申請日期：91、8、27	案號：91119685
類別：C01B 31/06	

（以上各欄由本局填註）

公告本

發明專利說明書

一、發明名稱	中文	分散安定性優越的鑽石懸浮水性液、含有此鑽石之金屬膜及其製造物
	英文	STABLE AQUEOUS SUSPENSION LIQUID OF FINELY DIVIDED DIAMOMD PARTICLES, METALLIC FILM CONTAINING DIAMOND PARTICLES AND METHOD OF PRODUCING THE SAME
二、發明人	姓名（中文）	1.藤村　忠正 2.曾根　正人 3.法列理　尤　多盧馬托夫 4.鹽崎　茂
	姓名（英文）	1.FUJIMURA　TADAMASA 2.SONE　MASATO 3.Valeri Yu Dolmatov 4.SHIOZAKI　SHIGERU
	國籍	1.日本 2.日本 3.俄羅斯 4.日本
	住、居所	1.日本國神奈川縣橫濱市戶塚區品濃町535-2中央街區D-1404 2.日本國東京都小金井市本町3-11-8 K I 太陽崗201 3. 俄羅斯聖彼得堡196641　美 他而司托洛依　博該依朱卡2--23 4.日本國東京都町田市真光寺3-13-8
三、申請人	姓名（名稱）（中文）	1.藤村　忠正
	姓名（名稱）（英文）	1.FUJIMURA　TADAMASA
	國籍	1.日本
	住、居所（事務所）	1.日本國神奈川縣橫濱市戶塚區品濃町535-2中央街區D-1404
	代表人姓名（中文）	1.
	代表人姓名（英文）	1.

本案已向

國(地區)申請專利	申請日期	案號	主張優先權
日本 JP	2001/08/30	願2001-262303	有
日本 JP	2002/06/13	願2002-173167	有

有關微生物已寄存於　　寄存日期　　寄存號碼

無

五、發明說明（1）

發明所屬的技術領域

本發明係有關經予精製的粒徑奈米單位（例如平均粒徑4.2nm）之超微粒鑽石（在此亦稱作奈米級鑽石（nano diamond）或超分散的鑽石（Ultra Dispersed Diamond, UDD）、及此種奈米級鑽石數個（最低4個）~數千個、通常以數個~數百個已凝集的UDD（一般由2nm至70nm粒徑，限定而言為2nm至40nm粒徑）之分散安定性優越的水性懸浮液，及由此懸浮液而得的該奈米級鑽石或UDD通常以數個（最低4個）~數十個~數千個，通常數十個~數百個，準（quasi）凝集的UDD粉末（數量平均粒徑通常為150~600nm，粒徑100nm以上的粒子，粒徑30nm以下的粒子係極罕為存在的）、與此等UDD及/或含有UDD粉末之金屬膜，及該分散安定性優越的水性懸浮液之製法、由此懸浮液製造該UDD粉末之製法及含有該UDD之金屬膜之製法。

習知技術

對碳質材料施加衝擊波並製造被簡稱作UDD的鑽石質微粒子一事本身係長久以來眾所周知的。例如於日本特公昭42-19684號公報、特公昭43-4641號公報、特開昭46-1765號公報、特開昭50-157296號公報內，揭示有對碳質材料在高溫、高壓領域藉由施加已形成於液中對向電極間的衝擊放電，形成鑽石質微粒子，於日本特開昭48-3759號公報、特開昭48-8659號公報、特開昭49-8486號公報、特開昭49-39595號公報、特開昭49-51196號公報、特

五、發明說明（2）

開昭50-149595號公報、特公平1-14994號公報、特開昭53-30969號公報、特開昭54-4298號公報、特開昭55-56007號公報、特開昭55-56829號公報、特開昭55-90410號公報、特開昭57-194040號公報、特開昭60-48133號公報、特開平4-83525號公報內，揭示有利用炸藥之爆炸生成的衝擊波，施加極高壓至碳質材料並製造鑽石質微粒子，於日本特開平1-234311號公報內，揭示有包含保持外周部為石英製的反應容器內於高真空，在該反應容器內藉由爆炸合成法使生成鑽石，藉由使此粗生成物在低溫度與以電漿化的氧氣反應，氧化該粗生成物中的可燃性碳粉，並予氣体化，並由該粗生成物分離出合成鑽石之各階段，製造合成鑽石之方法。

藉由此種衝擊法生成的鑽石質微粒子、如第31圖（出處、Bull.Soc. Chim. Fr. Vol. 134(1997). pp845-890）所示般，通常，除回歸至X射線繞射（例如，以管電壓30kV，管電流15mA藉由常用的Cu,K α 射線之掃瞄）的繞射線之布勒格（Bragg）角度（2 θ）為44° ± 2°之鑽石的（111）結晶之波峰外，會生成表示未轉換的石墨構造之存在的布勒格角度（2 θ）為26.5° ± 2°之反射波峰。

於日本特開平2-141414號公報內，揭示著將炸藥（六素精，hexogen）80%及石墨14.2%與石蠟5.8%而成的組成物10g成形成直徑2cm之圓柱狀並已作成密度1.47g/cm^{3}的成形物，填充於一端或二端開口的管体之內部，於其中安裝六素精1.5g及6號電壓雷管，使在直徑1.5m高度2m之逆圓

五、發明說明（3）

錐形狀的水槽之水深1m處爆炸，重複此爆炸10次並以前述成形物之爆炸量為合計100g，以硝酸處理反應生成物，接著以鹽酸及硝酸之混合物處理，接著以氫氟酸及硝酸之混合物處理，水洗並乾燥，對已使用的石墨，以11.5%之產率合成出於布勒格角(2θ)為26.5° ± 2° 處不具有波峰之鑽石。

至於由衝擊法而得的鑽石之性質，於1961年6月發行的[Science, Vol. 133, No. 3467, pp1821-1822] American Association for the Advancement of Science, Washington, 由衝擊而得的鑽石之生成]，記載著使光譜上純粹的人工石墨曝露於300000氣壓，被估計作1微秒的衝擊壓下，以顯微鏡觀察與來源材料在外觀上相似，容易粉碎，介經玻璃板觀察時，需回收非為潤滑脂狀破碎物，此破碎物由X射線繞射之結果，係石墨部分及具有(111)構造、(220)構造及(311)構造之反射的鑽石部分之混合物，密度為2.25g/cm^{3}之石墨及3.5g/cm^{3}之鑽石之中間的2.87g/cm^3，其中的鑽石部分之鍵結原子間隔2.06 A，與石墨之原子間隔3.35 A係不同者。

於第32圖內表示著鑽石相、石墨相、液体相之各碳相的壓力/溫度相依性[出處：Bull. Soc. Chim. Fr. Vol. 134 (1997)，pp875-890]。

於[Physics of the Solid State Vol. 42, No. 8 (2000)，pp1575-1578；氫於超分散鑽石構造中之作用效應]及[Diamond and Related materials Vol.9 (2000)，

五、發明說明（4）

pp861-865；由衝擊合成法而得的奈米級鑽石之構造及缺陷]內，記載著由衝擊法而得的鑽石係表面富於活性之sp^2碳，內部由sp^3碳而成，由粒徑40~50 A之多數超微粒子而成的最大數100微米單位大小之凝集體(aggregates)。

於1994年5月發行的[Chemical Physics Letters, 222, pp343-346；源自超分散鑽石(UDD)之洋蔥狀碳]內，記載著於盔狀物性槽中，藉由點火至TNT/RDX(三硝基甲苯／環三亞甲三硝醯胺)50/50上引起的爆炸所生成的煤之試料，對非鑽石碳材料之$HClO_4$引起的氧化去除處理生成UDD(粒徑3.0~7.0nm，平均粒徑4.5nm)，此UDD為基本電導池常數(cell constant) α =0.3573nm(通常的鑽石塊之基本基本電導池常數 α =0.35667nm)，元素分析之結果，以較高濃度具有含氫基、含氮基、含氧基，其中若干係藉由真空加熱雖可予部分去除，惟部分係於鎢製之杯中利用電子射束可予包含於加熱至1000~1500℃之退火後的生成物中，又由X射線繞射數據予以計算的此UDD之(111)反射之面間隔係0.2063nm(鑽石塊之D(111)反射之面間隔為0.205nm)，在加熱下由於鎢鍵結之消失使粒子之表面能減少，容積由2.265g/cm^3急劇的增加至3.515g/cm^3，惟此種粒徑之UDD之表面原子數係於形成完全經予封閉的形狀之球狀石墨網方面並非足夠的數量，故需形成由相同芯狀之多數的富勒烯（fullerene）殼而成的洋蔥狀之碳材，鑽石結晶之中最安定形的立體八面體之鑽石粒子，係由1683個碳原子而成，其中530個碳原子係表面原子，此時之粒徑係

五、發明說明 (5)

2.14nm，由1683個碳原子而成的相同尺度之立方體鑽石係434個碳原子為表面原子。

元素分析雖係暗示著含氫基、含氮基、含氧基之存在，惟該種基之具体的種類並不明確。

於[Carbon, Vol. 33. No. 12 (1995), pp1663-1671：利用FTIR對爆炸法所合成的超分散鑽石粉之研究]內，經予報導著基於含有較當量少的氧量之含碳炸藥的爆炸移轉，經予合成於碳、微石墨、碳黑等的混合物中之UDD，係藉由示差熱分析、質譜分析、氣相色譜術、極譜術、X射線光電光譜術、TEM、IR光譜術等，需具有具較高的活性及特別的吸收性之高缺陷構造的表面(1. V. I. Trefilov G. I. SAvaakin, V. V. skorokhod. Yu. M. Solonin and B. V. Fenochka, Prosh. Metall. (in Russian) Vol 1. No. 32(1979). 2. N. R. Gneiner, D. S. Phillips, J. D. Johnson and F. Volk, Nature 333(6172), 440(1988). 3. A. A. Vereschagin, G. V. Sakovich, A. A. Petrova, V. V. Novoselov and P. M. Brylyakov, Doklagy Akademii Nauk USSR 315, 104 (1990)(in Russian)/ 4. A. A. Vereschagin, G. M. Ulyanova, V. V. Novoselov, L. A. Petrova and P. M. Brylyakov, Sverkhtverdyi Materialy 5, 20(1990)(in Russian). 5. A. L. Vereschagin, G. V. Sakovich. V. F. Komarov and E. A. Petrov, Diamond Relat, Mater. 3, 160(1993). 6. B. I. Reznik, Yu. M. Rotner, S.

五、發明說明 (6)

M. Rotner, S. V. Feldman and E. M. Khrakovskaya, Zh. Prikl. Spektr. 55, 780(1990)(in Russian). 7. F. M. Tapraeva, A. N. Pushkin, I. I. Kulakova, A. P. Rydenko, A. A. Elagin and S. V. Tikhomirov, Zh. Fiz. Khimii 64, 2445(1990)(in Russian). 8. V. K. Kuznetsov, M. N. Aleksandrov, I. V. Zagoruiko, A. L. Chuvilin, E. M. Moroz, V. N. Kolomiichuk, V. A. Likholobov and P. N. Brylyakov, Carbon 29, 665 (1991). 9. V. F. Loktev, V. I. Makalskii, E. V. Stoyanova, A. V. Kalinkin, V. A. Likholobov and V. N. Michkin, Carbon 29, 817(1991). 10. T. M. Gubarevich, V. F. Pyamerikov, I. S. Larionova, V. Yu. Dolmotov, R. R. Samaev, A. V. Tyshetskaya and L. I. Poleva, Zh. Prikl. Khimii 65, 2512(1992)(in Russian). 11. G. A. Chigonova, A. S. Chiganov and Yu. V. Tushko. Zh. Prikl. Khimii 65, 2598(1992)(in Russian). 12. D. S. Knight and W. B. White, J. Mater. Res. 4, 385(1989). 13. P. V. Huong, J. Molec. Structure 292, 81(1993). 14. B. Dischler, C. Wild, W. Muller-Sebert and P. Koild, Physica B 185, 217(1993). 15. T. Ando, S. Inoue, M. Ishii, M. Kano and Y. sato. J. Chem. Soc., Farad. Trans. 89, 749(1993). 16. T. Ando, M. Ishii, M. Kano and Y. sato. J. Chem. Soc., Farad. Trans. 89, 1783

五、發明說明（7）

（1993）），惟由IR光譜術而得的檢討結果之報導並無大量記載，由K. Xu. Z. Jin, F. Wei及T. Jiang, [Energetic Materials 1,19(1993)](in Chinese)所記載的方法以爆炸方式製造，可予確認出以BET法具有250~270m^2/g之此表面積，有3.3g/cm^3之密度，為去除X射線繞射之結果屬純粹的鑽石之鑽石粒子上的非鑽石碳及其他雜質，以（I）用18%HCl進行金屬雜質之去除處理1小時，以純水傾析，以$HClO_4$（71%）：HNO_3（65%）＝6：1之混合物在迴流下在200℃由黑色轉變成淡褐色為止處理2小時而得C 85.87%、N 1.95%、H 0.60%、S 0.16%、O 11%以下，初期乾燥損失0.37%之UDD，係表示出第33圖~第36圖所示的IR吸收光譜特性（實線為精製物，點線為在140℃加熱精製物5小時後。第34圖係於第33圖之綜合退化光譜之於3700~3000cm^{-1}區域的各光譜成分，第35圖係同樣的於1900~1500cm^{-1}區域之各個光譜成分，第36圖為同樣的於1500~900cm^{-1}區域之各個光譜成分），（II）以18%HCl進行金屬雜質之去除處理1小時，以純水傾析，於H_2SO_4（98%）：發煙硫酸（SO_3 50%以上）：HNO_3（65%）＝2：1：1內添加少量的HCl之混合物在迴流下由黑色變成淡褐色為止處理2小時而得C 87.58%、N 2.14%、H 0.62%、S 0.00%、O 10%以下，初期乾燥損失0.127重量% 之UDD，係表示第37圖至第40圖所示的IR吸收光譜特性（實線為精製物、虛線為在140℃加熱精製物5小時後。第38圖為第37圖之已反褶積（deconvoluted）光譜之於3700~3000cm^{-1}區域的多光譜成分

五、發明說明 (8)

，第39圖為於同樣的於1900~1500cm^{-1}區域之各光譜成分，第40圖為同樣的於1500~900cm^{-1}區域之各光譜成分），因此，D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, J. G. Grasselli, [The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Moleculars], Academic Press, Boston (1991)之揭示，K. Nakanishi, P. H. Solomon, [Infrared Absorption Spectroscopy, 2nd Edition], Holden Day Inc., San Francisico, CA (1977)，A. D. Cross , [Introduction to Practical Infrared Spectroscopy, 3rd Edition], Butterworth London (1964)之揭示，F. M. Tapraeva, A. N. Pushkin, I. I. Kulakova, A. P. Rydenko, A. A. Elagin and S. V. Tikhomirov, [Zh. Fiz. Khimii (in Russian) 64, 2445 (1990)之揭示時(將UDD之1733-1740cm^{-1}吸收特定成＝CO、－COH、－COOH)、V. K. Kuznetsov, M. N. Aleksandrov, I. V. Zagoruiko, A. L. Chuvilin, E. M. Moroz, V. N. Kolomiichuk, V. A. Likholobov and P. N. Brylyakov, [Carbon 29, 665 (1991)之揭示(將UDD之1733cm^{-1}及1670cm^{-1}之吸收特定成COO－), R. Sappok, H. P. Boehm, [Carbon 6 283 (1968)之揭示(以1742cm^{-1}之吸收係環已酮之酮基、1772cm^{-1}之吸收係環戊酮之酮基為理由，將1760cm^{-1}之吸收特定成酮基)，T. Ando, S. Inoue, M. Ishii，M. Kano及Y. sato. [J. Chem, Soc., Farad, Trans, 89, 749 (1993)

五、發明說明（9）

]之揭示（將1760cm^{-1}之吸收特定成環狀羰酸酐之羰基）等，已施以（I）之精製處理的UDD之IR光譜，及已施以（II）之精製處理的UDD之IR光譜，係予記載成經予特定成下列表1之表所示般。

表1

UDD之主要IR吸收振動數摘要表

吸收振動數 I	吸收振動數 II	鑑識及註
3558	3590	ν鍵結OH
3430s — 3434	3425s — 3425	ν OH、水、3級醇
3425	3240	ν鍵結OH、ν NH
2965		$\nu_{as}CH_3$
2980w — 2928	2961w	$\nu_{as}CH_2$
2925w — 2873	2911w	$\nu_{s}CH_3$、ν CH
2852		$\nu_{s}CH_2$
1776m — 1780	1783	環狀酮
1755	1759	ν C=0 — 內醯胺
	1736m — 1736	酯、羧基
	1271	
1676	1663	
1628m — 1630	1633m — 1630	δ OH 水、ν CO 2級醯胺
	1597	δ NH 混合2級醯胺
1334	1395	$\delta_{s}CH_3$、δ OH
1313	1328	δ CH、D、ν CN 或 δ OH
1261m — 1261	1256	ν CO 環氧基、酯、δ CNH 3級醯胺、D
		ν CCO ≡C−OH 中之
	1217m — 1217	ν CC、ν CN、D
1194sh — 1192		
1130s — 1130	1125s — 1125	ν_{as}COC、醚、 δ OH
1047sh — 1043	1046sh — 1046	δ OH
969	963	δ CCC、 ν s COC
618w	619w	δ CCC、 δ NCO 4級醯胺
~550b	~550b	

五、發明說明（10）

通常，藉由施加靜態超高壓至碳質材料上予以合成的單晶鑽石微粉末，係結晶較大，又因鑽石結晶特有的解理破斷性，由於衝擊破碎較易成具有容易尖銳的角度之粒子，惟藉由施加瞬間的動態超高壓至碳質材料上予以合成的鑽石極微粉末時雖亦有程度上的差異，但未有該種衝擊破裂性，因此，利用以前述炸藥之爆炸生成的衝擊波並施加極高壓之技術，例如日本特開平4-83525號公報所記載，亦可供改質暫時生成的鑽石極微粉末而用，製成嵌埋於金屬黏結劑中而成燒結體，於製得施加由炸藥之爆炸生成的衝擊波至其中而予改質的鑽石極微粉末之際亦可予利用。

鐵等的VIII族元素係藉由炸藥之爆炸並轉換石墨構造成鑽石構造而用的反應方面有觸媒作用，又金屬黏結劑係藉由炸藥之爆炸生成的衝擊波，可較簡單的製作出適於給予反應系10Gpa，宜為20Gpa以上的壓力之耐壓性，且可迅速吸收由炸藥之爆炸生成的大量熱並供放熱至系外之傳熱係有可能的，故以3000K以上的溫度生成的鑽石微粉末會轉換構造，且再度回復至石墨之條件、亦即於反應系之超高壓狀態經予解除且溫度2000~1500℃之條件的區域，未使反應系長期間停滯，雖被指可較簡單的製作出供迅速冷卻而用的高熱傳導性之系，惟僅去除此金屬黏結劑，則須要供回收已予嵌埋的生成鑽石微粉末而用之繁複的金屬被覆之裁切破壞或酸溶解處理。當然，其後再需去除未反應石墨等的雜質。

於日本特開昭63-303806號公報內，揭示著關於在金

五、發明說明（11）

屬中藉由衝擊壓縮法由合成的粗鑽石回收鑽石，以已升溫至200℃附近的王水，發煙硝酸或濃硝酸處理粗鑽石粉末，或僅以於濃硝酸內視情況混合過錳酸鉀、氫氯酸鈉、過氧化氫的強氧化劑氧化處理未能完全去除石墨之事，又在5.2Gpa、1380℃高溫高壓處理經予嵌埋於觸媒金屬(Fe50-Ni50合金)中的0.1mm直徑以下的原料石墨粒子之後，藉由將所得的塊体以35%濃度之鹽酸在100℃之溫度處理3小時，溶解、去除觸媒金屬而得的粉末，以濃磷酸、濃硫酸及濃硝酸之混酸在320℃之溫度藉由溶酸法在320℃溫度進行石墨之氧化處理的操作5小時予以重複操作三次(合計15小時)時，藉由XRD(Cu,K α 射線掃瞄之X射線繞射)顯示出布勒格角度(2 θ ± 2°)迴歸成44° ± 2°之鑽石(111)結晶的波峰，同時迴歸成26.5°之石墨的波峰，惟另一方面為改善此現象，採用濃硫酸及濃硝酸之混酸，在陶瓷製的超音波發生裝置隨著共振頻率20KHz、輸出功150W之超音波處理於320℃溫度進行供去除石墨而用的氧化處理1小時之氧化處理5次(合計5小時)時，記載著石墨會消減，僅可得鑽石結晶一事。

於日本特開昭56-26711號公報內，對利用衝擊壓縮法合成鑽石粉末方面，至於碳原料，記載著對由有機物而得的碳前軀體，混合以80重量%以上的熱傳導性金屬粉末(使用未滿80%之金屬時，產率降低)，將該混合粉末予以壓縮成形，對此壓縮成形体施加400kbar~1500kbar之衝擊加壓，將已生成的粗鑽石粉末放入於濃硝酸內已溶解氫氟酸

五、發明說明（12）

鈉0.1莫耳之溶液中，藉由在80℃溫度處理30分鐘，溶解未轉移的碳，以高產率（產率60%）可得接近經予精製的白色之鑽石粉末結晶，由而與在未滿1500kbar，生成鑽石會生成再轉移至石墨之反應的習用常識相違反，而以高產率可得鑽石微粒子，例如習用（英國專利第1154633號公報）內，記載有

衝擊壓力(kbar)	鑽石之產率(%)
1,400	52~32
900	12
780	5

者，以1000kbar之壓力可達成40%之產率一事。

於此日本特開昭56-26711號公報所引用的英國專利第1154633號公報內，揭示著以於常壓下藉由濃硝酸處理精製由衝擊壓縮法生成的粗鑽石粉末之例子，藉由衝擊法由石墨材料為生成鑽石而在足夠的溫度（2000℃以上）、足夠的壓力（300~700kbar）之下形成的粗鑽石，係未反應石墨及其他雜質之凹處（pocket）部分中予以儲存的形式所含有的鑽石粒子之形式者，由此粗鑽石以硝酸在常壓下280℃以上宜為300℃精製而得完成精製之無光澤的金屬灰色鑽石，又此完成精製之鑽石係具有0.1μm以下的平均粒徑，40~400m^2/g之表面積，含碳率87~92%，含氫率0.5~1.5%，含氮率0.1%以下，具有酸性的親水性表面，因具有鍵結至碳原子之羥基官能基、羧基官能基、羰基官能基、或由該等衍生的羰酸酐、內酯、醚之至少20%表面積，與天

五、發明說明（13）

然鑽石比較，含碳率低，利用倍率100,000倍之光學顯微鏡檢查時，無可偵測的外部結晶面，有不可目視的結晶稜線部及內部扭曲（intertwined）之0.1μm（100A）以下的多數結晶粒子之集合體，不顯示出天然鑽石粒子所有的錐体型，各個鑽石粒子為7×10^{-1}~1×10^{-2}μm，乾燥體時在IR光譜，於波長5.65μm，波長16.2μm處有吸收波峰，又於波長2.8μm~波長3.5μm及波長9.2μm~波長9.8μm處有寬廣的吸收，含水體時在IR光譜，加上波長5.65μm、波長16.2μm及波長2.9μm、波長6.1μm處有吸收波峰，在氬氣中於850℃~900℃之範圍加熱4小時時之重量損失，以CO、CO_2、H_2及H_2O計生成5重量%者。

於日本特表昭57-501080號公報(WO 82/00 458)內，揭示著以使用含有水、冰、液態氮、金屬鹽之水溶液、結晶水化合物、銨鹽、肼(聯氨)、肼鹽、肼鹽之水溶液，液狀碳化氫或固態碳化氫之混合物作為惰性且超過爆炸波之波前會蒸發且分解的惰性添加劑，至於炸藥(例如環三亞甲三硝基胺、環四亞甲四硝基胺、三硝基甲苯、三硝基苯基甲基硝基胺、四硝酸季戊四醇酯、四硝基甲烷、或該等的混合物)，於使用混合物之起爆時確實使成3~60Gpa之動態壓力及2000~6000K之溫度的爆炸物30~99重量%引起的爆炸力並應予轉換的材料(至於碳，有六方晶石墨、菱面体晶石墨、膠態石墨、熱分解石墨)1~70重量%製造鑽石之際，對藉由進行含有炸藥及應予轉換的材料之混合物之起爆，使用爆炸力之鑽石的製造方面，為使目的生成物之產

五、發明說明（14）

率增大，將其他的物質，例如以較衝擊壓縮時所得的高壓力相（目的生成物）少的溫度予以加熱之金屬添加入通常應予轉換的材料內之結果，此等添加劑係降低高壓力相之溫度，因此防止轉化至前述相之退火及當初狀態（美國專利第3,401,019號說明書、英國專利第1,281,002號說明書）。

又，至於炸藥，記載著以於混合物之起爆時給予3~60Gpa之動態壓力及2000~6000K之溫度的物質，例如以使用環三亞甲三硝基胺（六素精）、環四亞甲四胺（八素精）、三硝基甲苯、三硝基苯基甲基硝基胺、四硝酸季戊四醇酯（PETN）、四硝基甲烷（TNM）或前述炸藥之混合物較合適，最大壓力係由起爆波之化學上的波峰之壓力予以決定，具有1.6g/cm^{3}之密度的六素精時，為60GPa，最小壓力係由反應帶之終端的壓力予以決定，於具有0.8g/cm^{3}之密度的三硝基甲苯時為3.0GPa。

於藉由已利用此等炸藥之爆炸的習用衝擊壓縮法之鑽石之合成方法方面，有（1）使由爆炸而加速的物體衝撞至石墨並轉換石墨成鑽石之方法（例如參閱日本特開平4-83525號公報）或、（2）以炸藥之爆炸加速石墨並使衝撞水面等而由水中等回收鑽石的方法、（3）使高性能炸藥及石墨之混合物爆炸並轉換石墨成鑽石之方法等。此等的方法之中，（1）之方法係於放有原料之容器內使以炸藥加速的物體衝撞後，在空中或水中拾取該容器，由容器內回收鑽石之方式，惟該物體之加速所需的裝置係限於以一次的爆

五、發明說明（15）

炸加速予以破壞的一次動作者，又已放有該鑽石之原料的容器則因此衝撞處理而成為無法二次使用。又使用炸藥量亦需為鑽石之原料的石墨之數十倍。因此，以此方法合成鑽石時，因需要龐大的勞力，大量的製造用材料及炸藥，故有大額耗費之缺點存在。(2)之方法亦在製作加速裝置方面需要大量的勞力，又限以一次動作即會破壞者，故同樣的亦有需大額耗費之缺點。於(3)之方法，雖然並不是此種限於一次動作之裝置，但使用爆炸容器予以取代，於其中使炸藥及石墨之混合物等爆炸，刮取並收集已附著於爆炸容器之內壁等的生成物，由於係製得精製此生成物之鑽石的方法，故爆炸容器係於其爆炸時有密閉的必要，又為取出反應反成物有形成可開閉般的必要。因此需具有能耐爆炸的強度，又以惰氣取代容器內的空氣至爆炸時不使生成物燃燒，或有減壓之必要。如此於每一次爆炸處理時因須要進行開閉爆炸容器及其他的操作，故現狀為即使以此方法亦與前述方法同樣需要耗費龐大勞力。

炸藥之爆炸係雖然容易生成使被置於反應系內的碳原料之石墨構造轉換成鑽石構造之際必需的高壓及高溫狀態，惟另一方面若使密閉反應系升壓則必然伴隨升溫。如上述，熱(溫度)為轉換石墨構造成鑽石構造雖係非常有效的，但轉換成鑽石構造亦以高壓施加為條件。以鑽石合成操作，經予施加的壓力若予瞬間開放時，則殘存熱(溫度)對回復已生成的鑽石構造至石墨構造時亦有效的作用著。反應系中結束生成的鑽石構造回復至石墨構造之溫度，於

五、發明說明（16）

高壓經予解除的情形，例如典型的在常壓時，為約2000℃。由炸藥之爆炸引起的衝擊波之傳播速度通常為0.8km/sec~12km/sec程度，此為例如通常的厚度，大小之反應系經予維持於高壓的時間係意指至多為10^{-5}~10^{-6}sec之短時間，至於極小反應單位之局部經予維持於高壓的時間僅10^{-8}~10^{-9}sec。石墨材料係具有彈性，於具有使施加壓力之實效性緩衝的儲藏彈性力（tan δ）或損失彈性力（tan δ"）時，反應系經予維持於高壓的足夠時間可予保持的可能性會再變小。於此種短時間之間，反應系之密閉狀態不瞬間開放下，立即通過成為石墨構造之約2000℃附近的溫度並予急冷，欲保持已生成的鑽石構造一事係困難的。

如上述，至於鑽石源之碳原料，以使用源自炸藥之碳一事亦自長久以來即為人所知的。至於典型的其他一例，於日本特開平3-271109號公報內，揭示著至於不論何次亦可容易的重複進行所期待次數之爆炸，且反應生成物可容易回收的鑽石之爆炸合成法，關於「表示以g單位表示物質1g進行爆炸反應時之氧氣的剩餘量之有機系炸藥的爆炸之反應式（I）」，使以計算式（II）

$$C_xH_yO_zN_w \rightarrow xCO_2 + y/2H_2O + W/2\ N_2 - (2x + y/2 - z)O_2 \quad (I)$$

氧配衡值（OB；oxygen Balance）$= -16(2x + y/2 - z)/Z$ （II）

（式內，M表示化合物$C_xH_yO_zN_w$之分子量）

表示的氧配衡值經予調整成負之有機系炸藥組成物（供對

五、發明說明（17）

照用，通常的多數產業炸藥，係對炸藥化合物適量配合OB為負的可燃物或OB為止的含氧無機鹽等，調整該OB成零）於水中爆炸，以使鑽石生成的目的，於炸藥化合物TNT（三硝基甲苯）、HMX（環四亞甲四硝基胺）、RDX（環三亞甲三硝基胺）、PETN（四硝酸季戊四醇酯）、胺類之硝酸鹽或過氯酸鹽、硝基甘油、苦味酸、三硝基苯基甲基硝基胺等）內，添加可燃性物質（可與氧反應的石蠟、輕油、重油、芳香族化合物、植物油、澱粉、木粉、木炭等碳前驅體），將已調整OB成-0.25~-1.2之範圍者（例如炸藥HMX 76.2%、2,6-二溴-4-硝基酚19.5%、石蠟4.3%之混合物10g）水平的吊入50cm以上的水深處（例如水深120cm）並於兩端開放或一端開放的管（例如內徑27cm、長度125cm之壁厚0.6cm之一端開放的鐵製圓筒）中藉由通電至電氣雷管使爆炸所期待次數，使鑽石生成於水中，去除上澄液並回收已沉澱至水底之含有鑽石的沉澱物，其次將正混雜於所得的沉澱物中的金屬類或石墨等的副產物，與通常的鑽石合成方法時同樣的首先由反應生成物以王水或硝酸溶解去除金屬類，用鹽酸及硝酸之混合液處理至石墨消失為止，最後以氫氟酸及硝酸之混合液處理，水洗後乾燥，而得純度高的鑽石（對HMX之產率為5.2%）之方法。

於日本特表平6-505694號（WO93/13016號）公報內，揭示著由氫之熱解吸作用，利用Braunauer-Eamnt-Teller公式予以決定的單位表面積在200~450m^2/g之範圍內，由圓形或不規則形狀的粒子之凝集體（結合體）而成，粒子之平

五、發明說明（18）

均粒徑不超過0.1mm，材料表面部分為含有官能基之材料，具有下列的元素組成（質量%）

碳	75~90
氫	0.6~1.5
氮	0.8~4.5
氧	餘量

其次的相組成（質量%）

X射線非晶形鑽石	10~30
立方相變鑽石	
餘量、多孔質構造，	

材料表面之10~20%為甲基，?基，二種羥基及一般式O＝R（在此R為＝COH、＝COOH，＝CO、＝C_6H_4O或該等的任一種之組合）之氧羧基官能基，材料表面之1~2%為以具有非補償鍵結之碳原子所佔據，前述細孔之容積為0.6~1.0cm^3/g，依Dollimorse-Hill之數學式予以算出的細孔直徑為7.5~12.5nm，由採用鈷射線的反射之分析（220）算出的結晶晶格參數為0.3562± 0.0004nm，由氫之熱解吸作用，依Brunauer-Eamnt-Teller之等式（BET法）予以決定的單位表面積，係在200~450m^2/g之範圍內的含有人造鑽石之材料」及「藉由使已封閉給予負的氧配衡值之含碳爆炸物的空間內爆炸，製造含有前述人造鑽石之材料而用的方法，爆炸物或爆炸物混合物之爆炸係對碳不活性，在含有0.1~5.0容量%之氧的氣圍氣中，於303~363K之溫度0.01~0.15 kg/m^3濃度之超分散碳相之存在下進行的含有人造鑽石之

五、發明說明 (19)

材料之製造方法」。

於碳，第22卷，第2期，第189~191頁(1984)內，雖然揭示著在由碳鋼製作的裝置中，藉由三硝基甲苯之爆炸生成的煤之若干性質，但是元素之組成並未被報導著。由電子顯微鏡影像之檢查法之數據，此試料係主要含有予以無規分散的5~10之非平面碳層的粒子所構成之非鑽石碳之X射線無定形相至石墨相不生成般，以照相法檢查時，顯示出單單碳之非常廣泛的反射(002)之存在，碳粒子係非球形，可與於爆炸過程所形成的煤之粒子予以區別。

關於人工鑽石之其他的理論性研究之刊行物，Van Thiei M. & Rec. [F. H. J. Appl. Phys. 62, pp. 1761~1767(1987)]，係探討藉由三硝基甲苯之爆炸所形成的碳之若干性質。至於計算之基礎，此篇作者係在此等條件下所形成的碳對石墨先作以1~2kcal/mol過量的能量為特徵之假設。由此等數據開始進行，推測出由爆炸生成的碳粒子須具有10nm程度之大小。

至於其他的先前技術，則有N. Roy Greiner, D. S. Phillips, J. D. Jhonson & Fred Volk [Nature, Vol. 333, 2nd. June 1988. pp. 440~442]。此 論文係揭示著在大氣溫度下，於氬氣圍下由三硝基甲苯及RDX之組成(60/40%)製作的爆炸性物質之爆炸生成物而得的碳之若干性質，由此等數據，爆炸之冷凝生成物係含有鑽石及非鑽石相變的碳，由結晶性及X射線解析而得的非晶形碳相係直徑約7nm之已牢固鎖緊的旋轉橢圓体及厚度約4nm之已彎

五、發明說明（20）

曲的帶狀物予以製作的，此非鑽石形之碳係以完全非晶形的石墨及無規的無定向之石墨之面間隔0.35nm的典型的反射(002)而得之X射線圖案為特徵的內容。

於日本特表平7-505831號(WO94/18123號)公報內，對「含有碳、氫、氮及氧之鑽石-碳物質，含有

立方晶相變之碳	30~75質量%
碳之X射線非晶形相	10~15質量%
結晶變化之碳	餘量，

上述元素之量比為

碳	84~89質量%
氫	0.3~1.1質量%
氮	3.1~4.3質量%
氧	2.0~7.1質量%
不燃性雜質	2.0~5.0質量%，

以表面上含有甲基、羧基、?、內酯、醚、醛官能基為特徵的鑽石-碳物質」，「對碳呈惰性的介質中已密閉的空間內使氧氣不足的爆炸物起爆，以200~6000℃/sec之起爆生成物冷卻速度予以冷卻所生成的鑽石-碳物質之生成方法」，予以如下述說明。

亦即，於直徑約7nm之鑽石碳相之已牢固緊鎖的施轉橢圓体，利用電子射線繞射法檢查時，有下述的組之面間隔反射經予記錄。d＝0.2058nm、0.1266nm、0.1075nm、0.884nm、0及0.636nm。此等係對應於鑽石之反射面(111)、(220)、(311)、(400)及(440)。

五、發明說明（21）

此生成物係在於對碳呈惰性的介質中，以在已密閉的容積中，藉由氧氣不足的爆炸物之起爆而予製造者，以起爆生成物之冷卻速度200~600℃/分鐘予以合成。

通常供組成物之爆炸而用者，係如下述般，亦即、三硝基甲苯/RDX（八素精，RDX之類似物）50/50~70/30。原料係單面表面（unit surface）218~6000m2/g，比重2.2~2.8 g/cm^{3}及水分4.0%之黑色粉末。此試料之比重係以不燃性雜質之比率決定之。

生成物之不燃性雜質之比率係2.0~5.0%，此不燃性雜質係含有磁鐵礦、鐵之α相變及碳化鐵。由γ-共振分光分析法之數據，可發現有於光譜之下述分布。亦即，α-鐵之線係構成29~43%，磁鐵礦之線係構成36~48%，鐵（以碳化鐵所代表的）離子之線係構成16~27%。此生成物若依元素分析時，以質量%基準，含有84.0~89.0質量%碳、0.3~1.1質量%氫、3.1~4.3質量%氮、2.0~7.1質量%氧（由差值而得）。（此元素組成係採用有機化學之標準燃燒法予以測定）。

氮及碳分布之數據係採用X射線光電子分光分析法而得。於原試料內，氧及碳、碳及碳之原子間有下列的關係，亦即可知生成有O/C＝0.030~0.040、N/C＝0.01~0.03之關係。以氬離子蝕刻表面後，此等關係如下述般，亦即改變成O/C＝0.017~0.020，N/C＝0.001~0.0005。此即表示於粒子之表面上存在有含氧基及含氮基。藉由採用非極性溶劑（四氯化碳、醚、正已烷及苯）之萃取而分離出本發

五、發明說明（22）

明之物質之低分子量成分。全體的質量之面分係在0.36~1.13%之範圍內變化，有機化合物之混合物。由IR分光分析法之數據可顯而得知有OH、NH、CH_2－、CH_3－、CH－及－C－O－C－基類的官能基之存在。此等的化合物係藉由起爆波而得的分子之安定的碎裂之縮合生成物。

表面狀態之資訊係採用下述方法而得。

由氣相色譜分析之數據，在真空中之673K加熱2小時時，分離出下列氣體。亦即，分離出甲烷0.03~0.47cm^3/g，氫0.03~0.30 cm^3/g、二氧化碳0.02~0.84 cm^3/g、氧0.00~0.05 cm^3/g、氮0.20~1.83 cm^3/g。合計的氣體分離係0.36~2.98 cm^3/g。

此等數據係具有上述範圍之組成的生成物之表面顯示出含有甲基（由於甲烷分離）及羧基（CO_2之分離可予偵檢出之故）。

又，於本發明，基於來自在573~773K之溫度的試料之氣体數據，對多數的氣體求取活化能。在一氧化碳為103.6KJ/mol，在二氧化碳為23.4KJ/mol，在氮為22.5KJ/mol，在甲烷為47.6KJ/mol。所得的活化能之值，係顯示出已發生的氣體並非吸附於表面上，藉由化學的鍵結至表面上之基的脫離而生成。

若檢討極譜儀之數據時，則？、內酯、羰基、醛及醚基係存在於全部試料中。然而，於生成物中，以甲基居多，因此此物質係以撥水性為特徵。此事係接著決定出非極性構成成分，例如含有橡膠、聚合物、油類者之複合材

五、發明說明（23）

料中的材料之用途範圍。任一種化學處理均對物質之表面特性及一種以上之複合材料中的用途之可能性有實質上的影響。

生成物中的碳形態之分布，得知係採用X射線光電子光譜分析(XPES)，由XPES之數據，C線Is係以具有4.1eV之半值寬幅的廣泛非對稱波峰表示，此係在氬離子之攻擊之後，縮小至2.5eV，成為石墨或已微細分散的煤之典型的形狀。表面電荷係等於0，有導電體之特徵。由非鑽石碳及鑽石碳之相表示光譜體積，鑽石碳係被認為以粒子方式分布著。

採用X射線相分析之方法而得此生成物之相的組成資訊。

已檢討的試料之X射線圖案，係含有源自鑽石相之碳的三條線，同時源自碳之X射線非晶形相的碳(002)反射與d＝0.418nm之最大寬度的反射，此相之存在係由合成條件予以規定。(後者之最大寬度的存在，係於由空氣中的氧或酸之氧化性成分而得的物質之部分的氧化之後可予尤其明確的表示著)。

材料之粒子之分布，得知係利用小角度散射之方法而得。若跟蹤曲線時，則粒子之尺度分布係以40~50A(埃)之區域的一個最大值賦予特徵。由此等的數據，得知碳層係不可依粒子尺度予以分割。

由檢討在空氣氣圍中加熱的試料之行為，於683~773K處具有最大值之一個較廣的放熱係於DTA曲線上可被觀

五、發明說明 (24)

察，暗示出材料之非常高度的均質性。得知在不破壞材料下，欲分離出碳之非鑽石及鑽石之形態一事係不可能的。

基於已進行的檢討，生成物係可考慮下述的粒子構造。中心之鑽石核係由碳之X射線非晶形相所包圍著。接觸至核之X射線非晶形碳相，係含有通過X射線無定形碳相至碳結晶相之鑽石的X射線非晶形相。表面之基係被發現於結晶碳相之表面上。

此鑽石一碳物質係於對碳呈惰性的介質中之封閉空間之中，在通常的爆炸室中以200~600℃/分之起爆生成物的冷卻速度使氧不足夠的爆炸物起爆予以製造。

組成物T/RDX 60/70之爆炸溫度係3500~4000K(亦依計算法而異)，爆炸之後冷卻生成物至350K為止。

採用7000℃/分程度之冷卻速度時，在此等條件下碳相或許係含有70~80重量%之立方晶相(鑽石)予以生成的。然而，為實施此種冷卻條件，爆炸室之容積則需超過爆炸物之裝填容積的約百萬倍。換言之，於組成物T/RDX 60/40之爆炸物裝填1Kg時的爆炸，需約500m^3之爆炸室，生成物之損失水準較高，生產量較少，故在成本及技術上並非上策。

相對的，若冷卻速度較200℃/分低時，由於二氧化碳及水蒸氣之相互作用，生成物係具有與該等反應的時間，因此，完全轉變成CO。因此，技術上係可實現的，對使欲獲得碳相及表面基之經予限定的組成間之必要關係一事成為可能的冷卻速度則需予提供。此等不論何者，以已生成

五、發明說明（25）

的物質為高度有效的複合材料之構成成分予以使用一事即成可能的。氣體之冷卻速度係採用不同的氣體放出條件，藉由改變爆炸容積及爆炸室容積可予調整。

參考例

至於第一階段，為形成供保存鑽石一碳物質而用的氣體爆炸生成物之必要的氣圍，使以60/40之比含有三硝基甲苯及RDX的爆炸物0.65Kg裝填在3m^3之爆炸室內並使爆炸。其次在爆炸室內裝填相同的爆炸物並使爆炸。爆炸生成物膨脹並達成熱平衡後，通過具有15mm之截面的超音速拉伐爾（Laval）噴嘴並使由爆炸室流出40秒鐘。由於與爆炸室壁間之熱交換及藉由氣体進行的工作之故，混合物之冷卻速度成為304℃/分。已生成的冷凝物係用旋風除塵器予以收集，完全不進行輔助性的清洗予以分析。

以粉末之分析而得下述的數據。黑色之粉末係具下述的元素組成，亦即所謂83.9%碳、1.1%氫、8.1%氧、3.3%氮之組成。不燃性雜質成分之含有量為3.5%。

由X射線之測定數據，得知生成物係由三相，亦即50%之立方晶相變（鑽石）之碳、20%之X射線非晶形碳、30%之結晶質碳而成。

表面之含氧官能基之組成係以極譜儀測定。羧基、?、內酯、醚、醛基係藉由還原電位之值予以特定。甲基係藉由加熱中發生的氣体之組成予以特定（由甲烷之發生而得）。

五、發明說明（26）

表示出其他的例子。於此等例，對經予製造的生成物之特性及圖表式之相關關係，亦包含著與經予記載的方法之條件不同的方法之條件進行的比較例。

其他的例子

［冷卻速度（℃／分）］　　［分析結果］

7,000（在超過最大值之冷卻速度的比較例）

生成量（輸出）：　8.0%

元素組成：

[C]　86.5

[H]　0.3

[N]　4.0

[O]　2.2

不燃性雜質　7.0

相組成：

立方晶相變之碳　70

結晶性碳　10

表面基之組成：甲基、羧基

6,000（在最大冷卻速度之比較例）

生成量：　7.8

元素組成：

[C]　85.1

五、發明說明（27）

[H]	1.1
[N]	6.0
[O]	3.8
不燃性雜質	4.0
相組成：	
立方晶相變之碳	55
X射線非晶形碳	15
結晶性碳	30
表面基之組成：甲基、羧基、？、內酯、醚、醛	

3,000

生成量：	7.2
元素組成：	
[C]	84.2
[H]	0.9
[N]	8.3
[O]	3.1
不燃性雜質	3.5
相組成：	
立方晶相變之碳	45
X射線非晶形碳	15
結晶性碳	40

五、發明說明（28）

表面基之組成：甲基、羧基、
？、內酯、
醚、醛

304

生成量：	4.2
元素組成：	
[C]	83.9
[H]	1.1
[N]	8.1
[O]	3.3
不燃性雜質	3.5
相組成：	
立方晶相變之碳	30
X射線非晶形碳	15
結晶性碳	55

表面基之組成：甲基、羧基、
？、內酯、
醚、醛

200（在最小冷卻速度之比較例）

生成量：	3.3
元素組成：	
[C]	88.9

五、發明說明（29）

[H]	1.0
[N]	3.5
[O]	3.3
不燃性雜質	3.0
相組成：	
立方晶相變之碳	30
X射線非晶形碳	15
結晶性碳	55
表面基之組成：甲基、羧基、?、內酯、醚、醛	

100（在未滿最小值之冷卻速度的比較例）

生成量：	0.8
元素組成：	
[C]	75.0
[H]	1.3
[N]	10.4
[O]	2.6
不燃性雜質	10.7
相組成：	
立方晶相變之碳	5
X射線無定形碳	45

五、發明說明（30）

結晶性碳　　50

表面基之組成：羧基及醛

60（在未滿最小值之冷卻速度的比較例）

未被發現有冷凝物。

於美國專利第5,861,349號說明書內，揭示有含有基本上具

（a）元素組成（重量%）為

碳	75~90
氫	0.8~1.5
氮	0.6~4.5

（b）相組成（重量%）為非晶形碳10~30，餘量為立方晶構造碳，

（c）約0.6~1.0m^3/g之容量的孔部構造（孔徑為7.5至12.5nm），

（d）具有甲基、硝基、具有在NMR光譜不同的化學位移之第1及第2羥基、（由羰基、羧基、?基、過氧化氫基及內酯基而成之群體選出的）一種以上的氧羧基性官能基之材料表面的10至20%，以具有未縮合的鍵結鏈之碳原子的1至2%使占有表面之材料材料，

（e）比表面積為200~450m^2/g之具有未滿0.1 μm之平均粒徑，由有圓角或不規則形狀的粒子之凝集體而成的合成鑽石0.1至6.0容量%之組成物材料。

且揭示有以此合成鑽石係於10~30重量%之非晶形碳中利用X射線繞射並未被偵檢出石墨（未滿0.2%），以每分鐘

五、發明說明（31）

10℃之溫度上升速度在空氣中加熱時，在703至723K之溫度開始氧化（習用者係在848至923K之溫度開始氧化），藉由大氣壓之二氧化碳加熱會增加約5%之重量（習用者則不增加重量）的主要內容。

然而，於此等習知技術之直徑為奈米單位之超微粒子鑽石，係實際上比表面積（m^2/g）較小，未達著者所期待的值，且每單面表面積之活性部位密度較少之故，又粒度分布有較大的寬幅，亦少量含有較大粒徑之粒子，故在液体介質中的分散安定性並不足夠，又活性度不可說足夠，故在吸附性、與其他材料間之接觸安定性、混合安定性方面亦有改善的餘地。

發明欲解決的課題

因此，本發明之目的，係提供可予充分精製、活性的表面積與習用的鑽石相比大至10倍之多，且每單面表面積的活性部位之密度較習用的鑽石極大，故表面活性優越，在液中的分散安定性及對金屬膜中的分散安定性優越，以奈米級粒徑之鑽石單位數個~數百個的較難分離的狀態凝集，含有粒度分布狹窄的超微粒鑽石（UDD）且分散安定性優越的水性懸浮液作粉體，又係提供含有此UDD之金屬膜，再者提供此UDD之製法，再又提供含有此UDD之分散性優越的水性懸浮液之製法，更又提供含有此UDD之金屬膜的製法。

五、發明說明（32）

解決課題而採的手段

上述目的係以本發明之

（1）「一種鑽石粉末，其特徵在於具有

（i）具有72~89.5%全部碳，0.8~1.5%氫，1.5~2.5%氮、10.5~25.0%氧之元素組成比，

（ii）不存在粒徑1000nm以上的粒子，不存在粒徑30nm以下的粒子、數量平均粒徑（ϕMn）為150~650nm之狹窄分散形，

（iii）以Cu，Kα射線為射線源之X射線繞射光譜（XRD）之布勒格角度（2θ ± 2°）於43.9°處具有最強烈的波峰，於73.5°、95°處有具特徵的強波峰，於17°處有強烈局部性的光暈，於26.5°處實質上並無波峰，

（iv）比表面積為1.50 × 105m^2/kg以上，實質上全部的表面碳原子與雜原子鍵結，具有0.5m^3/kg以上的全部吸收空間」，

（2）「如請求項第1項之鑽石粉末，係以不存在粒徑1000nm以上的粒子、不存在粒徑30nm以下的粒子，數量平均粒徑（ϕMn）為300~500nm之狹窄分散形為前述粒度分布狀態」，

（3）「如請求項第1項或第2項之鑽石粉末，係比密度為3.20 × 10^3kg/m^3~3.40 × 10^3kg/m^3，於紅外線（IR）吸收光譜之吸收係於3500cm^{-1}附近顯示最強的寬廣帶域，1790cm^{-1}之吸收係前後寬度較寬廣的擴展偏向、於1170cm^{-1}附近顯

五、發明說明 (33)

示較強的寬度較寬廣的帶域，於610cm^{-1}附近顯示中等程度強度之寬度較寬廣的帶域」，

(4)「如請求項第3項之鑽石粉末，其中於紅外線(IR)吸收光譜之吸收係於1740cm^{-1}附近顯示中等程度強度之帶域，於1640cm^{-1}附近顯示中等程度強度之帶域，於1260cm^{-1}附近顯示寬度較寬廣的帶域」，

(5)「如請求項第1項之鑽石粉末，其中對以Cu、Kα射線為射線源之X射線繞射光譜(XRD)之布勒格角度(2θ±2°)之前述最強烈的波峰43.9°之強度的其餘布勒格角度(2θ±2°)之波峰的合計角度係11/89~19/81」，

(6)「如請求項第1項或第5項之鑽石粉末，其中於1273K加熱後的BET法而得之比表面積為1.95×10^5 m^2/kg~4.04×10^{5}m^2/kg」予以達成。

又，上述目的係以本發明之(7)「一種鑽石微粒子懸浮液，其特徵在於水1000重量分中，含有(i)具有72~89.5%全部碳、0.8~1.5%氫、1.5~2.5%氮、10.5~25.0%氧之乾燥時元素組成比，(ii)平均粒徑幾乎為2nm~50nm者(數量平均在80%以上，重量平均在70%以上)，(iii)乾燥時，以Cu、Kα射線為射線源之X射線繞射光譜(XRD)之布勒格角度(2θ±2°)於43.9°處具有最強烈的波峰，於73.5°、95°處具有特徵的強波峰，於17°處有強烈局部性的光暈，於26.5°處實質上並無波峰，(iv)乾燥時，比表面積為1.50x10^{5}m^2/kg以上，實質上全部的表面碳原子與雜原子鍵結，具有0.5m^3/kg以上的全部吸收空間之鑽石粒子0.05

五、發明說明（34）

~160重量分而成」，

（8）「如請求項第7項之鑽石微粒子懸浮液，係pH值為4.0~10.0」，

（9）「如請求項第8項之鑽石微粒子懸浮液，係pH值為5.0~8.0」，

（10）「如請求項第9項之鑽石微粒子懸浮液，係pH值為5.0~8.0」，

（11）「如請求項第7項之鑽石微粒子懸浮液，其中懸浮液中的鑽石微粒子濃度為0.1~36%」，

（12）「如請求項第11項之鑽石微粒子懸浮液，其中懸浮液中的鑽石微粒子濃度為0.5~16%」，

（13）「如請求項第7項之鑽石微粒子懸浮液，係以實質上不存在粒徑40nm以上的粒子、不存在粒徑2nm以下的粒子，存在16nm以下的小粒徑粒子50%以上的數量」，

（14）「如請求項第7項或第13項之鑽石微粒子懸浮液，係比密度為$3.20\times10^{3}kg/m^{3}$~$3.40\times10^{3}kg/m^{3}$，於紅外線（IR）吸收光譜之吸收係於3500cm^{-1}附近顯示最強的寬廣帶域，1730~1790cm^{-1}之吸收係前後寬度較寬廣的擴展偏向，於1170cm^{-1}附近顯示較強的寬度較寬廣的帶域，於610cm^{-1}附近顯示中等程度之寬度較寬廣的帶域」，

（15）「如請求項第14項之鑽石微粒子懸浮液，其中前述鑽石微粒子之紅外線（IR）吸收光譜之吸收係於1740cm^{-1}附近顯示中等程度強度之帶域，於1640cm^{-1}附近顯示中等程度強度之帶域，於1260cm^{-1}附近顯示寬度較寬廣的帶域

五、發明說明（35）

」，

（16）「如請求項第7項之鑽石微粒子懸浮液，其中對前述鑽石微粒子之Cu、Kα射線為射線源之X射線繞射光譜（XRD）之布勒格角度（2θ±2°）之最強烈的波峰43.9°之強度的其餘布勒格角度（2θ±2°）之波峰的合計角度係11/89~19/81」，

（17）「如請求項第7項或第16項之鑽石微粒子懸浮液，其中前述鑽石微粒子之1273K加熱後的由BET法而得之比表面積為$1.95\times10^5 m^2/kg$~$4.04\times10^5 m^2/kg$」予以達成。

再者，上述目的係以本發明之（18）「一種金屬電鍍液，係由於具有「（i）「具有72~89.5%全部碳、0.8~1.5%氫、1.5~2.5%氮、10.5~25.0%氧之元素組成比，（ii）平均粒徑幾乎為2nm~50nm者（數量平均在80%以上，重量平均在70%以上），（iii）以Cu、Kα射線為射線源之X射線繞射光譜（XRD）之布勒格角度（2θ±2°）於43.9°處具有最強烈的波峰，於73.5°，95°處有具特徵的強波峰，於17°處有強烈局部性的光暈，於26.5°處實質上並無波峰，（iv）比表面積為$1.50\times10^5 m^2/kg$以上，實質上全部的表面碳原子與雜原子鍵結，具有$0.5 m^3/kg$以上的全部吸收空間之鑽石粒子粉末以0.01g~160g之濃度懸浮於金屬電鍍液1L中而成者」，

（19）「如請求項第18項之金屬電鍍液，係以實質上不存在粒徑40nm以上的粒子，不存在粒徑2nm以下的粒子，存在16nm以下的小粒徑粒子50%以上的數量作為前述鑽石微粒子之粒度分布狀態」，

五、發明說明（36）

（20）「如請求項第18項或第19項之金屬電鍍液，係前述鑽石粉末之比密度為$3.20\times10^{3}kg/m^{3}$~$3.40\times10^{3}kg/m^{3}$，於紅外線(IR)吸收光譜之吸收係於3500cm-1附近顯示最強的寬廣帶域，1730~1790cm^{-1}之吸收係前後寬度較寬廣的擴展偏向，於1170cm^{-1}附近顯示較強的寬度較寬廣的帶域，於610cm^{-1}附近顯示中等程度之寬度較寬廣的帶域」，

（21）「如請求項第20項之金屬電鍍液，其中前述鑽石微粒子之紅外線(IR)吸收光譜之吸收係於1740cm^{-1}附近顯示中等程度強度之帶域，於1640cm^{-1}附近顯示中等程度強度之帶域，於1260cm^{-1}附近顯示寬度較寬廣的帶域」，

（22）「如請求項第18項之金屬電鍍液，其中對前述鑽石微粒子之Cu、Kα射線為射線源之X射線繞射光譜(XRD)之布勒格角度(2θ±2°)之最強烈的波峰43.9°之強度的其餘布勒格角度(2θ±2°)之波峰的合計角度係11/89~19/81」，

（23）「如請求項第18項之金屬電鍍液，其中於1273K加熱後的由BET法而得之比表面積為$1.95\times10^{5}m^{2}/kg$~$4.04\times10^{5}m^{2}/kg$」，

（24）「一種金屬電鍍液，係由於具有「(i)「(i)具有72~89.5%全部碳、0.8~1.5%氫、1.5~2.5%氮、10.5~25.0%氧之乾燥時元素組成比，(ii)平均粒徑幾乎為2nm~50nm者(數量平均在80%以上，重量平均在70%以上)，(iii) 乾燥時，以Cu、Kα射線為射線源之X射線繞射光譜(XRD)之布勒格角度(2θ±2°)於43.9°處具有最強烈的波峰，於73.5

五、發明說明（37）

°，95°處有具特徵的強波峰，於17°處有強烈局部性的光暈，於26.5°處實質上並無波峰，（iv乾燥時，比表面積為1.50×$10^5$$m^2$/kg以上，實質上全部的表面碳原子與雜原子鍵結，具有0.5m^3/kg以上的全部吸收空間之鑽石粒子粉末以0.01g~160g之濃度懸浮於金屬電鍍液1L中而成者）」，

（25）「如請求項第24項之金屬電鍍液，係以實質上不存在粒徑40nm以上的粒子，不存在粒徑2nm以下的粒子，存在16nm以下的小粒徑粒子50%以上的數量作為前述鑽石微粒子之粒度分布狀態」，

（26）「如請求項第24或25項之金屬電鍍液，係比密度為3.20×10^3kg/m^3~3.40×10^3kg/m^3，於紅外線（IR）吸收光譜之吸收係於3500cm^{-1}附近顯示最強的寬廣帶域，1730~1790cm^{-1}之吸收係前後寬度較寬廣的擴展偏向，於1170cm^{-1}附近顯示較強的寬度較寬廣的帶域，於610cm^{-1}附近顯示中等程度之寬度較寬廣的帶域」，

（27）「如請求項第26項之金屬電鍍液，其中前述鑽石微粒子之紅外線（IR）吸收光譜之吸收係於1740cm^{-1}附近顯示中等程度強度之帶域，於1640cm^{-1}附近顯示中等程度強度之帶域，於1260cm^{-1}附近顯示寬度較寬廣的帶域」，

（28）「如請求項第24項之金屬電鍍液，其中對前述鑽石微粒子之Cu、Kα射線為射線源之X射線繞射光譜（XRD）之布勒格角度（2θ±2°）之最強烈的波峰43.9°之強度的其餘布勒格角度（2θ±2°）之波峰的合計角度係11/89~19/81」，

五、發明說明（38）

（29）「如請求項第24項之金屬電鍍液，其中於1273K加熱後的由BET法而得之比表面積為1.95×$10^5$$m^2$/kg~4.04×$10^5$$m^2$/kg」，

（30）「如請求項第18項或第24項之金屬電鍍液，係實質上不含有陽離子性界面活性劑」，

（31）「如請求項第30項之金屬電鍍液，係於金屬電鍍液1L中以0.1g~120g之濃度懸浮前述鑽石粉而成」，

（32）「如請求項第31項之金屬電鍍液，係於金屬電鍍液1L中以1g~32g之濃度懸浮前述鑽石粉而成」，

（33）「如請求項第18項或第24項之金屬電鍍液，其中前述金屬係週期表Ia族之金屬、IIIa之金屬、 Vb族之金屬、VIa族之金屬、VIb族之金屬、VIII族之金屬或此等的合金」，

（34）「如請求項第33項之金屬電鍍液，其中前述週期表Ia族之金屬為Cu或Au」，

（35）「如請求項第33項之金屬電鍍液，其中前述週期表IIIa族之金屬為In」，

（36）「如請求項第33項之金屬電鍍液，其中前述週期表Vb族之金屬為V」，

（37）「如請求項第33項之金屬電鍍液，其中前述週期表VIa族之金屬為Sn」，

（38）「如請求項第33項之金屬電鍍液，其中前述週期表VIb族之金屬為Cr、Mo或W」，

（39）「如請求項第33項之金屬電鍍液，其中前述週期

五、發明說明（39）

表VIII族之金屬為Ni或Pt、Rh、Pd、Lu」予以達成。

再者，上述目的由本發明之(40)「一種金屬膜，係含有(i)「具有72~89.5%全部碳、0.8~1.5%氫、1.5~2.5%氮、10.5~25.0%氧之元素組成比，(ii)平均粒徑幾乎為2nm~50nm者(數量平均在80%以上，重量平均在70%以上)，(iii)以Cu、Kα射線為射線源之X射線繞射光譜(XRD)之布勒格角度(2θ±2°)於43.9°處具有最強烈的波峰，於73.5°，95°處有具特徵的強波峰，於17°處有強烈局部性的光暈，於26.5°處實質上並無波峰，(iv)比表面積為1.50×$10^5$$m^2$/kg以上，實質上全部的表面碳原子與雜原子鍵結，具有0.5m^3/kg以上的全部吸收空間之鑽石粒子0.1~2.0%之厚度0.1~350μm」，

(41)「如請求項第40項之金屬膜，係以實質上不存在粒徑40nm以上的粒子，不存在粒徑2nm以下的粒子，存在16nm以下的小粒粒徑粒子50%以上的數量作為前述鑽石微粒子之粒度分布狀態」，

(42)「如請求項第40或41項之金屬膜，係前述鑽石粉末之比密度為3.20×10^3kg/m^3~3.40×10^3kg/m^3，於紅外線(IR)吸收光譜之吸收係於3500cm^{-1}附近顯示最強的寬廣帶域，1730~1790cm^{-1}之吸收係前後寬度較寬廣的擴展偏向，於1170cm^{-1}附近顯示較強的寬度較寬廣的帶域，於610cm^{-1}附近顯示中等程度之寬度較寬廣的帶域」，

(43)「如請求項第42項之金屬膜，其中前述鑽石微粒子之紅外線(IR)吸收光譜之吸收係於1740cm^{-1}附近顯示中

五、發明說明（40）

等程度強度之帶域，於1640cm^{-1}附近顯示中等程度強度之帶域，於1260cm^{-1}附近顯示寬度較寬廣的帶域」，

（44）「如請求項第40項之金屬膜，其中對前述鑽石微粒子之Cu、Kα射線為射線源之X射線繞射光譜（XRD）之布勒格角度（2θ ± 2°）之最強烈的波峰43.9°之強度的其餘布勒格角度（2θ ± 2°）之波峰的合計角度係11/89~19/81」，

（45）「如請求項第40項之金屬膜，其中於1273K加熱後的由BET法而得之比表面積為1.95 × 10^{5}m^2/kg~4.04 × 10^{5}m^2/kg」，

（46）「一種金屬膜，係含有（i）「具有72~89.5%之全部碳、0.8~1.5%之氫、1.5~2.5%之氮、10.5~25.0%之氧之乾燥時元素組成比，（ii）幾乎為平均粒徑2nm~50nm者（數量平均在80%以上，重量平均在70%以上），（iii）乾燥時，以Cu、Kα線為射線源之X射線繞射光譜（XRD）之布勒格角度（2θ ± 2°）於43.9°處具有最強烈的波峰，於73.5°，95°處有具特徵的強波峰，於17°處有強烈局部性的光暈，於26.5°處實質上並無波峰，（iv）乾燥時，比表面積為1.50 × 10^{5}m^2/kg以上，實質上全部的表面碳原子與雜原子鍵結，具有0.5m^3/kg以上的全部吸收空間之鑽石粒子0.1~2.0%的厚度0.1~350μm者」，

（47）「如請求項第46項之金屬膜，係以實質上不存在粒徑40nm以上的粒子，不存在粒徑2nm以下的粒子，存在16nm以下的小粒粒徑粒子50%以上的數量存在作為前述鑽石微粒子之粒度分布狀態」，

五、發明說明（41）

（48）「如請求項第46或47項之金屬膜，係前述鑽石粉末之比密度為$3.20\times10^{3}kg/m^{3}$~$3.40\times10^{3}kg/m^{3}$，於紅外線（IR）吸收光譜之吸收係於$3500cm^{-1}$附近顯示最強的寬廣帶域，1730~$1790cm^{-1}$之吸收係前後寬度較寬廣的擴展偏向，於$1170cm^{-1}$附近顯示較強的寬度較寬廣的帶域，於$610cm^{-1}$附近顯示中等程度之寬度較寬廣的帶域」，

（49）「如請求項第48項之金屬膜，其中前述鑽石微粒子之紅外線（IR）吸收光譜之吸收係於$1740cm^{-1}$附近顯示中等程度強度之帶域，於$1640cm^{-1}$附近顯示中等程度強度之帶域，於$1260cm^{-1}$附近顯示寬度較寬廣的帶域」，

（50）「如請求項第46項之金屬膜，其中對前述鑽石微粒子之Cu、Kα射線為射線源之X射線繞射光譜（XRD）之布勒格角度（$2\theta\pm2^{o}$）之最強烈的波峰43.9^{o}之強度的其餘布勒格角度（$2\theta\pm2^{o}$）之波峰的合計角度係11/89~19/81」，

（51）「如請求項第46項之金屬膜，其中於1273K加熱後的由BET法而得之比表面積為$1.95\times10^{5}m^{2}/kg$~$4.04\times10^{5}m^{2}/kg$」，予以達成。

再者，上述目的係以本發明之（52）「一種鑽石微粒子懸浮液之製造方法，其特徵在於含有以利用炸藥之爆炸引起的爆炸式製造鑽石一非鑽石混合物（初期BD），氧化處理該鑽石一非鑽石混合物，由已生成的懸浮液分離出含有鑽石之相的各階段之鑽石粒子之懸浮水性液之製造方法，於前述氧化處理之後，加入其本身揮發性之鹼性材料或其分解分解生成物為揮發性之鹼性材料，使與硝酸之間生成分

五、發明說明（42）

解反應並予中和而成」，

（53）「如請求項第52項之鑽石粒子之懸浮水性液之製造方法，其中前述氧化處理階段為以150℃~250℃，14氣壓~25氣壓，至少每隔10~30分鐘進行多次」，

（54）「如請求項第53項之鑽石粒子之懸浮水性液之製造方法，其中前述氧化處理階段係由硝酸引起的氧化性分解處理，及由該氧化性分解處理之後的硝酸引起之氧化性蝕刻處理而成，而使與前述硝酸之間生成分解反應並予中和的處理係於氧化性蝕刻處理之後進行」，

（55）「如請求項第54項之鑽石粒子之懸浮水性液之製造方法，其中前述氧化性蝕刻處理係在較氧化性分解處理之際之壓力及溫度亦高的壓力及溫度下進行」，

（56）「如請求項第54項之鑽石粒子之懸浮水性液之製造方法，其中前述氧化性蝕刻處理係由一次氧化性蝕刻處理及二次氧化性蝕刻處理而成，而該二次氧化性蝕刻處理係在較前述一次氧化性蝕刻處理之際之壓力及溫度亦高的壓力及溫度下進行」，

（57）「如請求項第52項之鑽石粒子之懸浮水性液之製造方法，其中前述由利用鹼性材料之中和階段生成的懸浮液分離出含有鑽石之階段係藉由將加水予以傾析而將含有鑽石之相分離成不含有鑽石之相」，

（58）「如請求項第52項之鑽石粒子之懸浮水性液之製造方法，係藉由以前述水予以傾析將含有鑽石之相分離成不含有鑽石之相的處理之後，再於懸浮液內加入硝酸並予

五、發明說明（43）

清洗處理，分層處理成含有生成鑽石微粒子之下層懸浮液及上層排出液，進行由上層排出液分離出含有生成鑽石微粒子之下層懸浮液的處理」，

（59）「如請求項第52項之鑽石粒子之懸浮水性液之製造方法，其中由上層排出液分離出含有前述生成鑽石微粒子之下層懸浮液的處理係靜置前述硝酸清洗處理後之懸浮液的處理」，

（60）「如請求項第52項之鑽石粒子之懸浮水性液之製造方法，係於含有前述生成鑽石微粒子之下層懸浮液內，再施以pH調整及濃度調整處理，使懸浮液調整成4.0~10.0之pH值，0.01~32%之鑽石微粒子濃度」，

（61）「如請求項第60項之鑽石粒子之懸浮水性液之製造方法，係於前述含有生成鑽石微粒子之下層懸浮液內，再施以pH調整及濃度調整處理，使懸浮液調整成5.0~8.0之pH值，0. 1~16%之鑽石微粒子濃度」，

（62）「如請求項第61項之鑽石粒子之懸浮水性液之製造方法，係於含有前述生成鑽石微粒子之下層懸浮液內，再施以pH調整及濃度調整處理，使懸浮液調整成6.0~7.5之pH值，0. 1~16%之鑽石微粒子濃度」。

再者，上述目的，係以本發明之(63)「一種鑽石粉末之製造方法，其特徵在於以將請求項第7項至第17項中任一項之鑽石微粒子懸浮液予以離心分離並自懸浮液取出鑽石微粒子，並在400℃以下的溫度乾燥為特徵的(i)具有72~89.5%全部碳、0.8~1.5%氫、1.5~2.5%氮、10.5~25.0%

五、發明說明 (44)

氧之元素組成比，(ii)不存在粒徑1000nm以上的粒子，不存在粒徑30nm以下的粒子，數量平均粒徑(ϕMn)為150~650nm之狹窄分散形，(iii)以Cu、Kα射線為射線源之X射線繞射光譜(XRD)之布勒格角度(2θ ± 2°)於43.9°處具有最強烈的波峰，於73.5°、95°處具特徵的強波峰，於17°處有強烈局部性的光暈，於26.5°處實質上並無波峰，(iv)比表面積為1.50x10^{5}m^2/kg以上，實質上全部的表面碳原子與雜原子鍵結，具有0.5m^3/kg以上的全部吸收空間」予以達成。

以下詳細說明本發明。

[UDD、UDD懸浮液、該等的製造]

本發明之粗鑽石(以下亦稱作攙混鑽石(blend diamond)或BD)係藉由採用上述[Science, Vol. 133, No. 3467(1961)，pp1821-1822]、日本特開平1-234311號公報、日本特開平2-141414號公報、[Bull. Soc. Chim. Fr. Vol. 134(1997). pp875-890]、[Diamond and Related materials Vol. 9(2000)，pp861-865]、[Chemical Physics Letters, 222(1994) pp343-346]、[Carbon, Vol. 33, No. 12(1995), pp1663-1671]、[Physics of the Solid State, Vol. 42, No. 8(2000), pp1575-1578]、[Carbon Vol. 33, No. 12(1995), pp1663-1671]、[K. Xu. Z. Jin, F. Wei and T. Jiang, Energetic Materials, 1, 19(1993) (in Chinese)]、日

五、發明說明 (45)

本特開昭63-303806號公報、日本特開昭56-26711號公報、英國專利第1,154,633號、日本特開平3-271109號公報、日本特表平6-505694號(WO93/13016號)公報、[碳]，第22卷第2期第189~191頁(1984)、Van Thiei M. & Rec., F. H. [J. Appl. Phys. 62, pp. 1761~1767(1987)]、日本特表平7-505831號公報(WO94/18123號)或美國專利第5,861,349號說明書等記載之採用炸藥的爆炸法可予製造。至於較宜的製法之具體例容後詳細說明。

以此種爆炸法製造的粗鑽石(BD)係由粒徑數十至數百nm，視情形而異至數百nm為止的UDD及非石墨而成的形狀者，再者，粒徑1.7~7nm之極小的奈米團簇尺度之鑽石單位(奈米級鑽石)牢固的凝集，不可機械性的破壞或極難機械性的破壞之凝集體。換言之，係由最低4個至普通十數個、數百個之視情形至數千個之奈米級鑽石的牢固凝集體，BD係UDD之集合物，可予偵檢出極少量的微小(1.5奈微米以下)非晶形鑽石及石墨、非石墨碳超微粒子。

於本發明之UDD製造方面，藉由將由炸藥之爆炸引起的移轉所生成的縮合碳相在液相中階段性的氧化處理，可分解非鑽石構造之部分。氧化時宜為採用硝酸。視所期待的，為溶出金屬氧化物之雜質，亦可事先以鹽酸處理。首先將夾雜粗鑽石(BD)之縮合碳予以氧化分解並由碳相分離採取鑽石部分。

其次，將覆蓋粗鑽石(BD)之表面部分的非鑽石碳予以氧化分解及氧化蝕刻而予去除，再者氧化蝕刻正形成鑽石

五、發明說明（46）

表面之一部分的非鑽石碳並予去除。於氧化蝕刻之後，為較充分的去除非鑽石質碳，進行伴隨有小規模爆炸之中和處理。正形成著覆蓋鑽石部分表面之非鑽石碳及鑽石表面之一部分的非鑽石碳，可被視作主要在作為鑽石合成反應之炸藥的爆炸而引起的移轉過程，一旦經予合成的鑽石受迅速減少的壓力及仍足夠高的溫度之影響，藉由再度回復至原來的石墨之移轉反應生成者。當然，並非依此理論限制本發明者。正形成著覆蓋鑽石之表面部分的非鑽石碳及奈米級鑽石之表面層的一部分之非鑽石碳之由氧化分解及氧化蝕刻的去除，係可同時進行，或宜為依序進行。

構成經予精製的生成物(UDD)之奈米級鑽石，係利用相干散射光電場(coherent scattering field, CSF)方式測得的平均粒徑為$42 \pm 2 \times 10^{-10}$m，具有鑽石晶格構造之UDD核部分的性質、及分散於UDD全體而不形成晶格，且具有未滿1.5×10^{-10}m之原子間隔的微少量碳原子之凝集體，亦由本發明之測定結果，可予偵測出，惟另一方面，若依本發明之另外方法的測定結果時，於經予精製的生成物之粒子內部界面亦可予偵檢出極微少量的碳原子之凝集體之性質，其相互原子間隔係由採取高士分布，可得知粒子內部界面之碳原子之凝集體係非晶形。

習用的此種UDD，通常係具有$(2.5\sim3.5) \times 10^{3}m^2/g$之比表面積及$(0.3\sim1.0) \times 10^{-3}m^3/kg$之孔部容積。又已加熱至1273K時並無比表面積之減少。習用的UDD係於懸浮的情形、粒子尺度為最大1000×10^{-6}m，惟將此乾燥的情形，予以

五、發明說明（47）

凝集即成為粒徑分布呈多分散的粉體，在惰性氣圍中加熱的情形，由873K採取球粒（spherolite）形狀的UDD粒子開始增加，然而此種球粒形狀的UDD粒子係以（100~150）× 10^6Pa之壓力施加可使崩壞。其後生成由再凝集引起的再度之多分散粉體的可能性變少。

針對此點，本發明之UDD粒子由於合成過程之非均勻的條件、具有高密度之缺陷、較大的比表面（與習用者位數不同之1.50× 10^5 m^2/kg以上的大小），且此種較大的表面全體係具有已發達的高活性度，過量的焓。又基於P/P_s = 0.995（在此，P表示由N_2氣所填充的孔內部之表面積，P_s表示為形成N_2氣之單層而用的氮氣分壓）之全部吸收空間為0.5 m^3/kg以上，此值亦與習用的此種者之值大不相同，此等性質係證實本發明之UDD的有用性。

至於進一步的特徵，係於本發明之UDD，若非以非常嚴苛的條件下時欲予去除一事較顯著困難的數、量之揮發性物質及固態雜質會存在於表面。揮發性物質係CO、CO_2、N_2、H_2O、H_2SO_4、HNO_3類來自酸之殘餘物（化學精製後），固態雜質係非鑽石、金屬之氧化物、碳化物類不溶性化合物、鹽雜質。結果，本發明之UDD係具有72~89.5%全部碳、0.8~1.5%氫、1.5~2.5%氮、10.5~25.0%氧（習用的一般鑽石係具有普通90~99%全部碳、0.5~1.5%氫、2~3%氮、未滿10%氧）之元素組成。全部碳之中90~97%為鑽石結晶，10~3%為非鑽石碳。

供本發明之UDD用的BD之雜質，係理論上可分成（i）水

五、發明說明（48）

溶性電解質(ionized)、(ii)已化學鍵結至鑽石表面上的加水分解性及離子性者(官能性表面基之鹽的形式者)、(iii)水不溶性者(表面之機械性雜質、不溶性鹽、不溶性氧化物)、(iv)經予包含於鑽石結晶晶格內或予膠囊化者，惟前述(i)及(ii)係於UDD之精製過程所形成者，基本上(i)之水溶性電解質係可藉由水洗去除，然而欲較有效的去除時宜為以離子交換樹脂處理。

供本發明之UDD用的BD之表面官能性基，係作為離子源之－COOH、－OH、－SO_3H、－NO_3、－NO_2類型式之基，此等基係至少精製至成UDD後亦可殘留者，又亦可設於精製步驟而得者。然而，此鑽石本身係可被視作離子交換材，故利用離子交換材處理此UDD之水性懸浮液使表面基成非鹽狀態，若考慮其後的使用，則係較有效的。

上述(iii)之水不溶性的雜質，係由金屬、金屬氧化物、金屬碳化物、金屬鹽(硫酸鹽、矽酸鹽、碳酸鹽)類已分離的微粒子及未能分離的表面鹽、表面金屬氧化物之二者而成。為去除此等，亦即為轉換成可溶性之形式，於本發明則採用酸。

於本發明，採用各種方法，雖可去除前述(i)至(iii)之雜質40~95%，惟未能完全去除雜質，又於本發明，欲完全去除雜質一事並非必要不可或缺的。即使暫時不討論前述(iii)之雜質的完全去除，利用化學方法之去除前述(iv)之雜質並不切實際。構成雜質之基本的元素，有矽、鈣、鐵、硫、鈦、銅、鉻、鉀，此等係實質上經常以少量

五、發明說明（49）

存在著。具有已發達的活性表面之本發明之UDD，係具有由溶液中吸收去除雜質之能力者，可使用於該用途上。因此反之，對若干雜質，亦即矽、鉀及鐵之一部分，係可使UDD之精製技術所用的水之硬度降低。鐵係基本上的技術性雜質（亦即可容易使用於爆炸法之材料），欲去除成0.1至0.5重量%以下之濃度一事係較困難的。鐵之該種雜質量係主要存在於表面上。

本發明之UDD粒子雖含有相當數及量之揮發性雜質（最高10重量%），惟藉由在0.01Pa之真空中熱處理可精製此等或可使含有量減少。此時，適當的加熱溫度係在現在時刻至400℃，最適的加熱溫度係至250℃為止。

另一方面，若依其他的觀點時，本發明之最大的科學見解係在於使由炸藥之爆炸而得的人工粗鑽石（經予攙雜的鑽石、BD）之寬度較寬廣的各種精製操作及生成UDD之組成及各種特性間之關係可予明瞭。

在先於本發明之前，以硝酸為準的各種氧化系處理，又以有機溶劑（烴、醇類）為準的各種非氧化系處理BD，對生成UDD之組成及特性予以檢討的結果，彙整成下表所示。

五、發明說明（50）

表 2

BD 試樣之處理條件	生成物之組成	每 100 分碳中之雜元素
當初，$\alpha=0$ (重量%)	$C_{100}H_{5..3}N_{2..8}O_{4.1}$ C：86.48%、H：0.81%、N：2.22%、O：10.49%	12.2
利用烴(C_nH_{2n+2})之處理 (重量%)	$C_{100}H_{13.8}N_{2..9}O_{4.6}$ C：90.36%、H：1.04%、N：3.06%、O：5.56%	21.3
利用醇($C_nH_{2n+1}OH$)之處理(重量%)	$C_{100}H_{15..3}N_{2..6}O_{8.0}$ C：86.96%、H：1.12%、N：2.24%、O：9.28%	26.1
氧化程度α＝[(Cox ” in Cox ’)/ Cox]×100 式內、「Cox」係表示 BD 或 UDD 中之氧化而得的全部碳量、「Cox ” in Cox」係表示已氧化處理完畢的試樣(Cox ‘)中之氧化而得的殘留碳量。		

對BD利用有機溶劑(烴(C_nH_{2n+2})及醇($C_nH_{2n+1}OH$)之非氧化性處理係不影響UDD粒子之碳架構，生成表面官能基之變化，並使BD之元素組成變化。亦即烴及醇之鍵結至UDD，係隨著消耗而使含氫分及含氧分相對的提高，合計雜元素(氫、氮、氧)之數量增加至約2倍。

[UDD之製造]

由本發明而得之經予改良的UDD懸浮液之製造方法，係以炸藥之爆炸引起的爆炸式製造鑽石－非鑽石混合物(初期BD)，氧化處理該鑽石－非鑽石混合物，於含有已生

五、發明說明（51）

成的懸浮液分離出含有鑽石之相的各階段之鑽石粒子之懸浮水性液之製造方法，前述氧化處理之後，加入其本身揮發性之鹼性材料或其分解反應生成物係揮發性之鹼性材料，使在與硝酸之間生成分解反應而予中和為特徵。

前述氧化處理階段係在150℃~250℃，14氣壓~25氣壓至少每隔10~30分鐘進行多數次為宜。又前述氧化處理階段係由利用硝酸之氧化性分解處理及該氧化性分解處理之後的利用硝酸之蝕刻處理而成，使在與硝酸之間生成分解反應並中和的處理，以在氧化性蝕刻處理之後進行為宜。

再者，前述氧化性蝕刻處理，宜為在較氧化性分解處理之際之壓力及溫度高的壓力及溫度進行，再者，前述氧化性蝕刻處理係由一次氧化性蝕刻及二次氧化性蝕刻處理而成，該二次氧化性蝕刻處理宜為在較前述一次氧化性蝕刻處理之際之壓力及溫度亦高的壓力及溫度進行。又利用前述鹼性材料之於中和階段予以中和並由已生成的懸浮液分離出含有鑽石之相的階段，加水並予傾析分離出含有鑽石之相及不含有鑽石之相為宜。

再者，藉由前述以水予以傾析而得並分離出含有鑽石之相及不含有鑽石之相的處理之後，再於懸浮液內加入硝酸進行清洗處理，分層處理成含有生成鑽石微粒子之下層懸浮液及上層排出液，進行由上層排出液分離出含有生成鑽石微粒子之下層懸浮液的處理為宜。又由上層排出液分離出含有前述生成鑽石微粒子之下層懸浮液的處理，可為靜置前述硝酸清洗處理後的懸浮液之處理。

五、發明說明（52）

再者於含有前述生成鑽石微粒子之下層懸浮液內，再施以pH調整及濃度調整處理，可調整成懸浮液為4.0~10.0之pH值，宜為5.0~8.0之pH值，較宜為6.0~7.5之pH值，0.05~16%之鑽石微粒子濃度、宜為0.1~12%之鑽石微粒子濃度，較宜為1%~10%之鑽石微粒子濃度。

因此，由本發明之經予改良的UDD懸浮液之製造方法，係含有以利用炸藥之爆炸的爆炸式製造鑽石一非鑽石混合物（初期BD），氧化性分解處理該鑽石一非鑽石混合物，氧化性蝕刻處理經予精製的該鑽石一非鑽石混合物，於含有生成物之硝酸水溶液內，加入其本身揮發性之鹼性材料或其分解反應生成物揮發性的鹼性材料，使在與硝酸之間生成分解反應並予中和，藉由水傾析所生成的懸浮液，於已經過傾析階段之懸浮液內加入硝酸並予清洗、靜置，由上層排出液排出含有生成鑽石微粒子之下層懸浮液，利用硝酸清洗，視所期待的，將經予清洗的懸浮液予以離心分離，於經予分離的懸浮液內，視必要時施以pH調整及濃度調整並製備鑽石懸浮液水性液之各階段作為較佳的態樣。

又於製造本發明之鑽石粉末時，將前述鑽石微粒子懸浮液離心分離並由懸浮液取出鑽石微粒子，在400℃以下，宜為250℃以下的溫度，非氧化性氣圍氣下乾燥較宜。

藉由如此進行，可以較高的產率（1~5%之產率）製造出含有本發明之經予精製的粒徑奈米級單位（例如平均粒徑4.2nm）之超微粒鑽石（在此亦稱作奈米級鑽石，將此奈米

五、發明說明（53）

級鑽石之較難分割的凝集體亦稱作超分散的鑽石或UDD）及此奈米級鑽石之數個（最低4個）~數百個已凝集的UDD（通常為由4nm至70nm粒徑）之分散安定性優越的水性懸浮液，亦即（i）具有72~89.5%全部碳、0.8~1.5%氫、1.5~2.5%氮、10.5~25.0%氧之元素組成比，於水99.95~84重量分中，以含有（i）具有72~89.5%全部碳、0.8~1.5%氫、1.5~2.5%氮、10.5~25.0%氧之乾燥時元素組成比，（ii）平均粒徑在2nm~50nm之範圍（數量平均80%以上，重量平均70%以上）、（iii）乾燥時，以Cu, Kα射線為射線源之X射線繞射光譜（XRD）之布勒格角度（2θ ± 2°）於43.9°處具有最強烈的波峰，於73.5°、95°處有具特徵的強波峰，於17°處有強烈局部性的光暈，於26.5°處實質上並無波峰，（iv）比表面積為1.50 × $10^5 m^2/kg$以上，實質上全部的表面碳原子與雜原子鍵結，具有0.5m^3/kg以上的全部吸收空間之鑽石粒子0.05~16重量分為特徵的鑽石微粒子懸浮液，及由此懸浮液而得之奈米級鑽石或UDD通常以數個（最低4個）~數十個~數千個，通常以數十個~數百個準凝集的UDD粉末（數目平均粒徑通常為300~500nm，粒徑1000nm以上的粒子，粒徑30nm以下的粒子係不存在且宜為150~650nm之狹窄分散形）。準凝集的UDD粉末係在酸性氣圍的水介質中，藉由例如超音波分散處理，可使分解成原來的基本性UDD粒子。

於本發明之奈米級鑽石粒子及UDD粒子之粒徑，係由採用電泳光散射光度計（型式ELS-800）之動態光散射測定的結果而得者。此電泳光散射法之測定範圍係1.4 nm~5 μ

五、發明說明（54）

m，於此範圍之粒子係藉由在液中平移、旋轉、折射等布朗運動，其位置、方位、形態會時時刻刻變化，故利用此現象，由沉降於介質中的粒子之大小及沉降速度之關係測定粒徑者，若照射雷射光至正進行布朗運動之粒子上，則來自粒子之散射光係由對應於各自的粒徑之波動（Fluctuation）會出現、故採用光子偵檢法並觀測此波動現象，採用光子相關法（無規變動之解析技巧之一；理化學辭典）解析結果。

又，本發明之奈米級鑽石粒子及於UDD一金屬之複合膜中的奈米級鑽石粒子及UDD之平均粒徑及粒度分布，係基於SEM照相及TEM照相之影像解析而成者。

[電鍍浴、金屬膜]

本發明之UDD係不限於鑽石特有的高硬度、低導電性，具有低介電性、低感磁性等優越的電磁特性、高潤滑性、較小的導熱度及優越的耐熱性、粒度分布寬幅較小的超微粉末特有之優越的分散特性、又除表示優越的表面活性、離子尤其陽離子交換性、金屬材料及陶瓷之較高的親和性等之外，鑽石結晶之中除雙方形結晶外的特有粒形，亦即粒子之形狀非為長方形或板狀的扁平形，例如以作成匯聚成如立方體般的體積形狀者屬多，且藉由來自BD之氧化性分解處理或氧化性蝕刻處理，以多孔質之活性粒子具有圓角的情形屬多。

此UDD，係無色透明，即使混合入其他材料內，因均

五、發明說明（55）

勻的充分分散，故亦幾乎未能目視其存在，又即使經予分散於固形組成物中亦幾乎未能觸摸感知。因此，以汽車、二輪機車組件模具、太空產業用機器材及航空機用機器材、化學工廠、電腦用或電子機器要件及組件或OA機器用或照相機等光學機器用要件及組件（記憶元件、開關元件等）及磁帶或CD等記錄煤体等之褶動性、潤滑性、耐磨耗性、耐熱性、耐熱膨脹性、耐剝離性、耐水耐藥品及耐氣体腐蝕性之改善、外觀及觸感之改善、色調之改善、比重密度之改善為目的，可添加於潤滑性組成物、燃料組成物、潤滑脂類糊狀組成物、成形用樹脂組成物、橡膠組成物、金屬材料、陶瓷組成物等內，又以粉末之形態本身可使存在於機械之褶動部位等，或可用作離子交換材徑口投藥至生體內等各種用途，惟此UDD係於懸浮液、尤指水性懸浮液時表示出優越的分散安定性作為基本的優點。

亦即，本發明之UDD係於水性相中以15.5%濃度含有製成乾燥微粉末時之UDD含碳率98.22%，於氧化精製處理之可氧化的殘存碳0.93%、不燃燒性殘渣0.85%之UDD的1100g（UDD含有量170g）之市售的水性UDD懸浮液，係製成商品時可保證有24個月之壽命。

於水性相中以12.5%濃度含有製成乾燥微粉末時之UDD含碳率98.40%，於氧化精製處理之可氧化的殘存碳0.85%、不燃燒性殘渣0.75%之UDD的2010g（UDD含有量251g）之其他的水性UDD懸浮液、亦於製成商品時可保證有24個月之壽命。

五、發明說明（56）

於水性相中以11.0%濃度含有製成乾燥微粉末時之UDD含碳率98.87%，於氧化精製處理之可氧化的殘有碳0.73%、不燃燒性殘渣0.4%之UDD的552g（UDD含有量56g）之其他的水性UDD懸浮液，亦於製成商品時可保證有24個月之壽命。

於水性相中以11.5%濃度含有製成乾燥微粉末時之UDD含碳率98.8%，於氧化精製處理之可氧化的殘存碳0.8%、不燃燒性殘渣0.4%之UDD的1044 g（UDD含有量120g）之其他的水性UDD懸浮液，亦於製成商品時可保證有24個月之壽命。

然而，本發明之UDD為水性懸浮液時，即使在最高16%之濃度、室溫（15℃~25℃）保存約6個月，亦不生成UDD之凝集、沉澱。通常，水性組成物之品質降低程度，係在保存溫度每上升約10℃時會倍增。例如現在的電鍍處理係幾乎在經予加熱的高溫操作下進行，故本發明之UDD水性懸浮液之此種高溫耐久性即成為非常有利的。然而，通常以在5℃~70℃保存係較有利的。

本發明之UDD，雖係被視作有其表面之各種羰基之存在所致，然而具有上述的優越分散安定性及較高的活性度，表示出與N型半導體類似的行為，製成水性懸浮液時，顯示出弱酸性、具有若干的導電性，能耐通常60℃或70℃之條件下的使用，惟在超過該種溫度之條件下的使用，需予避免為宜。本發明之UDD水性懸浮液係在pH10以下，通常pH4.0~10.0，宜為pH5.0~8.0，較宜為pH6.0~7.5製備。

五、發明說明（57）

懸浮液之pH若超過10時，則較成為不安定。

如日本特公昭63-33988號公報、特開平4-333599號公報、特開平8-20830號公報、材料試驗技術第40卷第4期第95頁、及色材第71卷第9期第541頁~547頁所記載般，為圖求懸浮液微粒子之分散安定化，通常須添加界面活性劑。

然而，於本發明之UDD水性懸浮液之情形，界面活性劑之添加係必要不可或缺的。即使添加界面活性劑亦可使保持分散安定，但若添加界面活性劑時，則亦有損及UDD水性懸浮液之分散安定性。尤其於該UDD水性懸浮液長期保存糊狀的濃度懸浮液時，該傾向則較強烈。因此，本發明之UDD水性懸浮液例如可較典型的適用於電鍍。電鍍浴通常以酸性者居多，於作成電鍍浴時，則通常經予調整pH值。因此，經予調整pH後，可添加界面活性劑，又為確保UDD之良好的分散，以施加攪拌為宜。如此於本發明，在保存UDD水性懸浮液的情形及例如使用作電鍍浴的情形，當然UDD分散條件係本身可有差異的。

使用本發明之UDD水性懸浮液於電鍍方面時，至於對象金屬，可舉出週期表Ia族之金屬、IIIa族之金屬、Vb族之金屬、VIa族之金屬、VIb族之金屬、VIII族之金屬，其中Ia族之金屬，宜為採用Cu，Au，IIIa族之金屬宜為In，Vb族之金屬宜為V, VIa族之金屬宜為Sn, VIb族之金屬宜為Cr、Mo、W，VIII族之金屬宜為Ni，Pt，Rh，Pd，Lu，或此等的合金。此等通常係以水溶性金屬鹽或錯合物鹽之形式被使用著。酸根係例如鹽酸、硫酸、硼酸、錫酸、硼

五、發明說明（58）

氟化酸、鉻酸、氰酸類源自無機酸者亦可，或磺胺酸、醋酸、苯二磺酸、甲酚磺酸、?酚二磺酸類源自有機酸者。

於本發明之電鍍係含有電解電鍍、無電解電鍍及電鑄，於電鍍浴（電鍍液）內，添加本發明之UDD水性懸浮液至電鍍液1L中的UDD濃度成0.01g~160g，宜為0.05g~120g，較宜為1.0g~32g，更宜為1.0g~16g。此種UDD濃度，由本發明之UDD懸浮液之上述濃度觀察，顯而可知係可非常簡單的調整。本發明之電鍍液由於無UDD之凝集，與習用者相較，亦可以高濃度含有UDD，於電鍍處理中亦藉由發生於電極附近的氣泡可避免UDD之沉澱，又於電鍍處理中亦由於通常經予施加的攪拌可較確實的避免沉澱。由電鍍而得的膜厚雖亦依電鍍條件、電鍍膜之使用目的及被電鍍支持體而異，惟通常在0.1~350 μm之範圍，宜為0.2~100 μm之範圍，例如在電解電鍍方面，鍍金(Au)時在0.1~0.5 μm，鍍銠(Rh)時在0.1~10 μm，鍍鎳(Ni)時在3~30 μm，鍍鉻(Cr)時在5~100 μm，在膜厚較厚的電鑄方面Ni電鑄時最大為350 μm。

如第1圖所示般，但是在鍍鋁(Al)時，係藉由陽極氧化使形成Al_2O_3，此Al_2O_3膜係多孔性，本發明之UDD粒子係以不可逆的進入孔中，可改善Al_2O_3膜之特性。

本發明之UDD水性懸浮液，如上述般在不攪拌的長期保存下以最高16%之濃度可穩定的使用。供電鍍用的情形，懸浮液中的UDD濃度若較高時，則可使於電鍍膜中含有較多的量，例如若採用1L中含有UDD 1g之鍍鎳液時，則

五、發明說明（59）

可使電鍍膜中的UDD含有量含有0.2%/電鍍膜重量；若採用1L中含有UDD 10g之鍍鎳液時，則可使電鍍膜中UDD含有量含有0.7%/電鍍膜重量，與懸浮液中的UDD含有率(g/電鍍液1L)之常用對數約略成比例，可使電鍍膜中的UDD含有率(10-2g/電鍍膜g)增加。鍍鎳時，可使電鍍液中通常UDD含有率1%/電鍍膜重量，最高可使含有接近含有率16%/電鍍膜重量(攪拌下)。同樣的，對鍍銀(Ag)時，可使電鍍液中通常含UDD率0.1~0.2%/電鍍膜重量，最高含有率5%/電鍍膜重量(攪拌下)、鍍鉻(Cr)時，可使含有最高7.0%/電鍍膜重量(攪拌下)。

然而，極高濃度之UDD懸浮液，係容易生成UDD之沉澱或凝集，欠缺穩定性，又低濃度之UDD懸浮液，係易於降低電鍍膜中的含UDD率，故本發明之UDD懸浮液之濃度係有0.05~1.6%之UDD的必要，宜為0.1~12%之濃度，較宜為1~10%之濃度。未滿0.05%之濃度在改善電鍍金屬膜之特性方面，欲使於金屬膜中含有足夠的比率之UDD一事係有困難的，以超過16%之濃度在懸浮液之穩定性方面常造成障礙。

本發明之UDD，由於表面上大量存在的帶負電性官能基、表面活性、親和性優越，又粒徑分布上不含有大粒徑粒子，具有狹窄的粒度分布，與向來的鑽石超微粒子不同，較難生成沉澱，在水性懸浮液中呈穩定的懸浮著。如先前所述，本發明之UDD懸浮液係水性者時，界面活性劑之添加並非必要不可或缺的，反之有損及懸浮穩定性。此

五、發明說明（60）

係被推測基於下述的機構者。

亦即，習用的鑽石超微粒子之情形，雖然被添加有陽離子界面活性劑，然而於本發明之懸浮液內若添加陽離子性界面活性劑時，則如第2圖(A)典型的表示般，界面活性劑係陽離子部位為UDD表面之帶負電性的官能基所吸引，界面活性劑之疏水性長鏈烴基終端係朝外側予以定向，故變成無親水和性。

另一方面，如第2圖(B)典型的表示般、本發明之帶負電性UDD粒子，係在電鍍液中與陽離子性金屬原子吸引成整體化，容易破壞且容易再構築，形成假網狀構造，此假網狀構造體，係受施加電壓之影響而在電鍍液中朝陰極電泳，保持原狀的析出成混合金屬電鍍。

因此，如第3圖(A)典型的表示般，本發明之含有UDD金屬膜，係於膜中均勻且高密度的分散著UDD粒子。相對於此，習用的含有UDD之金屬膜，係如第3圖(B)典型的表示般，對金屬膜厚度方向，被電鍍基質側之含UDD率係較低，金屬膜表面側之含UDD率係較高，且UDD粒子係完全不被嵌埋於金屬膜中，亦有由膜表面露出的情形。此係基於以習用的界面活性劑為必須成分添加的含有UDD之電鍍液中存在的金屬原子及UDD間之荷電狀態及粒徑之不同的輸率差所致，本發明並非受此種理論所限制者，惟在烴系有機溶劑之樹脂液中使用已添加界面活性劑的本發明之UDD粉末之際之充分混合性，係被視作支持此理論者。

五、發明說明（61）

[樹脂組成物]

至於本發明之由添加UDD而予改質的聚合物之應用領域，可舉出汽車及拖曳車工業、造船、醫療、化學工業及石油產業、密封材料製造、各種目的之上鎖技術、保護技術及抗摩擦膜薄膜技術。由UDD而得的氟系彈性體之冷硬化及浸漬法，係可得具有下列特徵之被覆。亦即，可使(i)烴及極性溶劑之滲透性由$1.389\times10^{-7}kg/m^2\cdot sec$降低50倍至$0.0278\times10^{-7}kg/m^2\cdot sec$。

在含鹽分之酸及鹼環境下，本發明之已添加UDD的乙烯/全氟烷基乙烯基醚共聚物(保護被膜)係表示極高的化學耐久性。(ii)將金屬之乾摩擦係數減少至0.01以下。(iii)改善前述共聚物彈性體之耐久性，已拉伸100%之乙烯/全氟烷基乙烯基醚共聚物彈性體之情形，拉伸應力係數為由8.5MPa增加至92MPa，耐破裂強度由15.7MPa增加至173MPa，各自增加10倍以上。同時，相對拉伸伸長率由280%增加1.6倍至480%，而相對拉伸伸長率殘存率則由108%降至81%，亦即減少至約1/1.2。(iv)如下述般增加接著劑之貼合強度。亦即(a)關於活性表面，對鋼(CT級)之貼合強度使由1.7kN增加至5.1kN，對鋁之貼合強度使由0.5kN增加3.3kN，亦即使增加約3~6倍，又對鋅之貼合強度亦使同等程度倍增著，(b)關於不活性表面，對鉛及銅之貼合強度使提高至2.8kN~3.3kN，(c)各種被膜試樣，在4000MHz因應膜厚，具有2.58~2.71之介電正切損失($\tan\delta$)，在5000MHz因應膜厚，具有最高15之導磁率

五、發明說明（62）

（penetration factor）及最高12.4之可逆導磁率（reflection factor），在11000MHz因應膜厚可達最高14.3之導磁率及最高12.4之可逆導磁率的改善。

如此，含有本發明之UDD被膜，係改良其物理、機械的特性，並使在$2 \times 10^6 kg/m^2$之壓力施加下的操作成為可能。(d)以本發明之UDD改質聚矽氧烷的被膜，係改善聚矽氧烷彈性體之耐久性，拉伸100%之各該彈性體時，抗拉應力係數係由19MPa增加3倍至53MPa，耐拉伸破裂強度亦由52MPa增加3倍至154MPa。(e) 含有本發明之UDD的氟系橡膠，係具有下列的耐彈性特性及熱老化耐久性。亦即，已拉伸100%的各該氟系橡膠之應力，係由7.9MPa增加1.6倍至12.5MPa，耐拉伸破裂強度亦由210MPa增加1.35倍至285MPa。又含有本發明之UDD的氟系彈性體，係使耐摩擦老化性增加1.5~2倍。聚異戊二烯之情形亦非常接近此增加率。再者，含有本發明之UDD的氟系橡膠，即使經過加熱老化，物理機械的特性係與未加熱的通常組成之氟系橡膠的特性相同水準或該水準以上之水準。在加熱老化之過程，UDD係不使氟系橡膠之構造生成破壞，倒不如進行相反的作用。如此，含有本發明之UDD的氟系橡膠，係表示經予改良的彈性體特性。

氟系橡膠之已拉伸300%時的應力，係由7.7MPa增加1.4倍至成12.3MPa，耐拉伸裂斷強度由139MPa增加至成148MPa。此氟系橡膠之在甲苯中的最大膨潤度則降低至45%，如此，此氟系橡膠係具有較高的硬化度、較高的耐久性

五、發明說明（63）

（較習用者高約30%）、較高的耐機械疲勞性。由此各種耐久特性之增加而得的拉伸率增大，係並不拘限向來的常識之窠臼，表示著各該氟系橡膠之分子構造上的變化，此事實係由黏著性自1.7MPa增加1.6倍至2.7MPa可予證實。

利用本發明之UDD進行的此橡膠之改質，係不使彈性變化下，使經予檢討的所有特性（拉伸300%時之應力、裂斷強度及撕裂強度）提高1.6~1.8倍。含有本發明之UDD的此橡膠，在油中，與不含有本發明之UDD的氟系橡膠相比，係具有較高的硬度（拉伸300%時，由5.8MPa增加至7.4MPa，伸長率由700%降低至610%）。若同時添加本發明之UDD及人造碳粉於此橡膠內時，則撕裂強度係變化較標準試樣高25~35%。

於以丁二烯（70莫耳）一苯乙烯（30莫耳）共聚合物為主的普通橡膠混合物內，添加本發明之UDD時，與標準試樣比較，黏著強度由1.6MPa增加1.5倍~2.0倍至成3.1MPa。含有本發明之UDD的此共聚物橡膠，係具有與標準試樣相同的普通耐久性，且硬度高，撕裂強度由71kN增加約2倍程度至135kN，拉伸300%時之應力係由7.9MPa增加約1.44倍程度至11.4MPa。

由本發明之UDD所改質的丁二烯一乙烯?橡膠B14，係表示出下述的各種特性，亦即減少1.5倍之摩擦係數，增加1.4倍之疲勞耐久性、增加1.7倍之彈力性、耐白濁化（frost resistance）性（降低8~10%之玻璃轉移溫度）。

由本發明之UDD所改質的天然橡膠（馬來西亞橡膠RSS

五、發明說明（64）

），係隨著摩擦係數、疲勞耐久性之增加，在拉伸300%時之應力由1.8MPa提高約3倍程度至5.4MPa。又，含有本發明之UDD的環氧系接著劑時，表示出黏度及高貼合強度。

本發明之UDD係較合適的使用於懸浮聚合、共聚合、化學硬化、電子射束硬化，氣體火焰加熱硬化、靜電塗裝硬化類的聚合反應。至於含有本發明之UDD的聚合物組成物之優點，可舉出有(i)經予改善的強度、耐候性、耐摩擦性，(ii)聚氟系彈性體及全氟系聚合物之低摩擦係數及聚異戊二烯之高摩擦係數，(iii)供精密技術、精密製品使用的材料及應用至被覆物之品質提高及商品價值之提高。本發明之UDD使用量，通常對聚合物及橡膠每1000kg為1~5kg，對薄膜及被覆膜時則每1000m^2為1~5kg。

[對潤滑油、潤滑脂、潤滑性冷卻材、油壓液之應用]

於以本發明之UDD經予改質的潤滑油組成物之適用領域方面，可舉出有機械製造、金屬機械、引擎製造、造船、航空機、搬運裝置。由具有超硬度，5×10^{-7}m以下的小粒徑粒子而成的含有本發明之UDD的潤滑油，係對沉降之耐性非常高，可使摩擦力矩降低20~30%，可使摩擦表面之疲勞降低30~40%，本發明之UDD於潤滑油中的使用量，通常每1000kg基油為0.01~0.2kg。

[至其他領域之使用]

再者，本發明之UDD係添加於供製造耐摩耗性之超硬

五、發明說明（65）

工具而予燒結處理的金屬材料之成形用組成物，陶瓷材料之成形用組成物等之中，可改善此等材料之潤滑性、硬度、傳熱性、比重密度，成形後尺度安定性等的性質。

[發明之實施形態]

[UDD之製造]

以下基於圖面，具体的說明本發明。

第4圖係說明本發明之經予改良的UDD懸浮液之製造方法之一模式圖例。於此例之UDD懸浮液的製造方法，於含有(A)由炸藥之爆炸引起的爆炸式製造初期BD之階段，(B)回收已生成的初期BD並由氧化性分解分解碳等夾雜物之BD的氧化性分解處理階段，(C)將由氧化性分解處理予以精製的BD予以氧化性蝕刻處理，主要的去除被覆BD表面之硬質碳的一次氧化性蝕刻處理階段，(D)將經予一次氧化性蝕刻處理的BD再予氧化性蝕刻處理並去除主要存在於構成BD凝集體之各個UDD間之離子透過性間隙及UDD表面之結晶缺陷部分的硬質碳之二次氧化性蝕刻處理階段，(E)於含有經予二次氧化性蝕刻處理的BD之硝酸水溶液內，加入其本身揮發性之鹼性材料或其分解反應物為揮發性的鹼性材料，使在與硝酸之間生成伴隨著將二次凝集体之BD凝集體解體成一次凝集體之各個UDD的小爆炸之分解反應的劇烈中和反應階段，(F)將經中和反應階段予以生成的UDD之反應懸浮液利用水予以充分傾析的傾析階段，(G)加入硝酸至已經傾析階段的UDD懸浮液內予以清洗並靜置，由上層

五、發明說明（66）

排出液排出含有所得的UDD之下層懸浮液的利用硝酸清洗UDD反應懸浮液之階段，(H)將經予清洗的UDD懸浮液予以離心分離的離心分離階段，(J)由經予離心分離的UDD製備已精製完畢成所期待pH、所期待濃度之UDD懸浮水性液的UDD懸浮水性液製備階段，及(K)由經予離心分離的UDD，在250℃以下，宜為130℃以下的溫度乾燥，製作UDD微粉末之UDD微粉末製作階段。已經(J)之製備階段的本發明之UDD，在水中通常具有4.0~10.0之pH，宜為5.0~8.0之pH，較宜為6.0~7.5之pH。

於本發明之此例而得的(A)之爆炸式初期BD製造階段，於已裝滿水及大量的冰(1)之純鈦製耐壓容器(2)內，將使已安裝電氣雷管(6)之炸藥(5)(在此例使用TNT(三硝基甲基)/HMX(環四亞甲四硝胺)＝50/50)收容於胴內的附有單面管塞之鋼鐵製管件(4)水平的沉放，對此鋼鐵製管件(4)被覆鋼鐵製盔狀物(3)，使炸藥(5)爆炸，由容器(2)中的水及冰中回收反應生成物之初期BD。

然而，於BD之合成過程的溫度條件係重要的，在經予冷卻的條件下合成而得之BD，係以作為活性因子（activating factor）或吸附中心之含氧官能基應予鍵結的構造缺陷之密度有變小的傾向，故冰之使用係可予避免或可予限制的。

經予回收的生成BD(初期BD)，係於(B)之BD的氧化性分解處理階段，於高壓釜(7)中予以分散於55~56重量%之濃HNO_3內，藉由在14氣壓150~180℃之溫度供10~30分鐘氧

五、發明說明（67）

化性分解處理用，分解碳系夾雜物、無機夾雜物等。經(B)之氧化性分解處理階段之BD，係其次施行(C)之一次氧化性蝕刻處理。在此(C)之一次氧化性蝕刻處理階段，主要為去除被覆BD表面之硬質碳，處理條件係予嚴格的設成18氣壓、200~240℃。

其次，施以(D)之二次氧化性蝕刻處理。二次氧化性蝕刻處理階段，係為去除以於主要構成BD凝集體之各個UDD間的離子透過性界面間隙及UDD表面之結晶缺陷部上較難去除的狀態存在之極少量的硬質碳而用者，故處理條件係予更嚴格的設成25氣壓，230~250℃。於本發明，此種14氣壓150~180℃，18氣壓200~240℃，25氣壓230~250℃並非必需遵守的基準條件，惟對處理條件內至少需設有傾析為宜。經過(D)之二次氧化性蝕刻處理之被處理液，通常pH係2.0~6.95之酸性液。

於本發明之(E)之中和反應階段，係習用法未有之本發明獨自的操作之一。此中和反應之際，藉由添加鹼性物質使生成揮發性分解生成物，被處理液係pH由2~6.95上升至7.05~12。藉由此說明並非限制本發明，惟於本發明之(E)的中和反應階段，於含有經予二次氧化性蝕刻處理的BD之硝酸水溶液內，加入其本身揮發性之鹼性材料或其分解反應生成物為揮發性的鹼性材料並使中和反應。此中和反應係藉由通常離子半徑較陰離子小的陽離子滲透至含有BD之硝酸水性懸浮液中的BD內殘存之硝酸並予攻擊，可被視作生成在各反應部位與反應對手相互之間伴隨著小爆炸

五、發明說明（68）

之劇烈中和反應，分解反應、雜質脫離溶解反應、氣體生成反應、表面官能基生成反應，發生氣體，亦可生成系之升壓升溫者，結果使BD凝集體解體成各個的UDD。又主要在伴隨(E)之小爆發的中和反應階段，可被視作於本發明之UDD的大比表面積及孔部吸附空間經予形成者。

至於此種鹼性材料，可舉出：聯氨、甲基胺、二甲基胺、三甲基胺、乙基胺、二乙基胺、三乙基胺、乙醇胺、丙基胺、異丙基胺、二丙基胺、二丙基胺、烯丙基胺、苯胺、N,N-二甲基苯胺、二異丙基胺、二伸乙三胺或四伸乙戊胺類聚伸烷基多元胺、2-乙基巳胺、環巳基胺、六氫?啶、甲醯胺、N,N-甲基甲醯胺、尿素等。例如鹼性材料為氨時，使生成酸及

$$HNO_3 + NH_3 \rightarrow NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O$$

$$N_2O \rightarrow N_2 + (O)$$

$$3HNO_3 + NH_3 \rightarrow NH_4NO_2 + N_2O_3 + H_2O + O_2 + (O)$$

$$NH_4NO_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$$

$$N_2O_3 + NH_3 \rightarrow 2N_2 + 3H_2O$$

$$N_2O_3 \rightarrow N_2 + O_2 + (O)$$

$$NH_4NO_2 + 2NH_3 \rightarrow 2N_2 + H_2O + 3H_2$$

$$H_2 + (O) \rightarrow H_2O$$

$$HCl + NaOH \rightarrow Na^+ + Cl^- + H^2O$$

$$HCl + NH^3 \rightarrow NH^{4+} + Cl^-$$

$$NH_4^+ \rightarrow NH_3 + H^+$$

五、發明說明（69）

$$H_2SO_4 + 2NH_3 \rightarrow N_2O + SO_2 + NO_2$$

類各種氣體發生反應，已發生的N_2、O_2、N_2O、H_2O、H_2、SO_2氣體排放出至系外，故殘存物對系統幾乎無影響。

在(F)之傾析階段，於經中和反應階段予以生成的UDD之反應懸浮液內加水並予充分的傾析，係經予重覆必需次數(例如三次以上)。在(G)之清洗階段，於經傾析階段之UDD懸浮液內加入硝酸並予攪拌(此例之情形，則使用機械性的磁石攪拌器)、清洗並靜置，分成上層排出液及下層懸浮液，由上層排出液排出含有所得的UDD之下層懸浮液。此時(對含有UDD之液1kg內加有水50kg之情形)，雖然未能清楚的層分離成上層排出液及下層懸浮液，惟含有UDD之下層懸浮液之容量，係上層排出液之容量的約略1/4程度。於上層排出液中雖可存在鑽石形之1.2~2.0 nm粒徑程度的超超微粒子，但是此種超超微粒子係捲入液層中的雜質部分並予凝集，且有容易生成以機械性壓力不可分解的不良UDD之可能性，故於本發明，回收操作並非不可欠缺的。

由槽之底部經予回收的UDD懸浮液，其次，係在(H)之離心分離階段藉由20000rpm之超高速離心分離機予以離心脫水分離，視所期待的，在(J)之UDD懸浮水性液製備階段製備UDD懸浮水性液，又在(K)之UDD微粉末製作階段藉由乾燥，製作出UDD微粉末。如此而得的本發明之UDD可為非為懸浮液之微粉体，粒徑分布範圍極狹窄，經測定的結果未存在1000nm以上的粒子(習用的粉末通常混夾有1000nm

五、發明說明（70）

以上的粒子15%），且不存在30nm以下的超微粒子，平均粒徑為數量平均150~650nm，典型的300~500nm之狹分散型，藉由在水中的超音波分散、機械力可比較簡單分割的UDD。

此種本發明之UDD係具有3.20×10^3kg/m^3~3.40×10^3kg/m^{3}之比密度。非晶形碳之比密度為$(1.8\sim2.1)\times10^3$kg/m^3，石墨碳之比密度為2.26×10^3kg/m^3，天然鑽石之比密度為3.51×10^3kg/m^3，由靜態壓力施加法（非爆炸法）而得的人工鑽石之比密度為3.47~3.50，故於本發明之UDD係可說是比密度較天然鑽石或由靜態壓力法而得的鑽石亦小。

另一方面，本發明之UDD懸浮液，如前述般以調整成4.0~10.0之pH，宜為5.0~8.0之pH，較宜為6.0~7.5之pH者。正懸浮於液中的UDD粒子之平均粒徑幾乎為2nm~50nm者（數量平均82%以上，重量平均70%以上），係狹窄分散形。懸浮液中的UDD濃度為0.05~16%，宜為0.1~12%，較宜為1~10%。若未滿0.05%之濃度時，則未能足夠的提高採用含有此懸浮液之電鍍液製作的金屬膜中的含UDD率，未能足夠的提高採用含有此懸浮液之塗布用樹脂組成物製作的樹脂膜中的含UDD率。又若為超過16%濃度時，則以由此懸浮液之儲存安定性引起故障的情形居多。

第4圖係為權宜上，予以表示出例如以在其他場所以另外的容器實行(B)階段、(C)階段、(D)階段，惟此等各階段係即使在相同場所、相同容器實行，當然亦無妨。

五、發明說明（71）

（F）階段、（G）階段之情形亦係相同的。容器係耐壓容器。

如第5圖概念的表示般，藉由本發明之此種操作，由粒徑（10~1000）× 10^{-8}m級之初期BD，可得平均粒徑（4.2±2）nm級之奈米級鑽石個體最低限4個，通常數十個~數百個，牢固的凝集，幾乎為粒徑10~100nm者，粒度分布之寬度較小，重量平均粒徑為約5nm之已精製完畢的UDD。此UDD係雜原子中，氮以外的雜原子（氫、氧）之含有率高，比表面積高，孔面積大，孔部分亦較多之故，表面活性極高，分散安定性非常優越。已精製完畢的UDD之產率（對炸藥使用量）係由1%以上至5%程度為止。

[實施例]

[UDD、UDD懸浮液、該等的製造]

以下的實施例係為有助於理解本發明而採的具体例之說明，並非限制本發明而用者。

[實施例1]

對由上述第4圖所示的製造方法而得的本發明之UDD，與氧化性分解處理及氧化性蝕刻處理之程度有關的使用試樣之元素分析的結果，係以每100原子碳慣用的元素組成表示成下表。

五、發明說明（72）

表 3

BD 之元素分析結果

處理條件 當初 BD　試樣編號		組 成	相當的雜元素
當初, $\alpha=0$　1 (重量%)　(比較例 1)	C：86.48%	$C_{100}H_{6..3}N_{2..8}O_{4.1}$ H:0.81%、N:2.22%、O:10.49%	12.2
$\alpha=26.3\%$　2 (重量%)　(比較例 2)	C：73.80%	$C_{100}H_{25.4}N_{2..9}O_{22..5}$ H:1.56%、N:2.50%、O:22.14%	50.8
$\alpha=31.8\%$　3 (重量%)　(比較例 3)	C：72.94%	$C_{100}H_{34..9}N_{2..9}O_{23..1}$ H:2.12%、N:2.47%、O:22.47%	60.9
$\alpha=55.0\%$　4 (重量%)	C：86.48%	$C_{100}H_{11..2}N_{2..2}O_{9.1}$ H:0.81%、N:2.22%、O:10.49%	22.5
$\alpha=64.9\%$　5 (重量%)	C：73.86%	$C_{100}H_{19..3}N_{2.1}O_{23..5}$ H:1.19%、N:1.18%、O:23.14%	44.9
$\alpha=74.4\%$　6 (重量%)	C：74.46%	$C_{100}H_{18.7}N_{2..0}O_{22..8}$ H:1.16%、N:1.74%、O:22.64%	43.5
$\alpha=75.5\%$　7 (重量%)	C：73.91%	$C_{100}H_{23.7}N_{2.4}O_{22.9}$ H:1.46%、N:2.07%、O:22.57%	48.8

表中，氧化之程度 α 係具有與前述意義相同的意義。

於本發明之此實施例的結果，係揭示著重要且有趣的技術見解。亦即，BD之氧化性分解生成物，係使含碳元素量及含雜原子量間之組成比大大的變化。由此表2之結果，BD或UDD中的雜元素之含有率，係可知與處理條件（氧化之程度 α）並無單純的比例關係。又由此表2及前述表1之結果，至於BD或UDD中以雜元素計的氫原子之含有率，係每100個之碳原子經5個~35個之廣泛範圍變化，氧原子之含有率亦對每100個之碳原子經4個~32個之廣泛範圍變化，然而對氮原子之含有率，係對每100個之碳原子在2個~4個之狹窄的範圍，可知與處理條件（氧化之程度 α）幾乎無

變化。

又此表2之記載雖可予省略，然而二氧化碳氣體之發生，係被認為與BD之表面狀態有密切的關係，故於本發明進行確認試驗，依溫度上升、酸濃度上升等的處理條件之不同，BD中的碳原子之轉換至二氧化碳氣體之比例係可確認出徐徐的增加。

於本發明之氧化性蝕刻處理，係最初碳之有擾動的非晶形部分經予氧化，其次微石墨構造經予氧化，依序由UDD本身的碳之非鑽石之形式，可得較難進一步氧化的化學惰性材料之實質上完全的BD之精製生成物。

然而，於本發明，在特定的嚴苛氧化條件下藉由長期蝕刻處理，可分解鑽石材質之一部分。於本發明之蝕刻程度，係以UDD之約45%或初期BD之76.5%為限度。

[實施例2]

由本發明，以與實施例1同樣的氧化處理初期BD，可得如第6圖所示的氧化程度各自不同的12個試樣。

如第6圖之圖表所示般，氧化分解及蝕刻之程度，與BD組成間之關係係複雜的，BD組成並不完全與氧化程度有依附關係的。相當於每100個原子碳之初期BD的雜原子之含有量係最低的，經予部分氧化的（α＝26~31%）BD之每100個原子碳之雜原子的含有量係53.5，部分經予蝕刻的（α＝65~75%）BD之每100個原子碳之雜原子的含有量係4.9。隨著氧化進行，氫原子及氧原子之含有量會變化，

五、發明說明（74）

故表面官能基之化學組成會接近固定值。

於本發明，對部分經予氧化的BD生成物或部分經予蝕刻的UDD生成物類準安定（metastable）構造物，於反應介質內使較硬的表面狀態鬆弛，藉由形成最大限的雜鍵結，可提高活性度。本發明之BD及UDD類較安定的形式者雖然具有最少量的雜原子，但是此等的活性度係遠遠超過純度高的習用靜態合成鑽石（$C_{100}H_{1.1}O_{2.2}$）或煤煙（$C_{100}H_{5.1}O_{4.1}$）之相同的特性（活性度）。

由上述所得的結果，各相之連續的變化之氧化性分解過程係1）碳基質（matrix）之構造缺陷及粒子間鍵結係最初引起的，其次反應表面擴大後，以半氧化生成物使表面飽和，2）再者係生成已鬆弛的表面之蝕刻、表面氧化反應之生成物的氣體化及去除者，但由化學觀點係可予理解的。又各相變化係具有循環性一事，使構造上不均勻的物質可予分解，然而，氧化劑之效果係顯示出對不同的構造形式有選擇性的。

於本發明之BD及UDD中的雜原子類之高存在度，係顯示出碳之鍵結特性有局部化的可能性。計算之結果約4×10^{-9}m直徑的尺度之鑽石粒子，係由最高12×10^{3}個碳原子而成，其中的3×10^{3}個碳原子係表面露出的原子。因此，例如於本發明之UDD之全體組成式係如下所示。

表4

內部的原子數	表面的原子數
C_{75}	$C_{25}H_{11.2}N_{2.8}O_{9.1}$

五、發明說明（75）

再者，在此省略記載的其他實驗結果之情形亦係相同的。

因此，由此種觀點，於本發明之UDD係實質上全部的表面碳原子需成為雜鍵結的。於本發明之「實施上全部的表面碳原子與雜原子鍵結的」即指此種意義。

至於本發明之UDD表面的活性氫(H_{act})之濃度的檢討結果，氫原子在鍵結至碳原子以外的任一種元素之原子時，可被視作活性。至於碳表面之活性氫(H_{act})，係可特定出羥基、羰基、胺基、磺基類官能基上的H_{act}之狀態。

關於BD及UDD表面之官能基與在苯甲醚存在下的碘化甲基鎂間之相互作用，象徵性的摘錄出三階段製程，亦即1)雜質分子與外面(較容易接近的官能基)之相互作用、2)與開孔表面間之相互作用、3)與成為UDD凝集體之機械性崩解引起的自由狀態之表面間的相互作用。

由BD及UDD之處理條件，此等UDD中的官能基因子源(給質子基團)(protogenic group)之濃度係0.34~2.52微kg當量/m^2，活性氫元素之量為0.49~7.52微kg當量/m^2。因此，此等UDD表面及BD表面上之可游離的氫原子之量，係粉體UDD表面及BD中含全部氫量之中的4~22%。

於本發明之UDD表面上，係左右對水性液之分散濃度、親和性、電解質因子濃度，具有在水性溶液中給予決定pH值之電荷至UDD的各種含氧基。基於全部的檢體粉末之

五、發明說明（76）

懸浮液之pH，可判定出已依附於存在於表面之酸性基的分離程度之增加的比吸收值。碳材料之分解，由蝕刻引起的比吸收值並非為連續的單調變化，而係極端且劇烈的變化。

當初BD之較低的比吸收值，係在非氧化性介質中使BD合成出，因此於其表面上顯示出僅少許的含氧基存在著。於本發明，若依同時曝露BD於氧化劑中的二階段反應之進行結果時，則表面係由含氧基而飽和，碳受蝕刻。另一方面，若增加氧化性作用時，則會生成由於含氧基而引起的碳表面之飽和，比吸收值成最大值之後，成為不產生變化。然而可氧化的殘存碳之含量若超過18~20%時，則會生成比吸收值之降低。

此亦與俄羅斯專利第2,046,094號、「Bjuljuten izobretenij, (29), 189(1995)」、「含有合成鑽石之材料」所示的結果一致。供參考用，於第7圖係表示該俄羅斯文獻記載的技術之一部分。

第7圖之曲線的顯著特性，係表示著於氧化劑處理下的BD表面之構造上的特性變化，亦即由石墨狀構造至鑽石狀碳之構造變化(於本發明亦係相同的)。材料係在過渡中途的狀態具有高吸收性。若依在BD之強力的氧化條件下的氧化時，則僅安定鑽石形殘存著。在溫和的氧化性蝕刻條件下鑽石狀碳及非鑽石狀碳間之境界可予更換。實際上，用作鑽石狀的相(亦即與真正的鑽石相似的相)之最後可氧化的殘存含碳量18~20%，係構成鑽石團簇之周圍部分的

五、發明說明（77）

碳。

[實施例3]

其次，利用實施例3具体的說明本發明之UDD所具有的優越表面特性。

將採用實施例5之第13號試樣（α＝49%之試樣，試樣A）、實施例5之第14號試樣（α＝56%之試樣，試樣B）、實施例1之第4號試樣（α＝55%之試樣，試樣C）、實施例1之第5號試樣（α＝64.9%之試樣，試樣D）、實施例1之第6號試樣（α＝74.4%之試樣，試樣E）、實施例1之第1號試樣、實施例5之第8號試樣（α＝0%之試樣，試樣F）、習用法而得的典型UDD試樣（乾燥粉末試樣，試樣G）之7個試樣，以Cu,Kα射線為射線源而測定X射線繞射光譜（XRD）之布勒格角（2θ ± 2°）的結果予以彙整表示於第8圖上，此等試樣之中，採用試樣A而測定的結果彙整表示於第9圖上，採用試樣B而測定的結果彙整表示於第10圖上。由第8、9、10之圖表，可知本發明之UDD試樣係迴歸至布勒格角度（2θ ± 2°）最強的44°之（111）結晶的反射強度之波峰係85.0%，迴歸至73.5°之（220）結晶的反射強度之波峰為14.0%，迴歸至91°之（311）結晶的反射強度之波峰為0.2%，迴歸至（400）結晶之反射強度的波峰為0.2%，迴歸至26.5° ± 2°之石墨（002）結晶的波峰實質上並無。

測定的結果，以SP^3鍵結的碳濃度之特定圖式會多數出現著，顯示出於UDD中的極小非晶形石墨相之周圍上存

五、發明說明（78）

在有鑽石相。

於X射線繞射圖上，係予記錄著迴歸至以本發明之前述定義的氧化度（α）＝64.9%之UDD中心的試樣為於洛冉茲（Lorenz）之繞射光譜波峰之寬幅寬廣的對象形之繞射光譜形之（111）結晶的2θ＝43.9°之光譜、迴歸至（220）結晶的布勒格角度2θ＝73.5°之光譜迴歸至（311）結晶的不勒格角度2θ＝95.5°之光譜。

此等光譜係反映出具有結晶晶格參數（α）＝（3.565±0.005）×10^{-10}m之鑽石型者，由此等三種光譜曲線之半寬值，依薛樂（Shehre）公式，決定此UDD之平均粒徑時，平均粒徑（L）＝（42± 2）×10^{-10}m。

又，於布勒格角度2θ＝17°附加有強烈的局部化光暈，再者於將一次射束予以回火（drawing）時，散射的強度係非常的穩定。接近一次射束之強散射，係基於不規則的非晶形構造之繞射特性。可觀測的光暈係以未能明確的表示出基於巨觀構造之繞射光一事為顯而可知的，由與分子層級的尺度（例如graphine之尺度或苯環之尺度）有相同尺度之構造單位而得的散射有關係一事係理所當然的。此種構造可為不僅4×10^{-9}m以下的周圍粒子（鑽石構造）之規則性碳鏈或經予規則性層合的平面体。與（333）結晶構造之波峰強度比較，由具有此種高光暈強度，上述分子尺度之構造亦有存在的可能性。基於光暈之半值寬幅（依薛樂公式而定），此種構造物之尺度可被推測成約1.5×10^{-9}m。此種小粒子級之粒子（4×10^{-9}m以下）之存在，係正暗

五、發明說明（79）

示著以拉曼散射光譜出現的非晶形之鑽石及石墨之存在。

又，由此等X射線繞射光譜圖式之解析，對以Cu,K α射線為射線源之X射線繞射光譜(XRD)之布勒格角度(2θ±2°)之前述最強的波峰43.9°之強度的其餘布勒格角度(2θ±2°)之波峰的合計強度，需為11/89~19/81，亦即可知(111)線係高至81~89。

[實施例4]

將同樣的採用具有表2所示的元素分析結果之實施例1的α＝64.9%之BD試料、α＝74.4%之BD試料、α＝75.6%之BD試料、以KBr結晶為標準而測定FTIR光譜的結果(Dolmatov report p.30, 123, Ref. [27])各自表示於第11圖、第12圖、第13圖上。由第11圖、第12圖、第13圖之圖表，未予充分精製的UDD試樣，係藉由包含於碳表面上的各種類之基，迴歸至羰基之1730~1790cm^{-1}之吸收係前後以幅度寬廣的擴展並予偏於一側，受碳表面所含的多種類之基之影響，迴歸至羥基之1640 cm^{-1}之吸收、及3400 cm^{-1}之吸收均前後的位移著。1640 cm^{-1}以上的吸收係又受結合水及游離水所影響。1750 cm^{-1}之吸收中係與OH基之振動有關。1100~1140 cm^{-1}吸收之幅度寬度的吸收係有迴歸至雜質硝基之吸收，及迴歸至≡C－O－C≡之振動的吸收經予合成者，由吸收率之大小係不僅硝基(此原本為1540 cm－1及1330 cm－1)而以視作≡C－O－C≡基存在較合適。於迴歸至羰基之1730~1790 cm^{-1}的吸收譜帶之

五、發明說明（80）

中，原本含有1750 cm^{-1} 附近之R－COOϕ基，原本含有1740 cm^{-1} 附近之－RCOOR'（酯或內酯）基、－RCOOH（羧酸）基，又原本含有1710 cm^{-1} 附近之＝C＝O基。又，原本以含有680 cm^{-1} 附近之－CO ・ N基的可能性較大。

由上述結果顯而可知，於本發明之UDD，各種羰基之吸收強度及吸收帶域之位置，係受UDD之改質處理條件顯著的影響。在氮氣中加熱至700℃時，則羰基、羧基分解，相當的吸收帶之強度減少。又於加熱至673K之後1730cm^{-1}之吸收會位移至1780~1790cm^{-1}之位置上，由而可知生成O＝C－O－C＝O之構造。

於本發明之UDD，係在硝酸處理後，由處理前之位置位移，並表示出下列的位置及圖式。

表5

3500 cm^{-1} 附近	強烈的寬幅寬廣的帶譜
1740 cm^{-1} 附近	中等程度強度的帶譜
1640 cm^{-1} 附近	中等程度強度的帶譜
1260 cm^{-1} 附近	寬幅寬廣的帶譜
1170 cm^{-1} 附近	強烈的寬幅寬廣的帶譜
610 cm^{-1} 附近	中等程度強度之寬幅寬廣的帶譜

其中，3500 cm^{-1} 附近的帶譜係最強的，1740cm^{-1} 附近的帶譜雖然強度亦較1640cm^{-1} 附近的帶譜為小，然而複雜且凹凸呈約略平坦，由多數的帶譜密集而成者，1640cm^{-1} 附近的帶譜係第二強者，1170cm^{-1} 附近的帶譜係第三強

五、發明說明（81）

者，且於長波長側具有至少二個較小的波峰或至少二個肩帶部分且坡度平緩的斜坡，610cm^{-1}附近的帶譜係複雜的中等程度之寬幅寬廣的帶譜。

再者，本發明之UDD係於2940cm^{-1}附近(C－H，迴歸至飽和)、1505cm^{-1}、1390cm^{-1}附近及650cm^{-1}附近處具有較小的波峰或至少具有肩帶部。

由此等的結果，可確信本發明之UDD如第14圖所示，表面碳係由－COOH基、－C－O－C－基、－CHO基、－OH基等的活性官能基所覆蓋著。

[實施例5]

與實施例1同法製作，惟與實施例1不同的下表所示之氧化度，亦即試樣第8號(α＝0.0%)、試樣第9號(α＝17%)、試樣第10號(α＝28%)、試樣第11號(α＝32%)、試樣第12號(α＝48%)、試樣第13號(α＝49%)、試樣第14號(α＝56%)、試樣第15號(α＝63%)、試樣第16號(α＝63%)、試樣第17號(α＝81%；比較試樣第2號)、試樣第18號(α＝94%；比較試樣第3號)、試樣第19號(α＝98%；比較試樣第4號)之氧化性分解及蝕刻度之各試樣的表面特性，經予測定的結果示於表6。

五、發明說明（82）

表 6

試樣編號	全部碳中可氧化的碳之量比(%)	氧化程度(α)	比表面積(10^3× m^2/kg)	吸收界限空間(m^3/kg)	孔部之尺度(10^{-9}m)	界限孔部之尺度(10^{-9}m)
第 10 號	53.4(DB)	0	404	1.2451	9.1	8.8
第 11 號	44.4	0.17	409	1.0746	8.1	8.0
第 12 號	38.4	0.28	399	0.9931	7.7	7.9
第 13 號	36.3	0.32	314	0.7488	7.5	7.6
第 14 號	27.8	0.48	244	0.6621	8.6	6.8
第 15 號	27.6	0.49	209	0.5406	8.7	8.8
第 16 號	23.7	0.56	198	0.5236	9.1	9.1
第 17 號	19.5	0.63	195	0.5089	9.5	9.3
第 18 號(比)	9.9	0.81	240	—	—	—
第 19 號(比)	7.9	0.85	252	—	—	—
第 20 號(比)	3.4	0.94	276	0.8241	9.8	9.6
第 21 號(比)	1.2	0.98	290	0.8396	9.2	9.2

1)吸收界限空間(m^3/kg)係由(P/Ps)＝0.995(P 係由 N_2 氣體所填充的孔內部之表面積，Ps 係供形成 N_2 氣體之單層而需用的氮氣之分壓)予以決定。
2)界限孔部之尺度係吸收氣體通過吸收体(UDD)的最大尺度。

由此表，可知UDD之吸收能並不一定與孔部尺度，界限孔部之尺度有關，而與UDD表面之活性化率及全部表面積中之經予高活性化的面積有關。

向來，至於與UDD之表面活性有關的研究，係有如GP. Bogatiryonva, M.N. Voloshin, M.A. Mirinich, V.G. Malogolovets, V.L. Gvyazdovskaya, V.S. Gavrilova [Sverhtvjordii materiali, No. 6, pp42(1999)] Surface and electrophysical properties of dynamic synthesis nanodiamond所記載般者。供比較、參考用，該向來的UDD之表面活性示於下表7。

五、發明說明（83）

表 7

試樣	非燃燒殘渣 (%)	磁化率(χ) (m^3/kg)	比表面積 ($10^2\times m^2/kg$)	吸收能 ($10^3 J/kg$)	比吸收能 (J/m^2)
UDD a (比較例 5)	0.75	$\sim 0.35 \cdot 10^{-8}$	167	400	2.4
UDD b (比較例 6)	1.16	0	162	550	3.4

註：1)磁化率(χ)係由 V.N. Bakul Institute of Superhard Material 之技術予以測定。

2)比表面積、吸收能及比吸收能係由測定裝置 Akusorb-2100 之氮氣的低溫吸收之吸熱量予以測定。

由此等表5及表6之結果，得知利用BET法測定氮氣脫吸附量之結果，未滿 α =81%之本發明的各試樣，與習用試樣（比較試樣）比較，活性度可充分進展，具有最高4.5 × 105m^2/kg程度之較大的比表面積，又具有較大的表面碳比率（C表面/C全部），且C表面具有的官能基之濃度幾乎極高至100%。於習用的此種鑽石方面，全部表面碳原子中，與雜原子鍵結的碳原子之比率為15%程度。

[實施例6]

於本發明，對此UDD試樣亦於空氣及惰性氣圍中進行示差熱分析。結果如下所述。

亦即，在空氣中以每分鐘10K之比例加熱時，在703K開始氧化。另一方面，若依文獻時，由習用的靜態合成方法予以合成的鑽石，由靜態合成方法予以合成的其他鑽石及習用爆炸法而得的UDD之一個試樣時，氧化開始溫度各

五、發明說明（84）

自為863K，843K，823K。於本發明之UDD的氧化性可說是較高的。

在中性氣圍中，加熱至1273K時的重量損失為3至4%。在溫度範圍443~753K之間於二氧化碳氣體氣圍中加熱此試樣時，重量增加達到5%為止，其後再加熱至高溫時，則重量會減少。於氫氣氣圍中加熱時，會生成HCN氣體之分離。其次對此UDD進行複合示差熱分析，得到下述結果。

亦即，可得具有下述(a)~(c)之三個特徵的溫度記錄器曲線。

(a)在373~383K，生成伴隨若干的放熱之重量損失5~7%((α)＝63%之UDD，(α)＝27%之UDD的二個試樣)。此製程係可逆的。已分析經予脫吸附的氣體生成物之結果，在此等溫度經予脫吸附的氣體之97~98%為氮氣。此可被視作由空氣中經予吸收的氣體之脫附。

(b)於523K之試樣UDD重量的減少。此為伴隨吸熱者。

(c)伴隨在753~1023K間的放熱之重量損失。生成已伴隨在753~773K之大放熱的嚴重重量損失(至95%止)。此係繼續至1023~1053K為止，在其後的溫度，已經未發現有變化，藉由通常的方法予以測定，相當於至最高10%為止的初期材料中之灰分的不燃性殘渣可予偵檢出。於至773~1023K為止之間的溫度，進行著碳之劇烈氧化，可被視作最後生成不燃燒殘渣。又於此氧化過程，可被觀察出有強烈的輝光。

五、發明說明（85）

[實施例7]

其次，在二氧化碳氣流中以每分鐘10K之溫度上升率加熱前述第11號試樣、第13號試樣、第14號試樣至1273K後，測定各試樣之重量的增減比例，又以與實施例5之情形同樣的測定各試樣之比表面積。各試樣之重量幾乎亦無增減（第11號試樣係表示出0.25%之重量減少，第12號試樣係表示出0.22%之重量增加，第13號試樣係表示出0.15%之重量減少，第14號試樣係表示出0.22%之重量增加）。又，各試樣之比表面積係幾乎無變化，此為於本發明之UDD係孔部中的非石墨狀態之碳原子縮合體呈現穩定的，又作為電子予體之羥基、羧基、羰基、醛等親水性基則顯示出幾乎無加熱消失現象。

[實施例8]

對前述實施例5之第13號試樣（α＝49%之試樣，試樣AS）、實施例5之第14號試樣（α＝56%之試樣，試樣BS）、實施例1之第4號試樣（α＝5%之試樣，試樣CS）、實施例1之第5號試樣（α＝64.9%之試樣，試樣DS）、實施例1之第6號試樣（α＝74.4%之試樣，試樣ES）、實施例1之第1號試樣、實施例5之第8號試樣（α＝0%之試樣，試樣FS）、由習用法而得之典型的UDD試樣（乾燥粉末試樣，試樣GS）之7個試樣，測定粒度分布。

此等試樣AS~GS之結果，依序示於第15圖（試樣AS）、第16圖（試樣BS）、第17圖（試樣CS）、第18圖（試樣DS）、第

五、發明說明（86）

19圖（試樣ES）、第20圖（試樣FS）、第21圖（試樣GS）。

由此結果，對習用的UDD粉末（試樣GS）及未氧化處理的UDD粉末（試樣FS）係含有1000nm以上的大粒徑粒子，且粒度分布之範圍較廣泛，可知由本發明而得的試樣（試樣AS，BS，CS，DS，ES）係粒度分布之範圍狹窄且完全不含有1000nm以上的大粒徑粒子。

[實施例9]

另一方面，本發明之濕潤的UDD材料係在403~433K會消失基本的水分量。於其後的溫度，參數之變化係與經予預乾燥的試樣之情形同樣的，在惰氣（He）氣圍中加熱至383~393K時，由空氣中吸收的氮氣會生成脫附。於673~1173K之間之溫度，有伴隨放熱的10%之重量損失。其後，發生二氧化碳及氮（莫耳比係4：1）。此過程係伴隨著UDD材料之形態變化。於1153~1163K，未被觀測出質量之變化，被發現有若干的吸熱效果。此過程係在UDD材料之形態及色調無變化下予以進行。反之，若依向來的文獻所記載的數據時，則於此種惰性氣圍中的退火之際，在與此等相同的溫度領域，表面之各種基會實質上完全的去除。

[實施例10]

檢討構造缺陷部分之容積率。

通過上述實施例4之廣泛的紅外線分析，對廣義上可被視作鑽石之全部結晶狀態，藉由正子電子消失法

五、發明說明 (87)

(positron-electron annihilation mehtod)檢討在UDD的構造缺陷部分之容積率。

藉由含有高分散RDX 5~70重量%之TNT/RDT合金在水中的爆炸轉換，製造出UDD。

為觀察於此UDD之燒結製程的UDD之構造缺陷部分的濃度、容積及分散狀態，不僅使炸藥中的碳一氫比，亦使衝擊波之施加直徑(較高的壓力及溫度之存在狀態)、硬化狀態變化。化學精製之後，測定UDD之結晶構造，藉由正子一電子消失法測定構造缺陷部分的容積率，又藉由氮之低溫吸收測定比表面積。

為檢討具有構造缺陷部分之最大密度的容積(($3.05\sim3.10\times10^{3}kg)/m^{3}$)之UDD的燒結過程，選擇由相干散射法而得的平均粒徑($1.5\sim2.0\times10^{-9}m$)及最大分散性($4.2\times10^{5}m^{2}/kg$之比表面積)。在4~12GPa之壓力下燒結UDD粉末，測定所得的各結晶粉末凝結物之巨觀硬度及壓縮破壞強度。

於含碳炸藥之爆炸，隨著炸藥中的含碳率及爆炸溫度變高，於團簇之缺陷密度及孔部之密度的分布曲線上有最大點存在，若超過該點時，則團簇之缺陷密度及孔部之密度開始減少。最大點係相當於3900K之溫度領域。隨著UDD中的團簇之缺陷密度增加至最大值，具有$(1\sim2)\times10^{-9}m$尺度之孔徑的次微孔部之濃度亦增加至最大值。捕捉電子並使消失的電子捕捉中心，係缺陷部分之合計，結果各缺陷部分係各次微孔部之核。已出現於此UDD之電子捕獲性陽

五、發明說明（88）

性部位(positronium)，並非經予形成於鑽石中者，而係經予形成於次微孔部之內面者，結果此等係由缺陷部分所形成者。

若於由TNT經予結晶化的UDD之次微孔部缺乏，又構造缺陷之容積缺乏($3.3 \times 10^3 kg/m^3$之比重密度)時，則接近由靜態合成法而得的鑽石。向來正予報導的各種UDD粉末之IR光譜分析結果亦提及此點。

於本發明之UDD的構造缺陷之容積部分經予形成的機構，係如下述般可予推測(惟此種假設係供說明而用的推測，並非限定本發明者)。亦即，引爆含碳炸藥時之UDD的形成製程，係可以不均勻的各相變化，亦即可表示作(1)含碳炸藥之最初的電漿狀稠厚狀態(以各離子、自由電子、經予激勵的粒子、最單純的自由基等之高濃度狀態為特徵)之相的形成，(2)由該電漿狀稠厚狀態相至含有氫之碳的最初團簇狀態相之變化、(3)由該最初的小團簇狀態相至超分散鑽石(UDD)之相變化的結果。全部的相變化係在10^{-8}~10^{-9}秒之短時間內進行。因此，各種粒子之電子性次系統(subsystem)經予激勵時藉由新的機制，整理出供鑽石之超高速形成而用的附加條件，依序使炸藥之化學性轉換領域及其外側領域之二者在高溫高壓領域變化，引起較緩慢的合體之擴散製程，使再結晶及鑽石相與孔部之成長進行，生成氫之分離及擴散，使缺陷部分予以形成，其次有缺陷部分之團簇及次微孔部之積體化乃進行著。此過程係結束UDD之結晶構造的形成之低速度過程，由於粉末之

五、發明說明（89）

硬化而受阻礙，並在10^{-6}秒以下的長期間進行。

[實施例11]

對本發明之UDD試樣與由靜態合成法而得的鑽石，比較檢討磁氣性質。

鑽石係具有磁化率（χ）＝$-0.62\times10^{-8}m^3/kg$之常數值的抗磁性材料。然而，本發明之UDD係具有與此不同的值之磁化率（χ）。粉體狀材料之比磁化率係粉體之全部容積的磁氣性質之量的特性，構成粉體之全部成分的比磁化率（χ_i）之加成強度。下表係表示於本發明之前述UDD試樣中的雜質之磁化率。

表8

成分名	UDD試樣	靜態合成法鑽石	各成分之概略比磁化率（χ_i）（χ_i =× $10^{-8}m^3/kg$）
鑽石	＋	＋	－(0.1~0.5)
金屬	微量	＋	10^3~10^4
石墨	＋	＋	－(8.2~0.1)
碳材料	＋		－(2.0~0.1)
明膠		＋	－(0.5~0.9)
矽	＋	＋	

若依本發明時，UDD之導電係數在經予加溫至573K的試樣時，最小為約$10^{12}\ \Omega\cdot m$之值，若繼續加熱時，則導電

五、發明說明（90）

係數降低至6.0×10^{10} Ω·m~2.0×10^{11} Ω·m，在二氧化碳中，若加熱至被視作石墨化開始溫度之境界的1173K時，則導電係數會降低至2.3×10^{4} Ω·m。

前述UDD試樣之介電常數或導磁率在E_{01}時為2.4~2.7，在E_{10}時為1.7~2.0，在$E_{1.5}$時為1.7~2.0，高頻損失（tan δ）為約0.5×10^{-3}~1.0×10^{-2}。

如此，本發明之UDD與由習用的靜態合成法而得之鑽石在多數性質係完全不同的，又與習用的爆炸法而得的UDD比較，碳之鑽石狀的相係儘管其具有高反應性、可是在中性氣圍及還原性氣圍中顯示出各種穩定的物理化學性質。

若依本發明時，在室溫已形成緊密的薄片之UDD的比電阻係10^{6}~10^{7} Ω·m之值，經予沾濕時比電阻之值會急劇的減少，含水量5%時之比電阻成為未滿10^{3} Ω·m，然而再者使增加水分，比電阻之值已不變化，故含水量5%可被視作水分吸收之界限。又含水量5%可被視作成為UDD之殘存含水分量之測定法的開發之基本點。

於鑽石表面之一種重要性質內，有電氣熱力學的電位，換言之係指界面電位（ζ電位或忒他（theta）電位）。此忒他電位若予考慮成顯著的依附於奈米級鑽石之表面狀態時，則相同品級之UDD間的ζ電位之差異，係被預想成由兩UDD不同的精製法及改質法而得者。

S. I. Chuhaeva氏等人（S. I. Chuhaeva, P. Ya. Detkov, A. P. Tkachenko, A. D. Toropov. Physico-chemical properties of fractions isolated

五、發明說明（91）

from ultradispersed diamonds (nanodiamonds). [Sverhtvjordii materiali, Vol. 42, pp29 (1998)], 係在電流之影響下，藉由基於與液相有關的分散介質中的粒子之定向運動的電泳法，測定出ζ電位。該等人士係以俄羅斯聯邦核能中心(Russian Federal Nuclear Center)製造的UDD而得之分離成三層的小區分之各部分，亦即測定沉澱部分、中間層部分、懸浮層部分之ζ電位，對沉澱部分記錄出＋16×10^{-3}V之ζ電位，對中間層部分記錄出＋32×10^{-3}V之ζ電位，對懸浮層部分記錄出＋39×10^{-3}V之ζ電位。Chuhaeva氏等人，對聖彼得堡(Sanktpeterburg)之JSC鑽石中心製造的UDD-TAH(級別-TU 05121441-275-95)之濃稠UDD水性懸浮液的UDD試樣，亦予測定ζ電位並報導著。

已分離成前述三層之小區分的各部分，亦有如下表。

表9

特性	每一各小區分試樣之值		
	1.沉澱物	2.中間層	3.懸浮液相
1.外觀	淡灰色(粒徑)散亂粉體	灰色粉體	暗金屬狀的結晶形粉體
2.比重密度（10kg/m^3）	3.3	3.2	3.1
3.不燃性殘渣(wt %)	1.6	1.3	0.9
4.可氧化碳(wt %)	1.0	1.5	1.9
5.UDD 10kg/m^3濃度之水性懸浮液在293K之黏度(mPa /sec)	1.04	1.07	1.12
6.UDD 60kg/m^3濃度之水性懸浮液在293K之黏度(mPa /sec)	1.32	1.63	5.15
7.界面電位(ζ忒他電位)(10^{-3}V)	＋16	＋32	＋39

五、發明說明 (92)

類的報導(V. L. Kuznetsov, A. L. Chuvilin, Yu. V. Butenkov, I. Yu. Malkov, A. K. Gutakovskii, S. V. Stankus, R. Kharulin [Mat. Res. Sec. Symp. Proc. 396, pp105 (1995)], 向來經予層分離的三個小區分UDD懸浮液在特性上相互不同的一事係為人所知的，但是主要被視作液中的UDD粒子之組成，基於UDD粒子之粒徑的沉降速度差異而引起的，UDD粒子表面之官能基對UDD特性之影響並不可正確的得知。

[實施例12]

於本發明，用離子交換樹脂精製本發明之UDD懸浮液後，在297K~298K之溫度測定ζ電位三次。可得(32~34)×10^{-3}V之測定結果。供比較用，測定由習用的製法製造的爆炸法BD(未分離成三層之小區分)之UDD液的ζ電位時，可得(25~26) × 10^{-3}V之測定結果。

向來的層分離操作，係由基於懸浮液之組成及粒徑的單純攪拌而得之指定液體及沉澱物之分離至各小區分，惟本發明，經予高度分散的膠體液之分離至各小區分，尤其UDD懸浮液之利用重力的分離至各小區分，不可說是適當的分離操作。來自本發明之UDD懸浮液的凝集物之粒徑為最低3 × 10^{-7}m以上。最合適的情形，係藉由傾析而生成極微細的分離物。極微細的分離物係於乾燥時凝集，已乾燥的凝集物之再分解經常並不容易。

又，奈米級鑽石因係具有較高的有機溶劑吸收能力，

五、發明說明（93）

故有機溶劑之使用亦不適當。另一方面，於本發明，藉由超音波處理使由上述UDD之試樣而得的乾燥粉末成為水性懸浮液時，經保存一個月以上後，分散性亦無變化。

於本發明之各種純度的UDD組成物，有各種官能基之典型的一組，此組係經常的殘存至使鑽石構造受破壞為止。此等係－OH基、－NH基、－C＝O基、－C－H基、－C＝N基類極性的官能基。此等基之中尤其－C＝O基、－OH基係被視作決定懸浮液中的UDD粒子之凝集傾向的重要參數。經予分離的各UDD小區分試樣之IR分析的結果，此等各試樣雖係含有同樣各種官能基，但是各試樣在此等各官能基之含有率上係不同的。

本發明之UDD懸浮液，例如係除具有ω，ω'型之兩終端二陽離子性基的短鏈界面活性物質等一部分界面活性物質外，由各種界面活性物質而得的懸浮安定化大致並不適當。懸浮液中的UDD粒子係成為受經予添加的界面活性劑之分子所包圍的形式。由而，界面活性物質分子之疏水性部分的尾端部分（長鏈脂肪族部分）由於成為面向水性介質，故UDD粒子係變化成撥水性，可被視作水中分散安定性減少者。

[實施例13]

於本發明，關於UDD粒子及其分散介質之種類間的關係經予檢討時，以丙酮＜苯＜異丙醇＜水之順序，可予確認出UDD粒子之親和性增加並且分散安定性增加。為使UDD

五、發明說明（94）

粒子分散，分散介質之極性不僅重要，分散介質與UDD粒子間的π－複合体之形成能力，可知會促進UDD團簇之活性表面的親和化及分散安定化。採用非極性有機溶劑之UDD懸浮液，由實用上的觀點係非常重要的。製作此種奈米級鑽石懸浮液若為可能時，則基於彈性體之團簇之實際的開發促進即成為可能。實際解決此問題之一種方法，係由親水性轉換UDD粒子之表面成疏水性。於本發明，為此目的，將奈米級鑽石之乾燥粉末添加入由聚二甲基矽烷及聚異戊二烯而成的彈性體之苯溶液中作為一例。亦即於本發明，可慮及使聚合物之疏水性鏈吸附於鑽石團簇之表面上，並使懸浮液安定化。實際上，可予觀察出UDD之至有機溶劑中的分散性會增大。由本發明，可發現出UDD表面之最適的改質劑係在現狀為聚異戊二烯等的二烯材料之聚合物。UDD表面之改質法及懸浮液之最適化法乃被開發著。藉由利用聚異戊二烯等的改質UDD團簇表面，製作出具有約300nm粒徑之基本上最大粒徑的UDD懸浮液即成為可能的。此懸浮液之耐沉澱安定性係在10日以上。

[實施例14]

於本發明，檢討UDD中的鑽石相－石墨相之轉換。此相轉換係在720~1400K之溫度間於惰性介質中加熱時所生成者。為鍵識相轉換，採用拉曼散射法(Raman Scattering (RS))及X射線光譜法。由RS光譜及X射線繞射之結果，可得UDD係具有約4.3×10^{-9}m尺度之奈米結晶特性

五、發明說明（95）

之鑽石的結晶構造之團簇物質的結論。

多數的情形，可予觀測有(4~5) $\times 10^{-9}$m尺度之狹窄的範圍之UDD奈米團簇。由此，於較小的奈米結晶尺度，並非石墨，可說是鑽石係熱安定的形式。此種推測係由M. Gamarnik, Phys. Rev. Vol. 54, pp2150 (1996) 所支持的。

與鑽石及石墨之晶格振盪子密度的最大機能一致的RS光譜中之特定的形式部分，係表示著試樣材料中之少量的非晶形鑽石及石墨之存在。

如公知(G. V. Sakovich, V. D. Gubarevich, F. Z. Badaev, P. M. Brilyakov, O. A. Besedina. [Proceedings of Science of USSR, Vol. 310, No.402 (1990)]. Aggregation of diamonds obtained from explosives)般，UDD團簇及相同之其他超分散的物質係單凝集體，故非晶形相係可被視作鑽石核之表面上的凝集體。

由本發明之前述X射線繞射數據，可予確認出粒徑特性約1.5 $\times 10^{-9}$m尺度之非晶形相的存在。由於RS光譜之退火溫度(T_{ann})＝1000K為止表示的1322cm^{-1}之波峰位置係不變的，可顯然判斷至此溫度為止的退火溫度係不生成鑽石之構造變化。此亦係由X射線繞射之分析結果予以確認，X射線繞射之分析結果係僅以石墨相之概念為T_{ann}＞1200K予以確認。鑽石相－石墨相間之相變化，係在惰性氣圍中的退火時由團簇表面開始。若依本發明之X射線繞射數據時

五、發明說明（96）

，此石墨相係具有4×10^{-9}m以下的特定尺度之等間隔的石墨之奈米板(nanoplate)之組套(set)，此石墨相可予確信係由在T_{ann}｛ 200K之溫度基本上由鑽石核之消耗而生成的。

若依前述V. L. Kuznetsov, A. L. Chuvilin, Yu, V. Butenkov. I. Yu. Malkov, A. K. Gutakovskii, S. V. Stankus, R. Kharulin [Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 396, pp 105 (1995)]時，經予測定的初期相轉換溫度(T_{pt})，係與電子顯微鏡之觀測數據一致。於本發明，藉由在T＞1300K之測定數據，奈米結晶鑽石之核，係在T＞1300K，經過碳之球根狀形狀使尺度減少。於RS光譜分析，在1575cm^{-1}處出現此種特定的形式，此係在T＝1400K予以明確的表示，故各該溫度為碳之球根狀形狀的出現溫度之主要內容的前述V. L. Kuznetsov其他的報導內容係正確的。

於本發明，鑽石－石墨間的相轉換之開始，以T_{ann}＞1900K可知為亦較鑽石之容積的單結晶化溫度低的溫度。此種相轉換之開始溫度的降低，例如熔點降低亦於金屬團簇的情形可予觀察的事係被報導著(E. L. Nagaev, [Uspehifizicheskoi nauki. No. 162. pp. 49 (1992)])。

在T_{ann}＞720K，於鑽石團簇之芯體上的石墨相在形成之同時，UDD中的SP^2部分之規則化係最初引起的。此經予SP^2調整的結晶化，係在各個鑽石之結晶外側生成，至已

五、發明說明（97）

SP^2鍵結的非晶形碳之轉換。此係以基於在約1350~1600cm^{-1}之領域的RS光譜帶之強度增加、在T_{ann}＞1300K之X射線繞射的較小角度及中等程度之角度領域的散射圖式之微小構造之出現予以表示。

正形成團簇之UDD粒子係由較高密度且規則化的結晶狀芯體及容易動搖而被化學破壞的外殼而成。鑽石芯體係保證UDD之基本的鑽石特性、亦即熱安定性及化學安定性、高傳熱性、高熱擴散性、低導電性、低X射線繞射性、假耐摩耗性、假硬度。團簇之外殼構造係有助於UDD粒子之表面電荷的負記號及電荷量、吸收性、吸附性、化學吸附性、表面官能基之化學組成、液中及其他介質中的UDD粒子膠體之安定性。芯體及配位體外殼(ligand shell)係由化學上異形元素而成，亦即由金屬原子及錯合物形成離子而成的習用之金屬團簇為對象，對UDD團簇之情形，係芯體及經予安定化的外殼之二者係基本上由碳原子而成。因此，由鑽石晶格構造，經過聚體框(polyhedron frame)系、多環構造系、網狀構造系，轉換成非鑽石構造之周圍殼一事係有可能的。團簇之境界係藉由周圍殼之碳原子及由炸藥引起的爆炸之氣體狀生成物、空氣、氧化性混合物、改質劑類物質之氣圍氣間的相互生成物可予穩定化、周圍殼係在鑽石團簇之凝集過程，扮演著主要角色，使炸藥材料之黏結劑(matrix)物質及被覆材料相互反應著。此種UDD粒子中的二種類之碳成分的存在，係除於本發明之上述實驗結果以外，亦如T. M. Gubarevich, Yu. V.

五、發明說明 (98)

Kulagina, L. I. Poleva [Sverhtvjordii materiali, No. 2, pp34 (1993)] Oxidation of Ultradispersed diamonds in liquid media所示般，於本發明之上述實驗結果，係與該文獻揭示的內容相同者。

亦如A. I. Lyamkin, E. A. Petrov, A. P. Ershov, G. V. Sakovich, A. M. Staver, V. M. Titov [In Proceedings of Academy of Science of USSR, No. 302, pp611 (1988)]、A. M. Staver, N. V. Gubareva, A. I. Lyamkin, E. A. Petrov [Phisika Gorenniya Ivzriva, Vol. 20, No. 5, pp100 (1984)] Ultradispersed diamond powders obtained with the use of explosives、及N. V. Kozirev, P. M. Brilyakov, Sen Chel Su, M. A. Stein [In Proceedings of Academy of Science DAH USSR, Vol. 314, No. 4, pp889 (1990)] Investigation of synthesis of ultradispersed diamonds by means of tracer method所示般，由炸藥引起的爆炸之凝縮生成物的構造，係基本的構造亦即由爆炸之衝擊波引起的化學反應之帶域中的基本爆炸過程，及反應相之散播過程亦即爆炸生成物之散播期間予以形成。於上述N. V. Kozirev等的情形，則暗示著有鑽石之石墨化及結晶相之非晶形化的二次過程之較大的可能性，對粒子中的碳框架有影響之構造性轉換及相轉換另當別論，在爆炸室內凝縮物及氣體狀物質之間引起反應。由於廣泛範圍的溫度值及伴隨在合成

五、發明說明（99）

反應器中的碳凝縮物之各種壽命的廣泛範圍之衝擊施加時間，因化學性的相互作用會大大的不同。

來自爆炸生成物之鑽石物質的凝集時間若考慮微秒單位時，則於本發明，可被推測為(1)在化學反應帶域高度炸藥之第一爆炸分解生成物未結束均勻化、(2)未有為結束爆炸生成物之凝集物及分子狀成分間的分離而需的足夠時間。若依此推測時，於來自爆炸生成物之凝集物內、成為有使鑽石形成製程之化學性標識，亦即對炸藥之游離碳的凝集機制及碳原子本身之再構築機制可判斷的分子化合物及凝集構造之碎片物質可予保存的可能性。

化學性標識係可考慮分成下列四個範疇，亦即(i)以sp^3狀態碳為特徵之鑽石構造物及鑽石狀構造的碎片之框架、架橋、脂環式碳化合物、(ii)用作石墨狀構造物(sp^2混成軌道者)之碎片的單環及多環芳香族化合物之衍生物、(iii)至碳團簇之周圍部境界為止的非晶形化物之碎片、及碳烯(carbene)構造(R－CH2－構造)之存在的徵兆物之碎片的脂肪族直鏈狀及枝鏈狀化合物、(iv)用作碳粒子之表面層之碎片的含有－C－N或－C－O鍵結之化合物。

[實施例15]

為釐清如此的化學性標識並予解析時，於本發明，對UDD、DB之溫和的熱分解生成物與UDD及DB之非鑽石相的超臨界狀態有機溶劑中的分解生成物(所謂有機溶解(Organolysis)性分解之生成物)予以檢討。

五、發明說明（100）

亦即，在索司勒萃取裝置中，以固體：液體＝1：10之比例，以(3.60~4.32)×10^5秒之萃取時間，進行冷萃取。液體之萃取力最大時、在超臨界狀態進行所謂有機溶解性分解。在4×$10^{-4}m^3$容積之高壓釜中以5MPa以上的壓力、573~673K處理。以低溫螢光光譜分析法、氣體液相層析法、色層質譜分析、IR光譜分析及順磁性共振光譜分析法解析所得的萃取物。為得各冷萃取物，採用含有不含鑽石之標準試樣的不同型式之爆炸混合物。由於合成條件之不同，各爆炸混合物係含有不同數量之經予萃取的物質。此等係於環構造上具有一個或一個以上的取代基之二環性芳香族烴及多環性芳香族烴。再者由利用來自混合物之低溫萃取而得的分子狀生成物中，可得含有sp^2混成軌道者及sp^3混成軌道者之各種化合物。然而經予超分散的石墨及混層相(turbostrate：如蒙脫石或焦碳般由集合原子所構成的各層係平行的，且各層相互朝向不規則的方向及/或以不規則的間隔重疊的中介(meso)狀態之相)碳，亦較鑽石具有類似於含有此種化合物之天然物一事係顯而可知的。在冷萃取之條件下，固體碳黏結劑係不受破壞，僅可溶解於有機溶劑之化合物分子之脫吸附及萃取會生成。因此，經予鑑識的化合物係可獲得由最初的爆炸生成物移至碳凝集物之過程的中間狀態之碳化合物的結論。前述混合物中之萃取材中所排出的多芳香族性化合物及鑽石相之經予完成的構造物及其含有量間之關係可予測定出。亦即由不含有鑽石之爆炸生成物，係可予測定出可溶性物質之最大

5% 的 排 出 。

[實 施 例16]

在200~400℃及升壓條件下，亦即已使用的有機溶劑之超臨界狀態下進行伴隨固体物質之部分分解的較強力萃取。在已知一種用作最具活性的溶劑之?啶中，進行碳之最大的超臨界液化，與採用比較穩定的溶劑(烴)，並予熱萃取的組成物有關之單純且詳細的結果，係如下表所示。類的報導(V. L. Kuznetsov, A. L. Chuvilin, Yu. V. Butenkov, I. Yu. Malkov, A. K. Gutakovskii, S. V. Stankus, R. Kharulin [Mat. Res. Sec. Symp. Proc. 396, pp105 (1995)], 向來經予層分離的三個小區分UDD懸浮液在特性上相互不同的一事係為人所知的，但是主要被視作液中的UDD粒子之組成，基於UDD粒子之粒徑的沉降速度差異而引起的，UDD粒子表面之官能基對UDD特性之影響並不可正確的得知。

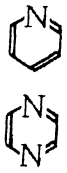
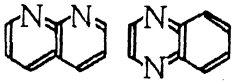
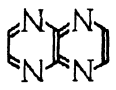
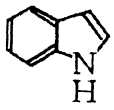
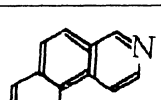
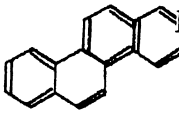
[實 施 例16]

在200~400℃及升壓條件下，亦即已使用的有機溶劑之超臨界狀態下進行伴隨固体物質之部分分解的較強力萃取。在已知一種用作最具活性的溶劑之?啶中，進行碳之最大的超臨界液化，與採用比較穩定的溶劑(烴)，並予熱萃取的組成物有關之單純且詳細的結果，係如下表所示。

五、發明說明（102）

表 10

來自 UDD 及 BD 之高溫萃取物中的芳香族多雜環

化合物之構造式	BD	UDD		
	溶劑 ——————— 萃取物			
	甲苯	苯	環已烷	氫萘
	+ +			+
			+	+
	+	+	+	+
	+	+		+
			+	+
			+	
	+			

註 1：+ 係萃取物中存在的物質。

註 2：此等有機溶劑之溶解性係依下列箭頭之順序增強。

通常構造　庚烷、癸烷
芳香族構造　苯、甲苯
脂環構造　環已烷
氫萘　四氫萘、十氫萘

五、發明說明（103）

實際上，所得的萃取物係色調由淡黃色（正烴）變化至暗褐色（氫?）為止。萃取處理後的鑽石相－石墨相之碳物質的比率變化，表面之性質亦顯著的變化。藉由30分鐘的此種超臨界液化，含碳之鑽石的10%以上之質量可變化成可溶性狀態。此時，至碳之活性化學鍵結的分解，係較緩和的進行，對團簇之表面層附近的表面給予影響並呈不均勻化。安定構造之單位，例如經予排出至溶液中的固體碳之顯微鏡性單位，各個分子狀的巨觀單位係不受影響而殘留著。此各個單位之中，以環中有二個至一個氮原子至環中有四環為止的含氮多環式雜環分子可予鑑識。

依有機化學之原則形成的此種化合物，大致上氮係在具有碳－氮鍵結之含氮的單位之多縮合過程中予以消耗，可被視作由被包含於含有UDD合成之第一反應的鑽石之凝集碳中而得者。在此點，於本發明之此點，係於已取代鑽石晶格中的碳之雜質氮原子而得的UDD之EPR光譜中，以與不具有特徵的三重線態之信號為主要內容而記載的A. L. Vereshagin, V. F. Komarov, V. M. Mastihin, V. V. Novosyolov, L. A. Petrova, I. I. Zolotuhina, N. V. Vichin, K. S. Baraboshikin, A. E. Petrov [Published Documents for the Conference Entitled name of In Proceeding of 5th All-Union meeting on detonation, Held in Krasnoyarsk, Jan. 1991. pp99] Investigation of properties of detonation synthesis diamond phase之數據係不相同的，但是此為

五、發明說明（104）

由本發明之「爆炸期間中供形成UDD用之多縮合」與通常的「鑽石結晶之擴散成長」間之差異所引起者。於鑽石結晶之擴散成長時，雜質氮之捕獲入所形成的鑽石結晶中及擴散至結晶中係可予觀測的，惟於本發明之合成UDD時，雜質氮（正確而言，指氮－碳鍵結）係最初進入（具有芳香族構造之環狀體較高的鍵結能）芳香族環中，其次此係被包含入預縮合的填料（packing）中。此時，氮之順磁性特性係與單原子狀的雜質氮者不同。

鑽石團簇之外周外殼的外側表面之構造，由熱吸收數據可被視作兩者均係相同的。於本發明，採用色層質譜計（Chromatomass spectra meter）LKB-209（瑞典）並進行熱吸收測定。氦氣流中在573K進行熱脫吸附，生成物係在以液態氮冷卻的毛細管中予以連續的捕獲。其次在氦氣載体（V_{He} ＝2.5×10^{-6}mm3）之氣流中弱極性的相（SPB-5, l_K ＝60m，d_c ＝3.2×10^{-4}m）之毛細管層柱中，以每分鐘4℃之加熱比率由293K進行程式加熱至543K為止，使熱脫吸附生成物蒸發。

[實施例17]

藉由已採用質譜資料庫之電腦進行質譜處理，鑑識出生成物。含有鑽石之混合物及由UDD之表面經予脫吸附的物質之組成係如下表所示。

五、發明說明（105）

表 11

來自 UDD 表面及 BD 表面之熱(T＝573K)脫吸附

化合物		BD	UDD	氫處理後之 UDD
乙腈			++	
硝基甲烷			+	
丁酮			+	
四氫呋喃			+	
乙醇				+
丙酮				+
乙酸乙酯			++	+++
苯及同系物		++	+++	++
烷基苯	C_9	+	+++	
	C_{10}	+++	+	
烷屬烴	C_7		+	+++
	C_8		+	+
	C_9		+	
	C_{10}	+++	+++	
	C_{11}	+	+	
烯屬烴	C_7		+	
	C_8	+	+	
	C_9		+	
	C_{10}		++	
萜二烯(terpadiene)	C_{10}	+	++	
環戊烷（al-cyclopentane）		+		
萘	C_{10}	+	+	

五、發明說明（106）

由BD表面僅烴，亦即飽和C_8~ C_{11}烴、不飽和C_8~ C_9烴、脂環式烴及芳香族烴可予脫吸附。C_{10}之烷屬烴之含有量係顯著的，在脫吸附生成物中以正癸烷$C_{10}H_{22}$本身為主。此為與以於爆炸生成物之累積烯(cumulene)鍵結(C_3H_7 · C_6H_4 · CH＝之鍵結)形式的消耗，使C_{10}~ C_{12}之烴鏈予以填充時，有作為熱力學上有效率的構造之碳烯(Carbene)構造(R · CH_2－構造)之數據係一致的。由本發明，雖被確認有BD本身中的多環芳香族網狀之存在，但是含有C_{10}之烷基苯的芳香族烴，僅係由物質經予脫吸附的全部質量之中的足夠小的區分。因此，sp^2型碳之縮合程度係足夠高的。然而，

多環芳香族網狀係不予強烈的整合化，主要具有脂肪族性的周圍基之所謂烴橋聯。由BD表面經予脫吸附的生成物中之氫，係C－H型鍵結之非活性氫，此為與俄羅斯專利第2,046,094號(合成碳鑽石材料)、Bjuljuten izobretnji, (29), pp189 (1995)所揭示的經予超分散的碳表面之活性氫之分析結果亦不謀而合的。

來自UDD表面之脫吸附生成物的組成物係非常複雜且種類繁多的，除烴外，至於碳表面之氧化結果可舉出含氮之化合物及含氧之化合物。可予廣泛的製造出苯及C_7~ C_{10}之同系物，由該等可得C_{10}之烷屬烴。其中以正癸烷占優勢。橋聯脂環類係以莰烯(camphene)及帖二烯(terpadiene) $C_{10}H_{16}$存在著。脫吸附生成物之此種組成，係正表示著以鑽石構造之相境界面露出的可能性需較少。

五、發明說明（107）

由各種的過渡性碳構造，可將UDD團簇構造予以安定化，在氫氣流中於400℃若處理UDD（前述表中之已氫處理的UDD）時，則會不可逆的脫吸附C_8~ C_{11}之大量的烴。然而，若分解表面碳構造時，則隨著C_2~ C_7之烴的形成，會再生出連續的表面，亦即介穩(metastable)的表面。

由爆炸法而得的鑽石粒子係適用於三維分製法規則(fractal rule；以構成集合體之各個影像要件之形式及其集合體影像之形式需為相似形式，經予大、中、小反覆的無限等比級數系之規則)，由小粒子已非連續凝集的團簇而成，該小粒子1個或各種大小之小片已結合者而成一事係長久以來即人所知的(參閱G. V. Sakovich, V. D. Gubarevich, F. Z. Badaev, P. M. Brilyakov, O. A. Besedina [In Proceedings of Science of USSR, Vol. 310g, No. 2, pp402 (1990)] Aggregation of diamonds obtained form explosives、及Luciano Pietronero, Erio Tosatti [Fractals in Physics：Proc. of the Sixth Trieste International Symposium of fractals in physics (1985), ICTP, Trieste, Italy] Invetigation of synthesis of Ultradispersed diamonnds、及A. V. Igonatchenko, A. B. Solohina [Published Documents for the Conference Entitled name of In Proceeding of 5th All-Union meeting on detonation, Held in Krasnoyarsk, Jan. 1991, pp164] Fractal structure of ultradispersed diamonds)。

五、發明說明（108）

於本發明之UDD懸浮物的離子強度係雖於未滿pH4.0及超過10.0時會變化，但是溫度上升、pH上升時容易生成此懸浮液粒子之絮凝作用。於本發明，UDD之凝集機制係可視作二階段。最初的階段係於化學的精製期間在BD之非鑽石成分之氧化條件下，藉由粒子之團簇化，可使形成較緊密的第一凝集體。在第二階段，係團簇－團簇間之凝集，此係形成較易受破壞的第二構造。此第二階段係至生成第一凝集體之絮凝作用為止有其限度。於某種情形時，可生成團簇粒子間之凝集、第二構造之團簇相互間的凝集不佳的凝集。

[實施例18]

其次，比較由靜態製造法（製法I：非爆炸法）而得的UDD、習用的爆炸法(G. A. Adadurov. A. V. Baluev. O. N. Breusov. V. N. Drobishev. A. I. Rogechyov, A. M. Sapegin, B. F. Tatsji [Proceedigs of Academy of Science of USSR, Inorganic materials, Vol. 13, No. 4, pp649 (1977)] Some properties of diamonnds obtained by explosion method、製法II）而得的UDD、及本發明之方法（製法III）而得的UDD之各種性質。結果係示於下表。

五、發明說明（109）

表 12-1

不同的粉體 UDD 之性質比較

特性名	鑽石及其混合物之製法		
	靜態製法 製法 I	習用爆炸法 製法 II	本發明爆炸法 製法 III
1. 相組成	立方晶形 ($a=3.57\times10^{-10}$m) 鑽石	立方晶形 ($a=3.57\times10^{-10}$m) 及六方晶形 ($a=2.52\times10^{-10}$m) 鑽石	立方晶形 ($a=3.57\times10^{-10}$m) 鑽石
2.小構造 · 相干光散射帶域($\times10^{-10}$m)	未偵檢	100~120	40
· 型 II($\Delta\alpha/\alpha$)	—	$(1.0\sim1.9)\times10^{-3}$	無
·偏移部分之密度 (每平方公尺)	—	—	1.8×10^{17}
3.比重密度 ($\times10^{-3}$kg/m^3)	3.49	(3.20~3.40)	3.30
4.粒徑 ($\times10^{-9}$m)	0~2000	41~82 石墨：10~50 碳黑：20~200	2~50 石墨：2~20 碳黑：4
5.比表面積 ($\times10^3$ m^2/kg)	13.5	20~42	217
6.化學組成 (重量%)	C＝99.0 Ni,Mn,Cr,Fe＝0.5 Si＝0.2 B＝0.2 H＝0.1 O＝0.1		C＝72.0~89.5 H＝0.8~1.5 N＝1.5~2.5 O＝6.8~25.0 Si＝微量

五、發明說明（110）

表 12-2

特性名	鑽石及其混合物之製法		
	靜態製法 製法 I	習用爆炸法 製法 II	本發明爆炸法 製法 III
7.不燃性殘渣 (重量%)	< 0.1	0.1	< 2.0
	723	—	673
	1373	> 1073	1273~1473
10.電阻(Ω)	1×10^{11}	—	$(7.7\sim8.1)\times 10^{9}$
11.頻率數θ＝之於 10^3Hz 之分電正切損失 tanδ	0.0100	—	0.0145~0.0363
12.比磁化率 (× 10^3/kG)	0.5×10^{-8}	—	$< 1.0\times10^{-8}$
13.吸水率 (Joule/mol-kg)	-1480	—	> -3100
14.表面之電泳電位 (× 10^3V)	-6.53	—	> -78.44
15.吸附能 A ($\times10^3$J/kg)	14.2	—	> 384
‧ 比吸附能 A' (Joule/m^2)	1.005		> 2.16

五、發明說明（111）

由上表可知由製法III而得的UDD，係含碳率低至未滿90%，含氫率高至0.8%以上，含氧率高至6.8%以上。至於與其他鑽石不同的顯著點，可舉出比表面積需為約略10倍程度，吸附能在384×10^3 J/kg以上需為約略10倍程度，表面電位為-77.44×10^3以上需為約略10倍程度。其次雖可舉出需具有若干的表面導電性，吸水率與其他者相比，需為一倍程度，惟另一方面，空中氧化開始溫度、在真空中的石墨化開始溫度係相對的低。電磁的物理特性係與其他的鑽石並無任何不同。由習用的製法II而得的UDD，係包含二個相，亦即結晶常數$a = 3.57 \times 10^{-10}$m之立方晶形之相及結晶常數$a = 2.52 \times 10^{-10}$m之六方晶形之相，惟由本發明之製法III而得的UDD係僅由結晶常數$a = 3.57 \times 10^{-10}$m之立方晶形之相而成。

[電鍍處理、金屬膜]

以下具体的說明本發明之電鍍浴。

於此等各電鍍浴內，當然於本發明，添加UDD至使前述的UDD濃度，亦即成為電鍍液1L中0.05~160g，宜為0.05~120g，較宜為0.1~32g，更宜為1~16g之濃度。於本發明之典型的1L之電鍍液中的UDD濃度，在鍍鎳時實務上宜為2g以上，較宜為3g~14g。

[實施例19]

金屬Ni（鎳）及鍍Ni被膜，通常係具有下表的物性。

五、發明說明（112）

表 13

項目 單位	硬度 HV	柔軟性 伸長率，%	抗拉強度 MPa	內部應力 MPa
種類				
軋製、退火	———	———	———	———
鎳板	90~140	40~	38 以上	———
有效電功浴	———	———	———	———
鍍鎳(Ni)	130~200	23~30	410	(150 拉伸)
磺胺酸	———	———	———	———
鍍鎳(Ni)	160~200	18	410	(14 拉伸)

鍍鎳被膜之內部應力係欲使離開原材的力量（拉伸應力），故有成為問題之情形。內部應力係愈增加電鍍膜厚、氯化物愈少，溫度愈高時，則愈變小。又電鍍之際之電流密度係5A/dm^2以上，pH則小至3.5~4.0。

欲提高電鍍膜硬度時，可以添加有機物質之方式使成接近HV700，惟有耐蝕性變差的情形。對硫化合物尤其顯著。又添加銨離子亦少許的增加硬度，而此等會減少伸長率。

以來自不含有機物之鍍浴的鍍鎳，無針孔之足夠厚度的鍍鎳對鋼鐵等之防蝕性係良好的。

用作Cu基材上的鍍金(Au)、鍍銀(Ag)之基材電鍍時，可防止Au或Ag之擴散。又亦有以減少該等電鍍膜之有孔度的作用。

[實施例20]

五、發明說明（113）

至於有效電功(watt)浴之修飾形態，係提高氯化鎳濃度並予採用。氯化鎳若變多時，則高電流密度部分之電流效率會降低，又另一方面，鍍浴電壓降低，於低電流密度部分成為電流較多的傳送狀，故均勻電鍍性可予改善，陽極之溶解亦變佳，然而在電解鎳板方面有澱渣(slime)變多的傾向。此若予設成低pH鍍浴時，則可予消除。若能成為下示的組成之高氯化物鍍浴時，則鍍膜之內部應力大，又有較有效電功鍍浴者硬脆等的顯著缺點，然而即使在比較低溫電鍍時亦較難過度燒傷，可得非常細緻的粒子之鍍膜。

（高氯化物鍍浴）

硫酸鎳	200g/L	pH	5~2.0
氯化鎳	150~200g/L	溫度	40~50℃
硼酸	40g/L	Dk	1.5~15A/dm^2
防止凹痕劑	適量	攪拌	吹氣式

[實施例21]

低溫鍍浴係殘留著習用的複合鹽鍍浴之影響者，在常溫下作業的薄層電鍍用，故並不適用於防蝕目的。均勻電鍍性較有效電功鍍浴良好，結晶粒子較細緻。對金屬雜質靈敏，白色電鍍膜若帶黑時，則以金屬雜質去除劑處理即可，鍍浴組成及作業條件係以

硫酸鎳	120~150g/L	pH	5~6
氯化銨	15g/L	Dk	0.5~1A/dm^2

五、發明說明（114）

硼酸　　15g/L，為較普通。

[實施例22]

（全氯化物鍍浴）

鍍浴電壓低，陰極電流效率係良好的，電鍍膜係平滑且硬，厚膜電鍍係可能的。反之，有欠缺柔軟性、內部應力較大的缺點。

外觀係帶有暗褐色之無光澤電鍍，在低溫呈現半光澤，惟內部應力增大。鍍浴組成及作業條件係以

氯化鎳	300g/L	pH	2~4
硼酸	30g/L	溫度	55~70℃
防止凹痕劑	適量	Dk	2~20A/dm² 為較普通。

[實施例23]

（低濃度鍍浴）

採用溶解性較佳的Ni陽極之鍍鎳浴時，Ni鹽之補充量係相當於鍍件帶出時失去的電鍍液量。該量係又亦與Ni濃度成比例，故電鍍液之低濃度化係與省資源有關。又若能降低作業溫度時，則亦能省能源，可被視作低濃度－低溫鍍浴，然而，該浴係用作有光澤電鍍之基底者，故在無添加劑下成為帶黑的電鍍。不論外觀或物性（惟硬度較大），欲得近似於有效電功鍍浴而成者之電鍍，以下列的鍍浴組成、電鍍條件，亦即以

五、發明說明（115）

氯化鎳	120g/L	pH	3.8~4.2
硫酸鎳	30g/L	溫度	40~45℃
硼酸	50g/L	DK	1~10A/dm^{2}之條

件即可。溫度若較高時，則電鍍件帶黑。硼酸濃度因較高，故需注意低溫時之結晶晶析現象。以硼酸40g/L可少許增加電鍍件帶黑色。

硫酸鎳若變少時，則會發生凹痕，故以不設成25g/L以下較佳。

[實施例24]

（全硫酸鹽浴）

使用不溶性陽極並用於電鍍的情形等。此鍍浴係塗覆力(throwing power)較差。至於燒焦則在無鐵等雜質時，較難生成。攪拌係有必要的。於高速電鍍方面，可採用硫酸鎳500g/L以上者。至於鍍浴組成及作業條件，以

硫酸鎳	300g/L	pH	2.5~4.5
硼酸	40g/L	溫度	50~55℃
防止凹痕劑	0~適量	Dk	1~10A/dm^2 為較

普通的。

[實施例25]

於採用胺磺酸鎳之鍍浴方面，具有其他鍍浴所無的特長，主要係該鍍浴係被使用電鑄。至於薄層電鍍之耐蝕性，較有效電功鍍浴低劣，即使脈衝電鍍法亦無相當的改善

五、發明說明（116）

。將有效電功鍍浴的部分(Ni含量至35%為止)取代為胺磺酸鹽之鍍浴，係可得應力較低的電鍍膜，塗覆力優越。硼氟化鎳浴係可以高電流電鍍，惟電鍍浴成為價昂，故並不普及。弱鹼性的電鍍浴由於形成硬且脆的電鍍膜，故僅能用在受限定的用途上，滾筒（barrel）鍍鎳浴係提高鍍液之導電率且為改善至物件之電流分布，主要以於使有效電功鍍浴之氯化鎳設成上限以上的高濃度之鍍浴內添加有機光澤劑者被使用著。在無光澤鍍浴方面可採用下述的鍍浴組成及作業條件。

硫酸鎳	270g/L	pH	4~5.6
氯化鎳	70g/L	溫度	50~55℃
硼酸	40g/L	電壓	8~12V
硫酸鎂	225g/L		

在滾筒電鍍方面，電鍍件表面由於成為低電流密度的機會較多，較容易受金屬雜質之影響。應注意進行被電鍍件之前處理的水洗或鍍浴之淨化。又以定期的進行已採用金屬雜質去除劑或活性碳之過濾即可。

[實施例26]

（黑色鍍鎳）

於黑色鍍鎳方面，如黑色鍍鉻般，雖然在被膜之物性並無特長之意，然而因可簡單的進行有金屬調之黑色加工，故可予使用的。

電鍍被膜因係脆且無光澤者，故電鍍膜厚以進行清漆

五、發明說明（117）

加工成2μm以下即可。光澤或耐蝕性係成為與底材有關，至於底材電鍍係先進行著光澤鍍鎳。至於鍍浴組成及作業條件，以

硫酸鎳	60~80g/L	pH	4~6
硫酸鎳銨	35~50g/L	溫度	50~60℃
硫酸鋅	20~35g/L	Dk	0.5~1.5A/dm^2
硫代氰酸鈉	18~25g/L		

為較普通的，pH調整係以氫氧化鈉液及硫酸進行。在此浴，若設成低溫時，則結晶出現，故即使在不作業時亦有保持於20~30℃之必要。Zn濃度係愈低，則顏色之塗覆力較佳。又，若過高時，則低電流密度部分則成為灰色。防止凹痕劑之使用雖亦有有效的情形，然而若選錯時，則有顏色變差的情形，電鍍膜厚在0.1μm以下時，會帶有彩虹色。於市售電鍍浴劑內，有較容易管理者。又於太空用機器等所用的不銹鋼上之電鍍，則有下述的鍍浴組成及作業條件之氯化物鍍浴。

氯化鎳	75g/L	pH	4.8~5.2
氯化銨	30g/L	濃度	室溫
氯化鋅	30g/L	Dk	0.16A/dm^2
硫代氰酸鈉	15g/L	陽極	電氣鎳板

攪拌係藉由8cm/秒之陰極搖擺器，連續過濾，進行長期間電鍍。對不銹鋼方面，有必要進行觸擊鍍鎳。

[實施例27]

（工業用鍍鎳）

五、發明說明（118）

鍍鎳之利用至工業用途，尚不多。鍍膜較厚的鍍鎳與工業用鍍鉻比較時，雖對硬度無影響，然而在其他點方面則較優越。亦即，若著眼於柔軟性、耐蝕性、作業性並予活用時，則應為用途廣泛的電鍍。防止接觸摩擦腐蝕，或保護在腐蝕環境下使用的原材而用，在防止疲勞強度之降低等亦係合適的適用例。於電鍍方面，可採用下列組成之有效電功鍍浴或胺磺酸鹽鍍浴等。

硫酸鎳	300g/L
氯化鎳	20g/L
硼酸	10~30g/L

又，需要硬度的情形，亦可使用下述的有效電功鍍浴修飾鍍浴。至於鍍浴組成及作業條件，以

硫酸鎳	200g/L	pH	4.8~5.2
氯化鈉	15g/L	溫度	25~40℃
硼酸	20g/L	Dk	1~3A/dm^{2}係

較普通的。為應力減少或提高硬度雖予添加有機硫化合物，然而來自該鍍浴之電鍍，因在200℃以上會引起硫脆化，故需注意，為防止該現象，以使與錳共析被指有效的。錳之共析量係電流密度愈高則愈多，惟其必要量係與共析的硫黃量及使用溫度有關，欲能耐200℃，則有效電功鍍浴方面以硫酸錳15g/L添加鍍浴且4A/dm^{2}以上的電鍍，又對該溫度以上的溫度若不能再以高電流密度之電鍍時，則在量方面並不足夠。因此，以複雜的形狀之物件等，對成為低電流密度之部分而言並無效果。工業用途之電鍍係成

五、發明說明（119）

為厚膜被覆，故為確認附著性，以在電鍍前施行的蝕刻即成為重要的。蝕刻係採用30%硫酸液在25℃以下處理已結束清洗或防止電鍍被覆之原材。在低碳鋼方面，以18~25A/dm^{2}進行30秒~5分鐘陽極電解。鑄件係以20A/dm^{2}以上進行陽極電解，俟氧氣大量冒出後，再處理30秒~2分鐘，水洗後以擦光方式去除碳質污斑，浸漬酸液，水洗後進行電鍍。不銹鋼係以20~25A/dm^{2}進行陽極電解1分鐘，其後移入觸擊鍍鎳浴內，在鑄件與浴溫成為相同溫度後進行電鍍6分鐘，在不水洗下移行至鍍鎳。

[實施例28]

（鹽酸觸擊鍍鎳浴）

氯化鎳	220g/L	溫度	27℃
鹽酸	45g/L	Dk	8~15A/dm^2

採用鉛等的非陽性陽極時，係由硫酸鎳之觸擊鍍浴而得。於此浴內係予作成不帶有氯離子。

（鹽酸觸擊鍍鎳浴）

硫酸鎳	200~240g/L	溫度	25~40℃
硫酸	50~100g/L	Dk	8~15A/dm^2

關於鍍鎳之際之水性脆性，於鍍鎳時氫對鐵材之滲透量，與其他電鍍相較係非常少的。此在僅電鍍初期之短期間係僅氫之滲透，可被視作並非由鍍鎳被膜以某種程度出現後的氫透過所致。尤其有效電功鍍浴係較少，於電鍍之最初期進行觸擊電鍍時，則變成更少。由此事可知，鍍鎳

五、發明說明（120）

可說是氫脆性較少的電鍍，然而此係在電鍍時的事情，若為電鍍前處理之酸洗或在陰極電解清洗時已儲存的氫時，則如此脆性即成為問題所在。

[實施例29]

（裝飾鍍鎳）

裝飾鍍鎳係以對鋼鐵、黃銅、鋅壓鑄等被電鍍件賦與美感為目的，惟同時亦具有提高防銹之目的。鍍鎳膜係在大氣中徐徐遭受氧化而變色，失去光澤，故為不使長期間變色，再於鎳之上施以鍍鉻或貴金屬電鍍為宜。最常被使用作裝飾鍍鎳者，雖有銅＋鎳＋鉻電鍍，但耐蝕性方面容易變成不足夠。最常使用作裝飾鍍鎳者，雖有具光澤及均化(leveling)的光澤鍍鎳，但是亦可使用均化作用較少的光澤鍍鎳、或不具有光澤之無光光飾(satin)狀外觀的鍍鎳、黑色鍍鎳等。

[實施例30]

（光澤鍍鎳）

於光澤鍍鎳方面，依光澤劑之種類的不同，由具有中等程度之均化者至即使數μm之膜厚亦有優越的均化性之超光澤鍍鎳為止可有各式各樣者，因應用途須予分別使用。鍍鎳係均化作用優越，使原材之研磨面成平滑，可得優美的金屬外觀。與鍍鉻或貴金屬電鉻間之適合性良好，用作基底電鍍係有用的。耐蝕性良好，尤其藉由施行鍍鉻至

五、發明說明（121）

上層可更增加耐蝕性，防止材料生銹。電鍍被膜之展性較佳，亦有能耐電鍍後的機械加工等等各種之特徵。超光澤鍍鎳在原材研磨之省略化亦係有用的。

光澤鍍鎳液之標準鍍浴組成及作業條件，係如下所示。

硫酸鎳（$NiSO_4 \cdot 6H_2O$）	220~370g/L
氯化鎳（$NiCl_3 \cdot 6H_2O$）	30~90g/L
硼酸（H_3BO_3）	30~50g/L
光澤劑（一般係二種類）	
防止凹痕劑	適量
pH	2.5~5.0
溫度	45~70℃
陰極電流密度	0.5~15A/dm^2
攪拌	空氣攪拌或陰極搖擺器

至於基本成分之作用，硫酸鎳係溶解度高、在室溫亦為460g/L。通常鎳離子濃度愈高，則陰極電流效率愈高，可進行高電流密度作業，以氯化鎳保持在40g/L以上較佳，由而若濃度降低時，則會引起鎳陽極之鈍化作用。氯化鎳之濃度若較高時，則電鍍應力變高，但由於光澤劑之作用而降低應力係有可能的，以硫酸鎳60g/L、氯化鎳225g/L、硼酸45g/L之高氯化物浴亦可予實施著，可使用作高速電鍍浴。硼酸係溶解度雖較低，但是作成使保持在40g/L以上。硼酸之高濃度係在防止燒焦，同時保持電鍍膜之附著性或柔軟性方面亦有效。

五、發明說明（122）

［實施例31］

光澤鍍鎳用光澤劑幾乎全為有機化合物，可大致分成一次光澤劑及二次光澤劑。一次光澤劑即使單獨使用亦幾乎無均化作用，有助於二次光澤劑之效果，減少電鍍之拉伸應力，或有轉至壓縮應力側之作用。因此亦可說是應力抑制劑。二次光澤劑係吸附性較強的化合物，雖可給予光澤作用及均化作用，惟若單獨使用時，則幾乎未能獲得光澤作用，終於形成內部應力較高且脆的電鍍膜，惟藉由與一次光澤劑合併使用，可引出效果。

至於電鍍步驟，對二層鍍鎳、三層鍍鎳之一般電鍍而言係由進行前處理，施行或大致情況下不施行鍍銅進行半光澤鍍鎳、施行或不施行含高硫分之觸擊鍍鎳下進行光澤鍍鎳、最後進行鍍鉻之各步驟而成。由耐蝕性及外觀之面，可為鐵原材之情形，亦可為施行鍍銅作為鍍鎳之基底電鍍的情形，然而通常由廢水處理之問題以省略鍍銅係較合適的。各Ni槽之間不設置水洗槽，以將半光澤液帶入含高硫分觸擊鍍鎳浴內，將半光澤液或含高硫分觸擊鍍鎳液帶入光澤鍍鎳浴內即可，惟反之因不回復，半光澤液之Ni濃度減少，光澤浴之Ni濃度成為上升，故為防止此現象，於Ni槽之間設置一個回收槽較合適。基本液組成係不論何者均為有效電功型，於其中加入2~3種添加劑，以各自經予指定的條件電鍍。數種鍍浴組成及作業條件，係如下所示。

五、發明說明 (123)

五、發明說明（124）

表 14

	半光澤	半光澤	Tri-Ni	光澤	光澤
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (g/L)	300~350	300~350	250~350	270~300	40~60
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (g/L)	38~47	38~60	60~110	45~90	225
H_3BO_3 (g/L)	45~48	40~45	30~40	40~50	40~50
一次光澤劑 (mL/L)	0.6~1.2	0.8~1.6	10~25	10~15	25~35
二次光澤劑 (mL/L)	0.6~1.2	0.3~0.6		5~7	5~10
防止凹痕防止劑(mL/L)	2~5	3~5	0~5	0~5	0~5
pH	3.6~4.5	3.5~4.5	2~3.5	3.5~4.5	3.5~4.5
浴溫 (℃)	50~65	45~50	40~50	55~65	55~70
電流密度 (A/dm^2)					
陰極	3.3~6.6	2~6	3~4	1~12	2~16
陽極	1.0~3.3	1~3	1~3	1~4	1~5
攪拌	空氣	空氣	僅過濾助劑之利用連續過濾進行鍍液之循環	空氣	空氣
過濾	包含活性碳之連續過濾	僅過濾助劑之連續過濾		包含活性碳之連續過濾	包含活性碳之連續過濾

[實施例32]

（半光澤鍍鎳）

藉由半光澤鍍鎳降低氯化鎳之濃度並使用。濃度在45g/L前後，若較高時，則高電流密度部分變成無光澤，又內部應力變高。半光澤鍍鎳所需的性能，係於電鍍被膜內不含硫，內部應力小，添加劑較安定的，浴液容易管理，半光澤狀的外觀，有均化作用等等。

五、發明說明（125）

至於使用添加劑，若予大致區分時，則有香豆素(Coumarin)系及非香豆素，香豆素系之特徵雖需具有與光澤鍍鎳相匹敵的均化作用，然而不耐熱，分解生成物會累積且容易發生凹痕。因此有需要定期的更換空孔活性碳處理等等之浴液管理較困難的點，需予注意。

[實施例33]

(鍍鎳膜上之裝飾鍍鉻)

裝飾鍍鉻係主要用作鍍鎳層之保護膜，又可活用鍍鉻被膜之高度光澤及特有的色調。至於電鍍浴，於長久以來通常被使用的稱作薩金特(Sargent)浴之鉻酸－硫酸浴內，添加市售的含有矽氟化物之混合觸媒浴製劑並予使用，覆蓋力良好，可廣泛的選擇作業條件範圍，不受光澤鍍鎳之表面狀態影響，可進行電鍍。

至於電鍍浴之種類及作業條件，以

鉻酸－硫酸浴
鉻酸－矽氟化鈉－硫酸浴
四鉻酸鹽浴

	(薩金特浴)	林浴	小西浴	滾筒電鍍	Bornhauser 浴
鉻酸 (g/L)	200~300	250	50	300	320
鉻酸/硫酸	100/1	—	—	—	500/1
矽氟化鈉 (g/L)	—	5~10	0.5	20	—
硫酸 (g/L)	2~3	0.7~1.5	0.5	0.25	
氫氧化鈉 (g/L)	—	—	—	—	50
三價鉻 (g/L)	—	—	—	—	6~10
溫度 (℃)	40~55	50~60	50~60	35	15~21
電流密度 (A/dm^2)	10~60	30~60	30~60	—	20~90

為較普通的。

五、發明說明（126）

鍍鉻浴之管理，係以比重計及薄膜電池(Hull Cell)試驗可簡單的進行。又採用離子電極，欲正確且迅速的定量矽氟化物係有可能的。進行薄膜電池試驗時，以準備黃銅板及光澤鍍鎳板之二種類即可。液中已存在氯化物時，若用黃銅板以5A(安培)進行鍍鉻3分鐘時，則試片之背面遭受蝕刻，含有量較多時，引起蝕刻至試片之表面為止。於鍍鉻液內混有微量氯化物時，可藉由電解予以每次少量去除。又加入碳酸銀並以氯化銀之沉澱予以去除為宜。對光澤鍍鎳板以10A進行鍍鉻1分鐘。此時，鉻之塗覆力成為80~90mm。以5A進行鍍鉻3分鐘時雖可得約略固定的塗覆力，但是由於鍍浴種類之不同，電流及時間之最適條件或多或少不同，故以事先製作標準板較宜。

[實施例34]

[鍍錫]

(錫酸鹽浴(鹼性錫浴))

實際上較常使用者為K浴，與Na浴相比，陰極電流效率較高，以高電流密度可進行電鍍，經予適用的作業條件範圍較廣。以下表示出代表性的鍍浴組成及作業條件。

五、發明說明（127）

成分及電鍍條件	標準浴 (K 浴)	高電流密度浴 (K 浴)	標準浴 (Na 浴)
錫酸鉀	120 (g/L)	210 (g/L)	(g/L)
錫酸鈉			105
錫(以金屬分計)	47.6	80	42
游離氫氧化鉀	15	22.5	
游離氫氧化鈉			9.4
醋酸鹽	0~15	0~15	0~15
陰極電流密度(A/dm^2)	3~10	3~6	0.6~3
陽極電流密度(A/dm^2)	1.5~4	1.5~5	0.5~3
電壓 (V)	4~6	4~6	4~6
鍍浴溫度(℃)	65~87	76~87	60~82

於滾筒電鍍用方面，係使用著錫酸鉀150g/L，游離氫氧化鉀22~26g/L及高濃度之鍍浴。

至於設備，由於使用藥品係非腐蝕性，故在電鍍槽及加熱機器方面可使用鐵材。鐵槽則施以保溫。惟鐵槽及鐵加熱器等與陽極之間，需設置絕緣材予以隔離。電鍍液之加溫係可使用鐵加熱器或蒸汽，惟以蒸汽在鍍浴之升溫方面較快。由於氫氣引起霧氣之發生，設備以設有排氣裝置為佳。因係較難過濾的電鍍液，為減少沉澱物之影響，以或多或少加深鍍浴槽，亦使用過濾機即可。

至於電鍍槽初投鍍液方面，(1)於電鍍槽內加水至一半程度，(2)加入計算量之鹼並予溶解，(3)加溫至約50℃，(4)加入計算量之錫酸鹽並予溶解，加水至規定量之處為止，(5)將適量的過氧化氫水稀釋成10倍並予加入，充分攪拌，(6)分析電鍍液中的游離鹼並加入醋酸以中和過量的鹼分。

五、發明說明（128）

於陽極上生成黃綠色之被膜，使於鍍浴中溶出Sn^{4+}係較實際的。錫酸鹽浴係4價之鍍錫液。若於其中混入至少2價之錫離子時，則粒子會變粗，欲得令人滿意的析出面係較困難的。因此，鍍浴之管理，需注意下列事項。

（鹽酸觸擊鍍鎳浴）

硫酸鎳	200~240g/L	溫度	25~40℃
硫酸	50~100g/L	Dk	8~15A/dm^2

關於鍍鎳之際之水性脆性，於鍍鎳時的氫對鐵材之滲透量，與其他的電鍍相比，係非常的少。此為僅電鍍之初期的短期間內有氫之滲透，被認為鍍鎳被膜以某種程度出現後並無氫透過所致。尤其有效電功鍍浴會變少，於電鍍初期若進行觸擊時，則會變成更少。由此事，鍍鎳雖可被說是氫脆性較少的電鍍，然而此後有關電鍍時的事情，若為電鍍前處理之酸洗或在陰極電解清洗時已儲存的氫時，則如此脆性即成為問題所在。

[實施例35]

（裝飾鍍鎳）

裝飾鍍鎳係以對鋼鐵、黃銅、鋅壓鑄等的被電鍍物上賦予美感為目的，惟同時亦具有提高防銹之目的。鍍鎳膜係在大氣中徐徐遭受氧化而變色，失去光澤，故為不使長期間變色，再於鎳之上施以鍍鉻或貴金屬電鍍為宜。最常被使用作裝飾鍍鎳者，雖有銅＋鎳＋鉻電鍍，但耐蝕性方面容易變成不足夠。最常使用作裝飾鍍鎳者，雖有具光澤

五、發明說明（129）

及均化的光澤鍍鎳，但是亦可使用均化作用較少的光澤鍍鎳、或不具有光澤之無光光飾狀外觀的鍍鎳、黑色鍍鎳等。

（光澤鍍鎳）

於光澤鍍鎳方面，依光澤劑之種類的不同，由具有中等程度之均化者至即使數μm之膜厚亦有優越的均化性之超光澤鍍鎳為止可有各式各樣者，因應用途須予分別使用。鍍鎳係均化作用優越，使原材之研磨面成平滑，可得優美的金屬外觀。與鍍鉻或貴金屬電鉻間之適合性良好，用作基底電鍍係有用的。耐蝕性良好，尤其藉由施行鍍鉻至上層可更增加耐蝕性，防止材料生銹。電鍍被膜之展性較佳，亦有能耐電鍍後的機械加工等等各種之特徵。超光澤鍍鎳在原材研磨之省略化亦係有用的。

光澤鍍鎳液之標準鍍浴組成及作業條件，係如下所示。

硫酸鎳（$NiSO_4 \cdot 6H_2O$）	220~370g/L
氯化鎳（$NiCl_3 \cdot 6H_2O$）	30~90g/L
硼酸（H_3BO_3）	30~50g/L
光澤劑（一般係二種類）	
防止凹痕劑	適量
pH	2.5~5.0
溫度	45~70℃
陰極電流密度	0.5~15A/dm^2

五、發明說明（130）

攪拌　　空氣攪拌或陰極搖擺器

至於基本成分之作用，硫酸鎳係溶解度高、在室溫亦為460g/L。通常鎳離子濃度愈高，則陰極電流效率愈高，可進行高電流密度作業，以氯化鎳保持在40g/L以上較佳，由而若濃度降低時，則會引起鎳陽極之鈍化作用。氯化鎳之濃度若較高時，則電鍍應力變高，但由於光澤劑之作用而降低應力係有可能的，以硫酸鎳60g/L、氯化鎳225g/L、硼酸45g/L之高氯化物浴亦予實施著，可使用作高速電鍍浴。硼酸係溶解度雖較低，但是作成使保持在40g/L以上。硼酸之高濃度係在防止燒焦，同時保持電鍍膜之附著性或柔軟性方面亦有效。

光澤鍍鎳用光澤劑幾乎全為有機化合物，可大致分成一次光澤劑及二次光澤劑。一次光澤劑即使單獨使用亦幾乎無均化作用，有助於二次光澤劑之效果，減少電鍍之拉伸應力，或有轉至壓縮應力側之作用。因此亦可說是應力抑制劑。二次光澤劑係吸附性較強的化合物，雖可給予光澤作用及均化作用，惟若單獨使用時，則幾乎未能獲得光澤作用，終於形成內部應力較高且脆的電鍍膜，惟藉由與一次光澤劑合併使用，可引出效果。

至於電鍍步驟，對二層鍍鎳、三層鍍鎳之一般電鍍而言係由進行前處理，施行或大致情況下不施行鍍銅進行半光澤鍍鎳、施行或不施行含高硫分之觸擊鍍鎳下進行光澤鍍鎳、最後進行鍍鉻之各步驟而成。由耐蝕性及外觀之面，可為鐵原材之情形，亦可為施行鍍銅作為鍍鎳之基底電

五、發明說明（131）

鍍的情形，然而通常由廢水處理之問題以省略鍍銅係較合適的。各Ni槽之間不設置水洗槽，以將半光澤液帶入含高硫分觸擊鍍鎳浴內，將半光澤液或含高硫分觸擊鍍鎳液帶入光澤鍍鎳浴內即可，惟反之因不回復，半光澤液之Ni濃度減少，光澤浴之Ni濃度成為上升，故為防止此現象，於Ni槽之間設置一個回收槽較合適。基本液組成係不論何者均為有效電功型，於其中加入2~3種添加劑，以各自經予指定的條件電鍍。數種鍍浴組成及作業條件，係如下所示。

表15

	半光澤	半光澤	Tri-Ni	光澤	光澤
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (g/L)	300~350	300~350	250~350	270~300	40~60
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (g/L)	38~47	38~60	60~110	45~90	225
H_3BO_3 (g/L)	45~48	40~45	30~40	40~50	40~50
一次光澤劑 (mL/Ll)	0.6~1.2	0.8~1.6	10~25	10~15	25~35
二次光澤劑 (mL/L)	0.6~1.2	0.3~0.6		5~7	5~10
防止凹痕防止劑(mL/L)	2~5	3~5	0~5	0~5	0~5
pH	3.6~4.5	3.5~4.5	2~3.5	3.5~4.5	3.5~4.5
浴溫 (℃)	50~65	45~50	40~50	55~65	55~70
電流密度 (A/dm^2)					
陰極	3.3~6.6	2~6	3~4	1~12	2~16
陽極	1.0~3.3	1~3	1~3	1~4	1~5
攪拌	空氣	空氣	僅過濾助劑之利用連續過濾進行鍍液之循環	空氣	空氣
過濾	包含活性碳之連續過濾	僅過濾助劑之連續過濾		包含活性碳之連續過濾	包含活性碳之連續過濾

五、發明說明（132）

[實施例36]

（半光澤鍍鎳）

藉由半光澤鍍鎳降低氯化鎳之濃度並使用。濃度在45g/L前後，若較高時，則高電流密度部分變成無光澤，又內部應力變高。半光澤鍍鎳所需的性能，係於電鍍被膜內不含硫，內部應力小，添加劑較安定的，浴液容易管理，半光澤狀的外觀，有均化作用等等。

至於使用添加劑，若予大致區分時，則有香豆素系及非香豆素，香豆素系之特徵雖需具有與光澤鍍鎳相匹敵的均化作用，然而不耐熱，分解生成物會累積且容易發生凹痕。因此有需要定期的更換空孔活性碳處理等等之浴液管理較困難的點，需予注意。

[實施例37]

（鍍鎳膜上之裝飾鍍鉻）

裝飾鍍鉻係主要用作鍍鎳層之保護膜，又可活用鍍鉻被膜之高度光澤及特有的色調。至於電鍍浴，於長久以來通常被使用的稱作薩金特浴之鉻酸－硫酸浴內，添加市售的含有矽氟化物之混合觸媒浴製劑並予使用，覆蓋力良好，可廣泛的選擇作業條件範圍，不受光澤鍍鎳之表面狀態影響，可進行電鍍。

至於電鍍浴之種類及作業條件，以

五、發明說明（133）

鉻酸－硫酸浴
鉻酸－矽氟化鈉－硫酸浴
四鉻酸鹽浴

	(薩金特浴)	林浴	小西浴	滾筒電鍍	Bornhauser 浴
鉻酸 (g/L)	200~300	250	50	300	320
鉻酸/硫酸	100/1	—	—	—	500/1
矽氟化鈉 (g/L)	—	5~10	0.5	20	—
硫酸 (g/L)	2~3	0.7~1.5	0.5	0.25	
氫氧化鈉 (g/L)	—	—	—	—	50
三價鉻 (g/L)	—	—	—	—	6~10
溫度 (℃)	40~55	50~60	50~60	35	15~21
電流密度 (A/dm^2)	10~60	30~60	30~60	—	20~90

為較普通的。

鍍鉻浴之管理，係以比重計及薄膜電池試驗可簡單的進行。又採用離子電極，欲正確且迅速的定量矽氟化物係有可能的。進行薄膜電池試驗時，以準備黃銅板及光澤鍍鎳板之二種類即可。液中已存在氯化物時，若用黃銅板以5A（安培）進行鍍鉻3分鐘時，則試片之背面遭受蝕刻，含有量較多時，引起蝕刻至試片之表面為止。於鍍鉻液內混有微量氯化物時，可藉由電解予以每次少量去除。又加入碳酸根並以氯化銀之沉澱予以去除為宜。對光澤鍍鎳板以10A進行鍍鉻1分鐘。此時，鉻之塗覆力成為80~90mm。以5A進行鍍鉻3分鐘時雖可得約略固定的塗覆力，但是由於鍍浴種類之不同，電流及時間之最適條件或多或少不同，故以事先製作標準板較宜。

[實施例38]

[鍍錫]

五、發明說明（134）

（錫酸鹽浴（鹼性錫浴））

實際上較常使用者為K浴，與Na浴相比，陰極電流效率較高，以高電流密度可進行電鍍，經予適用的作業條件範圍較廣。以下表示出代表性的鍍浴組成及作業條件。

成分及電鍍條件	標準浴 (K浴)	高電流密度浴 (K浴)	標準浴 (Na浴)
錫酸鉀	120 (g/L)	210 (g/L)	(g/L)
錫酸鈉			105
錫(以金屬分計)	47.6	80	42
游離氫氧化鉀	15	22.5	
游離氫氧化鈉			9.4
醋酸鹽	0~15	0~15	0~15
陰極電流密度(A/dm^2)	3~10	3~6	0.6~3
陽極電流密度(A/dm^2)	1.5~4	1.5~5	0.5~3
電壓 (V)	4~6	4~6	4~6
鍍浴溫度(℃)	65~87	76~87	60~82

於滾筒電鍍用方面，係使用著錫酸鉀150g/L，游離氫氧化鉀22~26g/L及高濃度之鍍浴。

至於設備，由於使用藥品係非腐蝕性，故在電鍍槽及加熱機器方面可使用鐵材。鐵槽則施以保溫。惟鐵槽及鐵加熱器等與陽極之間，需設置絕緣材予以隔離。電鍍液之加溫係可使用鐵加熱器或蒸汽，惟以蒸汽在鍍浴之升溫方面較快。由於氫氣引起霧氣之發生，設備以設有排氣裝置為佳。因係較難過濾的電鍍液，為減少沉澱物之影響，以或多或少加深鍍浴槽，亦使用過濾機即可。

至於電鍍槽初投鍍液方面，（1）於電鍍槽內加水至一

五、發明說明（135）

半程度，（2）加入計算量之鹼並予溶解，（3）加溫至約50℃，（4）加入計算量之錫酸鹽並予溶解，加水至規定量之處為止，（5）將適量的過氧化氫水稀釋成10倍並予加入，充分攪拌，（6）分析電鍍液中的游離鹼並加入醋酸以中和過量的鹼分。

於陽極上生成黃綠色之被膜，使於浴中溶出Sn^{4+}係較實際的。錫酸鹽浴係4價之鍍錫液。若於其中混入至少2價之錫離子時，則粒子變粗，欲得令人滿意的析出面係較困難的。因此，鍍浴之管理，需注意下列事項。

亦即，以需將陽極之電流密度管理成1.5~4A/dm^2之範圍內，在實際的作業係依游離氫氧化鉀或鍍浴溫度之不同而異，惟電壓以在高電壓，比低電壓較無問題。因此在作業時，由電鍍槽取出數片陽極並提高陽極電流密度，接著將殘存的陽極一次一片依序回復至槽內，若設成僅由陽極發生氧氣之狀態時，則生成黃綠色的被膜並溶解作4價之錫。其次作成不使極棒與陽極之接觸惡劣者。在接觸惡劣的0.5A/dm^2類較低的電流密度，不出現黃綠色之被膜且於陽極之表面上生成白色者。

陽極上生成的白色之錫鹽（2價之錫）若溶出時，則析出物會變成粗糙且具多孔質。又，陽極電流密度若成為更高時（4A/dm^2以上），則發生過量的氧氣且生成暗黑色的氧化被膜並形成完全不溶解。

在進行電壓管理時，需注意鍍浴溫度及游離鹼，在靜止電鍍時為4~6V，在滾筒電鍍時則為6~10V程度。

五、發明說明（136）

因此，需適當的管理游離鹼，因此，雖亦可依金屬部分之濃度而定，惟游離鹼以10~20g/L即可。游離鹼若不足時，則鍍液電阻增大，生成錫酸鹽K_2SnO_3之加水分解。由$K_2SnO_3+H_2O\rightarrow 2KOH+H_2SnO_3$沉澱出$H_2SnO_3$（偏錫酸）而使電鍍液呈白濁狀。此以K鹽浴較少有此種傾向。此沉澱物因過濾性係較難，電鍍槽亦加深且可防止沉澱物對電鍍膜之影響。游離鹼若成為過量時，則陰極電流效率降低。於錫酸鹽之中亦混有游離鹼，故在電鍍槽初投鍍液時需予注意。

鍍浴溫度係在60~90℃之範圍作業。以在高溫時陰極電流效率較大，電鍍膜之加工亦佳，惟由水分之蒸發等引起鍍浴之變化會發生，在現場較不容易在80℃以上的作業。通常在65~70℃作業，惟以在高溫時可得銀白色且平滑的電鍍膜。以鍍浴溫度90℃，高濃度鉀鹽浴（以Sn計為290g/L），陰極電流密度40A/dm^2可進行高速度電鍍。

醋酸鹽係在最初不添加亦可。於以醋酸中和過量的氫氧化鉀時會生成。因係$KOH+CH_3COOH\rightarrow CH_3COOK+H_2O$，故需要氫氧化鉀之約1.1倍的醋酸。

至於雜質之管理係錫（II）鹽之亞錫酸離子。此為在電鍍槽初投鍍液時有混入錫酸鹽之情形，故以將過氧化氫水稀釋成100倍者作為氧化劑添加1mL/L。若添加過量時，則會使陰極電流效率降低，需予注意。

依鍍種類而定的典型作業條件，係如下所示。

五、發明說明（137）

鍍浴種類	無光澤鍍浴	光澤鍍浴
成分條件		
硫酸錫(II)＜硫酸亞錫＞(g/L)	50	40(30~50)
硫酸 (g/L)	100	100(80~120)
甲酚磺酸 (g/L)	100	30(25~35)
β-萘酚 (g/L)	1	
明膠 (g/L)	2	
福馬林 (37%)		5(3~8)
光澤劑 (mL/L)		10(8~12)
分散劑 (mL/L)		20(15~25)
陰極電流密度 (A/dm^2)	1.5	2(0.5~5)
陽極電流密度 (A/dm^2)	0.5~2	0.5~2
攪拌(陰極移動)	適宜	1~2m/min
鍍浴溫度 (℃)	20(15~25)	18(15~20)

[實施例39]

（酸性鍍錫）

硫酸鹽浴雖係較合適使用著，但是此係陰極效率90~100%非常良好，來自2價錫之電鍍，故效率較錫酸鈉鍍浴良好，成為約2.6倍所致。可在常溫作業，藉由添加劑（明膠、β-?酚、甲酚磺酸）可得乳白色或半光澤的均勻鍍錫。可使用光澤鍍錫浴之添加劑，分散劑、福馬林等，可舉出成果。

至於鍍浴組成，可使用下述範圍內者。其主成分係硫酸錫（II）30~60g/L、硫酸30~150 g/L、甲酚磺酸10~100 g/L，再者合併使用2~3種添加劑並可提高相乘效果。可予使用的鍍浴組成方面則有上述者。

[實施例40]

五、發明說明（138）

（中性鍍錫）

至於中性鍍錫之電鍍浴，若對典型的有機羧酸浴予以說明時，則適用於在中性浴內容易受鹼影響的材料（陶瓷複合組件等）之電鍍。電鍍膜之外觀係獨自的白色光澤且緻密的。典型的鍍浴組成及作業條件係如下述所示。

硫酸錫（II）	50 g/L
有機羧酸	110 g/L（90~150 g/L）
無機電解質（無機銨鹽）	70 g/L（50~100 g/L）
光澤劑	8mL/L（7~9 mL/L）
pH	6.0 （5.5~7.0）
鍍浴溫度	20℃ （15~25℃）
陰極電流密度	2A/dm^2（0.5~4A/dm^2）
攪拌	陰極搖擺器方式

至於電鍍設備及電鍍槽初投鍍液方面，電鍍槽以PVC或硬質橡膠襯裡者即可。電鍍液需要連續過濾及冷卻（浴溫15~25℃），其他設備（電源、攪拌）亦與硫酸浴者相同。

[實施例41]

[鍍金]

若予說明鍍金鍍浴組成及作業條件時，則可採用通常以下述的鹼性鍍浴作為鍍金鍍浴。

純度：可與各種金屬進行合金化，金之共析率30%之鍍液雖亦予報導著，但通常在50%以上。

硬度：70~350努氏（Knoop）硬度（由於共析金屬等之

五、發明說明（139）

不同而有大大的差異。）

析出效率：90%以上。

此鹼性鍍金鍍浴組成及作業條件，典型的如下述所示。

鍍浴種類	金－銅	金－銀	金－銀－銻	純金	Rinker 浴
氰化金鉀 (g/L)	6~6.5	15~20	10.8	1~12	12
DTPA－銅三鈉 (g/L)	16~18				
磷酸二氫鉀 (g/L)	60				
氰化鉀	8~12	50~100	20	30	90
氰化銀鉀 (g/L)		5~10	4.4		0.2
氰化鎳鉀 (g/L)					5
酒石酸氧銻鉀 (g/L)			7.5		
四水(合)酒石酸鉀鈉 (g/L)			70		
碳酸鉀 (g/L)		30			
磷酸氫二鉀（光澤劑）(g/L)				30	
pH	7.5~9.0	11~13		9以上	11~12
鍍浴溫度 (℃)	65	25~30	20~25	50~70	25
電流密度 (A/dm^2)	0.6~1.0	0.5~1.0	0.2~0.6	0.1~0.5	0.2
金之共析率	＊60~80%	約 70%	50~70%	滾筒亦適用	約 98%

攪拌係使用鍍液循環及陰極搖擺器方式，＊係指依電流密度之不同而異。

典型的色澤加工之鍍金鍍浴組成及作業條件，係如下述所示。

五、發明說明（140）

電鍍色調	標準 14K	綠色	粉紅色	玫瑰色	白色
氰化金鉀 (g/L)	3.7	4.2	3.8	8	4
氰化銀 (g/L)		0.2			
氰化銅 (g/L)	0.25		1.5~3.0		
氰化鎳鉀	1.5				15
六氰合鐵(II)酸鉀＊(g/L)			30		
氰化鉀 (g/L)	15	15	7.5	8	8
磷酸二氫鉀 (g/L)	15	15	15	15	15
鍍浴溫度 (℃)	50~60	50~60	60~70	55~60	50~60
鍍浴電壓 (V)	2~3	2~3	2~4	1.5~2	2~3
電流密度 (A/dm^2)	0.1	0.1~0.2	2.2~4.4	0.1	0.5~1
pH	10~12	10~11	10~12	9~11	9~11
攪拌	鍍液循環及陰極搖擺器方式				

＊鐵氰化鉀

[實施例42]

（中性浴）

主要供半導體組件相關方面使用的下述軟金係可使用。

純度：99.9%、

硬度：70~100努氏硬度、

析出效率：90%以上

中性鍍金鍍浴組成及作業條件，係如下所示。

鍍浴種類	掛物架及滾筒用	高速用
氰化金鉀（g/L）	8~12	9~25

五、發明說明（141）

磷酸二氫鉀（g/L）	15	
磷酸氫二鉀（g/L）	34	110
檸檬酸（g/L）		20
添加物＊		適量
pH	5.5~7.5	5.5~7.5
鍍浴溫度（℃）	60~75	60~75
電流密度（A/dm²）	~0.8	0.5~5

攪拌係採用鍍液循環及陰極搖擺器方式，高速用則用噴射流。

＊至於添加物，除Ti、Tl、Se、Te、Al、Pb等之外大多使用氮化合物。

鍍浴種類	掛物架及滾筒用		高速用
氰化金鉀（g/L）	8~12	12	9~16
磷酸二氰鉀（g/L）	96		
檸檬酸(g/L)	24		
EDTA-鈷鉀（g/L）	1~3	3	
檸檬酸鉀（g/L）		125	
酒石酸鉀（g/L）		1	
磷酸氰二鉀（g/L）	80		15
磷酸鈷（g/L）			0.1~3
pH	3.5~5.0	3.0~4.5	3.5~4.5
鍍浴溫度（℃）	20~50	13~35	40~70
電流密度（A/dm²）	~1.5	0.5~1.0	2~10

五、發明說明（142）

攪拌係採用鍍液循環及陰極搖擺器方式，高速用則用噴氣流。

＜酸性浴＞

以使用供接點組件及裝飾相關用之下述硬金為宜。

純度：99.6~99.9%、

硬度：110~350努氏硬度、

析出效率：10~70%。

較宜的酸性鍍金鍍浴組成及作業條件係如下表所示。電鍍槽：使用金屬槽內已內貼有硬質聚氯乙烯、聚丙烯等（接著性良好）者。

攪拌：鍍金時，係不使用空氣攪拌方式。幾乎全為鍍液循環方式。

加熱：使用蒸汽，投入式加熱器等耐電鍍液性者。合金液的情形，溫度之分散性會使合金比率變化，故以間接加熱至使能均勻的加熱為宜。

過濾機：採用卡式（cartridge type）過濾機，卡式之粗糙度為3~10 μm，電鍍液若在1小時內一循環以上時即可。

整流器：採用滑線電阻調壓器者，若可能時，則採用附有直流積算電流計者。

陽極：通常使用不溶性鉑或貼有鉑之鈦。然而在鹼性浴之情形、亦可採用18~8號不銹鋼。

五、發明說明（143）

原材	基底電鍍	基底電鍍最小厚度（μm）加工的電鍍被膜	
		鍍金	鍍銀
銅	不需	—	—
銅合金	Ni, Cu	1.25	亦有需要
（尤其含鉛快削黃銅）	Sn-Ni		Ni或Cu時
鐵	Ni	10	10
（沃斯田不銹鋼除外）	Cu＋Ni	10＋5	10＋5
沃斯田不銹鋼	觸擊鍍鎳	薄層電鍍（或酸性觸擊鍍金）	薄層電鍍
鋅及鋅合金	Cu＋Ni	8＋10	8＋10
鋁及鋁合金	（Cu）＋Ni	（任意）＋20	（任意）＋20
其他材料及有軟焊接合部之材料	亦有需要Ni或Cu時	依協定而定	依協定而定

[實施例43]

[鍍銠]

在鉑族金屬（釕、銠、鈀、鋨、銥、鉑）之中，最常被使用於電鍍者為銠。

又雖非為鉑族，但是銥及其合金電鍍係於電子相關組件方面正擴大其應用範圍。銠係耐蝕性優越，反射率高，白色美觀且具有光澤，故長久以來被使用作裝飾品。又，

五、發明說明（144）

於鍍銀之上為防止變色，亦大多進行約0.05μm之銠薄鍍。

鍍鈀、鈀－鎳合金電鍍，於電氣接點用方面作為鍍金之代替材料而受人矚目的。在裝飾品用途方面，以鈀－鎳合金電鍍被使用作鍍銠之基底電鍍居多。

至於鍍銠之修飾形態，係以黑色銠被使用於部分裝飾品（眼鏡架，時鐘外殼）。

於鍍銠方面，依鍍浴之成分不同而有硫酸浴、磷酸浴、磷酸浴－硫酸浴，惟大部分為硫酸浴。於硫酸浴方面，除有裝飾電鍍所使用的薄層電鍍浴（重視反射率及光澤），及導線開發等電子組件用所使用的厚層電鍍浴（重視膜厚及接觸電阻）外，亦有高速電鍍用鍍浴，於本發明亦可使用。代表性的鍍浴組成及電鍍條件，電鍍時間及膜厚之關係係如下所示。

表16

項目		裝飾電鍍	電子組件用電鍍	高速電鍍
銠之到達膜厚		1μm	10μm	5μm
鍍浴組成電鍍條件	銠(以硫酸鹽計)	1.8~2.2 g/L	4.5~5.5 g/L	10~20 g/L
	硫酸	40~50 g/L	70~90 g/L	70~90 g/L
	光澤劑	適量	—	—
	鍍浴溫度	40~50℃	40~60℃	55~65℃
	陰極電流密度	1~3 A/dm^2	1.0~1.5 A/dm^2	20~40 A/dm^2
	鍍浴電壓	2~6 V	2~6 V	2~6 V
	陰陽極之面積比	1：1~2	1：1~2	—
	攪拌	陰極搖擺器方式	泵循環合併使用極搖擺器方式	噴射噴流 0.5m/s 以上

五、發明說明（145）

攪拌裝置：以附有陰極搖擺器之裝置較佳。裝飾用者需為5m/min，工業用厚層電鍍者需為20~30 m/min之攪拌速度。

過濾機：採用耐酸性之卡式過濾器。對厚層電鍍者以每1小時之過濾液量設成槽容量之10倍以上較佳。

排氣裝置：電鍍中會發生霧氣，故須安裝局部排氣裝置。

陽極：於鉑或鈦上電鍍有銠或鉑之板或網。吊鉤亦為同質材料者。

整流器：係直流側輸出為0~8V之滑線電阻調壓器調整式，電流容量對電鍍槽之容量為1A/L程度者。

高速電鍍裝置：係可進行0.5L/s以上的噴氣流之裝置，至於材質、過濾、排氣等則以上述為準。

電鍍步驟（裝飾品電鍍），係以底材之前處理（清洗→活性化→鍍鎳或鈀－鎳合金電鍍）→水洗→5%硫酸浸漬→水洗→純水洗→鍍銠→回收→水洗→溫純水洗→乾燥較普通的。

至於電鍍設備，係於電鍍槽方面使用耐酸性的材質。鍍浴溫度不高，故以硬質聚氯乙烯製較適當。加溫係以利用電氣加熱器之直接加溫即可。

其次，說明鍍銠鍍浴組成及電鍍條件。

對電鍍不良及其對策應予注意的點，在裝飾電鍍方面，由於雜質之混入有使白色色調受損的情形居多，故對帶入雜質需予注意。其次表示出主要的不良及其對策。

五、發明說明（146）

現　象	原　因	對　策
色調較黯淡	金屬雜質（Fe, Cu, Zn, Ni 等）	雜質濃度不相當高時以新鮮鍍液稀釋
	有機雜質	加入活性碳2~5g/L並攪拌30分鐘過濾
	電鍍條件之不適（鍍浴組成電流密度等）	藉由分析及電流量測定調整成標準範圍
	底材鍍銀之過度清洗	降低清洗時間或清潔劑濃度
附著不良	底材電鍍不良	清洗步驟之檢查 底材電鍍步驟之檢查
	電鍍前之清洗水的水質	純水之導電率測定（不可使用自來水）
	底材鍍鎳之鈍化	活性化液之濃度檢查
光澤不良	鍍浴組成之不適	藉由分析予以檢查並調配成標準範圍
	電鍍條件之不適	檢查濃度、電流密度、攪拌狀態
	無機、有機雜質	活性碳處理及以新鮮鍍液之稀釋

（黑色鍍銼）

黑色鍍銼係在已電鍍的狀態形成接近非晶形之微細的

五、發明說明（147）

構造組織，藉由施加陽極處理可強化被膜之物性。

下表表示黑色鍍銠之電鍍條件及陽極處理條件。黑色鍍銠鍍浴因在30℃以上的溫度會變質，在夏天則使用附有可保持低溫而用的冷卻裝置之電鍍槽。

步驟	項目		條件
	鍍浴組成	銠濃度	2.5~3.5g/L
		硫酸濃度	25~30g/L
		添加劑	適量
	電鍍條件	鍍浴溫度	20~25℃
		陰極電流密度	2~4A/dm^2
		攪拌	陰極搖擺器方式
		最大膜厚	0.5 μm
		陽極處理液	100g/L
		鍍浴溫度	20~30℃
		鍍浴電壓	3V
		處理時間	2~3分鐘

[實施例44]

[鍍鈀]

鍍鈀鍍浴計有氯化氨合（ammine chloride）浴、氯化鈀鍍浴等。在氯化氨合浴方面，因係鹼性受混入的金屬雜質之影響會引起混濁等不良現象。至於其對策，則有進行觸擊電鍍或進行由添加劑之改良技巧的必要。氯化鈀酸性浴係可得應力較小的細微電鍍膜。可使用含有正予報導

五、發明說明（148）

的硫酸鹽等之改良浴。氯化鈀酸性浴可得應力較小的細微電鍍。亦可使用含有硫酸鹽等的改良浴。

表 17

項目		氯化氨合鍍浴	氯化鈀鍍浴
鍍浴組成	鈀濃度	10g/L	30g/L
	氯化銨	60g/L	30g/L
	添加劑	適量	適量
	pH	8.5(以氨水調整)	0.5(以鹽酸調整)
電鍍條件	鍍浴溫度	20~35℃	40~50℃
	陰極電流密度	1~2A/dm^2	0.5~1.5A/dm^2
	攪拌	陰極搖擺器方式	陰極搖擺器方式

[實施例45]

（鈀－鎳合成電鍍）

在鈀－鎳合成電鍍方面，以胺磺酸浴及氯化氨合浴係較常進行的。

表 18

項目		胺磺酸鍍浴	氯化氨合鍍浴
鍍浴組成	鈀濃度	10g/L	15g/L
	鎳濃度	10g/L	10g/l
	胺磺酸銨	50g/L	—
	硫酸銨	—	35g/L
	添加劑	適量	適量
	pH	8.5	8.5
合成組成	鈀	60%	75%
	鎳	40%	25%
電鍍條件	鍍浴溫度	20~35℃	30~35℃
	陰極電流密度	1~3A/dm^2	1~2A/dm^2
	攪拌	陰極搖擺器方式	陰極搖擺器方式

五、發明說明（149）

因係氨性鍍浴，溶入較多的金屬雜質，惟對由於金屬雜質之累積會引起光澤或色調之不良的情形，可以弱電解方式去除。又胺磺酸浴、氯化氨合浴均藉由更換電鍍浴之鈀及鎳之濃度，可將電鍍被膜之合金組成改變成含鈀率50~80%。

[實施例46]

[鍍釕]

釕因在電鍍浴中具有多數的離子價，故鍍浴可說是不安定的，惟近年已進行裝飾用及工業用之用途開發。鍍釕方面係被提出有氯化亞硝醯基（nitrosyl chloride）浴、胺磺酸鹽浴或其他多數的釕錯合物鹽而得的鍍浴。若表示出硫酸浴之鍍浴組成及電鍍條件時，則如下所示。在硫酸浴方面，於陽極為防止釕氧化物之沉澱生成，可將陽離子交換膜作為隔膜安裝於電鍍槽。

表19

鍍浴組成電鍍條件	項目	
	釕濃度	3 g/L
	硫酸濃度	6 g/L
	添加劑	適量
	鍍浴溫度	50℃
	陰極電流密度	2 A/dm^2
	攪拌	陰極搖擺器方式

五、發明說明（150）

[實施例47]

[Al基板上的鍍鎳膜之硬度試驗]

（i）於鐵板上進行銅底材電鍍並於其上已進行鍍銀之基板表面上，製作出具有不含有本發明之UDD的膜厚15 μm電鍍鍍金膜之試樣（試樣第18號）、及（ii）於鋅－銅合金基板表面上，製作出具有上述表5之試樣第11號的含UDD率1%以下之膜厚15 μm的化學鍍銅膜之試樣（試樣第19號）、及（iii）於鉻鋼板上製作出具有上述表5之試樣第11號的含UDD率5%以下之膜厚15 μm的鍍鎳膜之試樣（試樣第20號），採用（股份有限公司）島津製作所之硬度計HMV－1型式測定此等三試樣之維克斯硬度，而得下表的結果。

表20

試樣編號	表面(有電鍍膜) 加壓力 (mN × 10 sec) (mN)	表面(有電鍍膜) 生成凹痕對角線長度 (nm)	背面(無電鍍膜) 加壓力 (mN × 10 sec) (mN)	背面(無電鍍膜) 生成凹痕對角線長度 (nm)
試樣第18號	F：980.7	方向1 162 方向2 172 方向3 177 d：平均 170 維克斯硬度(HV)＝630	F：980.7	方向1 200 方向2 199 方向3 180 d：平均 190 維克斯硬度(HV)＝500
試樣第19號	F：980.7	方向1 186 方向2 185 方向3 260 d：平均 210 維克斯硬度(HV)＝410	F：980.7	方向1 240 方向2 251 方向3 260 d：平均 250 維克斯硬度(HV)＝290
試樣第20號	F：980.7	方向1 164 方向2 171 方向3 162 d：平均 166 維克斯硬度(HV)＝660	F：980.7	方向1 224 方向2 249 方向3 221 d：平均 228 維克斯硬度(HV)＝350

五、發明說明（151）

維克斯硬度(HV)係由所施加的壓力及生成的傷痕之關係，可給出$HV = 1.854 \times F/d^2$。

由上述結果，可知由本發明而得的電鍍膜係非常堅硬的。

本發明之含有UDD的金屬電鍍膜之SEM，係示於第22圖至第30圖。在此第22圖係本發明之含有UDD的電鍍鍍鎳膜表面之SEM照相(1500倍)，第23圖係第22圖之電鍍鍍鎳膜截面之SEM照相(200倍)。可知表面平滑且未判知有UDD相當的存在之截面中亦予均勻的分散之情形。第24圖係本發明之含有UDD的化學鍍鎳膜表面之SEM照相(1000倍)，第25圖係較第24圖採用的UDD濃度溫和的鍍液而得的化學鍍鎳膜表面之SEM照相(1000倍)。不論何者表面均平滑且UDD之存在並不相當的顯著。第26圖係僅以不含有本發明之UDD之點，顯示出與第24圖所示的鍍鎳不同的化學鍍而得之化學鍍鎳膜表面之SEM照相(1000倍)。可知表面係粗糙的。第27圖係於施加第26圖之不含UDD的化學鍍鎳，加上以與第22圖及第23圖之情形相同的鍍浴，但改善鍍浴之攪拌而予電鍍的電鍍鍍鎳膜之表面(a為不攪拌，b為攪拌下)SEM照相。第28圖係僅以不含有本發明之UDD之點，顯示出與第27圖不同的條件而得之電鍍鍍鎳膜的表面之SEM照相。此時可知表面係粗糙的。第29圖係表示於不銹鋼表面上施以Ni－本發明之UDD－高分子材料之三層膜時的截面SEM照相。於Ni層及高分子材料層之間，可知本發明之含有UDD層係均質的存在著。第30圖係表示本發明之含有UDD(含有

五、發明說明 (152)

率0.234%）的鍍銅膜截面SEM照相。可知UDD粒子係呈均勻的分散於Cu間。

[發明之功效]

以上，由詳細且具体的說明可顯而得知，若依本發明時，則可予充分精製，並提供粒度分布狹窄，表面活性優越的粒徑奈米單位之超微粒鑽石，又提供含有此奈米級鑽石且分散安定性優越的小性懸浮液，又提供含有此奈米級鑽石之金屬膜，再者提供此奈米級鑽石之確實的製法，提供含有此奈米級鑽石之分散安定優越的水性懸浮液之製法，提供含有此奈米級鑽石之金屬膜製法。

因此，本發明之UDD係不論鑽石特有的高硬度、低導電性、亦具有低介電性、低感磁性等優越的電磁特性、高潤滑性、較小的導熱度及優越的耐熱性、粒度分布寬幅較小的超微粒特有之優越分散特性，又除顯示出優越的表面活性，離子尤指離子交換性，金屬材料及陶瓷間之高親和性等之外，顯示出較高的潤滑性。

又此UDD係無色透明，即使混合入其他材料內，外觀上亦幾乎未能目視其存在，即使分散於固形組成物中亦幾乎未能觸覺，故以於汽車、二輪機車組件模具、太空用機器材及航空機用機器材、化學工廠、電腦用或電子機器元件及組件或OA機器用或照相機等光學機器用元件及組件及磁帶或CD等記錄媒體等的摺動性、潤滑性、耐摩耗性、耐熱性、耐熱膨脹性、耐剝離性、耐水耐藥品性及耐氣體腐

五、發明說明（153）

蝕性之改善，外觀及觸感之改善、色調之改善、比重密度之改善為目的，可添加潤滑油組成物、燃料組成物、潤滑脂類糊狀組成物、成形用樹脂組成物、橡膠組成物、金屬材料、陶磁組成物等，又使以粉末之形態本身存在於機械之摺動部分等，或用作吸附体、離子交換材經口投入生物体內等、可使用於各種用途，惟此UDD係於懸浮液尤指水性懸浮液時表示出優越的分散安定性作為基本的優點，向來係以在較0℃低的溫度之儲存為條件，惟對此，本發明之UDD在製成水性懸浮液時，以最高16%之濃度，可發揮在室溫（15℃~25℃）能耐長期間儲存之極優越的功效。

圖式之簡單說明

第1圖係以本發明之UDD改質的陽極氧化鋁膜之截面圖。

第2圖係說明電鍍液中之本發明的UDD之作用的模式圖。

第3圖係本發明之含有UDD的金屬膜之截面模式圖。

第4圖係說明本發明之UDD粉末的製造方法及UDD水性懸浮液之製造方法的一概念圖例。

第5圖係說明本發明之UDD粉末的生成過程圖。

第6圖係表示本發明之UDD的氧化程度及元素組成之關係圖。

第7圖係表示本發明之UDD的pH及活性度間之關係圖。

第8圖係本發明之UDD粉末試樣的X射線繞射圖表。

第9圖係本發明之UDD粉末一試樣的詳細X射線繞射圖表。

第10圖係本發明之UDD粉末另一試樣的詳細X射線繞射圖表。

第11圖係本發明之UDD粉末試樣之IR測定圖表。

第12圖係本發明之UDD粉末另一試樣的IR測定圖。

第13圖係本發明之再另一UDD粉末試樣的IR測定圖。

第14圖係本發明之UDD粒子的放大模型圖。

第15圖係表示本發明之UDD粉末試樣的粒度分布測定結果圖。

第16圖係表示本發明之另外的UDD粉末試樣之粒度分

圖式簡單說明

布測定結果圖。

第17圖係表示本發明之再另外的UDD粉末試樣之粒度分布測定結果圖。

第18圖係表示本發明之再另外的UDD粉末試樣之粒度分布測定結果圖。

第19圖係表示本發明之再另外的UDD粉末試樣之粒度分布測定結果圖。

第20圖係表示由爆炸法而得的粗鑽石之不完全氧化處理粉末試樣之粒度分布測定結果圖。

第21圖係表示習用的UDD粉末試樣之粒度分布測定結果圖。

第22圖係含有本發明之UDD的金屬膜例之SEM照相圖。

第23圖係含有本發明之UDD的金屬膜例之SEM照相圖。

第24圖係再另外的含有本發明之UDD的金屬膜例之SEM照相圖。

第25圖係再另外的含有本發明之UDD的金屬膜例之SEM照相圖。

第26圖係不含有UDD的金屬膜例之SEM照相圖。

第27圖係再另外的含有本發明之UDD的金屬膜例之SEM照相圖。

第28圖係不含有UDD的金屬膜例之SEM照相圖。

第29圖係再另外的含有本發明之UDD的金屬膜例之SEM照相圖。

第30圖係再另外的含有本發明之UDD的金屬膜例之SEM

圖式簡單說明

照相圖。

第31圖係表示習用的一般的UDD之X射線繞射圖表。

第32圖係表示習用的鑽石碳相－石墨碳相－液體碳相之溫度及壓力相關性之相轉移圖。

第33圖係通常的UDD試樣之IR光譜圖表。

第34圖係第33圖之IR光譜圖表的部分詳細圖。

第35圖係第33圖之IR光譜圖表的部分詳細圖。

第36圖係第33圖之IR光譜圖表的部分詳細圖。

第37圖係通常的UDD試樣之IR光譜圖表。

第38圖係第37圖之IR光譜圖表的部分詳細圖。

第39圖係第37圖之IR光譜圖表的部分詳細圖。

第40圖係第37圖之IR光譜圖表的部分詳細圖。

圖號之說明

1 大量的冰

2 純鈦製耐壓容器

3 盔狀物

4 附有單面管塞之鋼鐵製管件

5 炸藥

6 電氣雷管

四、中文發明摘要　（發明之名稱：分散安定性優越的鑽石懸浮水性液、含有此鑽石之金屬膜及其製造物）

提供可予充分精製、活性的表面積與習用的鑽石相比大至10倍之多，且每單面表面積的活性部位之密度較習用的鑽石極大，故表面活性優越，在液中的分散安定性及對金屬膜中的分散安定性優越，以奈米級粒徑之鑽石單位數個~數百個的較難分離的狀態凝集，含有粒度分布狹窄的超微粒鑽石(UDD)且分散安定性優越的水性懸浮液作粉體，又係提供含有此UDD之金屬膜，再者提供此UDD之製法，再又提供含有此UDD之分散性優越的水性懸浮液之製法，更又提供含有此UDD之金屬膜的製法。上述目的係以具有(i)具有72~89.5%全部碳，0.8~1.5%氫，1.5~2.5%氮、10.5~25.0%氧之元素組成比，(ii)不存在粒徑1000nm以上的粒子，不存在粒徑30nm以下的粒子、數量平均粒徑(φMn)

英文發明摘要　（發明之名稱：STABLE AQUEOUS SUSPENSION LIQUID OF FINELY DIVIDED DIAMOMD PARTICLES, METALLIC FILM CONTAINING DIAMOND PARTICLES AND METHOD OF PRODUCING THE SAME）

Disclosed is to provide a stable aqueous suspension of ultra-dispersed diamond (UDD) being sufficiently purified which are quasi-aggregation of several to hundreds units non-separable diamond particles, and has one order broader active surface area than that of conventional UDD, and each particle contains active sites in significantly higher density per unit surface area than that of conventional UDD particle, therefore has an excellent activity and an excellent dispersing stability in liquid and in metallic layer. It is another object of the present invention to provide an powder of UDD powder which is obtained from said aqueous suspension of UDD, and a metallic layer containing the UDD, and preparation method of the aqueous suspension of UDD.

These and other objects are attained by present inventions and featuring mode thereof which comprises;

(1). A diamond powder consisting of fine diamond particles, wherein;

(i) said diamond powder has an element composition consist mainly of carbon in the range of 72 to 89.5 % by weight, hydrogen in the range of 0.8 to 1.5 %, nitrogen in the range of 1.5 to 2.5 %, and oxygen in the range of 10.5 to 25.0 % ,

四、中文發明摘要　（發明之名稱：分散安定性優越的鑽石懸浮水性液、含有此鑽石之金屬膜及其製造物）

為150~650nm之狹窄分散形，(iii)以Cu，Kα射線為射線源之X射線繞射光譜(XRD)之布勒格角度(2θ±2°)於43.9°處具有最強烈的波峰，於73.5°、95°處有具特徵的強波峰，於17°處有強烈局部性的光暈，於26.5°處實質上並無波峰，(iv)比表面積為1.50×105m²/kg以上，實質上全部的表面碳原子與雜原子鍵結，具有0.5m³/kg以上的全部吸收空間為特徵之一種鑽石粉末予以達成。

英文發明摘要　（發明之名稱：STABLE AQUEOUS SUSPENSION LIQUID OF FINELY DIVIDED DIAMOMD PARTICLES, METALLIC FILM CONTAINING DIAMOND PARTICLES AND METHOD OF PRODUCING THE SAME）

(ii) and, particles of said powder have a narrow distribution of diameters thereof so as to range in the scope of 150 to 650 nm by number average particle diameter (∅Mn), and particles of over 1000 nm and below 30 nm in the diameter are absent,

(iii) and, particles of said powder exhibit a strongest peak of the intensity of the Bragg angle at 43.9° (2θ±2°), strong and characteristic peaks at 73.5° (2θ±2°)and 95°(2θ±2°), a warped halo at 17°(2θ±2°), and no peak at 26.5°, by X-ray diffraction (XRD) spectrum analysis using Cu-Kα radiation,

(iv) and, the specific surface area of said powder is not smaller than 1.50×10^5 m^2/kg, and substantially all of the surface carbon atoms of said particles are bonded with hetero atoms, and total absorption space of said powder is 0.5×10^3 m^3/kg or more.

六、申請專利範圍

附近顯示寬度較寬廣的帶域。

4. 如申請專利範圍第1項之鑽石粉末，其中對以Cu、Kα線為射線源之X射線繞射光譜(XRD)之布勒格角度(2θ±2°)之前述最強烈的波峰43.9°之強度的其餘布勒格角度(2θ±2°)之波峰的合計角度係11/89~19/81。

5. 如申請專利範圍第1項或第4項之鑽石粉末，其中於1273K加熱後由BET法而得之比表面積為1.95×105m²/kg~4.04×105m²/kg。

6. 一種鑽石微粒子懸浮液，其特徵在於水1000重量分中，含有(i)具有72~89.5%全部碳、0.8~1.5%氫、1.5~2.5%氮、10.5~25.0%氧之乾燥時元素組成比，(ii)平均粒徑幾乎為2nm~50nm者(數量平均在80%以上，重量平均在70%以上)，(iii)乾燥時，以Cu、Kα射線為射線源之X射線繞射光譜(XRD)之布勒格角度(2θ±2°)於43.9°處具有最強烈的波峰，於73.5°、95°處具有特徵的強波峰，於17°處有強烈局部性的光暈，於26.5°處實質上並無波峰，(iv)乾燥時，比表面積為1.50x10⁵m²/kg以上，實質上全部的表面碳原子與雜原子鍵結，具有0.5m³/kg以上的全部吸收空間之鑽石粒子0.05~160重量分而成。

7. 如申請專利範圍第6項之鑽石微粒子懸浮液，係比密度

六、申請專利範圍

為$3.20\times10^{3}kg/m^{3}$~$3.40\times10^{3}kg/m^{3}$，於紅外線(IR)吸收光譜之吸收係於3500cm^{-1}附近顯示最強的寬廣帶域，1730~1790cm^{-1}之吸收係前後寬度較寬廣的擴展偏向，於1170cm^{-1}附近顯示較強的寬度較寬廣的帶域，於610cm^{-1}附近顯示中等程度之寬度較寬廣的帶域。

8. 如申請專利範圍第7項之鑽石微粒子懸浮液，其中前述鑽石微粒子之紅外線(IR)吸收光譜之吸收係於1740cm^{-1}附近顯示中等程度強度之帶域，於1640cm^{-1}附近顯示中等程度強度之帶域，於1260cm^{-1}附近顯示寬度較寬廣的帶域。

9. 如申請專利範圍第6項之鑽石微粒子懸浮液，其中前述鑽石微粒子之1273K加熱後的由BET法而得之比表面積為$1.95\times10^{5}m^{2}/kg$~$4.04\times10^{5}m^{2}/kg$。

10. 一種金屬電鍍液，係由於具有(i)具有72~89.5%全部碳、0.8~1.5%氫、1.5~2.5%氮、10.5~25.0%氧之元素組成比，(ii)平均粒徑幾乎為2nm~50nm者(數量平均在80%以上，重量平均在70%以上)，(iii)以Cu、Kα射線為射線源之X射線繞射光譜(XRD)之布勒格角度(2$\theta\pm2^{o}$)於43.9°處具有最強烈的波峰，於73.5°，95°處有具特徵的強波峰，於17°處有強烈局部性的光暈，於26.5°處實質上並無波峰，(iv)比表面積為$1.50\times10^{5}m^{2}/kg$以上，實質上全部的表面碳原子與雜原子鍵結，具有0.5m^{3}/kg以上的全部吸收空

六、申請專利範圍

間之鑽石粒子粉末以0.01g~160g之濃度懸浮於金屬電鍍液1L中而成者。

11.一種鑽石粒子之水性懸浮液之製造方法，其特徵在於含有以利用炸藥之爆炸引起的爆炸式製造鑽石－非鑽石混合物(初期BD)，氧化處理該鑽石－非鑽石混合物，由已生成的懸浮液分離出含有鑽石之相的各階段之鑽石粒子之懸浮水性液之製造方法，於前述氧化處理之後，加入其本身揮發性之鹼性材料或其分解分解生成物為揮發性之鹼性材料，使與硝酸之間生成分解反應並予中和而成。

12.如申請專利範圍第11項之鑽石粒子之懸浮水性液之製造方法，其中前述氧化處理階段為以150℃~250℃，14氣壓~25氣壓，至少每隔10~30分鐘進行多次。

13.如申請專利範圍第12項之鑽石粒子之懸浮水性液之製造方法，其中前述氧化處理階段係由硝酸引起的氧化性分解處理，及由該氧化性分解處理之後的硝酸引起之氧化性蝕刻處理而成，而使與前述硝酸之間生成分解反應並予中和的處理係於氧化性蝕刻處理之後進行。

14.如申請專利範圍第13項之鑽石粒子之懸浮水性液之製造方法，其中前述氧化性蝕刻處理係在較氧化性分解處理之際之壓力及溫度亦高的壓力及溫度下進行。

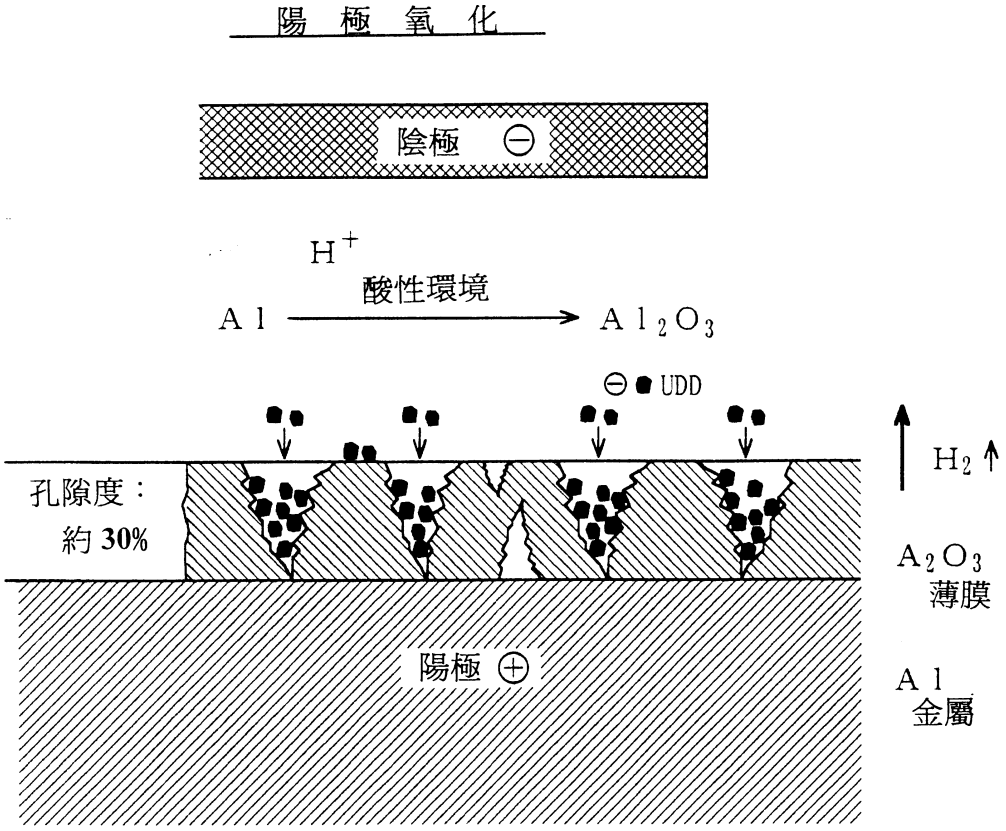
六、申請專利範圍

15. 如申請專利範圍第13項之鑽石粒子之懸浮水性液之製造方法，其中前述氧化性蝕刻處理係由一次氧化性蝕刻處理及二次氧化性蝕刻處理而成，而該二次氧化性蝕刻處理係在較前述一次氧化性蝕刻處理之際之壓力及溫度亦高的壓力及溫度下進行。

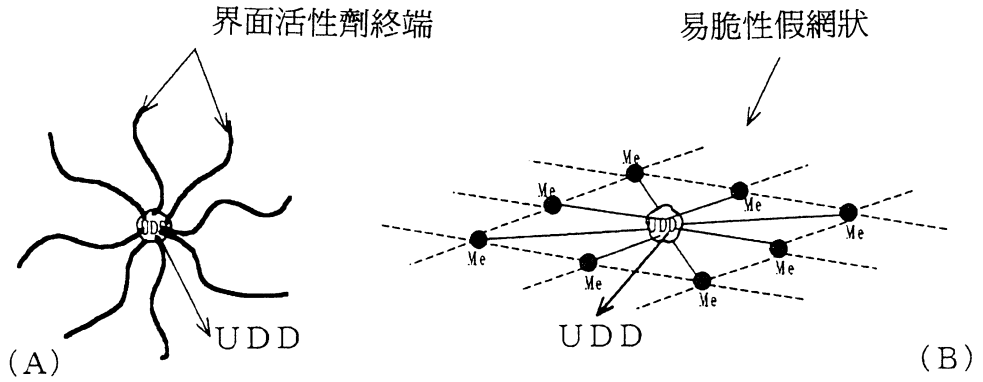
16. 如申請專利範圍第11項之鑽石粒子之懸浮水性液之製造方法，係藉由以前述水予以傾析將含有鑽石之相分離成不含有鑽石之相的處理之後，再於懸浮液內加入硝酸並予清洗處理，分層處理成含有生成鑽石微粒子之下層懸浮液及上層排出液，進行由上層排出液分離出含有生成鑽石微粒子之下層懸浮液的處理。

17. 如申請專利範圍第11項之鑽石粒子之懸浮水性液之製造方法，係於含有前述生成鑽石微粒子之下層懸浮液內，再施以pH調整及濃度調整處理，使懸浮液調整成4.0~10.0之pH值，0.01~32%之鑽石微粒子濃度。

圖式

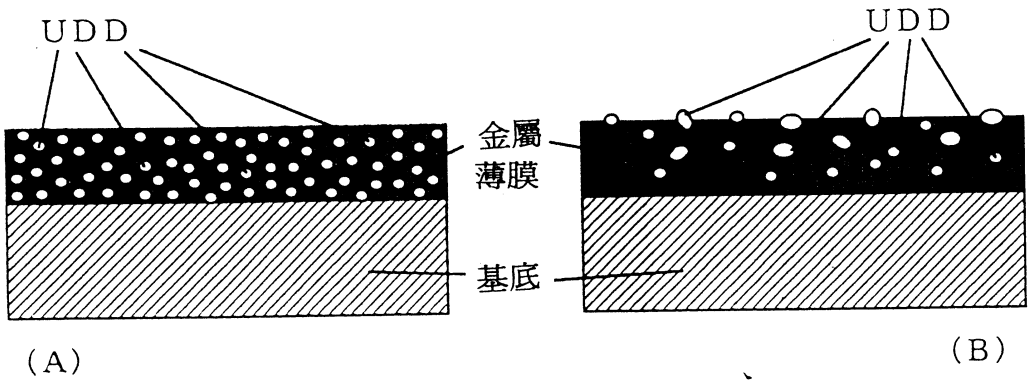

陽極氧化
陰極 ⊖
H+
酸性環境
Al → Al2O3
⊖ UDD
孔隙度：
約 30%
H2
A2O3
薄膜
陽極 ⊕
Al
金屬

第 1 圖


界面活性劑終端
易脆性假網狀
UDD
(A)
Me
UDD
(B)

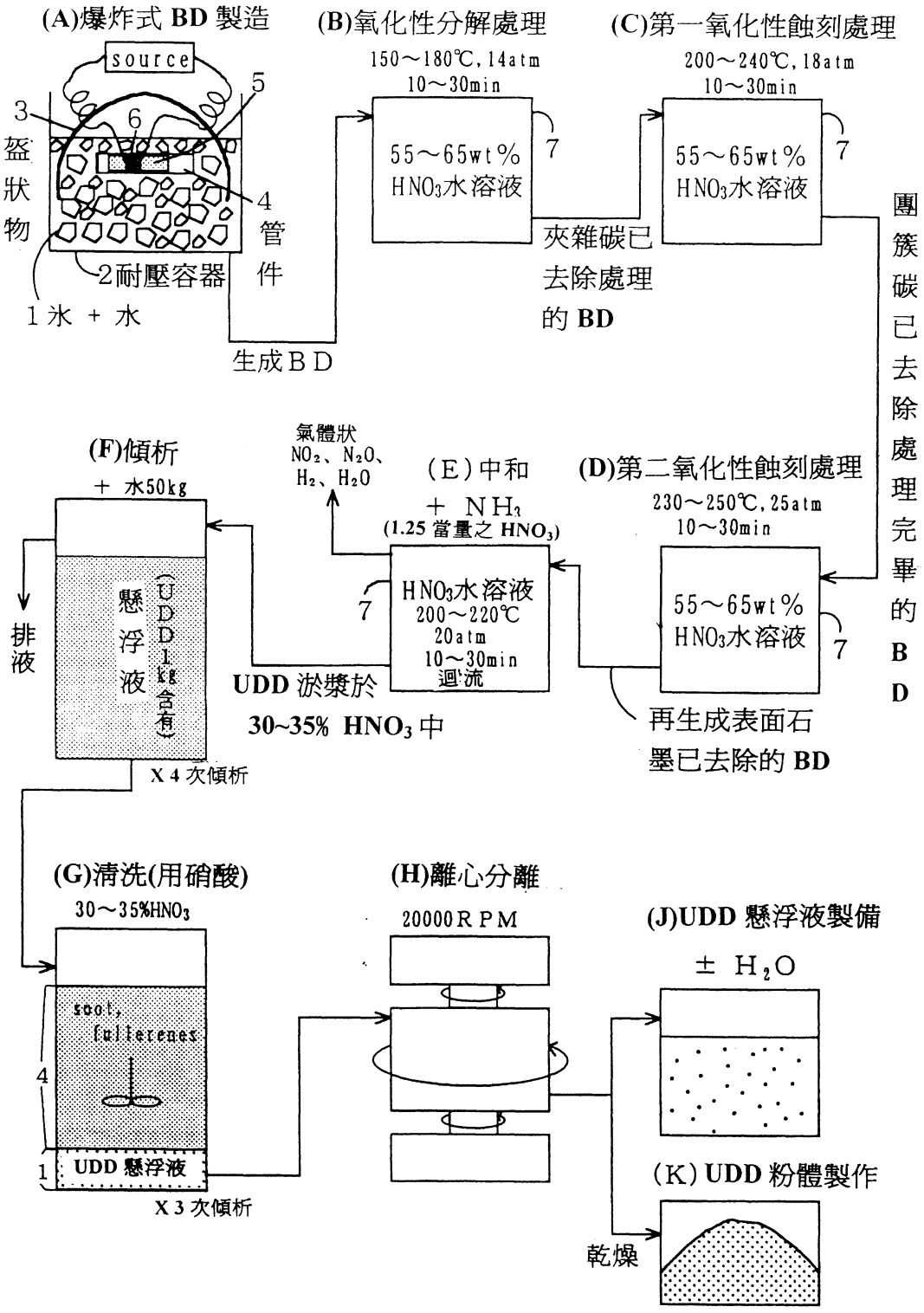
第 2 圖

圖式



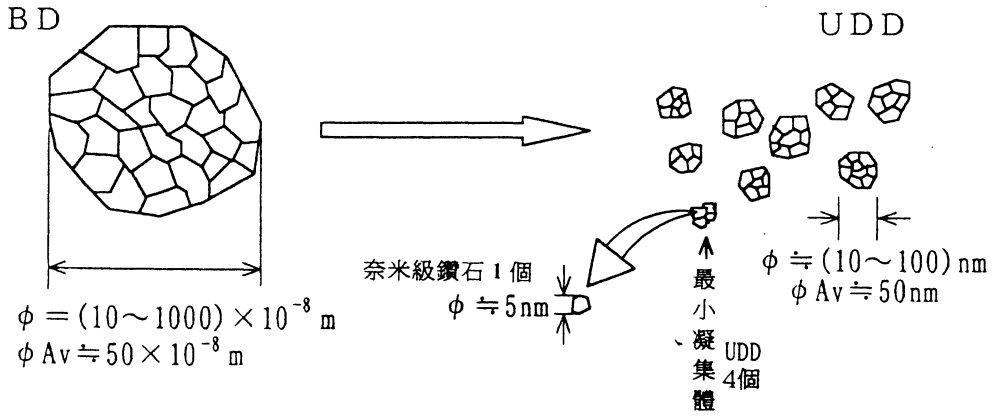
第 3 圖

圖式


(A)爆炸式 BD 製造
source
5
3
6
盛狀物
4
管件
2耐壓容器
1 冰 + 水
生成ＢＤ
(B)氧化性分解處理
150～180℃, 14atm
10～30min
55～65wt％
HNO3水溶液
7
夾雜碳已去除處理的 BD
(C)第一氧化性蝕刻處理
200～240℃, 18atm
10～30min
55～65wt％
HNO3水溶液
7
團簇碳已去除處理完畢的 BD
(D)第二氧化性蝕刻處理
230～250℃, 25atm
10～30min
55～65wt％
HNO3水溶液
7
再生成表面石墨已去除的 BD
(E)中和
＋ NH3
(1.25 當量之 HNO3)
氣體狀
NO2、N2O、
H2、H2O
HNO3水溶液
200～220℃
20atm
10～30min
迴流
7
UDD 於漿於
30~35% HNO3 中
(F)傾析
＋ 水50kg
排液
懸浮液（UDD 1kg 含有）
X 4 次傾析
(G)清洗(用硝酸)
30～35%HNO3
soot,
fullerenes
4
1
UDD 懸浮液
X 3 次傾析
(H)離心分離
20000ＲＰＭ
(J)UDD 懸浮液製備
± H2O
(K) UDD 粉體製作
乾燥

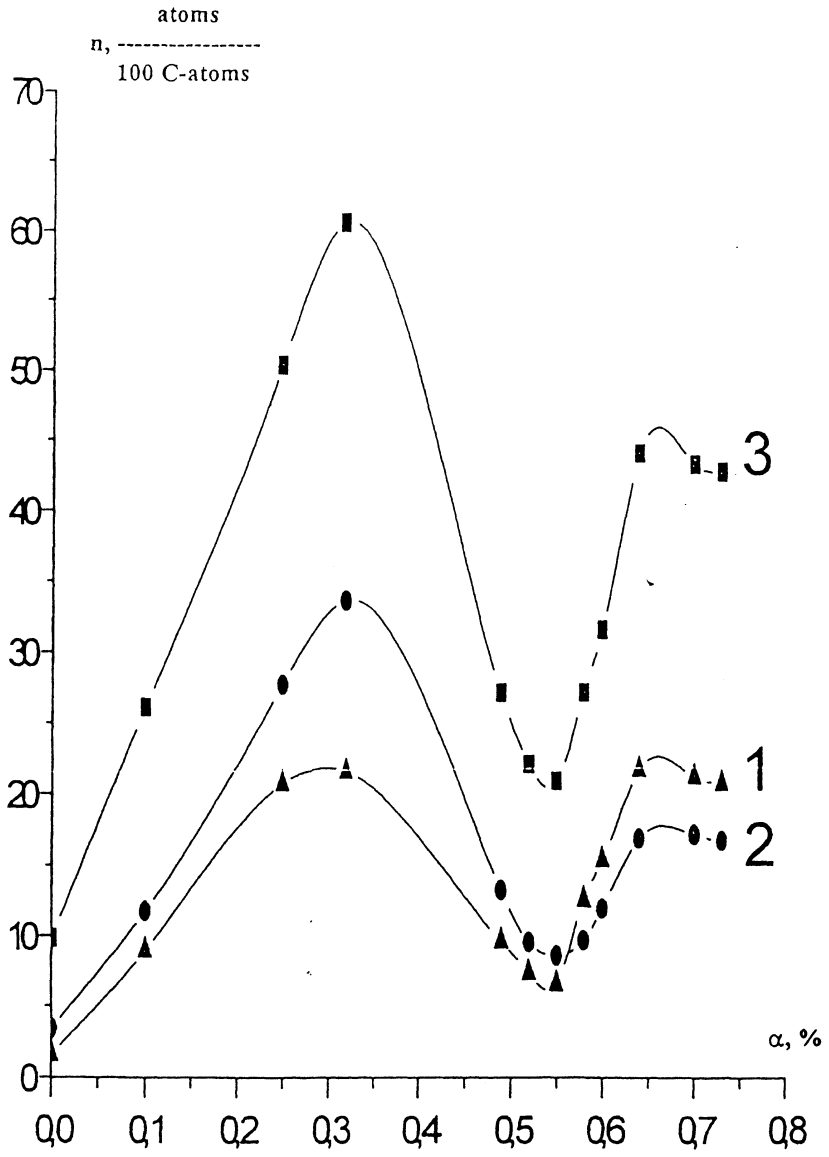
第 4 圖

圖式


BD
UDD
φ＝(10～1000)×10⁻⁸ m
φAv≒50×10⁻⁸ m
奈米級鑽石1個
φ≒5nm
最小凝集體
UDD 4個
φ≒(10～100)nm
φAv≒50nm

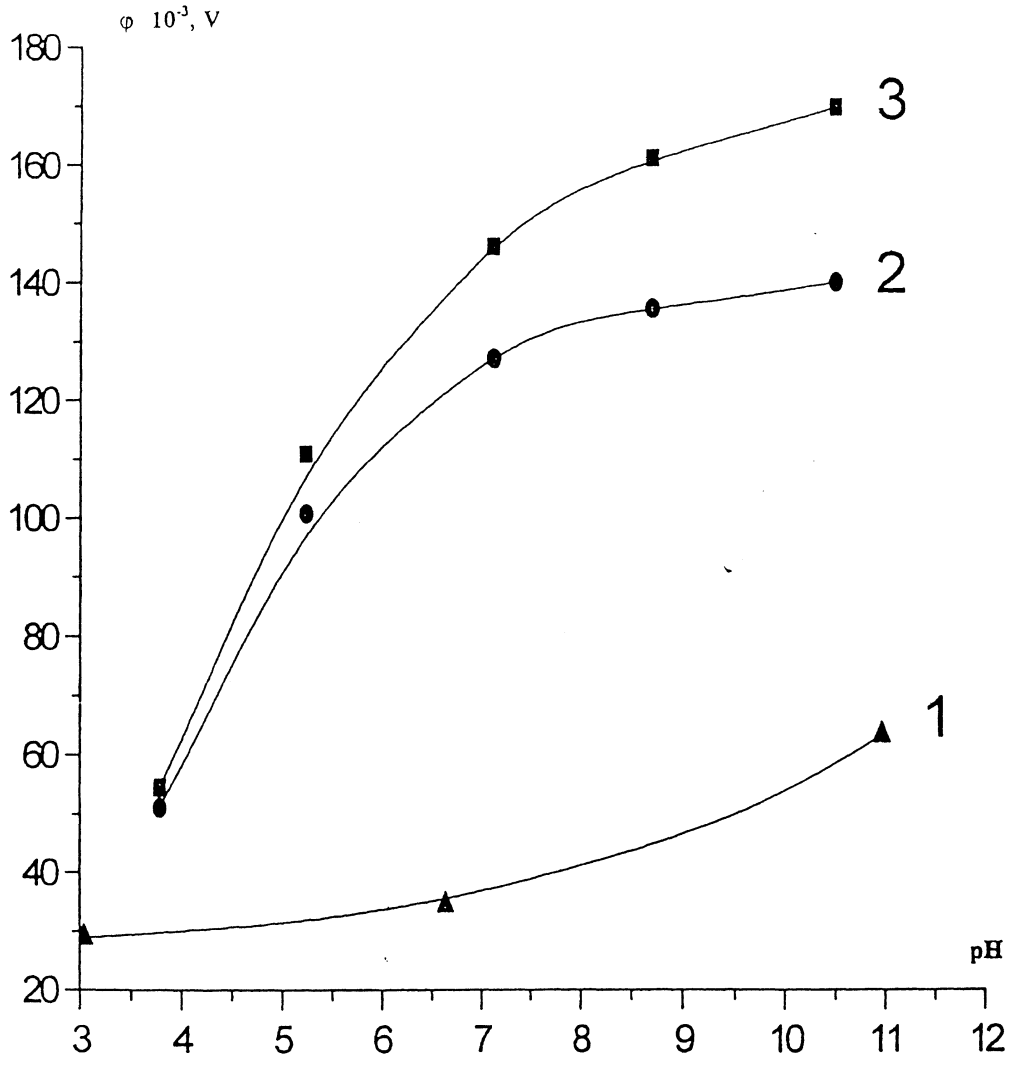
第5圖

圖式


atoms
n, ----------
100 C-atoms
70
60
50
40
30
20
10
0
0,0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
α, %
1
2
3

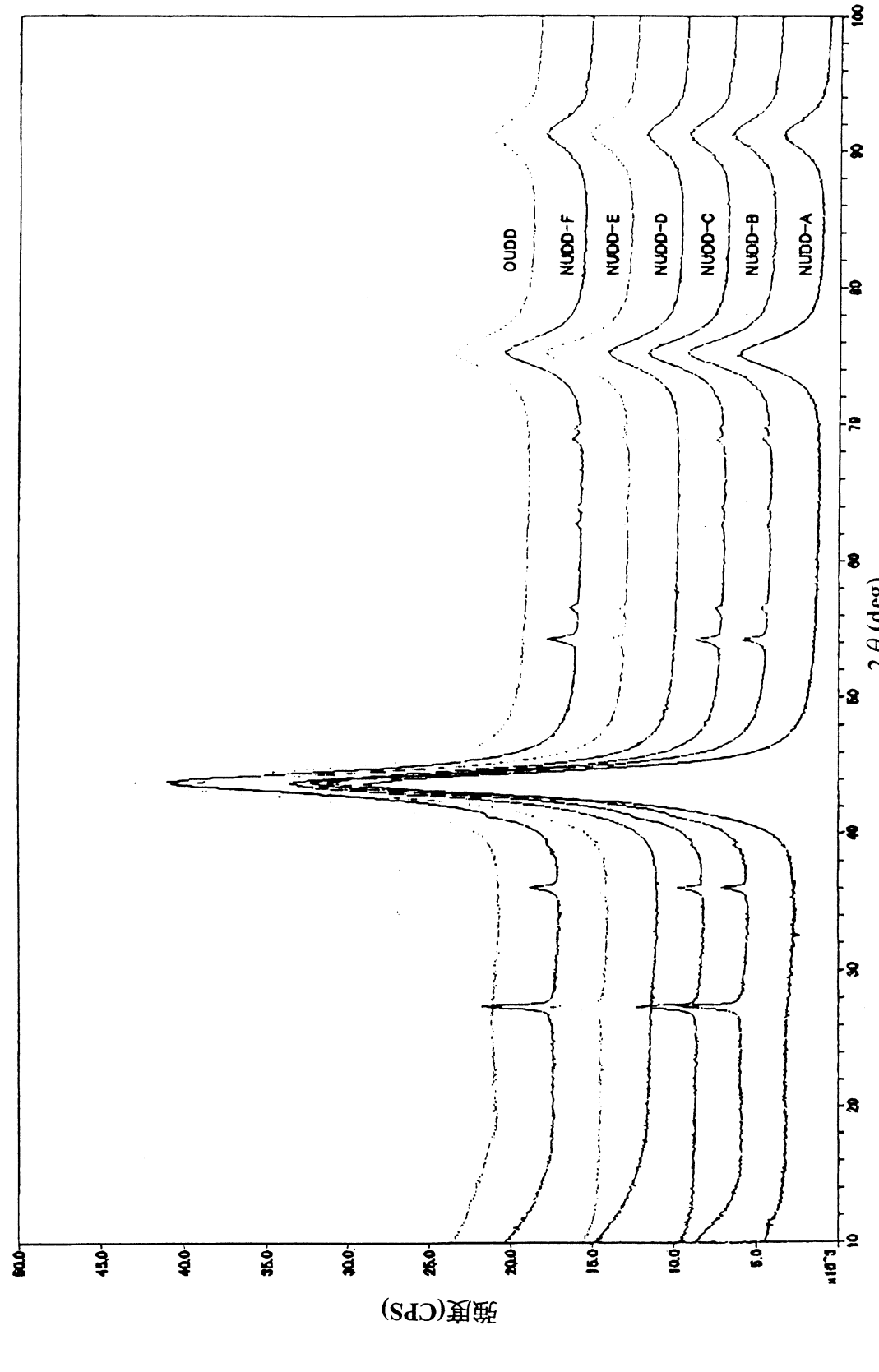
第 6 圖

圖式



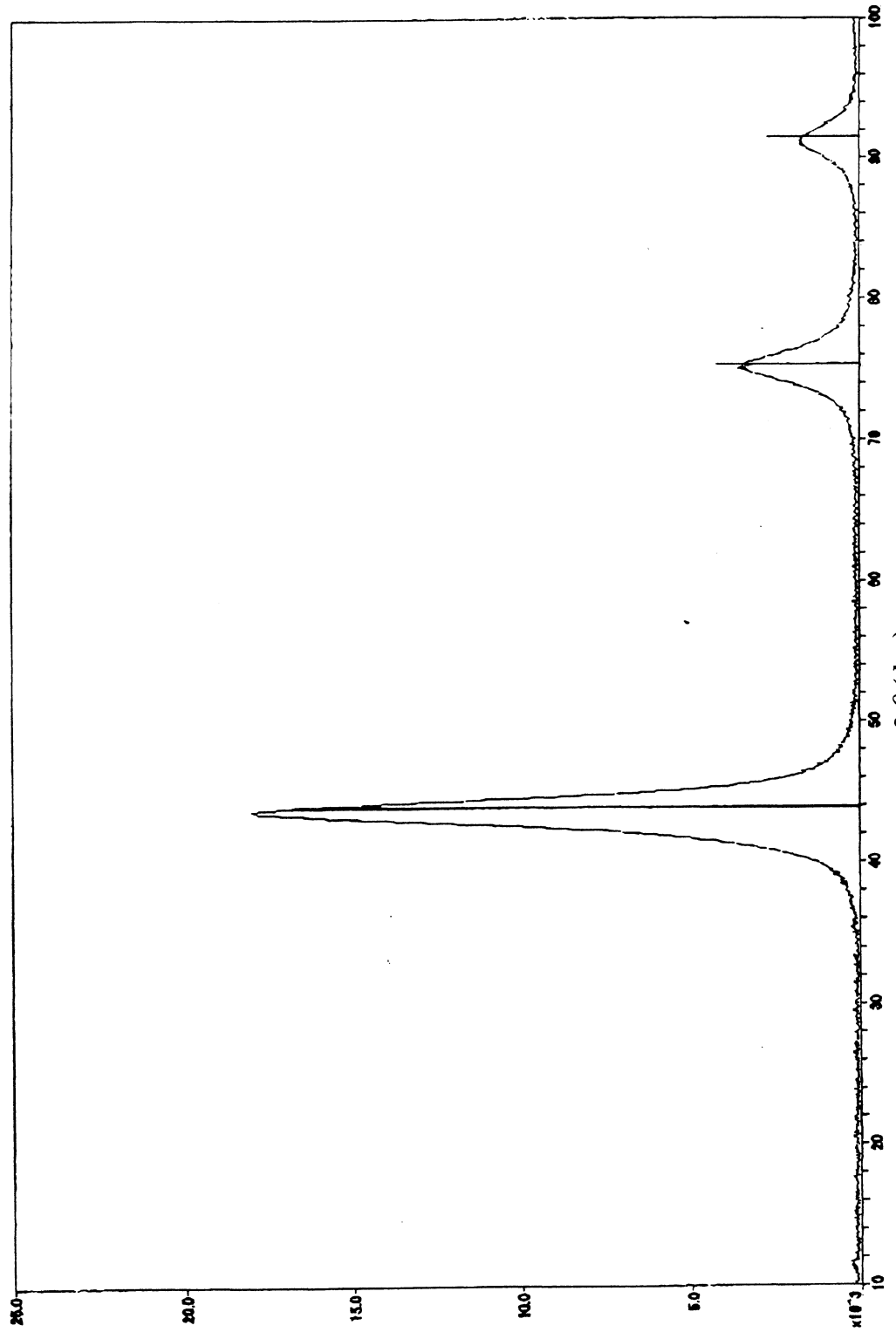
第 7 圖

圖式



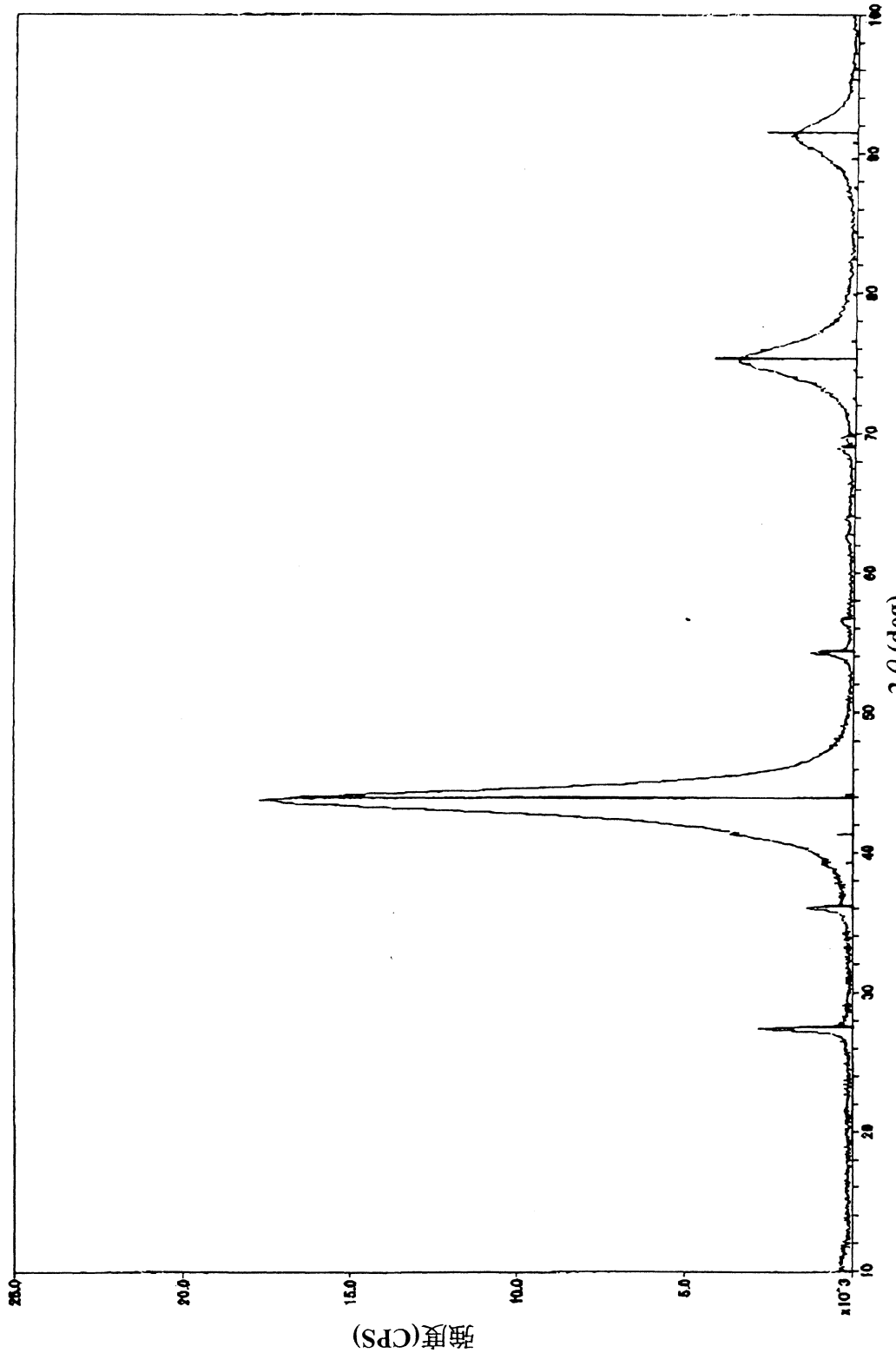
第 8 圖

圖式



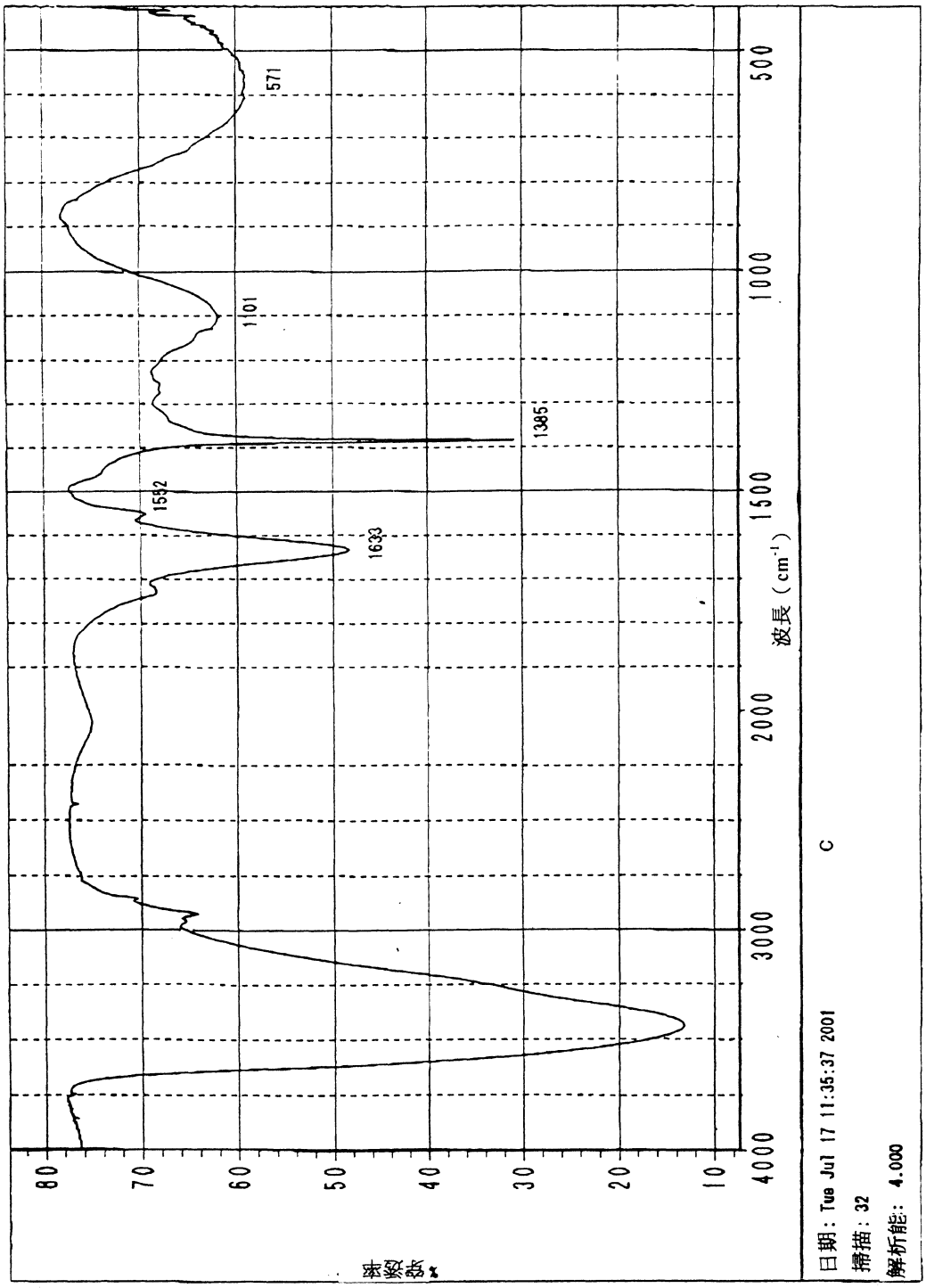
第 9 圖

圖式



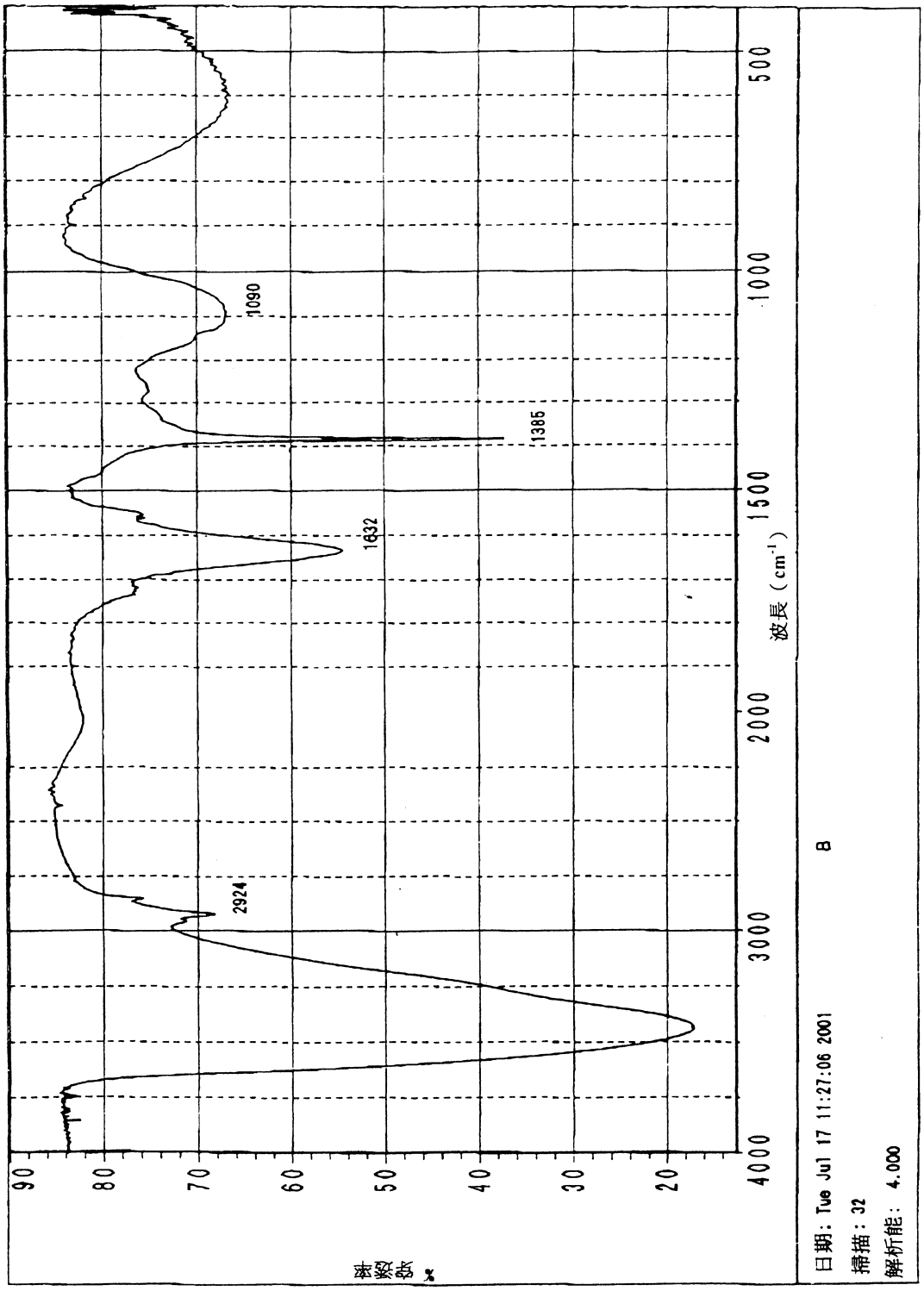
第 10 圖

圖式


571
1101
1385
1582
1633
4000
3000
2000
1500
1000
500
波長（cm⁻¹）
80
70
60
50
40
30
20
10
%穿透率
C
日期: Tue Jul 17 11:35:37 2001
掃描: 32
解析能: 4.000

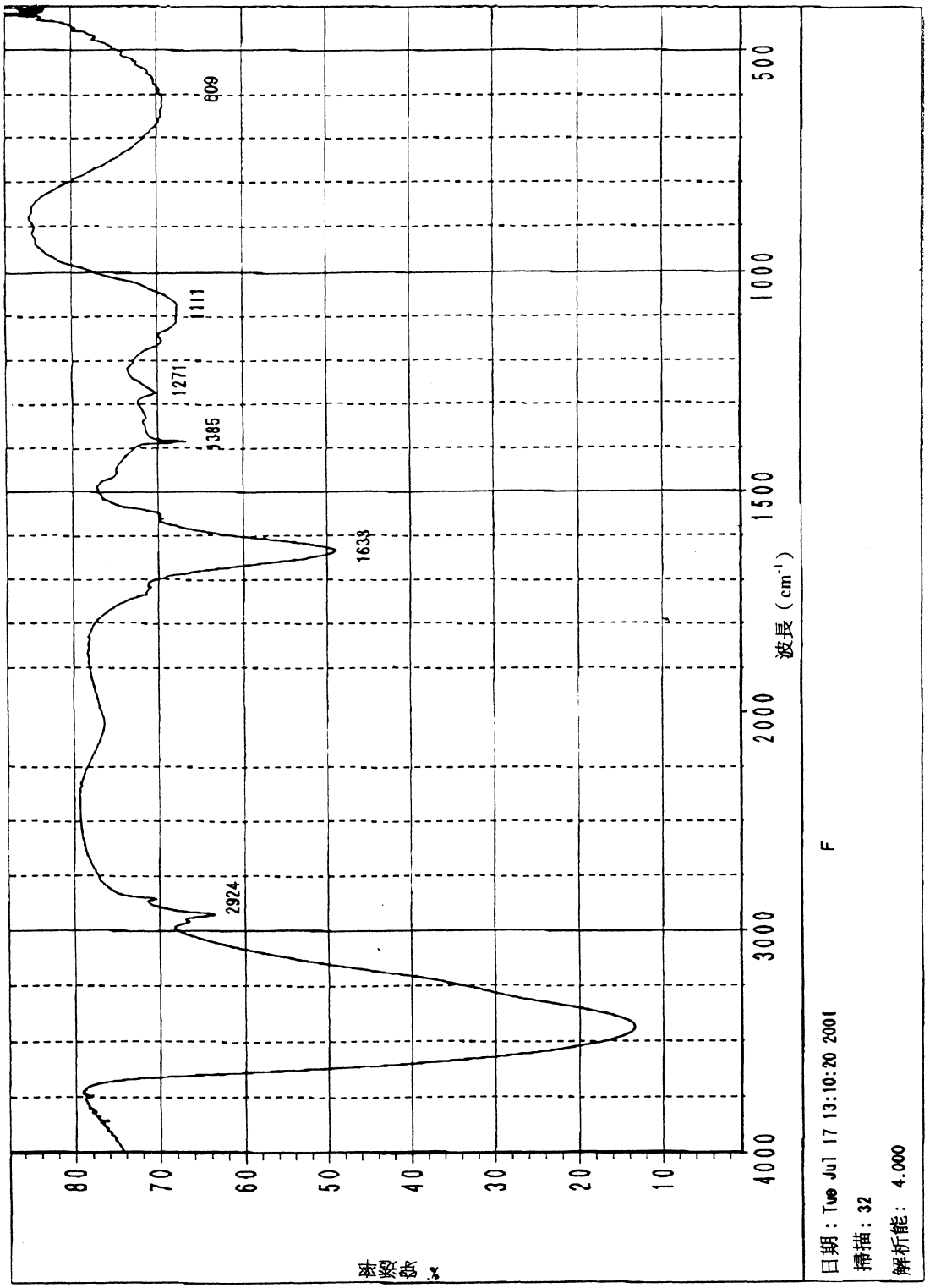
第 11 圖

圖式


穿透率 %
90
80
70
60
50
40
30
20
4000
3000
2000
1500
1000
500
波長 (cm^{-1})
2924
1632
1090
1385
日期: Tue Jul 17 11:27:06 2001
B
掃描: 32
解析能: 4.000

第 12 圖

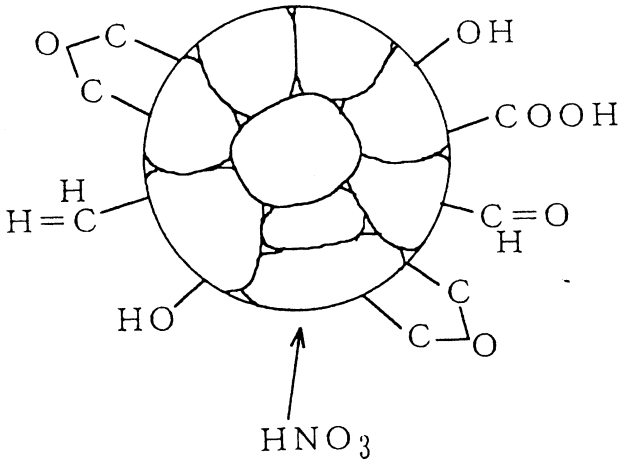
圖式


909
1111
1271
1385
1633
2924
4000
3000
2000
1500
1000
500
波長 (cm⁻¹)
% 穿透率
80
70
60
50
40
30
20
10
F
日期 : Tue Jul 17 13:10:20 2001
掃描 : 32
解析能 : 4.000

第 13 圖

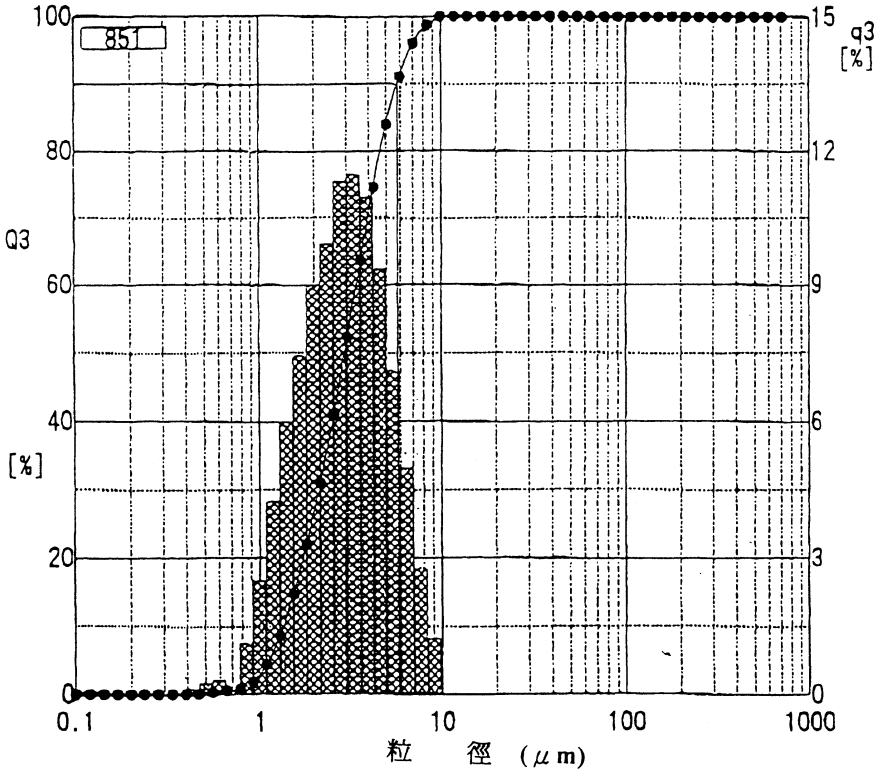
圖式

TNT－HRX系



第 14 圖

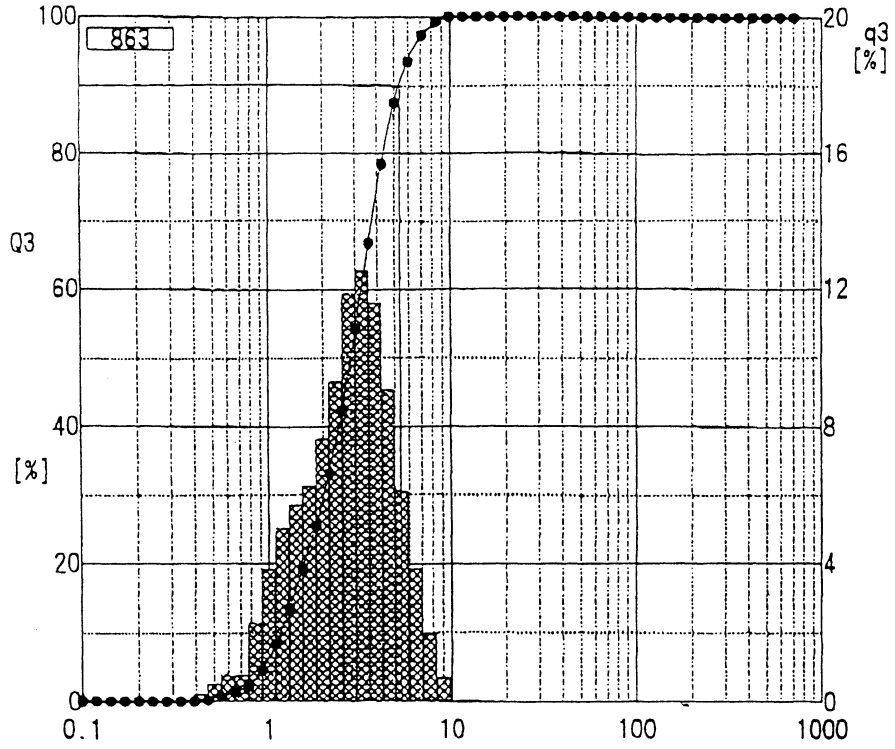
圖式



Ch.	粒徑μm	累積%	區間%	Ch.	粒徑μm	累積%	區間%	Ch.	粒徑μm	累積%	區間%
1	0.10	0.00	0.00	21	3.02	52.18	11.33	41	91.09	100.00	0.00
2	0.12	0.00	0.00	22	3.58	63.65	11.47	42	108.01	100.00	0.00
3	0.14	0.00	0.00	23	4.24	74.63	10.98	43	128.07	100.00	0.00
4	0.17	0.00	0.00	24	5.03	83.98	9.35	44	151.86	100.00	0.00
5	0.20	0.00	0.00	25	5.97	91.07	7.09	45	180.07	100.00	0.00
6	0.23	0.00	0.00	26	7.07	96.02	4.95	46	213.51	100.00	0.00
7	0.28	0.00	0.00	27	8.39	98.77	2.75	47	253.17	100.00	0.00
8	0.33	0.00	0.00	28	9.95	99.99	1.22	48	300.19	100.00	0.00
9	0.39	0.01	0.01	29	11.79	100.00	0.01	49	355.95	100.00	0.00
10	0.46	0.12	0.11	30	13.98	100.00	0.00	50	422.06	100.00	0.00
11	0.55	0.34	0.22	31	16.58	100.00	0.00	51	500.45	100.00	0.00
12	0.65	0.64	0.30	32	19.66	100.00	0.00	52	593.40	100.00	0.00
13	0.77	0.73	0.09	33	23.31	100.00	0.00	53	703.61	100.00	0.00
14	0.92	1.84	1.11	34	27.64	100.00	0.00				
15	1.09	4.34	2.50	35	32.78	100.00	0.00				
16	1.29	8.57	4.23	36	38.86	100.00	0.00				
17	1.53	14.55	5.98	37	46.08	100.00	0.00				
18	1.81	21.97	7.42	38	54.64	100.00	0.00				
19	2.15	30.91	8.94	39	64.79	100.00	0.00				
20	2.55	40.85	9.94	40	76.82	100.00	0.00				

第 15 圖

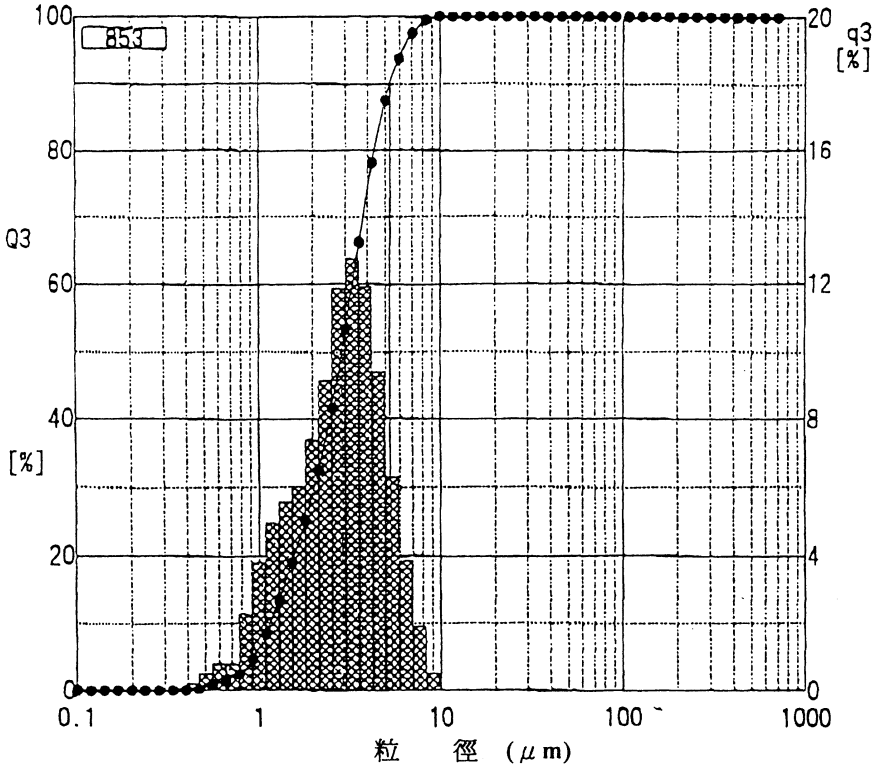
圖式



Ch.	粒徑μm	累積%	區間%	Ch.	粒徑μm	累積%	區間%	Ch.	粒徑μm	累積%	區間%
1	0.10	0.00	0.00	21	3.02	54.20	11.87	41	91.09	100.00	0.00
2	0.12	0.00	0.00	22	3.58	66.74	12.54	42	108.01	100.00	0.00
3	0.14	0.00	0.00	23	4.24	78.33	11.59	43	128.07	100.00	0.00
4	0.17	0.00	0.00	24	5.03	87.39	9.06	44	151.86	100.00	0.00
5	0.20	0.00	0.00	25	5.97	93.48	6.09	45	180.07	100.00	0.00
6	0.23	0.00	0.00	26	7.07	97.30	3.82	46	213.51	100.00	0.00
7	0.28	0.00	0.00	27	8.39	99.29	1.99	47	253.17	100.00	0.00
8	0.33	0.00	0.00	28	9.95	99.99	0.70	48	300.19	100.00	0.00
9	0.39	0.04	0.04	29	11.79	100.00	0.01	49	355.95	100.00	0.00
10	0.46	0.26	0.22	30	13.98	100.00	0.00	50	422.06	100.00	0.00
11	0.55	0.77	0.51	31	16.58	100.00	0.00	51	500.45	100.00	0.00
12	0.65	1.56	0.79	32	19.66	100.00	0.00	52	593.40	100.00	0.00
13	0.77	2.32	0.76	33	23.31	100.00	0.00	53	703.61	100.00	0.00
14	0.92	4.59	2.27	34	27.64	100.00	0.00				
15	1.09	8.42	3.83	35	32.78	100.00	0.00				
16	1.29	13.43	5.01	36	38.86	100.00	0.00				
17	1.53	19.15	5.72	37	46.08	100.00	0.00				
18	1.81	25.40	6.25	38	54.64	100.00	0.00				
19	2.15	33.03	7.63	39	64.79	100.00	0.00				
20	2.55	42.33	9.30	40	76.82	100.00	0.00				

第 16 圖

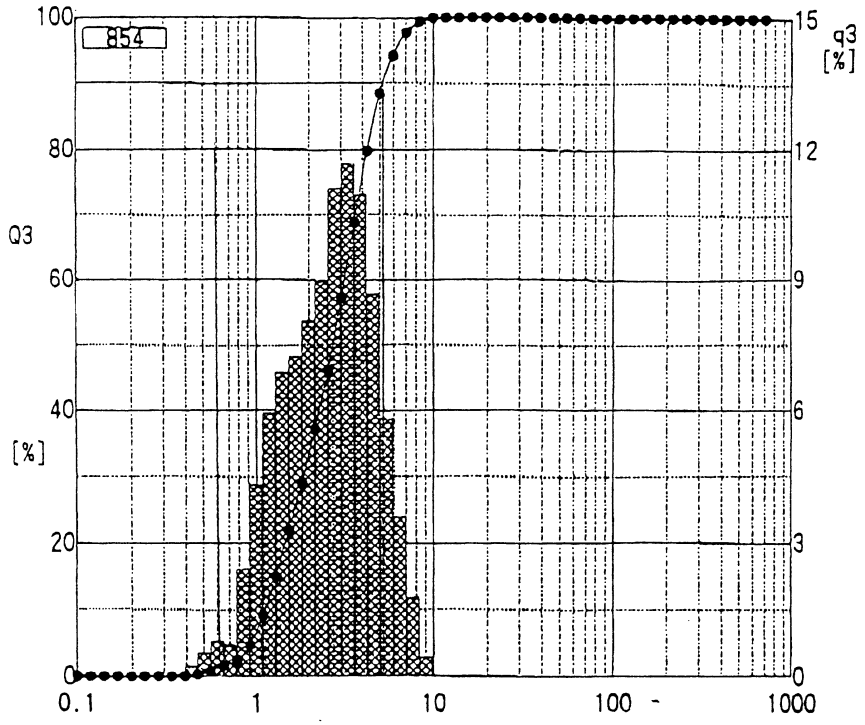
圖式



Ch.	粒徑μm	累積%	區間%	Ch.	粒徑μm	累積%	區間%	Ch.	粒徑μm	累積%	區間%
1	0.10	0.00	0.00	21	3.02	53.38	11.87	41	91.09	100.00	0.00
2	0.12	0.00	0.00	22	3.58	66.12	12.74	42	108.01	100.00	0.00
3	0.14	0.00	0.00	23	4.24	78.06	11.94	43	128.07	100.00	0.00
4	0.17	0.00	0.00	24	5.03	87.46	9.40	44	151.86	100.00	0.00
5	0.20	0.00	0.00	25	5.97	93.75	6.29	45	180.07	100.00	0.00
6	0.23	0.00	0.00	26	7.07	97.60	3.85	46	213.51	100.00	0.00
7	0.28	0.00	0.00	27	8.39	99.48	1.88	47	253.17	100.00	0.00
8	0.33	0.00	0.00	28	9.95	99.99	0.51	48	300.19	100.00	0.00
9	0.39	0.05	0.05	29	11.79	100.00	0.01	49	355.95	100.00	0.00
10	0.46	0.27	0.22	30	13.98	100.00	0.00	50	422.06	100.00	0.00
11	0.55	0.79	0.52	31	16.58	100.00	0.00	51	500.45	100.00	0.00
12	0.65	1.59	0.80	32	19.66	100.00	0.00	52	593.40	100.00	0.00
13	0.77	2.39	0.80	33	23.31	100.00	0.00	53	703.61	100.00	0.00
14	0.92	4.66	2.27	34	27.64	100.00	0.00				
15	1.09	8.46	3.80	35	32.78	100.00	0.00				
16	1.29	13.40	4.94	36	38.86	100.00	0.00				
17	1.53	18.97	5.57	37	46.08	100.00	0.00				
18	1.81	24.99	6.02	38	54.64	100.00	0.00				
19	2.15	32.37	7.38	39	64.79	100.00	0.00				
20	2.55	41.51	9.14	40	76.82	100.00	0.00				

第 17 圖

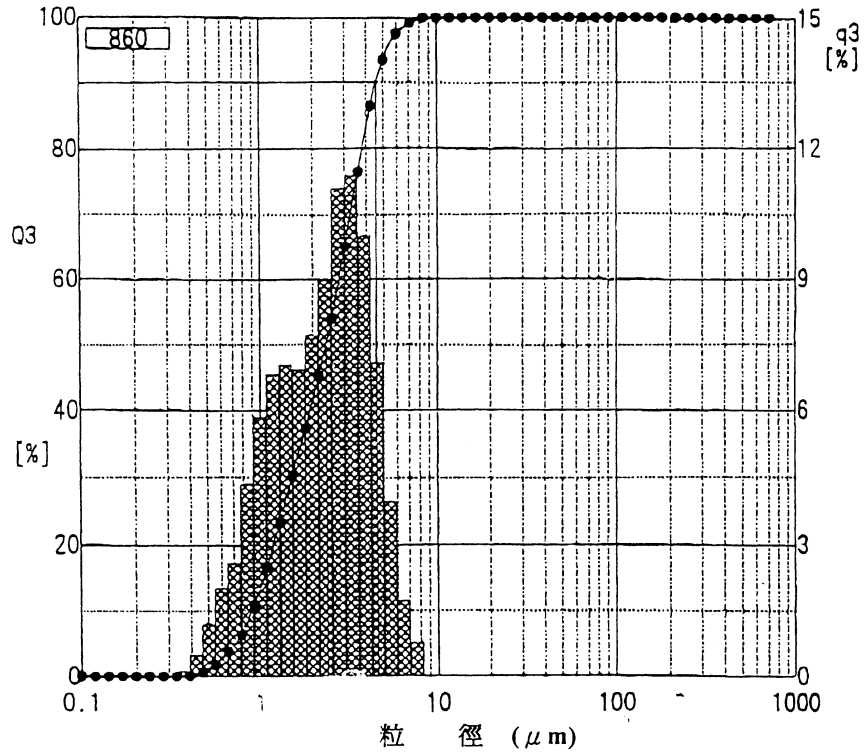
圖式



Ch.	粒徑 μm	累積%	區間%	Ch.	粒徑 μm	累積%	區間%	Ch.	粒徑 μm	累積%	區間%
1	0.10	0.00	0.00	21	3.02	57.12	11.09	41	91.09	100.00	0.00
2	0.12	0.00	0.00	22	3.58	68.80	11.68	42	108.01	100.00	0.00
3	0.14	0.00	0.00	23	4.24	79.76	10.96	43	128.07	100.00	0.00
4	0.17	0.00	0.00	24	5.03	88.42	8.66	44	151.86	100.00	0.00
5	0.20	0.00	0.00	25	5.97	94.23	5.81	45	180.07	100.00	0.00
6	0.23	0.00	0.00	26	7.07	97.80	3.57	46	213.51	100.00	0.00
7	0.28	0.00	0.00	27	8.39	99.55	1.75	47	253.17	100.00	0.00
8	0.33	0.00	0.00	28	9.95	100.00	0.45	48	300.19	100.00	0.00
9	0.39	0.04	0.04	29	11.79	100.00	0.00	49	355.95	100.00	0.00
10	0.46	0.26	0.22	30	13.98	100.00	0.00	50	422.06	100.00	0.00
11	0.55	0.79	0.53	31	16.58	100.00	0.00	51	500.45	100.00	0.00
12	0.65	1.59	0.80	32	19.66	100.00	0.00	52	593.40	100.00	0.00
13	0.77	2.29	0.70	33	23.31	100.00	0.00	53	703.61	100.00	0.00
14	0.92	4.68	2.39	34	27.64	100.00	0.00				
15	1.09	9.00	4.32	35	32.78	100.00	0.00				
16	1.29	14.92	5.92	36	38.86	100.00	0.00				
17	1.53	21.79	6.87	37	46.08	100.00	0.00				
18	1.81	29.03	7.24	38	54.64	100.00	0.00				
19	2.15	37.08	8.05	39	64.79	100.00	0.00				
20	2.55	46.03	8.95	40	76.82	100.00	0.00				

第 18 圖

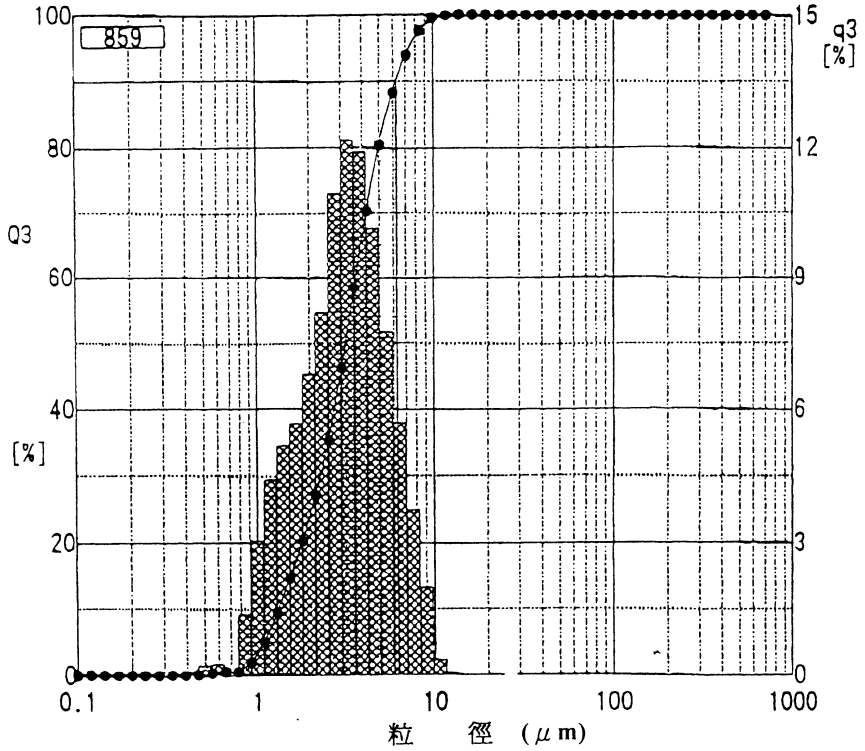
圖式



Ch.	粒徑 μm	累積 %	區間%	Ch.	粒徑 μm	累積 %	區間%	Ch.	粒徑 μm	累積 %	區間%
1	0.10	0.00	0.00	21	3.02	65.09	11.08	41	91.09	100.00	0.00
2	0.12	0.00	0.00	22	3.58	76.46	11.37	42	108.01	100.00	0.00
3	0.14	0.00	0.00	23	4.24	86.45	9.99	43	128.07	100.00	0.00
4	0.17	0.00	0.00	24	5.03	93.51	7.06	44	151.86	100.00	0.00
5	0.20	0.00	0.00	25	5.97	97.47	3.96	45	180.07	100.00	0.00
6	0.23	0.00	0.00	26	7.07	99.21	1.74	46	213.51	100.00	0.00
7	0.28	0.00	0.00	27	8.39	100.00	0.79	47	253.17	100.00	0.00
8	0.33	0.01	0.01	28	9.95	100.00	0.00	48	300.19	100.00	0.00
9	0.39	0.12	0.11	29	11.79	100.00	0.00	49	355.95	100.00	0.00
10	0.46	0.62	0.50	30	13.98	100.00	0.00	50	422.06	100.00	0.00
11	0.55	1.80	1.18	31	16.58	100.00	0.00	51	500.45	100.00	0.00
12	0.65	3.81	2.01	32	19.66	100.00	0.00	52	593.40	100.00	0.00
13	0.77	6.40	2.59	33	23.31	100.00	0.00	53	703.61	100.00	0.00
14	0.92	10.75	4.35	34	27.64	100.00	0.00				
15	1.09	16.60	5.85	35	32.78	100.00	0.00				
16	1.29	23.39	6.79	36	38.86	100.00	0.00				
17	1.53	30.41	7.02	37	46.08	100.00	0.00				
18	1.81	37.32	6.91	38	54.64	100.00	0.00				
19	2.15	45.03	7.71	39	64.79	100.00	0.00				
20	2.55	54.01	8.98	40	76.82	100.00	0.00				

第 19 圖

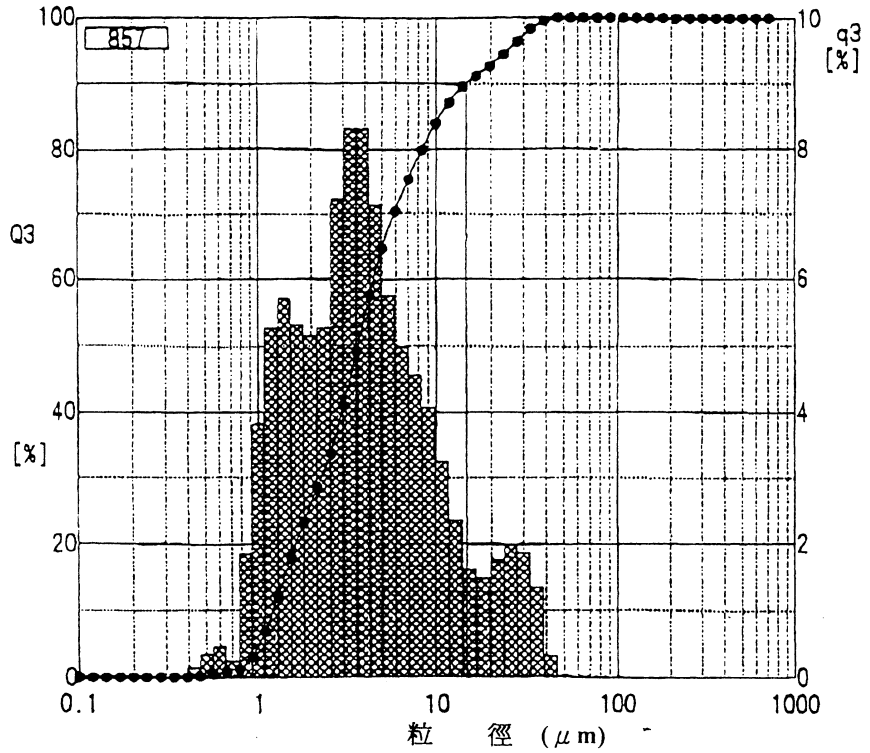
圖式



Ch.	粒徑 μm	累積%	區間%	Ch.	粒徑 μm	累積%	區間%	Ch.	粒徑 μm	累積 %	區間 %
1	0.10	0.00	0.00	21	3.02	46.21	10.96	41	91.09	100.00	0.00
2	0.12	0.00	0.00	22	3.58	58.37	12.16	42	108.01	100.00	0.00
3	0.14	0.00	0.00	23	4.24	70.29	11.92	43	128.07	100.00	0.00
4	0.17	0.00	0.00	24	5.03	80.43	10.14	44	151.86	100.00	0.00
5	0.20	0.00	0.00	25	5.97	88.20	7.77	45	180.07	100.00	0.00
6	0.23	0.00	0.00	26	7.07	93.88	5.68	46	213.51	100.00	0.00
7	0.28	0.00	0.00	27	8.39	97.61	3.73	47	253.17	100.00	0.00
8	0.33	0.00	0.00	28	9.95	99.59	1.98	48	300.19	100.00	0.00
9	0.39	0.02	0.02	29	11.79	99.95	0.36	49	355.95	100.00	0.00
10	0.46	0.11	0.09	30	13.98	100.00	0.05	50	422.06	100.00	0.00
11	0.55	0.33	0.22	31	16.58	100.00	0.00	51	500.45	100.00	0.00
12	0.65	0.58	0.25	32	19.66	100.00	0.00	52	593.40	100.00	0.00
13	0.77	0.58	0.00	33	23.31	100.00	0.00	53	703.61	100.00	0.00
14	0.92	1.95	1.37	34	27.64	100.00	0.00				
15	1.09	4.99	3.04	35	32.78	100.00	0.00				
16	1.29	9.39	4.40	36	38.86	100.00	0.00				
17	1.53	14.57	5.18	37	46.08	100.00	0.00				
18	1.81	20.24	5.67	38	54.64	100.00	0.00				
19	2.15	27.04	6.80	39	64.79	100.00	0.00				
20	2.55	35.25	8.21	40	76.82	100.00	0.00				

第 20 圖

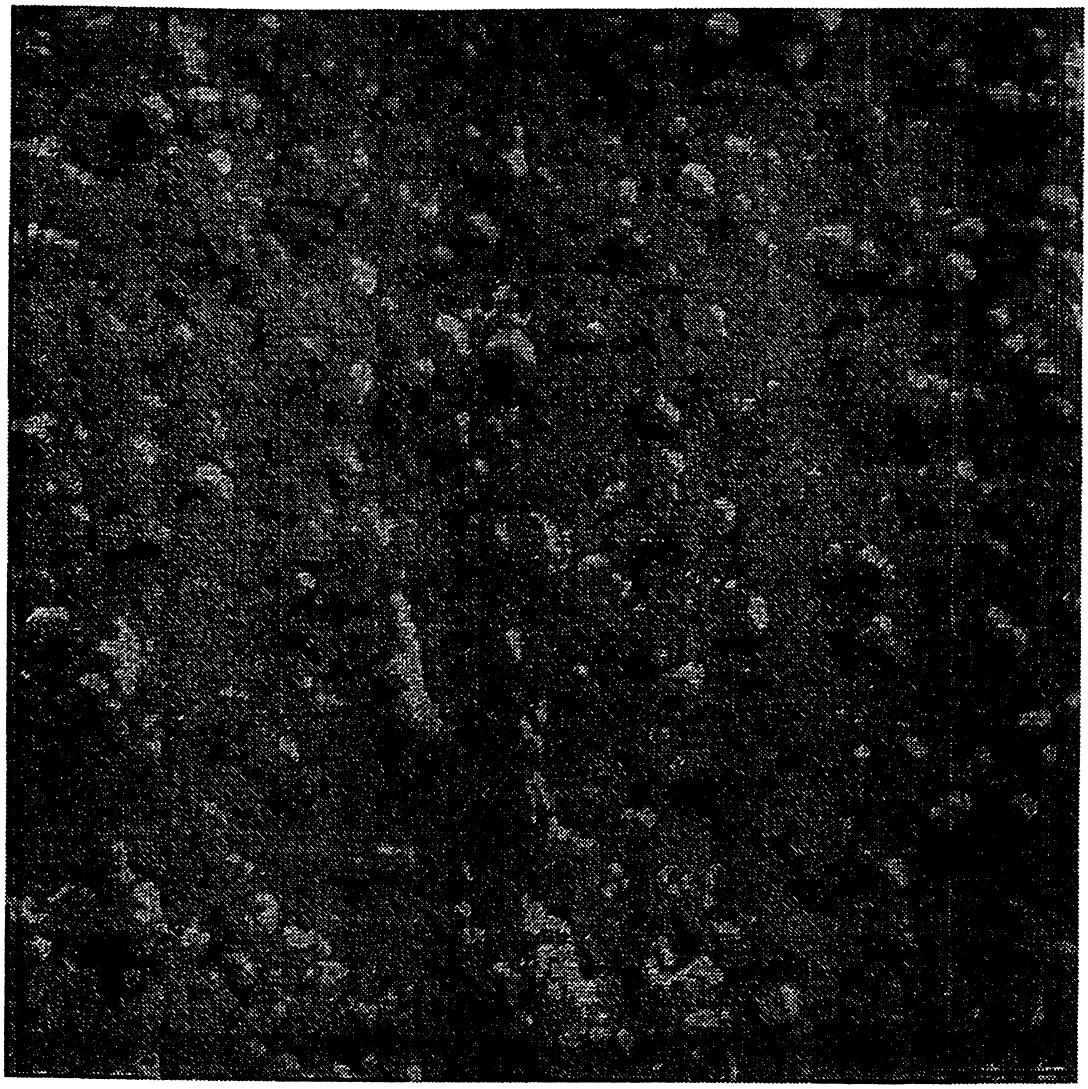
圖式



Ch.	粒徑 μm	累積%	區間%	Ch.	粒徑 μm	累積%	區間%	Ch.	粒徑 μm	累積%	區間%
1	0.10	0.00	0.00	21	3.02	40.83	7.23	41	91.09	100.00	0.00
2	0.12	0.00	0.00	22	3.58	49.14	8.31	42	108.01	100.00	0.00
3	0.14	0.00	0.00	23	4.24	57.45	8.31	43	128.07	100.00	0.00
4	0.17	0.00	0.00	24	5.03	64.59	7.14	44	151.86	100.00	0.00
5	0.20	0.00	0.00	25	5.97	70.33	5.74	45	180.07	100.00	0.00
6	0.23	0.00	0.00	26	7.07	75.31	4.98	46	213.51	100.00	0.00
7	0.28	0.00	0.00	27	8.39	79.86	4.55	47	253.17	100.00	0.00
8	0.33	0.00	0.00	28	9.95	83.93	4.07	48	300.19	100.00	0.00
9	0.39	0.03	0.03	29	11.79	87.18	3.25	49	355.95	100.00	0.00
10	0.46	0.18	0.15	30	13.98	89.54	2.36	50	422.06	100.00	0.00
11	0.55	0.52	0.34	31	16.58	91.16	1.62	51	500.45	100.00	0.00
12	0.65	0.99	0.47	32	19.66	92.66	1.50	52	593.40	100.00	0.00
13	0.77	1.23	0.24	33	23.31	94.42	1.76	53	703.61	100.00	0.00
14	0.92	3.08	1.85	34	27.64	96.40	1.98				
15	1.09	6.90	3.82	35	32.78	98.27	1.87				
16	1.29	12.16	5.26	36	38.86	99.62	1.35				
17	1.53	17.86	5.70	37	46.08	99.96	0.34				
18	1.81	23.18	5.32	38	54.64	100.00	0.04				
19	2.15	28.33	5.15	39	64.79	100.00	0.00				
20	2.55	33.60	5.27	40	76.82	100.00	0.00				

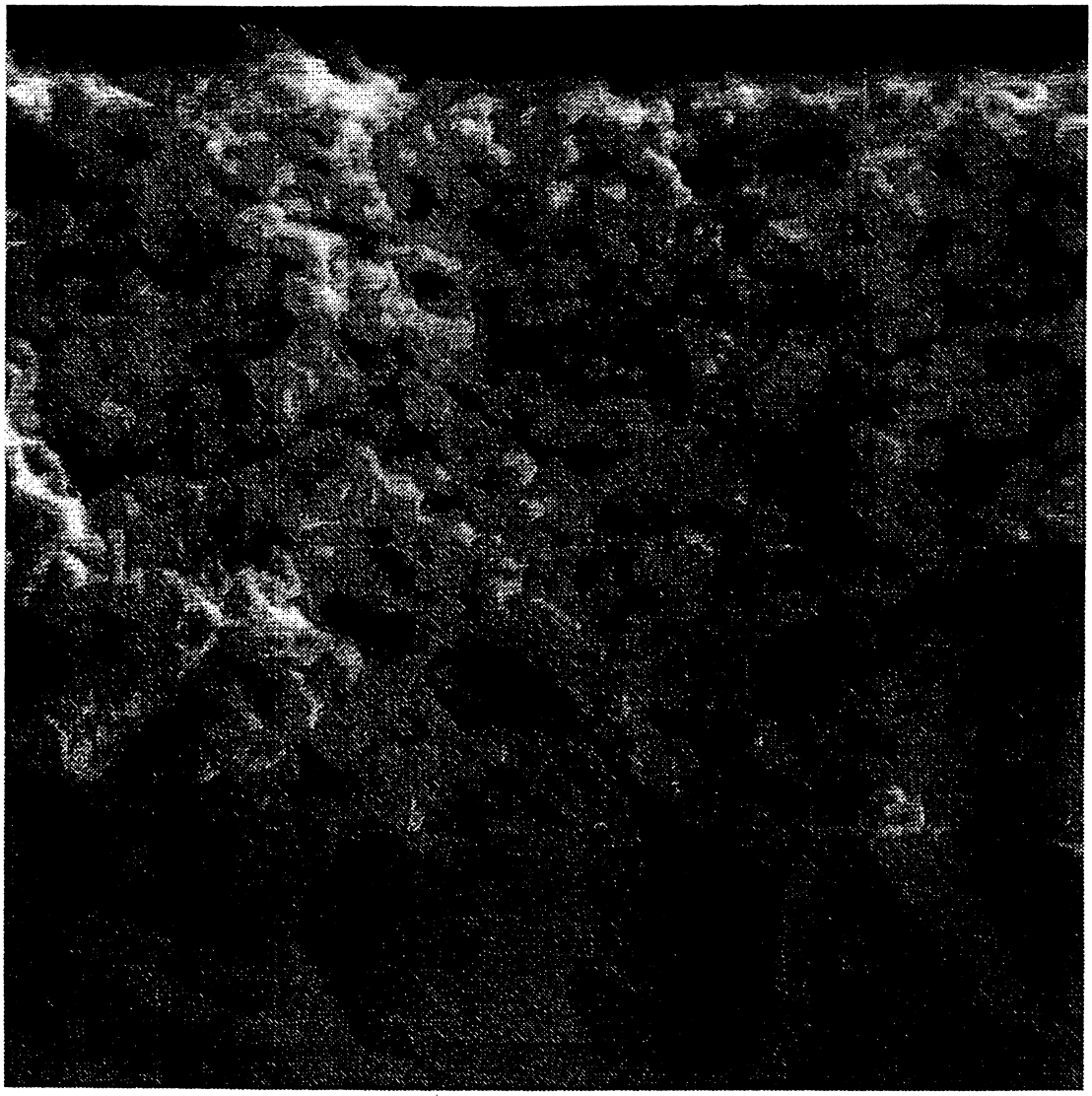
第 21 圖

圖式



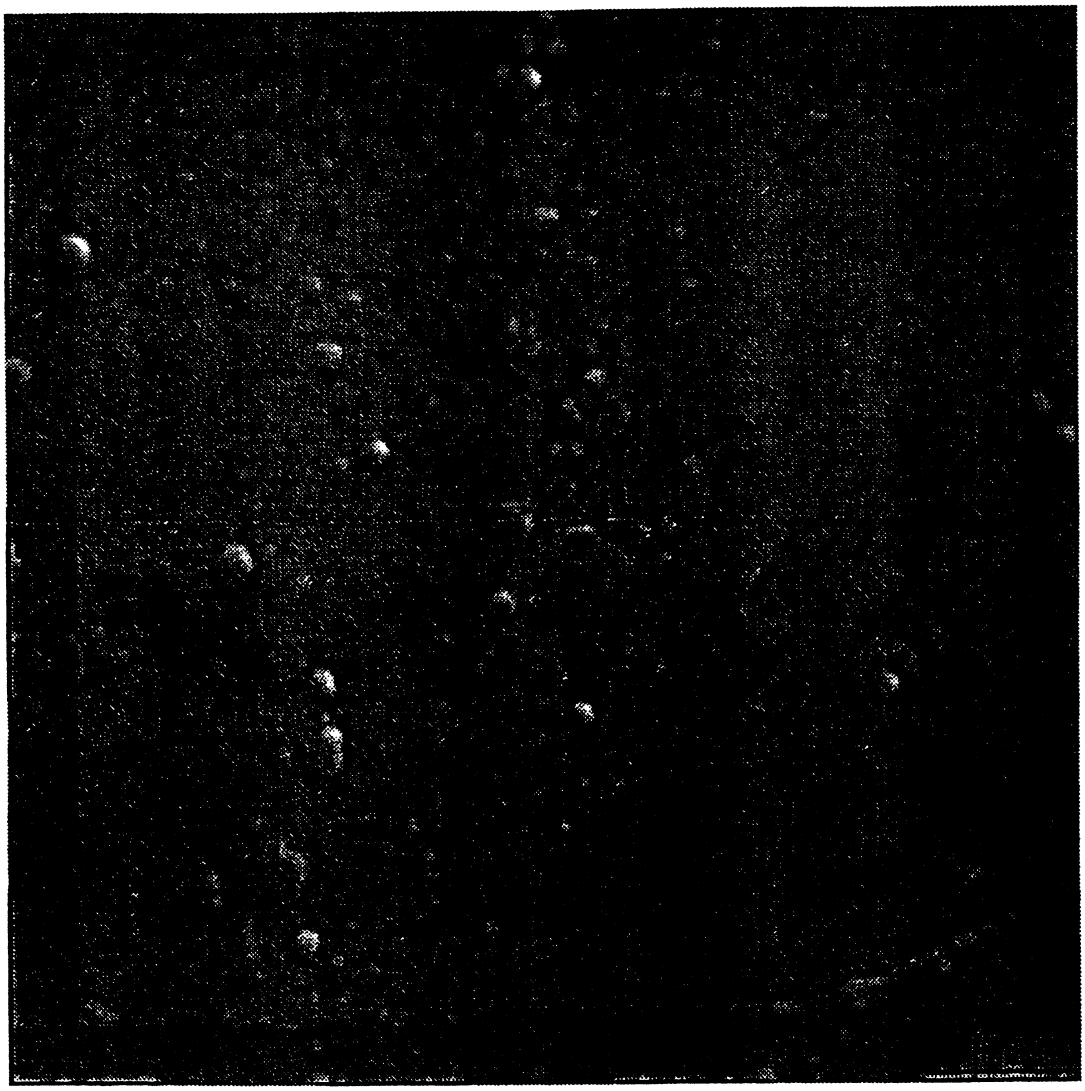
第 22 圖

圖式



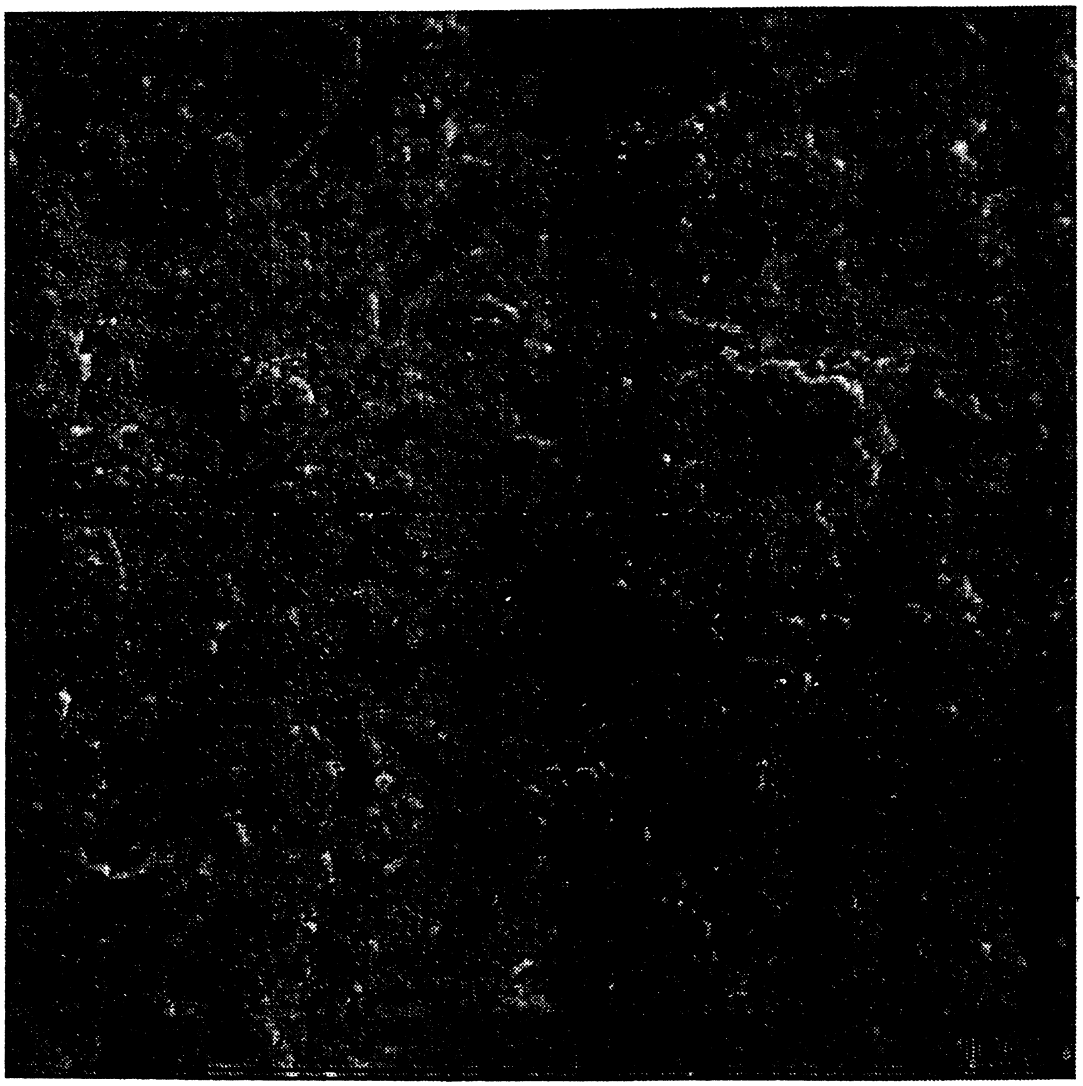
第 23 圖

圖式



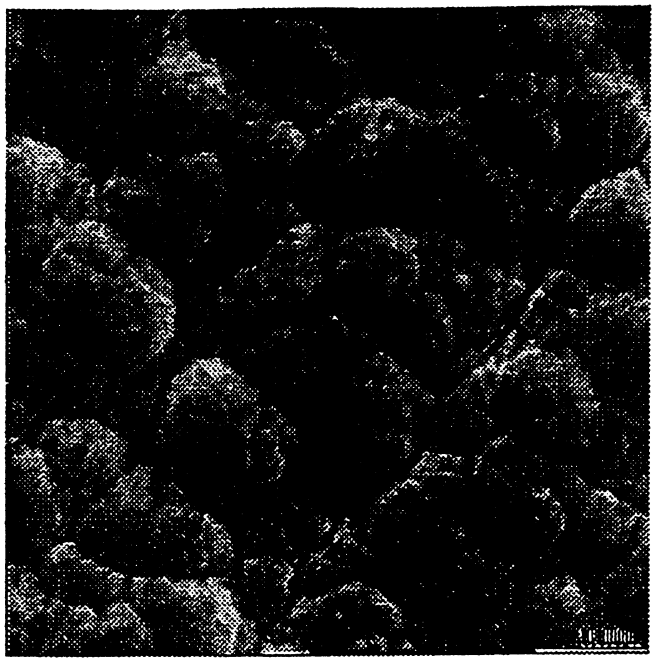
第 24 圖

圖式

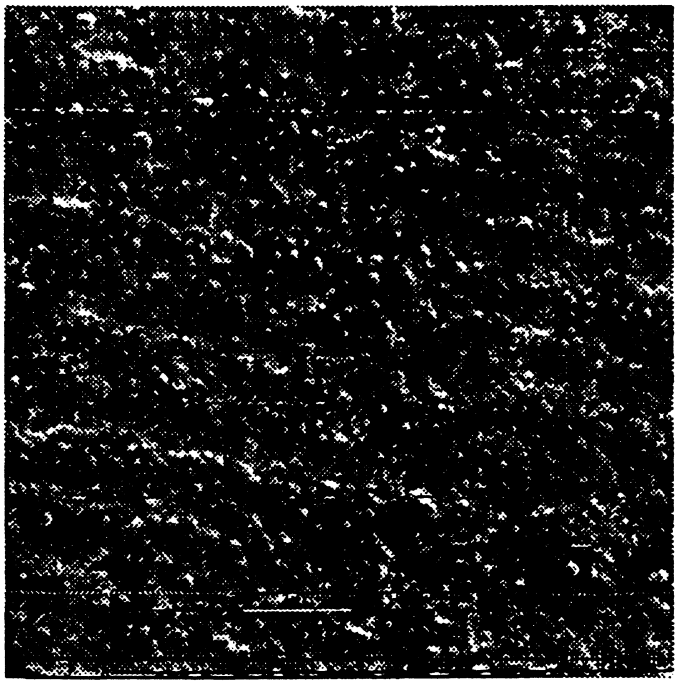


第 25 圖

圖式



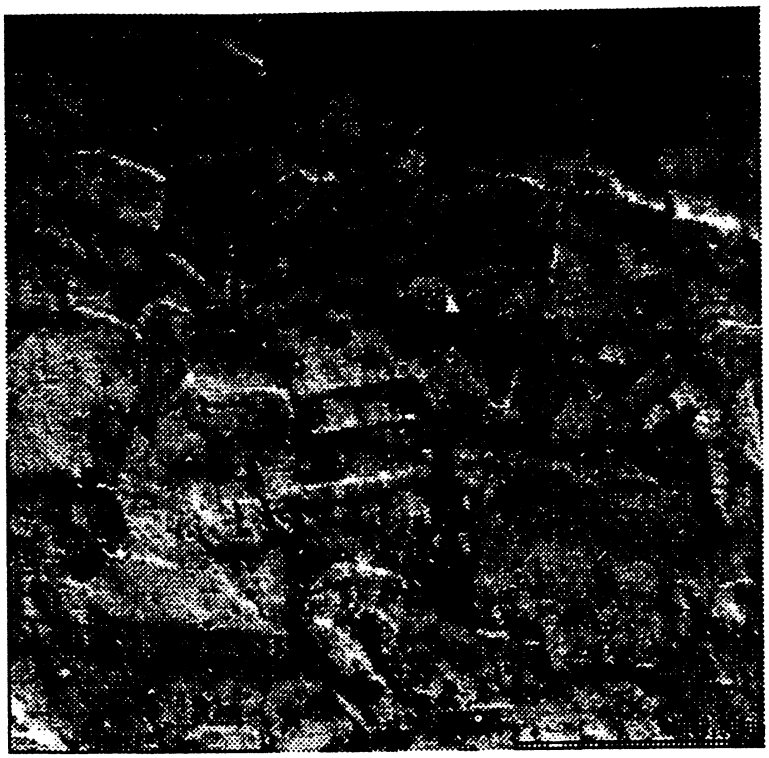
1



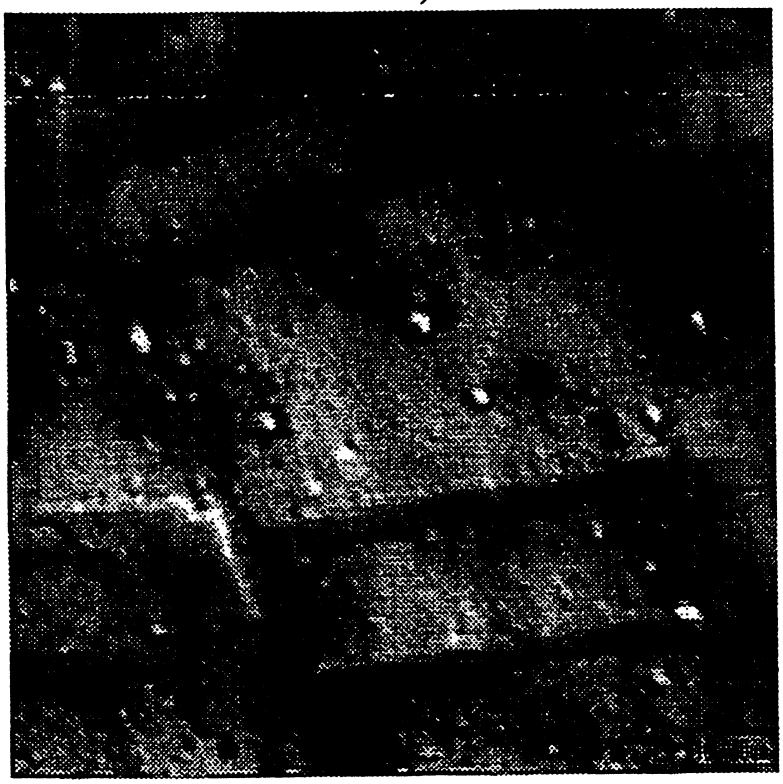
2

第 26 圖

圖式



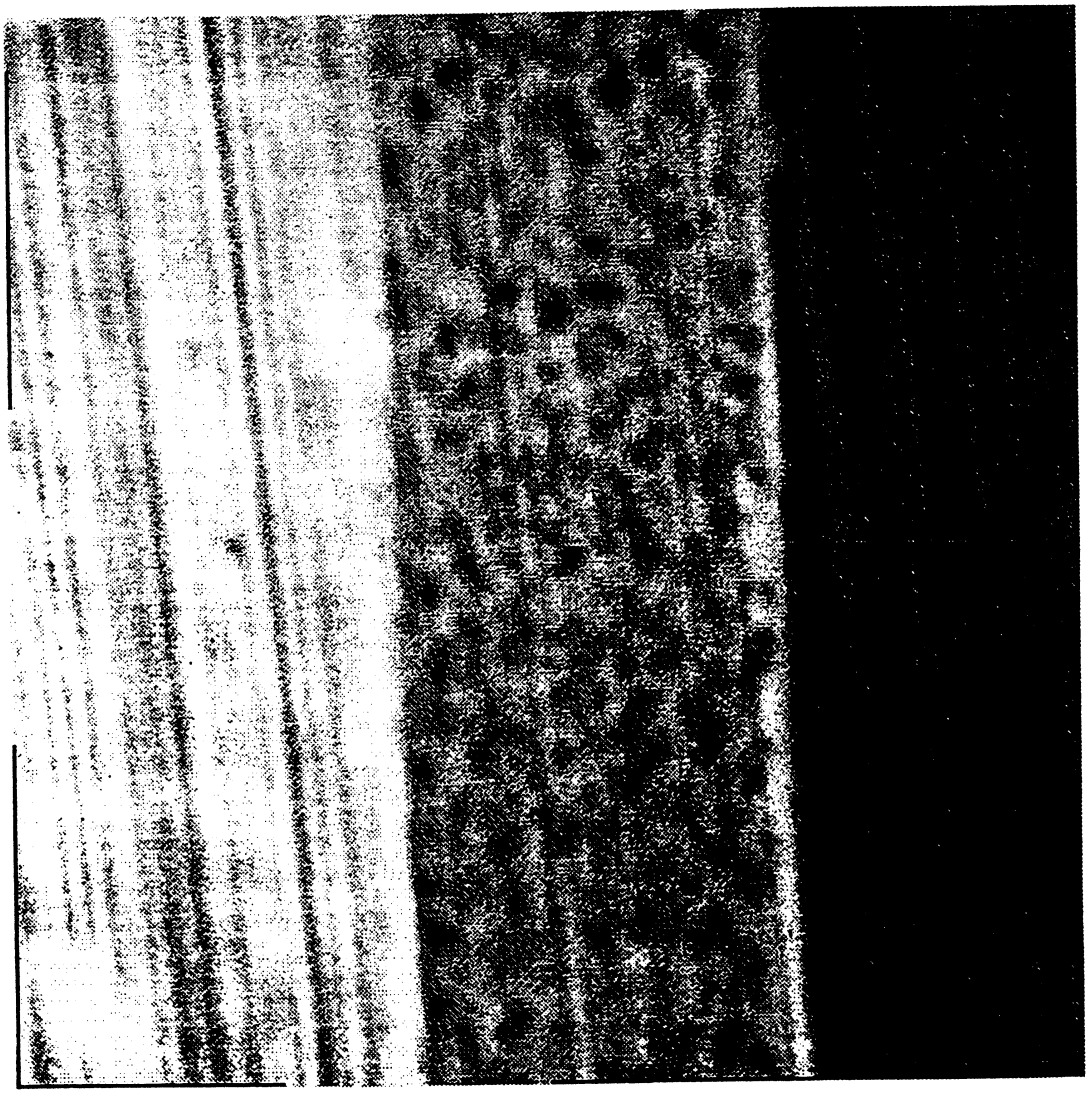
a)



b)

第 27 圖

圖式

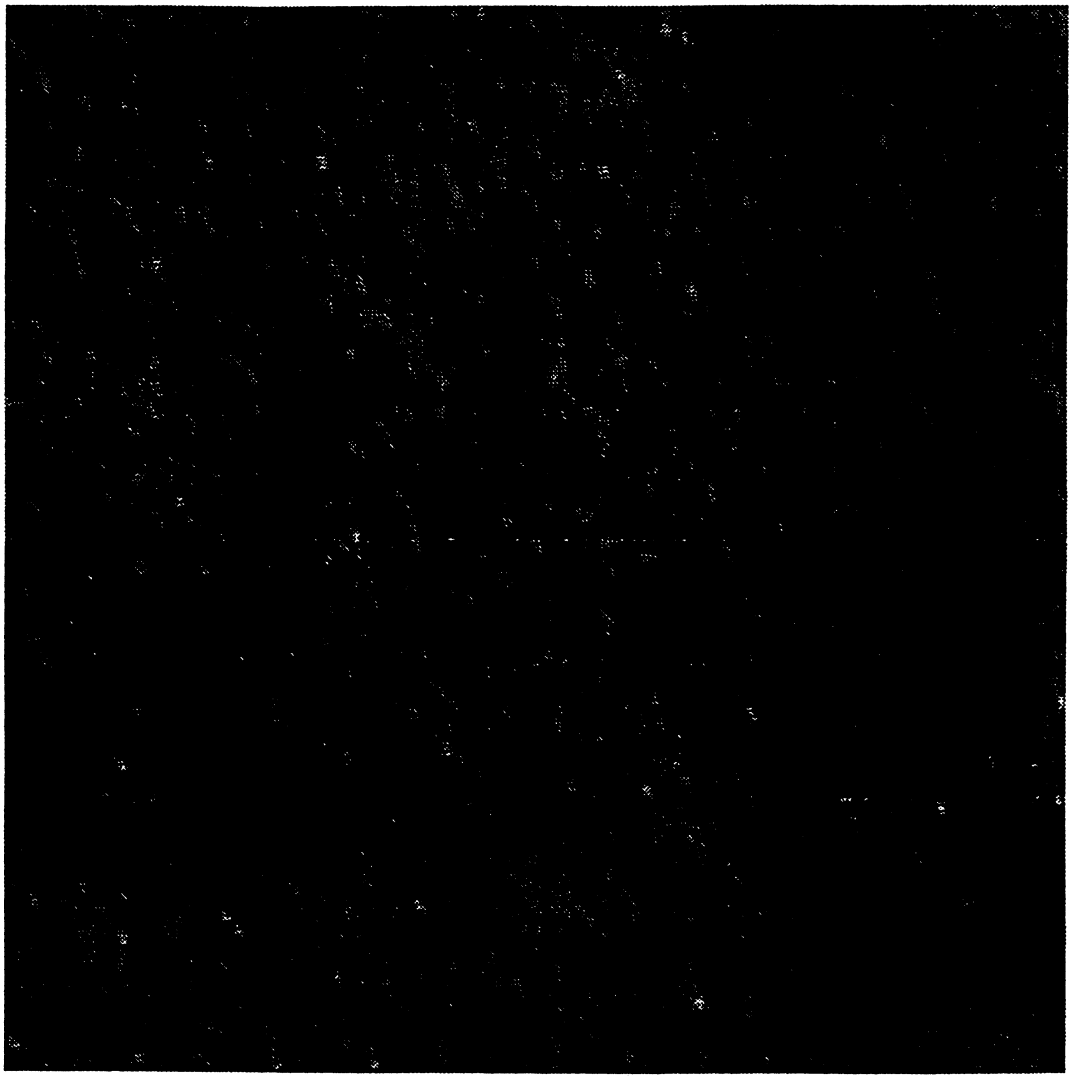


第 28 圖

圖式

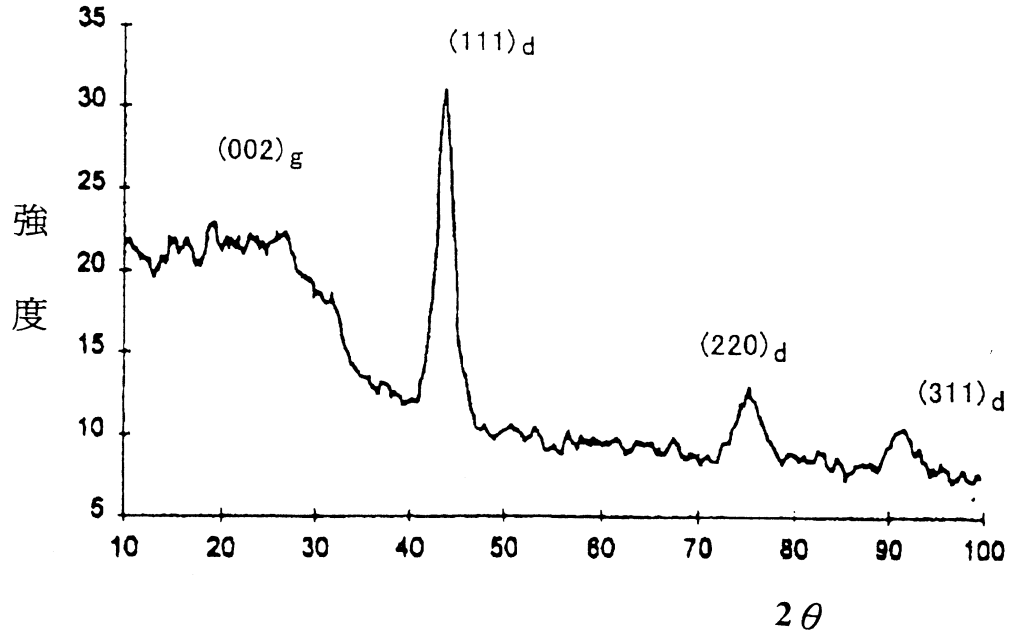
第 29 圖

圖式

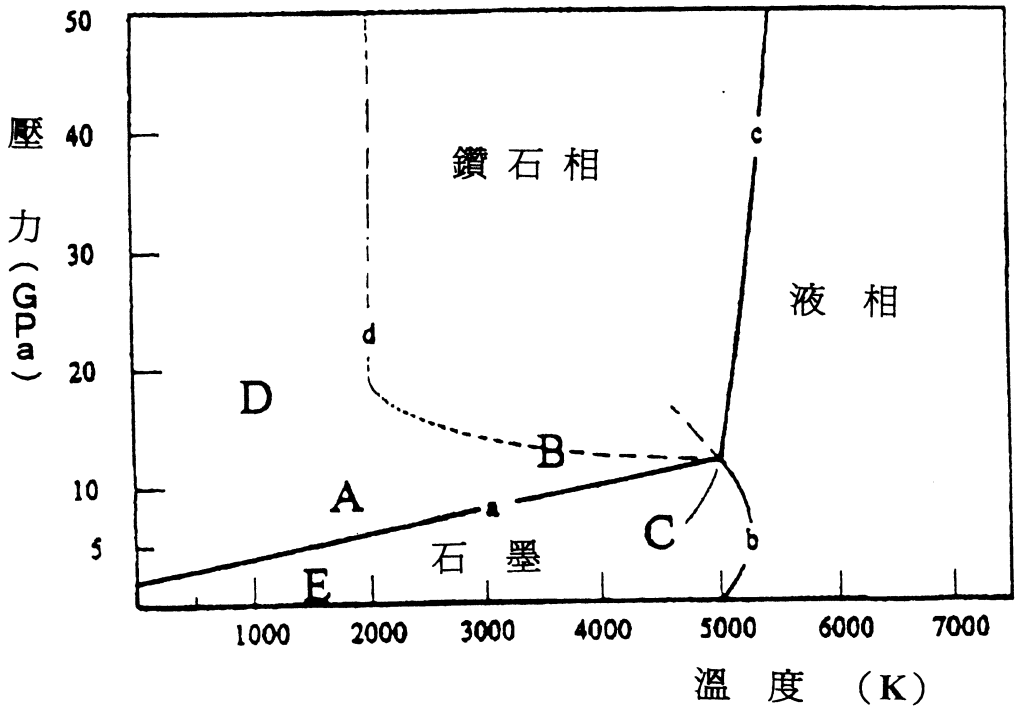


第 30 圖

圖式

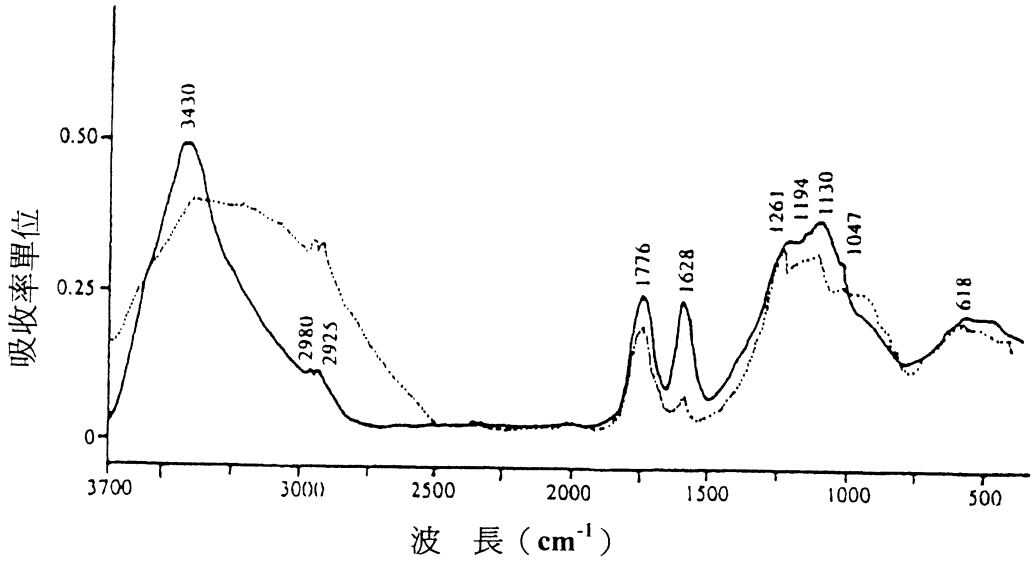

35
30
25
20
15
10
5
強
度
(111)d
(002)g
(220)d
(311)d
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
2θ

第 31 圖

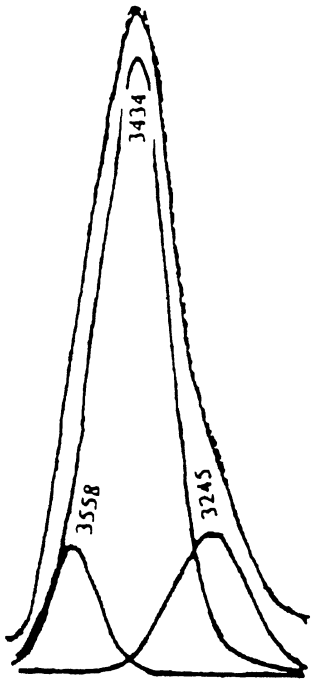

50
40
30
20
10
5
壓
力
(GPa)
鑽石相
液相
石墨
A
B
C
D
E
a
b
c
d
1000
2000
3000
4000
5000
6000
7000
溫 度 (K)

第 32 圖

圖式

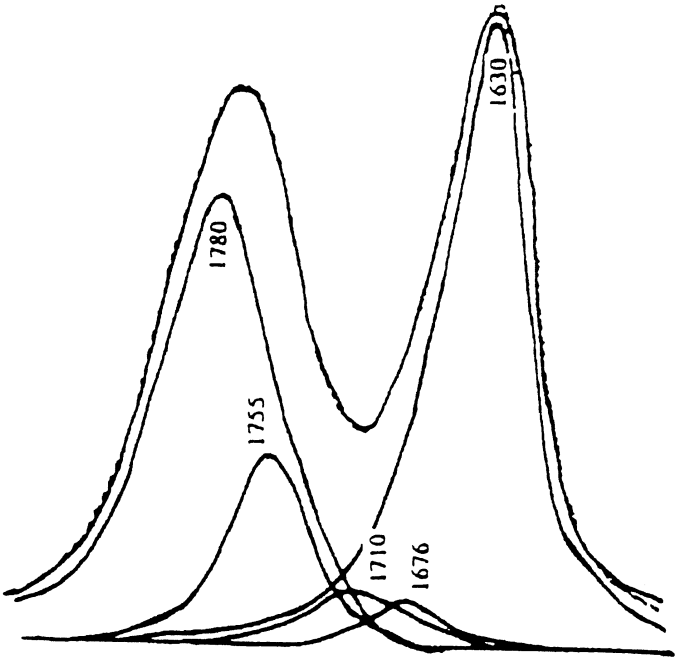

吸收率單位
0.50
0.25
0
3430
2980
2925
1776
1628
1261
1194
1130
1047
618
3700
3000
2500
2000
1500
1000
500
波 長（cm-1）

第 33 圖

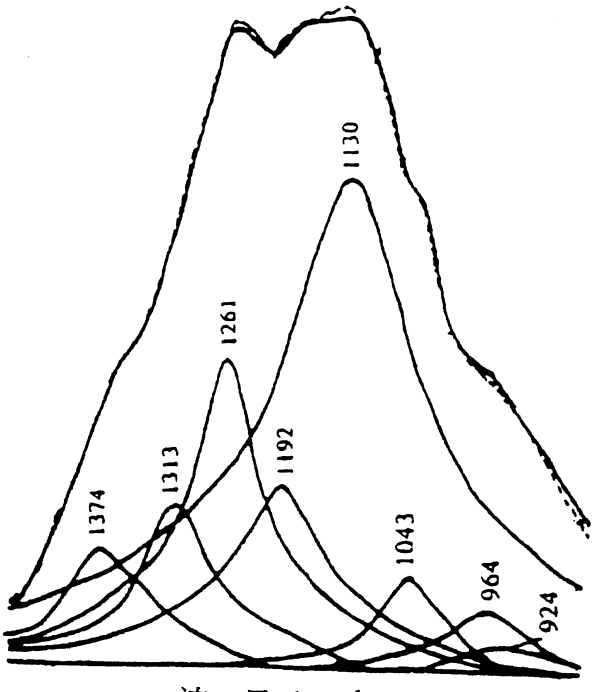

3434
3558
3245
波 長（cm-1）

第 34 圖

圖式

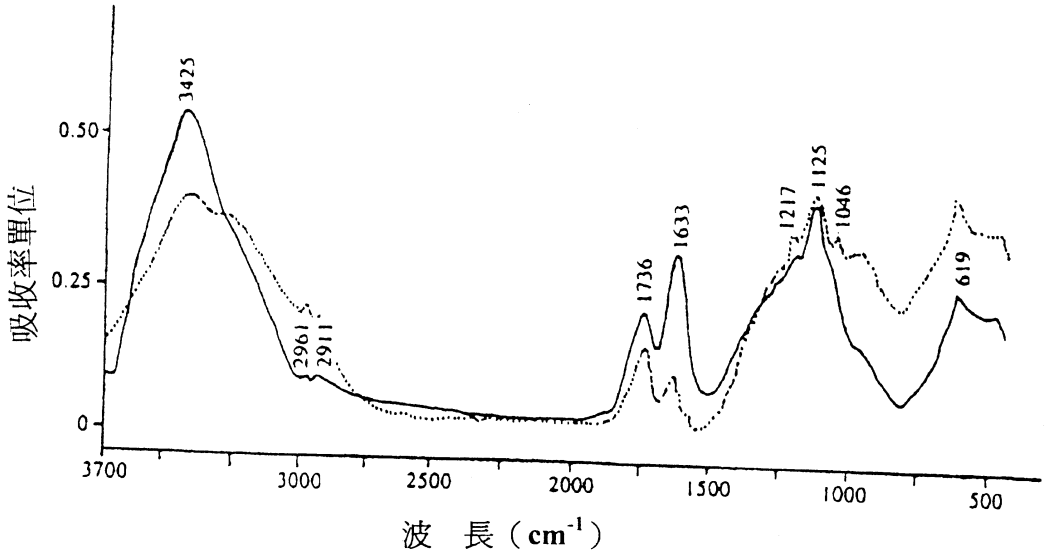

1630
1780
1755
1710
1676
波　長（cm-1）

第 35 圖

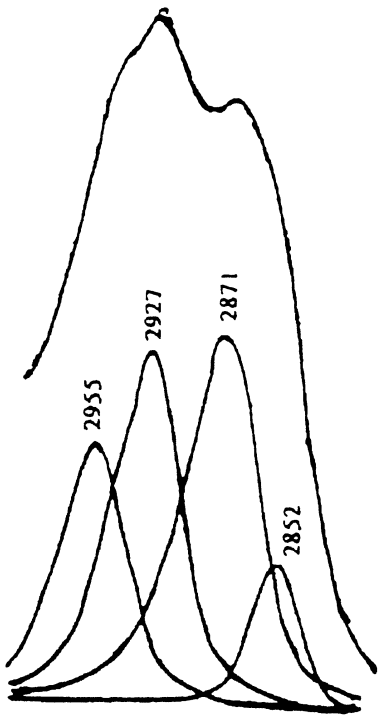

1130
1261
1192
1313
1374
1043
964
924
波　長（cm-1）

第 36 圖

圖式

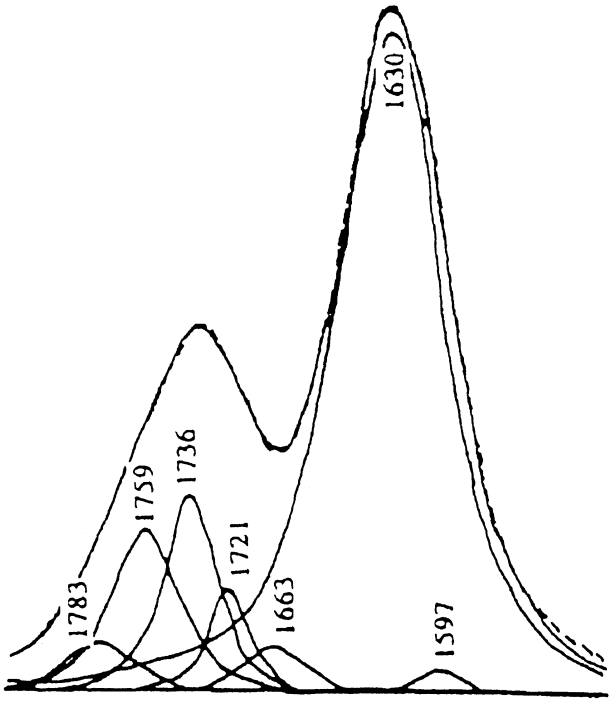

吸收率單位
0.50
0.25
0
3425
2961
2911
1736
1633
1217
1125
1046
619
3700
3000
2500
2000
1500
1000
500
波 長（cm-1）

第 37 圖


2955
2927
2871
2852
波 長（cm-1）

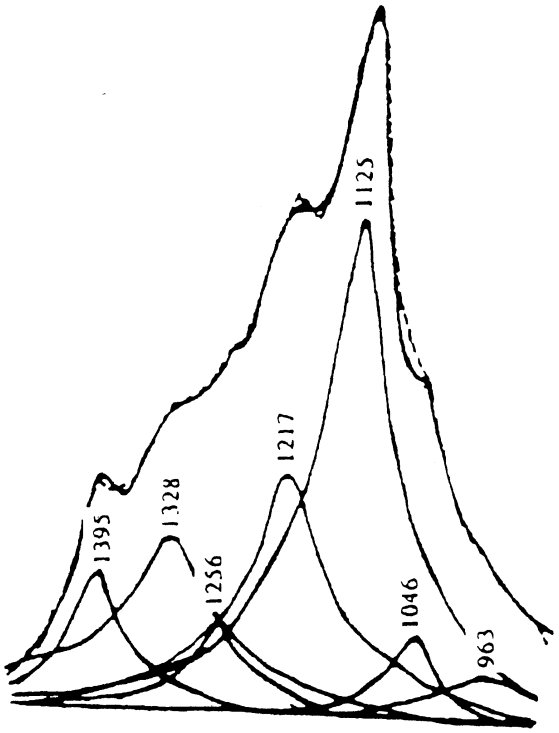
第 38 圖

圖式



第 39 圖

圖式



第 40 圖

修正補充 91年8月5日

六、申請專利範圍

1. 一種鑽石粉末，其特徵在於具有

（i）具有72~89.5%全部碳，0.8~1.5%氫，1.5~2.5%氮、10.5~25.0%氧之元素組成比，

（ii）不存在粒徑1000nm以上的粒子，不存在粒徑30nm以下的粒子、數量平均粒徑（ϕMn）為150~650nm之狹窄分散形，

（iii）以Cu，Kα線為射線源之X射線繞射光譜（XRD）之布勒格角度（2θ ± 2°）於43.9°處具有最強烈的波峰，於73.5°、95°處有具特徵的強波峰，於17°處有強烈局部性的光暈，於26.5°處實質上並無波峰，

（iv）比表面積為$1.50 \times 10^5 m^2/kg$以上，實質上全部的表面碳原子與雜原子鍵結，具有$0.5 m^3/kg$以上的全部吸收空間。

2. 如申請專利範圍第1項之鑽石粉末，係比密度為$3.20 \times 10^3 kg/m^3$~$3.40 \times 10^3 kg/m^3$，於紅外線（IR）吸收光譜之吸收係於3500cm^{-1}附近顯示最強的寬廣帶域，1730~1790cm^{-1}之吸收係前後寬度較寬廣的擴展偏向、於1170cm^{-1}附近顯示較強的寬度較寬廣的帶域，於610cm^{-1}附近顯示中等程度強度之寬度較寬廣的帶域。

3. 如申請專利範圍第2項之鑽石粉末，其中於紅外線（IR）吸收光譜之吸收係於1740cm^{-1}附近顯示中等程度強度之帶域，於1640cm^{-1}附近顯示中等程度強度之帶域，於1260cm^{-1}