個由複數個奈米碳管形成的自支撐結構及複數個奈米顆粒，每個奈米顆粒皆附著於奈米碳管的表面，所述複數個奈米顆粒並沿其所附著的奈米碳管間隔地排列。
- [0008] 一種奈米碳管複合材料的製備方法，其包括以下步驟：提供一奈米碳管結構，該奈米碳管結構包括複數個奈米碳管；向該奈米碳管結構中引入至少兩種反應原料，於該奈米碳管結構的表面形成厚度為1奈米~100奈米的反應原料層；及引發反應原料進行反應，生成奈米顆粒，從而得到一奈米碳管複合材料。
- [0009] 相較於先前技術，由於所述奈米碳管複合材料中的複數個奈米顆粒間隔設置於奈米碳管結構中，故該奈米碳管複合材料具有較大的比表面積，可用作優異的催化劑材料。而且，通過採用引發形成於奈米碳管結構的表面的反應原料反應生成奈米顆粒的方法來製備奈米碳管複合材料，工藝簡單，成本低廉。

【實施方式】

- [0010] 以下將結合附圖對本發明提供的奈米碳管複合材料及其製備方法的各個實施例作進一步的詳細說明。
- [0011] 請參閱圖1，本發明實施例提供一種奈米碳管複合材料10，其包括一奈米碳管結構100及複數個奈米顆粒104。所述奈米碳管結構100可包括複數個奈米碳管通過凡得瓦力緊密連接形成一自支撐結構。所謂自支撐結構指該結構可無需一基底而保持一特定形狀，如線狀或膜狀。所述複數個奈米顆粒104均勻分佈於該奈米碳管結構100中。
- [0012] 所述奈米碳管結構100中的奈米碳管包括單壁奈米碳管、雙壁奈米碳管及多壁奈米碳管中的一種或多種。所述單壁奈米碳管的直徑為0.5奈米~10奈米，雙壁奈米碳管的直徑為1.0奈米~15奈米，多壁奈米碳管的直徑為1.5奈米~50奈米。所述奈米碳管的長度大於50微米。優選地，該奈米碳管的長度為200微米~900微米。
- [0013] 所述奈米碳管結構100包括至少一奈米碳管膜、至少一奈米碳管線狀結構或其組合。所述奈米碳管膜包括複數個均勻分佈的奈米碳管。該奈米碳管膜中的奈米碳管有序排列或無序排列。有序排列指奈米碳管膜中的大多數奈米碳管沿一個或多個方向擇優取向排列。無序排列指奈米碳管膜中的奈米碳管相互纏繞或雜亂排列。當奈米碳管膜包括無序排列的奈米碳管時，奈米碳管相互纏繞或者各向同性排列；當奈米碳管膜包括有序排列的奈米碳管時，奈米碳管沿一個方向或者複數個方向擇優取向排列。具體地，該奈米碳管膜可包括奈米碳管絮化膜、奈

米碳管碾壓膜或奈米碳管拉膜。該奈米碳管線狀結構包括至少一非扭轉的奈米碳管線、至少一扭轉的奈米碳管線或其組合。當所述奈米碳管線狀結構包括多根非扭轉的奈米碳管線或扭轉的奈米碳管線時，該非扭轉的奈米碳管線或扭轉的奈米碳管線可相互平行呈一束狀結構，或相互扭轉呈一絞線結構。

[0014] 請參閱圖2及圖3，具體地，該奈米碳管拉膜包括複數個連續且定向排列的奈米碳管片段143。該複數個奈米碳管片段143通過凡得瓦力首尾相連。每一奈米碳管片段143包括複數個相互平行的奈米碳管145，該複數個相互平行的奈米碳管145通過凡得瓦力緊密結合。該奈米碳管片段143具有任意的寬度、厚度、均勻性及形狀。該奈米碳管拉膜中的奈米碳管145沿同一方向擇優取向排列。可理解，由複數個奈米碳管拉膜組成的奈米碳管結構100中，相鄰兩個奈米碳管拉膜中的奈米碳管的排列方向有一夾角 α ，且 $0^\circ < \alpha < 90^\circ$ ，從而使相鄰兩層奈米碳管拉膜中的奈米碳管相互交叉組成一網狀結構，該網狀結構包括複數個微孔，該複數個微孔均勻且規則分佈於奈米碳管結構中，其中，該微孔直徑為1奈米~0.5微米。所述奈米碳管拉膜的厚度為0.01微米~100微米。所述奈米碳管拉膜可通過拉取一奈米碳管陣列直接獲得。所述奈米碳管拉膜的結構及其製備方法請參見范守善等人於2007年2月9日申請的，於2008年8月13公開的第CN101239712A號中國大陸公開專利申請“碳納米管薄膜結構及其製備方法”。

[0015] 所述奈米碳管碾壓膜包括均勻分佈的奈米碳管。請參閱圖4，奈米碳管沿同一方向擇優取向排列。請參閱圖5，奈米碳管沿不同方向擇優取向排列。優選地，所述奈米碳管碾壓膜中的奈米碳管平行於奈米碳管碾壓膜的表面。所述奈米碳管碾壓膜中的奈米碳管相互交疊，且通過凡得瓦力相互吸引，緊密結合，使得該奈米碳管碾壓膜具有很好的柔韌性，可彎曲折疊成任意形狀而不破裂。且由於奈米碳管碾壓膜中的奈米碳管之間通過凡得瓦力相互吸引，緊密結合，使奈米碳管碾壓膜為一自支撐的結構，可無需基底支撐。所述奈米碳管碾壓膜可通過碾壓一奈米碳管陣列獲得。所述奈米碳管碾壓膜中的奈米碳管與形成奈米碳管陣列的基底的表面形成一夾角 β ，其中， β 大於等於0度且小於等於15度($0 \leq \beta \leq 15^\circ$)，該夾角 β 與施加於奈米碳管陣列上的壓力有關，壓力越大，該夾角越小。所述奈米碳管碾壓膜的長度及寬度不限。所述碾壓膜包括複數個微孔結構，該微孔結構均勻且規則分佈於奈米碳管碾壓膜中，其中微孔直徑為1奈米~0.5微米。所述奈米碳管碾壓膜及其製備方法請參見范守善等人於2007年6月1日申請的，於2008年12月3日公開的第CN101314464A號中國大陸專利申請“碳納米管薄膜的製備方法”。

[0016] 所述奈米碳管絮化膜的長度、寬度及厚度不限，可根據實際需要選擇。本發明實施例提供的奈米碳管絮化膜的長度為1厘米~10厘米，寬度為1厘米~10厘米，厚度為1微米~2毫米。請參閱圖6，所述奈米碳管絮化膜包括相互

纏繞的奈米碳管，奈米碳管的長度大於10微米。所述奈米碳管之間通過凡得瓦力相互吸引、纏繞，形成網絡狀結構。所述奈米碳管絮化膜中的奈米碳管均勻分佈，無規則排列，使該奈米碳管絮化膜各向同性，所述奈米碳管絮化膜中的奈米碳管之間形成大量的微孔，微孔孔徑為1奈米~0.5微米。所述奈米碳管絮化膜及其製備方法請參見范守善等人於2007年4月13日申請的，於2008年10月15日公開的第CN101284662A號中國大陸專利申請“碳納米管薄膜的製備方法”。

[0017] 請參閱圖7，該非扭轉的奈米碳管線包括複數個沿該非扭轉的奈米碳管線長度方向排列的奈米碳管。具體地，該非扭轉的奈米碳管線包括複數個奈米碳管片段，該複數個奈米碳管片段通過凡得瓦力首尾相連，每一奈米碳管片段包括複數個相互平行並通過凡得瓦力緊密結合的奈米碳管。該奈米碳管片段具有任意的長度、厚度、均勻性及形狀。該非扭轉的奈米碳管線長度不限，直徑為0.5奈米~100微米。非扭轉的奈米碳管線為將奈米碳管拉膜通過有機溶劑處理得到。具體地，將有機溶劑浸潤所述奈米碳管拉膜的整個表面，在揮發性有機溶劑揮發時產生的表面張力的作用下，奈米碳管拉膜中的相互平行的複數個奈米碳管通過凡得瓦力緊密結合，從而使奈米碳管拉膜收縮為一非扭轉的奈米碳管線。該有機溶劑為揮發性有機溶劑，如乙醇、甲醇、丙酮、二氯乙烷或氯仿，本實施例中採用乙醇。通過有機溶劑處理的非扭轉的奈米碳管線與未經有機溶劑處理的奈米碳管膜相比，比

表面積減小，黏性降低。

[0018] 所述扭轉的奈米碳管線為採用一機械力將所述奈米碳管拉膜兩端沿相反方向扭轉獲得。請參閱圖8，該扭轉的奈米碳管線包括複數個繞該扭轉的奈米碳管線軸向螺旋排列的奈米碳管。具體地，該扭轉的奈米碳管線包括複數個奈米碳管片段，該複數個奈米碳管片段通過凡得瓦力首尾相連，每一奈米碳管片段包括複數個相互平行並通過凡得瓦力緊密結合的奈米碳管。該奈米碳管片段具有任意的長度、厚度、均勻性及形狀。該扭轉的奈米碳管線長度不限，直徑為0.5奈米~100微米。進一步地，可採用一揮發性有機溶劑處理該扭轉的奈米碳管線。在揮發性有機溶劑揮發時產生的表面張力的作用下，處理後的扭轉的奈米碳管線中相鄰的奈米碳管通過凡得瓦力緊密結合，使扭轉的奈米碳管線的比表面積減小，密度及強度增大。

[0019] 所述奈米碳管線狀結構及其製備方法請參見等人於2002年9月16日申請的，於2008年8月20日公告的第CN100411979C號中國大陸公告專利“一種碳納米管繩及其製造方法”，及於2005年12月16日申請的，於2007年6月20日公開的第CN1982209A號中國大陸公開專利申請“奈米碳管絲及其製作方法”。

[0020] 所述複數個奈米顆粒104間隔一定距離設置於奈米碳管結構100中。所述奈米顆粒104附著於奈米碳管表面上，並沿其所附著的奈米碳管間隔地排列。優選地，相鄰的奈米顆粒104之間的距離可大於等於所述奈米顆粒104的粒

徑。所述奈米顆粒104的粒徑可大於等於1奈米且小於等於500奈米。優選地，所述奈米顆粒104的粒徑大於等於50奈米且小於等於200奈米。所述奈米碳管複合材料10中，每個奈米顆粒104包覆於至少一奈米碳管的部分表面，即每個奈米顆粒104中都有至少一奈米碳管部分被包覆於其中。可理解，當奈米碳管的尺寸小於奈米顆粒104的尺寸時，該奈米顆粒104可包覆於整個奈米碳管的表面，即整個奈米碳管被包覆於一奈米顆粒104中。所述複數個奈米碳管組成一奈米碳管束，且至少部分奈米顆粒104間隔附著於上述奈米碳管束上，並沿該奈米碳管束長度方向排列。所述複數個奈米碳管相互纏繞，複數個相互纏繞的奈米碳管的至少部分被包覆於一奈米顆粒104中。一個奈米碳管或奈米碳管束表面可形成有複數個間隔設置的奈米顆粒104將該奈米碳管或奈米碳管束部分包覆。由於奈米顆粒104包覆於至少一奈米碳管表面，所述奈米顆粒104與奈米碳管之間通過凡得瓦力或化學鍵緊密結合，故，奈米顆粒104與奈米碳管牢固的結合於一起。由於奈米碳管結構中的奈米碳管之間具有間隙，且複數個奈米顆粒104間隔設置於該奈米碳管結構中，故，該奈米碳管複合材料10具有較大的比表面積。

[0021] 所述奈米顆粒104包括金屬奈米顆粒、非金屬奈米顆粒、合金奈米顆粒、金屬氧化物奈米顆粒及聚合物奈米顆粒中的一種或幾種。所述金屬氧化物奈米顆粒包括二氧化鈦奈米顆粒、氧化鋅奈米顆粒、氧化鎳奈米顆粒及氧化鋁奈米顆粒中的一種或幾種。本實施例中，所述奈米顆

粒104為二氧化鈦奈米顆粒。所述奈米顆粒104的形狀不限，可為球狀、橢球狀等中的一種或幾種。當所述奈米碳管結構100包括複數個平行或交叉設置的奈米碳管線時，所述複數個奈米顆粒104沿著每一個奈米碳管線定向排列。相鄰兩個奈米顆粒104間隔設置，且每個奈米顆粒104將所述奈米碳管線中的至少一奈米碳管包覆。所述奈米顆粒104的大小均勻，即奈米顆粒104的粒徑尺寸分佈範圍較小。本實施例中，所述奈米顆粒104的粒徑尺寸為大於等於80奈米且小於等於120奈米。

[0022] 本發明所提供的奈米碳管複合材料10具有以下優點：第一，由於奈米碳管結構中的奈米碳管之間具有間隙，且複數個奈米顆粒104間隔設置於該奈米碳管結構中，故，該奈米碳管複合材料10具有較大的比表面積，可作為優異的催化劑材料。第二，由於所述奈米碳管結構100中的奈米碳管均勻分佈，且每個奈米顆粒104包覆於至少一奈米碳管部分表面，故，奈米顆粒104不易形成團聚。第三，由於所述奈米碳管結構100具有自支撐特性，故，該奈米碳管複合材料10為一自支撐結構。而且，該奈米碳管結構100中的奈米碳管具有良好的導電與導熱性，故，奈米碳管結構100可起到支撐及傳輸的功能。

[0023] 請參閱圖9及圖10，本發明實施例進一步提供上述奈米碳管複合材料10的製備方法，其包括以下步驟：

[0024] 步驟一，提供一奈米碳管結構100，該奈米碳管結構包括複數個奈米碳管。

- [0025] 所述奈米碳管結構100包括複數個奈米碳管，且複數個奈米碳管通過凡得瓦力緊密結合形成一自支撐結構。具體地，所述奈米碳管結構100包括至少一奈米碳管膜、至少一奈米碳管線狀結構或其組合。所述奈米碳管膜可包括奈米碳管絮化膜、奈米碳管碾壓膜或奈米碳管拉膜。所述奈米碳管拉膜，奈米碳管碾壓膜，奈米碳管絮化膜及奈米碳管線狀結構的製備方法請參見相關專利或專利申請。
- [0026] 所述奈米碳管結構100可進一步設置於一支撐體上。該支撐體可為基板或框架。
- [0027] 本實施例中，將兩個奈米碳管拉膜層疊鋪設於一金屬環上得到一奈米碳管結構100，且兩個奈米碳管拉膜中的奈米碳管的排列方向相同。
- [0028] 步驟二，向該奈米碳管結構100中引入至少兩種反應原料102，於該奈米碳管結構100的表面形成厚度為1奈米~100奈米的反應原料層（圖未示）。
- [0029] 所述反應原料102的材料與所需形成的奈米顆粒104的材料相關。所述反應原料102可為固態、液態或氣態。所述向奈米碳管結構100中引入至少兩種反應原料102的方法具體包括兩種情形。
- [0030] 第一種：首先，於該奈米碳管結構100表面形成一層厚度為1奈米~100奈米的第一反應原料層。
- [0031] 所述第一反應原料層的材料與所要製備的奈米顆粒104的材料有關，可為金屬、非金屬及半導體中的一種或多種

。例如，當奈米顆粒104的材料為金屬化合物，如金屬氧化物或金屬矽化物，第一反應原料層為金屬層，如鈦層、鋁層或鎳層等；當奈米顆粒104的材料為非金屬化合物，如氮化矽或碳化矽，第一反應原料層為矽層。

[0032] 所述於奈米碳管結構100表面形成一第一反應原料層的方法不限，可包括物理氣相沈積法、化學氣相沈積法、浸漬法、噴塗法及絲網列印法等中的一種或多種。可理解，根據第一反應原料層的材料不同，可選擇不同的方法於奈米碳管結構100中的奈米碳管表面形成第一反應原料層。例如，通過物理氣相沈積法可將金屬濺射到奈米碳管表面；通過化學氣相沈積法可於奈米碳管表面形成非金屬；通過噴塗法或絲網列印法可將含有金屬的有機漿料形成於奈米碳管的表面。

[0033] 其次，向該奈米碳管結構100引入氣態或液態第二反應原料。

[0034] 所述氣態第二反應原料可為氧氣、氮氣、矽源氣體及碳源氣體中的一種或多種。所述向奈米碳管結構100引入氣態第二反應原料的方法可包括直接將氣態第二反應原料通入到設置有奈米碳管結構100的反應室（圖未示）或將奈米碳管結構100設置於一含有氣態第二反應原料的氣氛中，從而使氣態第二反應原料分佈於奈米碳管結構100及第一反應原料層周圍。

[0035] 所述液態第二反應原料可為甲醇、乙醇、丙酮及液態樹脂等中的一種或多種。所述向奈米碳管結構100引入液態

第二反應原料的方法可包括直接將液態第二反應原料滴到奈米碳管結構100表面或將奈米碳管結構100浸潤於一液態第二反應原料中，從而使液態第二反應原料分佈於奈米碳管結構100及第一反應原料層周圍。

[0036] 第二種：首先，於該奈米碳管結構100表面形成一第一反應原料層；其次，於該第一反應原料層上形成一第二反應原料層。所述第一反應原料層與第二反應原料層的總厚度為1奈米~100奈米。如，第一反應原料層為金屬層，第二反應原料層為矽層；第一反應原料層與第二反應原料層均為金屬層，如：第一反應原料層與第二反應原料層均分別為鋁層與鈦層、鋁層與鎳層等。

[0037] 可理解，當沈積於所述奈米碳管結構100表面的反應原料層的厚度較小時，如厚度為1奈米~100奈米，反應原料反應後可形成複數個間隔的奈米顆粒104。當所述奈米碳管結構100表面的反應原料層的厚度較大時，如大於100奈米，反應原料反應後容易形成連續的奈米線。

[0038] 可理解，不同的反應原料102對厚度的要求不同。本實施例中，通過磁控濺射法於奈米碳管結構100相對的兩面分別沈積一鈦層。本實施例製備3個樣品，其中，樣品1至3中鈦層的厚度分別為10奈米、20奈米、50奈米。然後，將該沈積有鈦層的奈米碳管結構100置於大氣環境中，使得奈米碳管結構100表面的鈦顆粒與大氣中的氧氣接觸。當鈦層的厚度為10奈米~50奈米時，鈦層與氧氣反應後可形成複數個間隔的二氧化鈦奈米顆粒。當鈦層的厚度大於50奈米時，鈦層與氧氣反應後容易形成連續的二氧化

鈦奈米線。

[0039] 步驟三，引發反應原料102進行反應，生成奈米顆粒104，從而得到一奈米碳管複合材料10。

[0040] 所述引發反應原料102進行反應的方法包括加熱，用電火花，及用雷射掃描中的一種或多種。可理解，根據反應條件的不同，可選擇不同的方法來引發反應原料102進行反應。如通過加熱可使矽與碳源氣反應製備碳化矽奈米顆粒；通過雷射掃描可使金屬與氧氣反應製備金屬氧化物奈米顆粒。

[0041] 本實施例中，採用雷射掃描引發反應原料102進行反應。採用雷射掃描引發反應原料102進行反應包括兩種情形：第一種為採用雷射掃描整個奈米碳管結構100的表面，使奈米碳管結構100表面的反應原料102進行反應；第二種為採用雷射掃描奈米碳管結構100的部分表面，使奈米碳管結構100表面的反應原料102由雷射掃描的位置開始沿著奈米碳管排列方向進行自擴散反應。當採用第二種方法時，可將奈米碳管結構100設置於一基板（圖未示）上，通過選擇不同導熱係數的基板以控制生長奈米顆粒104的速度。所述基板的導熱係數越大，熱量向基板傳導就越快，而沿奈米碳管方向傳導就越慢，奈米顆粒104的生長速度越慢。反之則生長速度越快。由於空氣的導熱係數很小，故，當奈米碳管結構100懸空設置時，奈米顆粒104具有最快的生長速度。另，通過選擇雷射掃描的位置還可實現奈米碳管結構100的部分表面可選擇地生長奈米顆粒104。

[0042] 可理解，由於所述反應原料層的厚度為1奈米~100奈米，反應原料102反應後無法形成連續的奈米膜或奈米線，而生長得到複數個奈米顆粒104。該奈米顆粒104均勻分散，且包覆於奈米碳管表面與奈米碳管緊密結合。由於本發明中所採用的奈米碳管結構100中的奈米碳管通過凡得瓦力緊密結合形成一具有自支撐特性的奈米碳管結構100，故，該反應得到奈米碳管複合材料10也具有自支撐結構。

[0043] 本實施例中，採用雷射掃描奈米碳管結構100邊緣，引發自擴散反應，得到奈米碳管二氧化鈦奈米顆粒複合材料。其中，雷射掃描的速度為10厘米/秒~200厘米/秒，雷射掃描的功率大於等於0.5瓦。該自擴散反應的速度大於10厘米/秒。

[0044] 請參見圖11至13，其分別為本實施例採用樣品1至3製備的奈米碳管二氧化鈦奈米顆粒複合材料。所述奈米碳管二氧化鈦奈米顆粒複合材料包括奈米碳管結構及複數個均勻分佈的二氧化鈦奈米顆粒。當奈米碳管結構100表面沈積的鈦層厚度較小時，形成的二氧化鈦奈米顆粒的大小均勻，即二氧化鈦奈米顆粒的粒徑尺寸分佈範圍較小。而且，隨著奈米碳管結構100表面沈積的鈦層厚度增加，形成的二氧化鈦奈米顆粒的粒徑尺寸分佈範圍變大。請參見圖14，為圖11中的奈米碳管複合材料的透射電鏡照片。每一個二氧化鈦奈米顆粒包覆於複數個奈米碳管表面，即由複數個奈米碳管形成的奈米碳管束部分被包覆於二氧化鈦奈米顆粒中。

[0045] 本發明通過引發形成於奈米碳管結構100的表面的反應原料102反應生長奈米顆粒104來製備奈米碳管複合材料10，工藝簡單，成本低廉。

[0046] 綜上所述，本發明確已符合發明專利之要件，遂依法提出專利申請。惟，以上所述者僅為本發明之較佳實施例，自不能以此限制本案之申請專利範圍。舉凡熟悉本案技藝之人士援依本發明之精神所作之等效修飾或變化，皆應涵蓋於以下申請專利範圍內。

【圖式簡單說明】

[0047] 圖1為本發明提供的奈米碳管複合材料的結構示意圖。

[0048] 圖2為本發明採用的奈米碳管拉膜的掃描電鏡照片。

[0049] 圖3為圖2中的奈米碳管拉膜中的奈米碳管片段的結構示意圖。

[0050] 圖4及圖5為本發明採用的奈米碳管碾壓膜的掃描電鏡照片。

[0051] 圖6為本發明採用的奈米碳管絮化膜的掃描電鏡照片。

[0052] 圖7為本發明採用的非扭轉的奈米碳管線的掃描電鏡照片。

[0053] 圖8為本發明採用的扭轉的奈米碳管線的掃描電鏡照片。

[0054] 圖9為本發明提供的奈米碳管複合材料的製備方法流程圖。

[0055] 圖10為本發明提供的奈米碳管複合材料的製備工藝流程圖。

[0056] 圖11為本發明實施例採用樣品1製備的奈米碳管複合材料的掃描電鏡照片。

[0057] 圖12為本發明實施例採用樣品2製備的奈米碳管複合材料的掃描電鏡照片。

[0058] 圖13為本發明實施例採用樣品3製備的奈米碳管複合材料的掃描電鏡照片。

[0059] 圖14為圖11中的奈米碳管複合材料的透射電鏡照片。

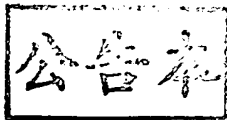
【主要元件符號說明】

[0060] 奈米碳管複合材料：10

[0061] 奈米碳管結構：100

[0062] 反應原料：102

[0063] 奈米顆粒：104



發明專利說明書

※記號部分請勿填寫

※申請案號: 98 111 930

※IPC分類: C01B 31/02 (2006.01)

※申請日: 98-04-10

一、發明名稱:

奈米碳管複合材料及其製備方法

CARBON NANOTUBE COMPOSITE AND METHOD FOR MAKING
THE SAME

二、中文發明摘要:

一種奈米碳管複合材料，其包括：一奈米碳管結構及複數個奈米顆粒，該奈米碳管結構包括複數個奈米碳管，其中，所述奈米顆粒附著於上述奈米碳管表面上，並沿其所附著的奈米碳管間隔地排列。一種奈米碳管複合材料的製備方法，其包括以下步驟：提供一奈米碳管結構，該奈米碳管結構包括複數個奈米碳管；向該奈米碳管結構中引入至少兩種反應原料，於該奈米碳管結構的表面形成厚度為1奈米~100奈米的反應原料層；及引發反應原料進行反應，生長奈米顆粒，從而得到一奈米碳管複合材料。

三、英文發明摘要:

The present invention relates to a carbon nanotube composite. The carbon nanotube composite includes a carbon nanotube structure and a plurality of nano-particles. The carbon nanotube structure includes a plurality of carbon nanotubes. The nano-particles are attached on the surface of the carbon nanotubes and spaced from each other. The present invention also relates to a method for making the carbon nanotube composite. The method includes steps of: providing a carbon nanotube structure having a plurality of carbon nanotubes; introducing at least two reacting materials into the carbon nanotube structure to form a reacting layer with a thickness ranging from about 1 nanometer to about 100 nanometers; and activating a reaction between the

reacting materials to create nano-particles.

七、申請專利範圍：

- 1 . 一種奈米碳管複合材料，其包括：一奈米碳管結構及複數個奈米顆粒，該奈米碳管結構包括複數個奈米碳管，其改良在於，所述奈米碳管結構為複數個奈米碳管通過凡得瓦力結合形成的自支撐結構，所述奈米顆粒附著於上述奈米碳管表面上，並沿其所附著的奈米碳管間隔地排列。
- 2 . 如申請專利範圍第1項所述的奈米碳管複合材料，其中，每個奈米顆粒附著於至少一奈米碳管的表面。
- 3 . 如申請專利範圍第1項所述的奈米碳管複合材料，其中，每個奈米顆粒中都有至少一奈米碳管的至少部分被包覆於奈米顆粒中。
- 4 . 如申請專利範圍第1項所述的奈米碳管複合材料，其中，所述複數個奈米碳管組成至少一奈米碳管束，且至少部分奈米顆粒間隔附著於上述奈米碳管束上，並沿該奈米碳管束長度方向排列。
- 5 . 如申請專利範圍第4項所述的奈米碳管複合材料，其中，一個奈米碳束表面形成有複數個間隔設置的奈米顆粒將該奈米碳束部分包覆。
- 6 . 如申請專利範圍第1項所述的奈米碳管複合材料，其中，所述複數個奈米碳管相互纏繞，複數個相互纏繞的奈米碳管的至少部分被包覆於一奈米顆粒中。
- 7 . 如申請專利範圍第1項所述的奈米碳管複合材料，其中，所述奈米顆粒的粒徑為大於等於1奈米且小於等於500奈米。
- 8 . 如申請專利範圍第7項所述的奈米碳管複合材料，其中，

所述相鄰的奈米顆粒之間的距離大於等於所述奈米顆粒的粒徑。

9. 如申請專利範圍第1項所述的奈米碳管複合材料，其中，所述奈米碳管結構包括至少一奈米碳管膜、至少一奈米碳管線狀結構或其組合。
10. 如申請專利範圍第9項所述的奈米碳管複合材料，其中，所述奈米碳管結構包括複數個平行、交叉或編織設置的奈米碳管線狀結構。
11. 如申請專利範圍第9項所述的奈米碳管複合材料，其中，所述奈米碳管結構包括複數個層疊的奈米碳管膜。
12. 如申請專利範圍第9項所述的奈米碳管複合材料，其中，所述奈米碳管膜包括複數個首尾相連且沿同一方向擇優取向排列的奈米碳管。
13. 如申請專利範圍第9項所述的奈米碳管複合材料，其中，所述奈米碳管膜包括複數個相互纏繞的奈米碳管。
14. 如申請專利範圍第9項所述的奈米碳管複合材料，其中，所述奈米碳管線狀結構包括至少一非扭轉的奈米碳管線、至少一扭轉的奈米碳管線或其組合。
15. 如申請專利範圍第14項所述的奈米碳管複合材料，其中，所述非扭轉的奈米碳管線包括複數個奈米碳管沿該非扭轉的奈米碳管線長度方向平行排列，所述扭轉的奈米碳管線包括複數個奈米碳管沿該扭轉的奈米碳管線長度方向呈螺旋狀排列。
16. 如申請專利範圍第1項所述的奈米碳管複合材料，其中，所述奈米顆粒包括金屬奈米顆粒、非金屬奈米顆粒、合金奈米顆粒、金屬氧化物奈米顆粒及聚合物奈米顆粒中的一

種或幾種。

17 . 如申請專利範圍第16項所述的奈米碳管複合材料，其中，所述金屬氧化物奈米顆粒包括二氧化鈦奈米顆粒、氧化鋅奈米顆粒、氧化鎳奈米顆粒及氧化鋁奈米顆粒中的一種或幾種。

18 . 一種奈米碳管複合材料，其改良在於，該奈米碳管複合材料包括：一個由複數個奈米碳管形成的自支撐結構及複數個奈米顆粒，每個奈米顆粒附著於奈米碳管的表面，所述複數個奈米顆粒沿其所附著的奈米碳管間隔地排列。

19 . 一種奈米碳管複合材料的製備方法，其包括以下步驟：
提供一奈米碳管結構，該奈米碳管結構包括複數個奈米碳管；
向該奈米碳管結構中引入至少兩種反應原料，於該奈米碳管結構的表面形成厚度為1奈米~100奈米的反應原料層；
及
引發反應原料進行反應，生成奈米顆粒，從而得到一奈米碳管複合材料。

20 . 如申請專利範圍第19項所述的奈米碳管複合材料的製備方法，其中，所述向該奈米碳管結構中引入至少兩種反應原料的方法包括以下步驟：於該奈米碳管結構表面形成一第一反應原料層；於該第一反應原料層上形成一第二反應原料層。

21 . 如申請專利範圍第20項所述的奈米碳管複合材料的製備方法，其中，所述第一反應原料層為金屬層，第二反應原料層為矽層或所述第一反應原料層與第二反應原料層均為金屬層。

- 22 . 如申請專利範圍第20項所述的奈米碳管複合材料的製備方法，其中，所述於該奈米碳管結構表面形成反應原料層的方法包括物理氣相沈積法、化學氣相沈積法、浸漬法、噴塗法及絲網列印法中的一種或多種。
- 23 . 如申請專利範圍第21項所述的奈米碳管複合材料的製備方法，其中，所述向該奈米碳管結構中引入至少兩種反應原料的方法包括以下步驟：於該奈米碳管結構表面形成一層厚度為1奈米~100奈米的第一反應原料層；及向該奈米碳管結構中引入氣態或液態第二反應原料。
- 24 . 如申請專利範圍第23項所述的奈米碳管複合材料的製備方法，其中，所述第一反應原料層為金屬層或矽層。
- 25 . 如申請專利範圍第24項所述的奈米碳管複合材料的製備方法，其中，所述金屬層為鈦層、鋁層或鎳層。
- 26 . 如申請專利範圍第23項所述的奈米碳管複合材料的製備方法，其中，所述氣態第二反應原料為氧氣、氮氣、矽源氣體及碳源氣體中的一種或多種。
- 27 . 如申請專利範圍第23項所述的奈米碳管複合材料的製備方法，其中，所述液態第二反應原料為甲醇、乙醇、丙酮及液態樹脂等中的一種或多種。
- 28 . 如申請專利範圍第23項所述的奈米碳管複合材料的製備方法，其中，所述於該奈米碳管結構表面形成反應原料層的方法包括物理氣相沈積法、化學氣相沈積法、浸漬法、噴塗法及絲網列印法中的一種或多種。
- 29 如申請專利範圍第19項所述的奈米碳管複合材料的製備方法，其中，所述引發反應原料進行反應的方法包括加熱，電火花，及雷射掃描中的一種或多種。

30. 如申請專利範圍第29項所述的奈米碳管複合材料的製備方法，其中，所述採用雷射掃描引發反應原料進行反應的方法包括：採用雷射掃描奈米碳管結構的整個表面，使奈米碳管結構表面的反應原料進行反應。

31. 如申請專利範圍第29項所述的奈米碳管複合材料的製備方法，其中，所述採用雷射掃描引發反應原料進行反應的方法包括：採用雷射掃描奈米碳管結構的部分表面，使奈米碳管結構表面的反應原料進行自擴散反應。

八、圖式：

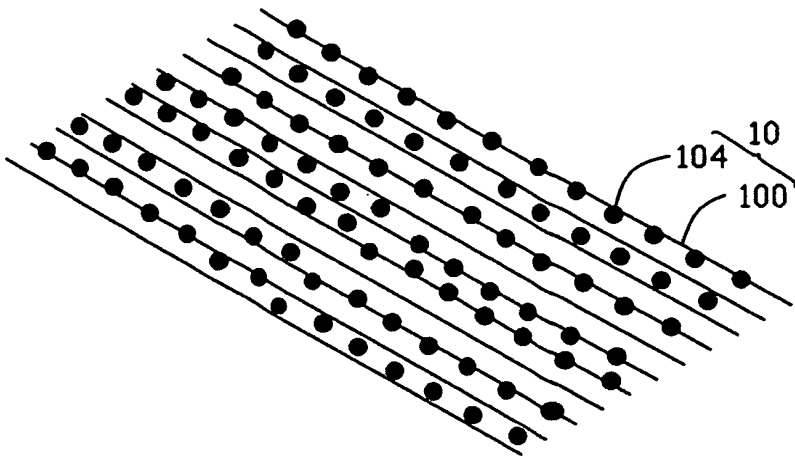


圖 1

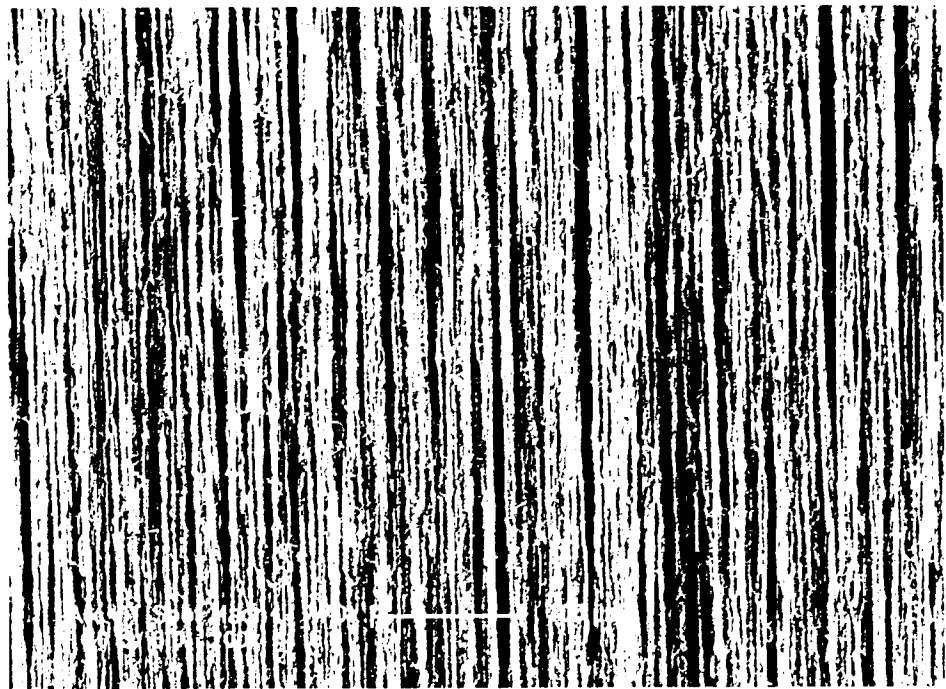
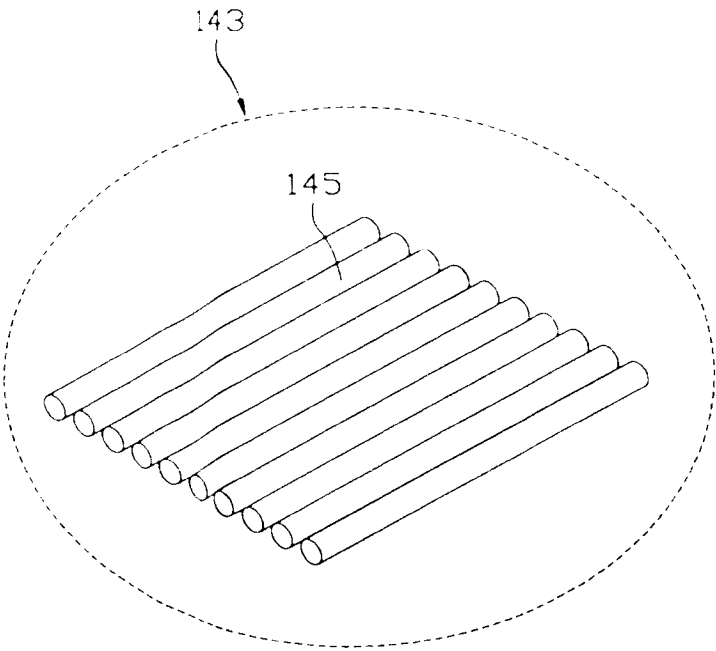


圖 2



 3

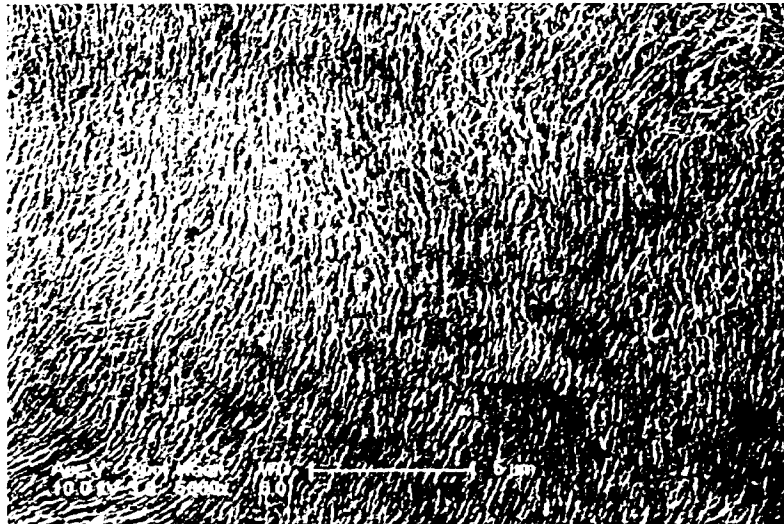


圖 4

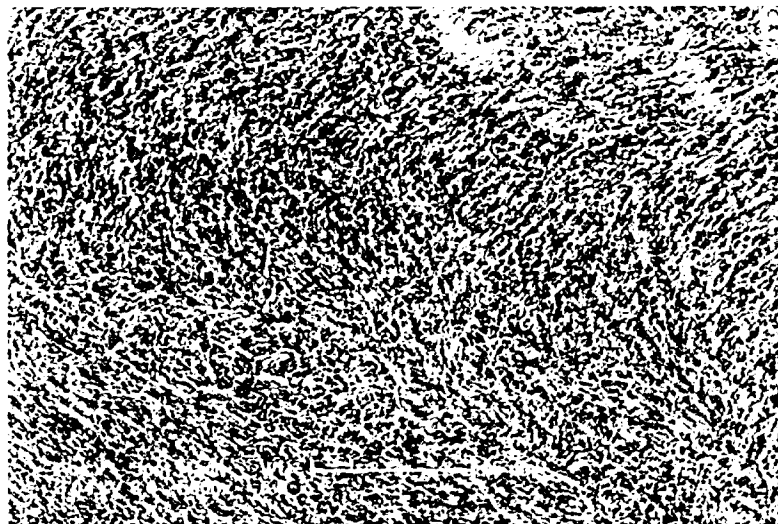
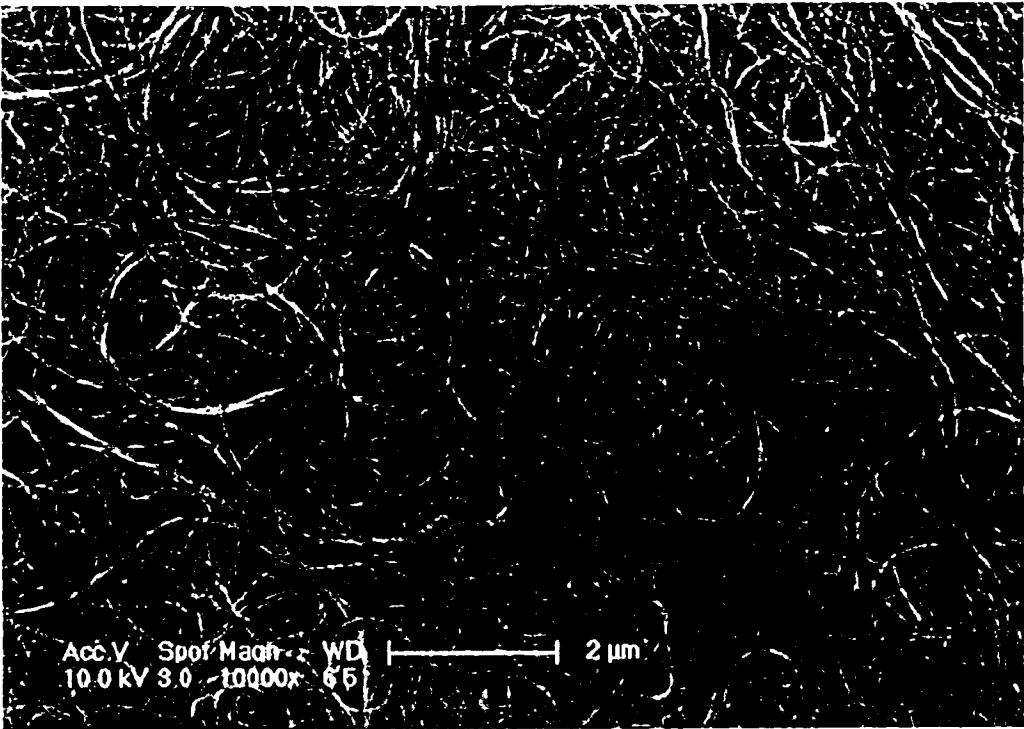


圖 5



6



Faint, illegible text line, possibly a title or description.



7

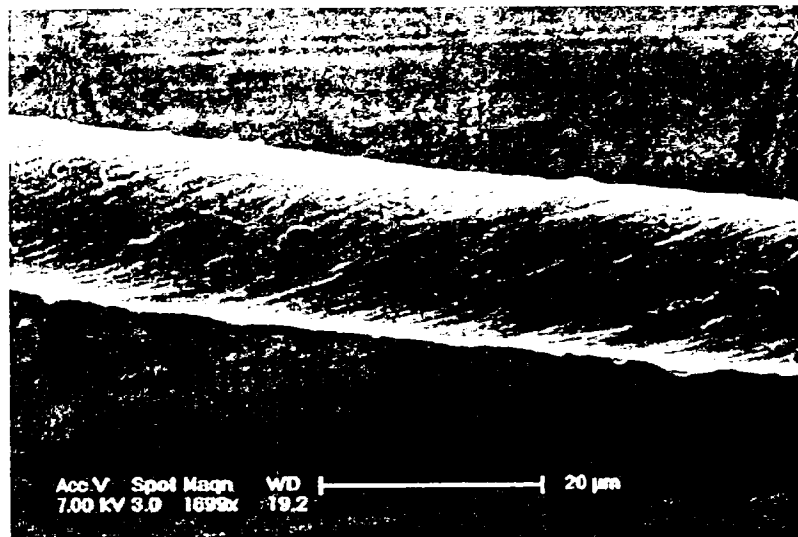


圖 8

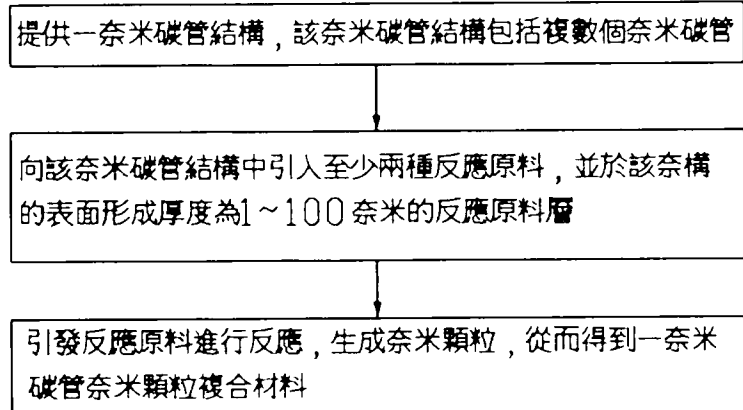
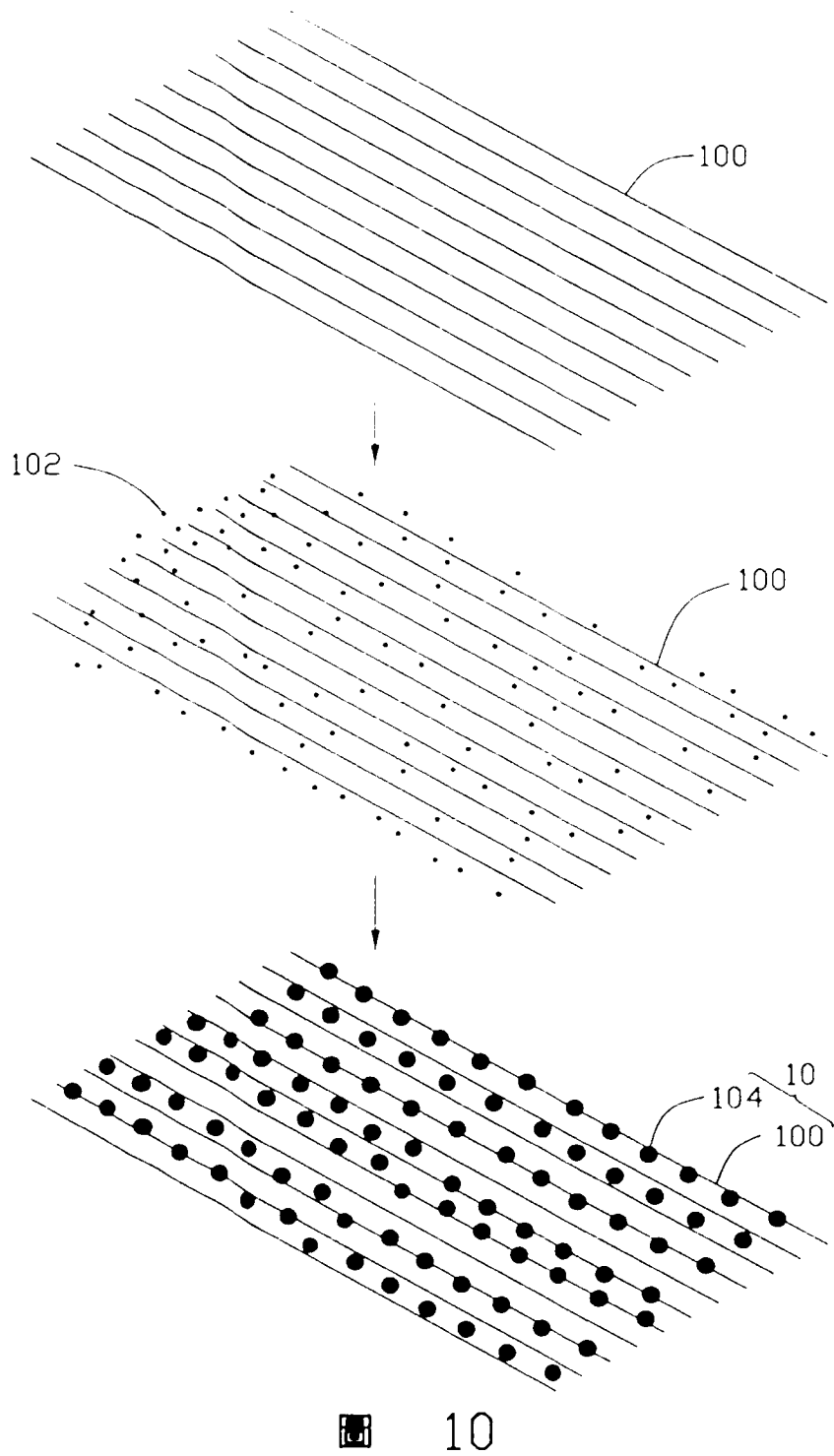


圖 9



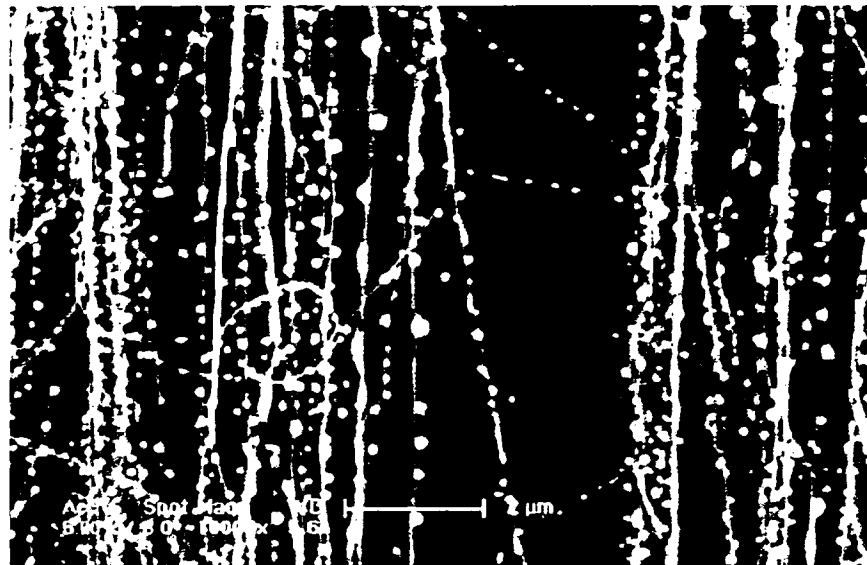


圖 11

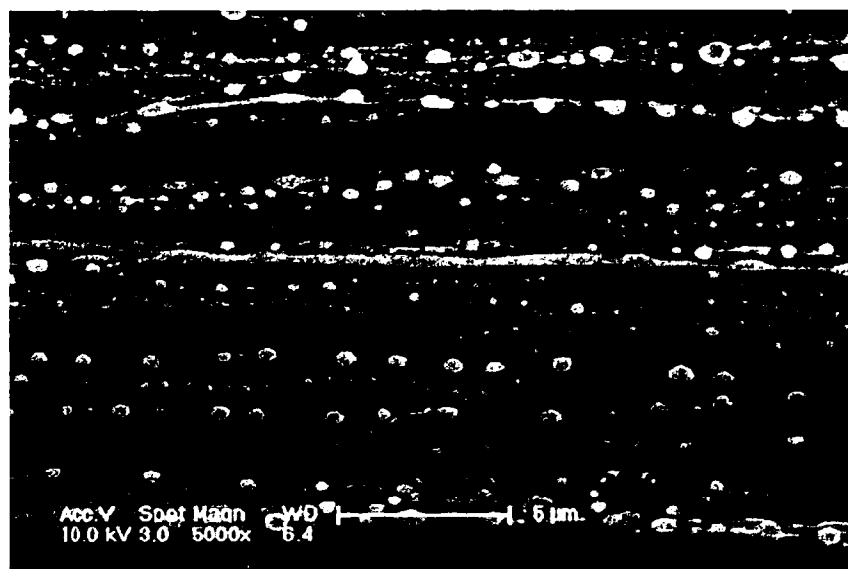


圖 12

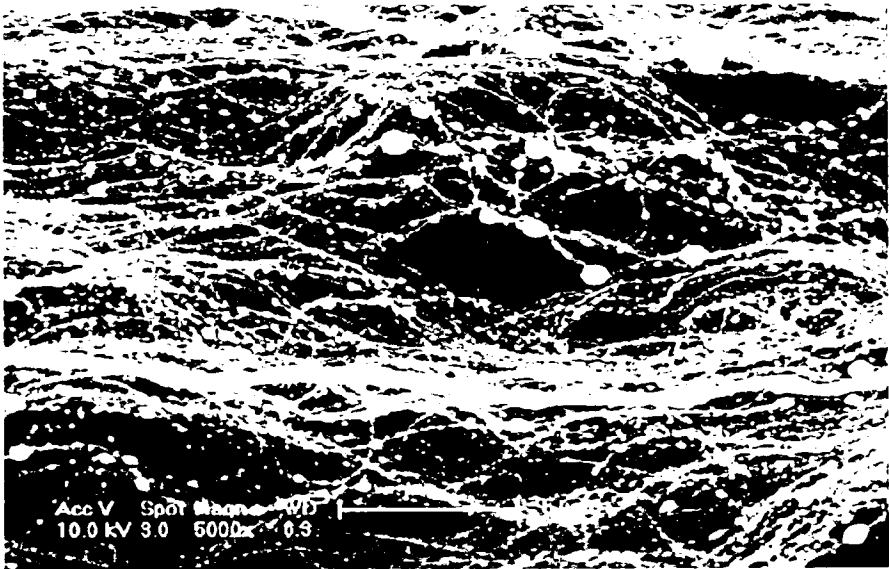


圖 13

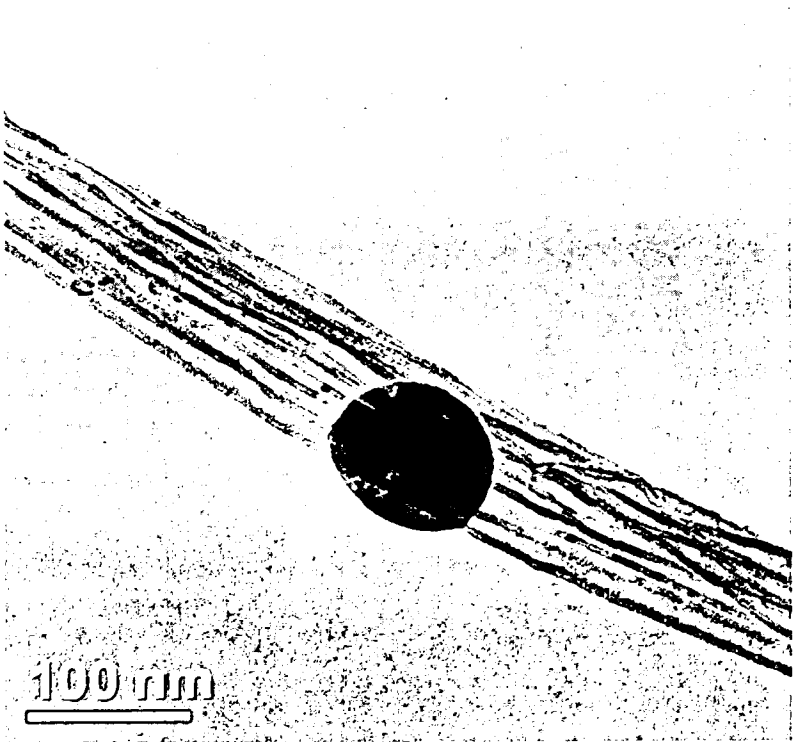


圖 14

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

奈米碳管複合材料：10

奈米碳管結構：100

奈米顆粒：104

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：