

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：94101080

※ 申請日期：94.1.14

※IPC 分類：C01B 31/02 (2006.01)

B01J 23/74 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

觸媒構造體及使用它之碳奈米管之製法

CATALYST STRUCTURAL BODY AND PROCESS FOR PRODUCING CARBON NONOTUBE
BY USING THE SAME

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

住友電氣工業股份有限公司(住友電氣工業株式会社)

SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.

代表人：(中文/英文)

松本正義/MATSUMOTO, MASAYOSHI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國大阪府大阪市中央區北浜四丁目 5 番 33 號

5-33, Kitahama 4-chome, Chuo-ku, Osaka-shi, Osaka, Japan

國 籍：(中文/英文)

日本/Japan

三、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

日方威/HIKATA, TAKESHI

國 籍：(中文/英文)

日本/Japan

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

日本 2004.02.27 特願 2004-052896

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種用以生成具有控制形狀且纖維長之大碳奈米管之觸媒構造體、以及使用它之碳奈米管之製造方法。

【先前技術】

例如，在專利文獻 1 中已提案一種藉由將有機過渡金屬之氣體、載體氣體、及有機化合物之氣體的混合氣體加熱至 800~1300℃，於懸浮狀態下生成氣相成長碳纖維之方法。

在專利文獻 2 中已提案一種包括在基板上形成觸媒金屬薄膜之階段、蝕刻該觸媒金屬薄膜而形成分離之奈米大小之觸媒金屬粒子之階段、將碳源氣體供給至熱化學氣相蒸鍍裝置內、再以熱化學氣相蒸鍍法於每一經分離的奈米大小之觸媒金屬粒子上成長碳奈米管而形成垂直於基板的整列複數個碳奈米管之階段，以及利用自氮氣、氫氣和氫化物氣體所構成群類中選取任一種之蝕刻予以熱分解使用之氣體蝕刻法來進行之碳奈米管的合成方法。

在專利文獻 3 中已提案一種將碳氫氣體和載體氣體同時送到在耐熱性之多孔質擔體上分散擔持有觸媒微粒子之基體上，並利用該碳氫氣體之熱分解而氣相合成單層的碳奈米管之方法。

在專利文獻 4 中已提案一種流入一做為對經加熱的金屬的碳源之氣體，利用化學氣相成長法而於該金屬表面上製

造碳奈米管之方法，其特徵為藉由在該金屬之表面上預先生成氧化物之微結晶並對金屬表面實施形成微凹凸之處理。

但是，就如在專利文獻 1 至 4 中所記載的習用方法而論，在製造碳奈米管之際，當生成目標之碳奈米管的同時也會有生成非結晶碳或石墨等之碳物質副產物的問題。又且，也有所生成的碳奈米管徑之不均勻度變大、及難以安定地製造均一的碳奈米管之困難。

產生碳奈米管徑不均勻之原因之一，舉例來說，例如是由於觸媒粒子之大小不均勻所致。由於以熱分解法之化學方法形成觸媒粒子時控制觸媒粒子之形狀會有困難，所以觸媒粒子本身即產生形態上之不均勻。又且，由於觸媒粒子之凝集也會產生形態上之不均勻。更且，由於觸媒粒子而來的碳結晶成長速度之不均勻等也容易產生碳奈米管形狀上之不均勻。

又，在使用觸媒粒子的情況，也會有不能容易地生成纖維長之大碳奈米管之問題。

專利文獻 1：特開昭 60-54998 號公報

專利文獻 2：特開 2001-20071 號公報

專利文獻 3：特開 2002-255519 號公報

專利文獻 4：特許第 3421332 號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之課題)

本發明之目的在於：解決上述課題，並提供一種可以做

為安定且高純度地得到具有所期望的形狀且纖維長之大碳奈米管之觸媒構造體，以及提供一種使用它之碳奈米管的製造方法。

(用以解決課題之手段)

本發明係關於一種觸媒構造體，其係一可使用於藉由氣相成長來製造由碳結晶所構成的碳奈米管之觸媒構造體，且係由在結晶成長面上形成環形狀或渦卷形狀之觸媒材料所構成。

本發明之觸媒構造體，較宜是由以結晶成長面做為上面之柱狀體，且該柱狀體之側面的至少一部分係由對於該碳結晶之成長不具有實質上之觸媒作用的非觸媒材料所形成。

非觸媒材料較宜是包括自 Ag、Au、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt 中選出之 1 種以上。

在本發明中，觸媒材料較宜是由從 Fe、Co、Mo、Ni 中選出之 1 種以上所構成，而且該非觸媒材料較宜是由 Ag、及/或含有 Ag 之合金所構成。又，觸媒材料較宜是形成具有多層構造。

在本發明中，較宜是至少觸媒材料之結晶成長面係經氧化處理的。

在觸媒構造體中，觸媒材料之結晶成長面較宜是具有波形環之形狀。

本發明又是關於一種碳奈米管之製造方法，其係使用由在結晶成長面上形成環形狀或渦卷形狀之觸媒材料所形成

的觸媒構造體，且藉由使該結晶成長面接觸材料氣體而從該結晶成長面氣相成長碳結晶以製造碳奈米管。

在該製造方法中，碳奈米管之生長溫度較宜是設定在該非觸媒材料之變形溫度以下。此處所謂之「變形溫度」係指非觸媒材料因熱之影響而變形，且不能生成所期望的碳奈米管之溫度。

本發明之觸媒構造體可以使用由複數之觸媒構造體構成的集合體，在此情況下可以在該集合體內部之觸媒構造體之間設置貫穿孔。

用以生成碳奈米管之材料氣體較宜是在垂直於該結晶成長面之方向上流動。

較宜是形成由觸媒構造體為複數配置構成的柱狀集合體，並使與以該結晶成長面做為上面之集合體的側面之至少一部分相接而形成非觸媒材料，而且該複數之觸媒構造體的結晶成長面之觸媒材料的斷面積之不均勻度係在 CV10%以下。

本發明之觸媒構造體之結晶成長面較宜是經濺鍍加工。又，該濺鍍加工特佳是使用群集離子束或超短脈衝雷射來進行。

本發明中之觸媒材料較宜是藉由化學研磨、物理研磨、濺鍍加工中之 1 種以上來進行再活化處理。

【發明效果】

依照本發明，藉由使用具有特定形狀之觸媒構造體，即

可以安定且高純度地製造出具有所期望形狀、而且纖維長之大碳奈米管。

【實施方式】

(用以實施發明之最佳形態)

如第 1A 圖至第 1B 圖所示之習用方法，由於粒狀觸媒 11 之結晶成長面 12 具有中實形狀，因而於使用該粒狀觸媒 11 製造碳奈米管的情況下，首先由結晶成長面 12 全面成長碳結晶 13，進而生成具有蓋(CAP)部之碳奈米管 14。就使用粒狀觸媒 11 之方法而言，會有碳奈米管徑、特別是內徑之控制上的困難，同時也會有難以生成纖維長之大碳奈米管的問題。

本發明之特徵在於：藉由使具有環形狀或渦卷形狀之結晶成長面的觸媒接觸含碳之材料氣體，以從該結晶成長面氣相成長碳結晶，進而生成碳奈米管。在本發明中，可以生成反映觸媒材料之結晶成長面的大小及形狀之碳奈米管，例如，在觸媒材料具有多層構造的情況下，可以生成具有反映該多層構造的斷面構造之碳奈米管。又，本發明之觸媒構造體較宜是柱狀體，並且可以藉由使柱狀體之上面的結晶成長面成為平滑面而生成均一徑之碳奈米管。又，藉由使在結晶成長面的中央部上具有觸媒材料以外的區域，可以製造前端不具有封閉形狀之蓋部之碳奈米管，以及能夠增大碳奈米管之纖維長度。

在本發明中，較宜是形成以結晶成長面為上面之柱狀體的觸媒構造體，並在該結晶成長面的側面之至少一部上形成

對於該碳結晶之成長不具有實質觸媒作用的非觸媒材料。在此種情況下，藉由利用非觸媒材料來防止在結晶成長時碳結晶向結晶成長面方向之擴展，並藉以控制結晶之成長方向，因而可以生成形狀較均一的碳奈米管。

如第 2A 圖至第 2C 圖所示，本發明之觸媒構造體 21，在結晶成長面 22 中雖然形成觸媒材料為如環形狀之柱狀體，然而在結晶成長面中觸媒材料也可以形成如渦卷形狀。在使用此種觸媒構造體 21 來製造碳奈米管的情況下，即可以生成反映該結晶成長面 22 之形狀的碳奈米管 24。

觸媒構造體 21 較宜是形成具有如第 2A 圖至第 2C 圖所示之側面的管狀。具有環形狀之形成結晶成長面的橫斷面的觸媒構造體 21，當在內側面 25 及外側面 26 之至少一部上形成對於碳結晶 23 之成長不具有實質的觸媒作用之非觸媒材料的情況，即可以抑制在碳奈米管成長時，因碳奈米管在結晶成長面 22 方向上之擴展成長，而引起的碳奈米管 24 形態之不均勻現象的效果。

關於本發明之觸媒構造體的形狀不僅限定於第 3 圖至第 5 圖而已，只要是具有結晶成長面為環形狀或渦卷形狀之物均可以。本發明中所謂的「環形狀」係指觸媒材料的結晶成長面中形成封閉形狀之全部物質，不僅限定為圓形而已。

第 3 圖所示之觸媒構造體的結晶成長係具有由觸媒材料 31 和非觸媒材料 32 交互形成的多層環形狀。在使用第 3 圖所示的觸媒構造體之情況，藉由調整結晶成長面之多層環形狀之最內徑、最外徑、觸媒構造體及非觸媒材料的寬度即

可以製造出所期望的形狀之多層碳奈米管。

第 4 圖所示之觸媒構造體的結晶成長面，係具有由觸媒材料 41 和非觸媒材料 42 所構成的渦卷形狀。當使用第 4 圖所示的觸媒構造體之情況下，即可以製造出具有渦卷形狀之斷面的碳奈米管。

又，第 5 圖所示之觸媒構造體的結晶成長面，係以觸媒材料 51 圍繞波形非觸媒材料 52 的周邊因而具有波形環形狀。當使用第 5 圖所示的觸媒構造體之情況下，即可以製造出具有波形環形狀之斷面的碳奈米管。

也就是說，在本發明中，藉由各式各樣地改變結晶成長面之觸媒材料的形狀，可以製造出具有所期望的形狀之碳奈米管。並沒有特別地限定結晶成長面為環形狀或渦卷形狀之直徑，較宜是可以因應所期望的碳奈米管徑需要而適當地選擇環形狀或渦卷形狀之直徑。

本發明中用以成長碳奈米管的材料氣體，可以使用乙烯氣體、丙烯氣體等之碳氫系氣體、甲醇氣體、乙醇氣體等之醇系氣體等一般於碳奈米管之製造上使用的氣體。觸媒材料及非觸媒材料，例如，在使用變形溫度比較低的材料之情況下，較宜使用可以比較低溫來成長碳奈米管之醇系氣體。

本發明觸媒材料可以使用在碳奈米管之製造上一般所用的材料，具體而言，舉例來說，例如其可以是 Fe、Co、Mo、Ni 或含有此之合金等。此等係可以單獨使用，也可以組合 2 種以上來使用。在彼等之中，從不與 Ag 形成合金、不變質觸媒之觀點來看，理想上宜使用 Fe、或 Co、或 Fe-Co

合金材料。

本發明之非觸媒材料較宜是使用對於碳結晶之成長不具有實質觸媒作用的材料，具體而言，舉例來說，例如較宜是 Ag、Au、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt 等之貴金屬、或含有此等貴金屬之合金。此等係可以單獨使用，組合 2 種以上來使用也可以。此等之中，Ag 及含有 Ag 之合金，由於比較便宜以及容易加工、且具化學安定性等特點，所以較理想。含有 Ag 之合金可以使用含有 Ag-Pd、Ag-Pt 等。

非觸媒材料之變形溫度較宜是比碳奈米管之生成溫度高。在此種情況下，非觸媒材料在結晶成長時就難以產生變形，因而可以生成均一形狀之碳奈米管。

在本發明中，較宜是藉由觸媒材料及非觸媒材料相互接觸產生合金之生成或反應等，而使得觸媒形狀崩塌危險性少的組合。此種組合，舉例來說，例如其可以是觸媒材料為氧化物、而非觸媒材料為 Ag 或含有 Ag 之合金的組合，或觸媒材料為氮化物、非觸媒材料為 Ag 或含有 Ag 之合金的組合等。

本發明之觸媒構造體，必須是依照所期望的碳奈米管徑而調製成奈米大小等級之微小形狀。調製微小形狀之觸媒的方法並沒有特別地限定，例如，可以使用藉由反復地將管狀或片狀之觸媒材料予以擠押加工、拉伸加工及嵌合等而縮小管徑使成為奈米級之方法，或者利用光蝕刻而在基板上形成觸媒材料之微小圖案之方法等。

在本發明中，理想上也可以由將結晶成長面之方向經調整的複數觸媒構造體所形成的柱狀集合體來構成觸媒基材。在此種情況下，可以良好的效率製造多量的碳奈米管。如第 6 圖所示，複數之觸媒構造體 61 形成的集合體之側面上，較宜是使用非觸媒材料 62 所形成的觸媒基材，藉以防止碳結晶在結晶成長面方向上之擴展，進而可以良好的生產效率製造均一形狀之碳奈米管。更且，較宜是在該觸媒基材內部上設置通道狀之貫穿孔 63。結晶成長面和材料氣體之流動方向實質上成垂直地流通材料氣體時，藉由該材料氣體通過該貫穿孔可防止觸媒基材附近材料氣體之亂流，因而可以製造出形狀亂度及不均勻度小的碳奈米管。

在形成上述觸媒材料之各觸媒構造體的結晶成長面中，觸媒材料之斷面積的不均勻度，以 CV 計較宜是 10% 以下。只要該斷面積的不均勻度以 CV 計是在 10% 以下的話，在觸媒基材中的複數觸媒材料之形狀即為均一，並可確保所生成的碳奈米管形狀之均一性。又，斷面積，例如，可以藉由依照 STM(掃描型穿透式顯微鏡)之形態觀察並利用影像解析等而算出。

就本發明而言，為了達到使觸媒材料以清淨的狀態露出結晶成長面、或使表面平滑之目的，例如，除了機械研磨之外，可以使用群集離子束等之離子束、超短脈衝雷射等之雷射，更且可以使用過氧化氫水等化學藥品之化學蝕刻等來實施表面處理。

更且，觸媒材料，至少在結晶成長面，例如，較宜是在氧氛圍氣下經由熱處理等方法進行氧化處理的。在此種情況下，碳奈米管的生成效率可以更為提高。

藉由使用本發明之觸媒構造體來製造碳奈米管而當觸媒材料之觸媒活性降低的情況，則可以利用化學研磨、物理研磨、濺鍍加工中之 1 種以上來進行結晶成長面之再活性化，而再度地賦予結晶成長面良好的觸媒活性。藉此，一旦經調製的觸媒構造體即能夠經由結晶成長面之再活性化處理而可以再利用，結果就可以減低碳奈米管的製造成本。

使用本發明之觸媒構造體來製造碳奈米管的方法，例如，可以依照以下所述之方法來進行。

在第 7 圖所示之碳奈米管之製造裝置的一例中，係包括有加熱裝置之電氣爐 71、備有氣體導入・排氣系、成長溫度控制系、真空控制系、氣體流量計等之石英管 72，其中設置觸媒基材 73。箭頭之方向係流通有如甲醇、乙醇等之材料氣體、及如氫、氮氣等之載體氣體，並使得從觸媒基材 73 之結晶成長面起生成碳奈米管。

在第 8 圖所示之碳奈米管之製造裝置的另一例中，係包括有加熱裝置之電氣爐 81、備有氣體導入・排氣系、成長溫度控制系、真空控制系、氣體流量計等之石英管 82，其中設置觸媒基材 83。又，在觸媒基材 83 上設有多數的貫穿孔。在觸媒基材 83 之周邊上設置有觸媒基材支撐體。箭頭之方向係流通有材料氣體、及載體氣體，並使得從觸媒基材

83 之結晶成長面起生成碳奈米管。

在第 8 圖中，係使觸媒基材 83 之結晶成長面實質上垂直於材料氣體之流動方向。從而，經成長的碳奈米管就難以受到材料氣體流動的影響，因而就有能夠在與結晶成長面成垂直的方向上安定地成長之傾向。更且，在第 8 圖之例子中由於藉由觸媒基材支撐體 84 之存在而可以抑制觸媒基材 83 附近之材料氣體亂流，所以就有可以更安定地成長碳奈米管之傾向。

碳奈米管之生成溫度並沒有特別地限定，只要是按照所適用的觸媒材料或非觸媒材料之性狀及材料氣體之種類等而適切地選擇的話就可以，然而，例如，可以設定 500~900℃ 左右。

又，在本發明中所用的碳奈米管之製造裝置中，即使具有如精製氣體之供給機構等因而可以在碳奈米管生成後再精製該碳奈米管之構成，也沒有關係。

藉由使用本發明之觸媒構造體所製造的碳奈米管，係為均一形狀且纖維長而大，因而可以非常適合地使用於如電子電路、高強度複合材料、電線材料、緩衝材料等各種用途上。

【實施例】

以下，藉由列舉實施例詳細地說明本發明，但是本發明不僅限定於此等之物而已。

(實施例 1)

(1) 觸媒基材之製作

在外徑為 60 毫米、內徑為 50 毫米之 Ag(銀)管的內側

上插入外徑為 50 毫米、內徑為 30 毫米之 Fe(鐵)管，更且進一步地在其內側上插入外徑為 30 毫米之 Ag 棒。對此複合金屬材料進行拉線加工直到外徑成為 1.2 毫米為止，乃得到線材 1。

切斷線材 1，每段長度為 1 公尺，予以束紮並充填於外徑為 60 毫米、內徑為 50 毫米之 Ag 管，進行拉線加工直到外徑成為 1.2 毫米為止，乃得到線材 2。

反復操作由線材 1 得到線材 2 之工程，最後得到 Fe 之外徑設定為約 10 奈米、內徑設定為約 6 奈米之複數觸媒構造體束紮而成的集合體。

將該集合體切斷成長度為 10 毫米之段，使用研磨材研磨做為結晶成長面之圓形橫斷面後，再使用群集離子束進行表面處理使 Fe 部分露出結晶成長面，進而製做成觸媒基材。以 STM(掃描型穿透式顯微鏡)觀察從所形成的觸媒基材中無意識地選取之 1 微米四方範圍內的結晶成長面，算出各觸媒構造體中觸媒材料之斷面積，利用下式求得該斷面積之不均勻度。結果，結晶成長面中觸媒材料之斷面積的不均勻度，以 CV(%)計係在 10%以下。

$$CV(\%) = \text{總測定值之標準偏差} / \text{總測定值之平均值} \times 100$$

(2) 碳奈米管之製造

使用上述所得到的觸媒基材，利用第 7 圖之製造裝置製造碳奈米管。將觸媒基材裝入已裝有石英棒之石英管中，一邊流通氬氣一邊將電氣爐內溫度設定為碳奈米管的生成溫度之 600℃。然後，停止供給氬氣，以真空泵於石英管減壓

之狀態下使乙醇蒸氣於石英管內流動。結果，以目視可辨認出纖維狀碳，並可以確認碳奈米管係從觸媒基材之結晶成長面開始成長。以 TEM(穿透型電子顯微鏡)觀察時，幾乎沒有產生非結晶碳或石墨等之副產物。

一旦從石英管取出觸媒基材觀察結晶成長面後，再度地插入石英管內並使產生碳奈米管時，然而幾乎不能生成新的碳奈米管。另一方面，機械研磨所取出的觸媒基材之結晶面，更且進一步地以群集離子束處理使露出觸媒基材後，再度地插入石英管內使產生碳奈米管時，則可見到碳奈米管生成。

(實施例 2)

(1)觸媒基材之製作

在外徑為 100 毫米、內徑為 50 毫米之銀鈀 (Ag-Pd) 合金管的內側上插入外徑為 50 毫米、內徑為 20 毫米之鐵鈷 (Fe-Co) 合金管，更且進一步地在其內側上插入外徑為約 20 毫米之銀鈀 (Ag-Pd) 合金棒。對此複合金屬材料進行擠押加工及拉線加工直到外徑成為 1 毫米為止，乃得到線材 1。

切斷線材 1，每段長度為 1 公尺，予以束紮並充填於外徑為 100 毫米、內徑為 80 毫米之 Ag 管，進行拉線加工直到外徑成為 5 毫米為止，乃得到線材 2。

在外徑為 50 毫米、內徑為 40 毫米之銀管中插入外徑為 40 毫米之鋁 (Al) 棒，進行拉線加工直到外徑成為 5 毫米為止，乃得到線材 Al。

切斷線材 2 和線材 Al，每段長度為 1 公尺，將線材 2

和線材 Al 予以均一地混合束紮並充填於外徑為 100 毫米、內徑為 80 毫米之 Ag 管後，進行拉線加工直到外徑成為 1 毫米為止，乃得到線材 3。

切斷線材 3，每段長度為 1 公尺，予以束紮並充填於外徑為 100 毫米、內徑為 80 毫米之 Ag 管後，進行拉線加工直到線材 3 之外徑成為約 10 毫米為止，製做成由 Fe-Co 合金之外徑設定為約 25 奈米、內徑設定為約 12 奈米之複數觸媒構造體束紮而成的集合體。

將該集合體切斷成長度為 1 毫米之段，使用研磨材研磨做為結晶成長面之橫斷面直到 0.1 毫米之長度後，藉由在氫氧化鈉水溶液中溶出 Al，形成直徑約 40 微米之貫穿孔。

以拋光研磨材研磨結晶成長面，並以飛姆特秒雷射進行蝕刻處理使 Fe-Co 合金部分露出結晶成長面，更進一步地以群集離子束進行結晶成長面之表面加工，而製做成如第 6 圖所示之觸媒基材。

(2) 碳奈米管之製造

使用上述所得到的觸媒基材，利用第 8 圖之製造裝置製造碳奈米管。將觸媒基材、和觸媒基材支撐體設置在石英管中，並予以固定使得幾乎所有的氣體流均通過觸媒基材中之貫穿孔。

一邊流通氫氣一邊將電氣爐內溫度設定為 700℃。然後，停止供給氫氣，以真空泵於石英管減壓之狀態下使甲醇蒸氣於石英管內流動。結果，以目視可辨認出纖維狀碳，並可以確認碳奈米管係從觸媒基材之結晶成長面開始成長。以

TEM(穿透型電子顯微鏡)觀察時，幾乎沒有產生非結晶碳或石墨等之副產物。

(實施例 3)

(1)觸媒基材之製作

在外徑為 60 毫米、內徑為 50 毫米之 Ag 管的內側上插入外徑為 50 毫米、內徑為 45 毫米之 Fe 管，進一步地在其內側上插入外徑為 45 毫米、內徑為 40 毫米之 Ag 管，更且在其內側上插入外徑為 40 毫米、內徑為 35 毫米之鎳鈷 (Ni-Co)管，並進一步地在其內側上插入外徑為 35 毫米之 Ag 棒，對此複合金屬材料進行拉線加工直到外徑成為 1.2 毫米為止，乃得到線材 1。

切斷線材 1，每段長度為 1 公尺，予以束紮並充填於外徑為 60 毫米、內徑為 50 毫米之 Ag 管，進行拉線加工直到外徑成為 1.2 毫米為止，乃得到線材 2。

反復操作由線材 1 得到線材 2 之工程，最後得到 Fe 之外徑設定為約 10 奈米、內徑設定為約 8 奈米，而 Fe-Co 合金之外徑設定為約 6 奈米、內徑設定為約 4 奈米之複數觸媒構造體束紮而成的集合體。

將觸媒基材切斷成長度為 10 毫米之段，使用研磨材研磨做為結晶成長面之橫斷面後，再使用群集離子束進行表面處理使 Fe 部分及 Fe-Co 合金部分露出結晶成長面，更且進一步地藉由以含有過氧化氫、氫氧化銨的溶液對結晶成長面進行蝕刻，而得到觸媒基材。

(2)碳奈米管之製造

使用上述所得到的觸媒基材，利用第 7 圖所示之製造裝置製造碳奈米管。將觸媒基材裝入載有石英棒之石英管中，一邊流通氫氣一邊將電氣爐內溫度設定為 800°C 。然後，停止供給氫氣，以真空泵於石英管減壓之狀態下使乙醇蒸氣於石英管內流動。結果，以目視可辨認出纖維狀碳，並可以確認碳奈米管係從觸媒基材之結晶成長面開始成長。又，以 TEM(穿透型電子顯微鏡)觀察時，幾乎沒有產生非結晶碳或石墨等之副產物。

(實施例 4)

(1)觸媒基材之製作

在外徑為 60 毫米、內徑為 50 毫米之銀・鉑 (Ag-Pt) 合金管的內側上插入外徑為 50 毫米、內徑為 30 毫米之鐵・鎳・鉬 (Fe-Ni-Mo) 合金管，更且進一步地在其內側上插入外徑為 30 毫米之銀・金 (Ag-Au) 合金棒。對此複合金屬材料進行拉線加工直到外徑成為 1.2 毫米為止，乃得到線材 1。

切斷線材 1，每段長度為 1 公尺，予以束紮並充填於外徑為 60 毫米、內徑為 50 毫米之 Ag 管，進行拉線加工直到外徑成為 1.2 毫米為止，乃得到線材 2。

反復操作由線材 1 得到線材 2 之工程，最後得到 Fe-Ni-Mo 合金之外徑設定為約 10 奈米、內徑設定為約 6 奈米之複數觸媒構造體束紮而成的集合體。

將集合體切斷成長度為 1 公尺之段，使用研磨材研磨做為結晶成長面之橫斷面後，再以蝕刻進行表面處理使 Fe-Ni-Mo 合金部分露出結晶成長面。然後，在氧氣氛圍氣

中以 800°C 之溫度進行熱處理。

更且，進一步地進行拉線加工使集合體之直徑變為 $2/3$ ，予以切斷，長度為 10 毫米，使研磨完之表面露出端部，並進行群集離子束加工處理，而得到觸媒基材。

(2) 碳奈米管之製造

使用上述所得到的觸媒基材，利用第 7 圖所示之製造裝置製造碳奈米管。將觸媒基材裝入載有石英棒之石英管中，一邊流通氬氣一邊將電氣爐內溫度設定為 850°C 。然後，停止供給氬氣，以真空泵於石英管減壓之狀態下使乙醇蒸氣於石英管內流動。結果，以目視可辨認出纖維狀碳，並可以確認碳奈米管係從觸媒基材之結晶成長面開始成長。又，以 TEM(穿透型電子顯微鏡)觀察時，幾乎沒有產生非結晶碳或石墨等之副產物。

(實施例 5)

(1) 觸媒基材之製作

在外徑為 10 毫米之 Ag 棒的外側上盡可能不留空隙地分別捲附厚度為 1 毫米之 Fe 片和 Ag 片，然後盡可能不留空隙地插入外徑為 60 毫米、內徑為 50 毫米之 Ag 管。

對此複合金屬材料進行拉線加工直到外徑成為 1.2 毫米為止，乃得到線材 1。

切斷線材 1，每段長度為 1 公尺，予以束紮並充填於外徑為 60 毫米、內徑為 50 毫米之 Ag 管，進行拉線加工直到外徑成為 1.2 毫米為止，乃得到線材 2。

反復操作由線材 1 得到線材 2 之工程，最後得到 Fe 之

最內徑設定為約 5 奈米之複數觸媒構造體束紮而成的集合體。

將觸媒基材切斷成長度為 10 毫米之段，使用研磨材研磨做為結晶成長面之橫斷面後，

再使用群集離子束進行表面處理使 Fe 部分露出結晶成長面，而得到觸媒基材。

(2) 碳奈米管之製造

使用上述所得到的觸媒基材，利用第 7 圖所示之製造裝置製造碳奈米管。將觸媒基材裝入載有石英棒之石英管中，一邊流通氬氣一邊將電氣爐內溫度設定為 700℃。然後，停止供給氬氣，以真空泵於石英管減壓之狀態下使乙醇蒸氣於石英管內流動。結果，以目視可辨認出纖維狀碳，並可以確認碳奈米管係從觸媒基材之結晶成長面開始成長。又，以 TEM(穿透型電子顯微鏡)觀察時，幾乎沒有產生非結晶碳或石墨等之副產物。

(實施例 6)

(1) 觸媒基材之製作

製造作具有在外徑為 10 毫米之 Ag 棒上埋入如第 5 圖所示之厚度為 1 毫米的 Fe 和 Ag 之複合片構成之斷面為波形形狀的 Fe-Ag 棒之構造的複合金屬棒。Fe 和 Ag 之複合片係為一以 Fe 覆蓋 Ag 片之整體而成之物。

對此複合金屬棒進行拉線加工直到外徑成為 1 毫米為止，乃得到線材 1。又，切斷線材 1，每段長度為 1 公尺，予以束紮並充填於外徑為 60 毫米、內徑為 50 毫米之 Ag 管

後，再進行拉線加工直到外徑成爲 1.2 毫米爲止，乃得到線材 2。

反復操作由線材 1 得到線材 2 之工程，最後得到 Fe 片之厚度設定爲約 2 奈米之複數觸媒構造體束紮而成的集合體。

將所得到的集合體切斷成長度爲 10 毫米之段，使用研磨材研磨做爲結晶成長面之橫斷面後，再使用群集離子束進行表面處理使 Fe 部分露出結晶成長面，而得到觸媒基材。

(2) 碳奈米管之製造

使用上述所製做的觸媒基材，利用第 7 圖所示之製造裝置製造碳奈米管。將觸媒基材裝入載有石英棒之石英管中，一邊流通氫氣一邊將電氣爐內溫度設定爲碳奈米管之生成溫度 (500℃)。然後，停止供給氫氣，以真空泵於石英管減壓之狀態下使乙醇蒸氣於石英管內流動。結果，以目視可辨認出纖維狀碳，並可以確認碳奈米管係從觸媒基材之結晶成長面開始成長。又，以 TEM (穿透型電子顯微鏡) 觀察時，幾乎沒有產生非結晶碳或石墨等之副產物。

(比較例 1)

除了使用在氧化鋁基材上擔持有從二茂鐵熱分解所生成的平均粒徑爲約 10 奈米 Fe 微粒子構成的觸媒材料，來替代實施例 1 之觸媒構造體以外，均以和實施例 1 同樣的方法來生成碳奈米管時，雖然可以見到有碳奈米管生成，然而卻也有生成多量的非結晶碳和石墨。

又，以 TEM (穿透型電子顯微鏡) 觀察該 Fe 微粒子，並

藉由影像解析評價粒徑之不均勻度時，在任意地選取之 1 微米四方的視野中，以 CV(%)計並在 200%以上，即具有大的不均勻度。

(比較例 2)

除了使用在氧化鋁基材上擔持有從二茂鐵熱分解所生成的平均粒徑為約 7 奈米 Fe 微粒子構成的觸媒材料，來替代實施例 2 之觸媒構造體以外，均以和實施例 2 同樣的方法來生成碳奈米管時，雖然可以見到有碳奈米管生成，然而卻也生成多量的非結晶碳和石墨。

(比較例 3)

除了使用在氧化鋁基材上擔持有從二茂鐵熱分解所生成的平均粒徑為約 10 奈米 Fe 微粒子構成的觸媒材料，來替代實施例 3 之觸媒構造體以外，均以和實施例 3 同樣的方法來生成碳奈米管時，雖然可以見到有碳奈米管生成，然而卻也生成多量的非結晶碳和石墨。

(比較例 4)

除了使用在氧化鋁基材上擔持有從二茂鐵熱分解所生成的平均粒徑為約 10 奈米 Fe 微粒子構成的觸媒材料，來替代實施例 4 之觸媒構造體以外，均以和實施例 4 同樣的方法來生成碳奈米管時，雖然可以見到有碳奈米管生成，然而同時卻也生成多量的非結晶碳和石墨。

(比較例 5)

除了使用在氧化鋁基材上擔持有從二茂鐵熱分解所生成的平均粒徑為約 10 奈米 Fe 微粒子構成的觸媒材料，來替

代實施例 5 之觸媒構造體以外，均以和實施例 5 同樣的方法來生成碳奈米管時，雖然可以見到有碳奈米管生成，然而卻也生成多量的非結晶碳和石墨。

(比較例 6)

除了使用在氧化鋁基材上擔持有從二茂鐵熱分解所生成的平均粒徑為約 10 奈米 Fe 微粒子構成的觸媒材料，來替代實施例 6 之觸媒構造體以外，均以和實施例 6 同樣的方法來生成碳奈米管時，雖然可以見到有碳奈米管生成，然而卻也生成多量的非結晶碳和石墨。

由以上的結果可明白：在使用本發明之觸媒構造體的情況下，由於在結晶成長面內之觸媒材料係形成中空形狀，因而幾乎不生成非結晶碳和石墨等之副產物，並且可以安定地製造纖維長之大的碳奈米管。

可以知道的是：並沒有特別地限定於此次所揭示之實施態樣及實施例所例示的全部特點。本發明之範圍不只是上述所說明的，當然申請專利範圍所示者、和申請專利範圍均等意涵、以及在範圍內的全部變更均包括在本發明之內。

【產業上利用之可能性】

依照本發明，即可以安定且高純度地製造出具有所期望形狀、而且纖維長之大碳奈米管。

【圖式之簡單說明】

第 1A 圖為習用觸媒之一例的示意圖。

第 1B 圖為習用觸媒之一例的示意圖。

第 2A 圖為關於本發明的觸媒構造體之一例的示意圖。

73、83

觸媒基材

84

觸媒基材支撐體

五、中文發明摘要：

提供一種能夠做為安定且高純度地得到具有所期望的形狀且纖維長之大碳奈米管的觸媒構造體(21)、以及使用它之碳奈米管(24)之製造方法。關於一種於藉由將碳結晶予以氣相成長製造之碳奈米管上所使用的觸媒構造體(21)，且觸媒材料在結晶成長面(22)上係形成環形狀或渦卷形狀所構成的觸媒構造體(21)，以及使用它之碳奈米管(24)之製造方法。觸媒構造體(21)係為一以結晶成長面(22)做為上面之柱狀體，且該柱狀體之側面的至少一部分較宜是形成有對於碳結晶之成長不具有實質作用之非觸媒材料。

六、英文發明摘要：

Provided is a catalyst structural body (21) capable of being used for stably obtaining a big carbon nanotube having a designated form and a long fiber in high purity and a process for producing carbon nanotube (24) by using the same. Related is a catalyst structural body (21) used in the process of producing carbon nanotube from carbon crystal by gas phase growth, a catalyst structural body (21) comprising a catalyst material which is ring shape or curl shape formed in crystal growth surface (22) and a process for producing carbon nanotube (24) by using the same. A catalyst structural body (21) is a column comprising a crystal growth surface (22) used as upper surface, in which a non-catalyst material without substantial catalyst effect to the growth of carbon crystal being formed on at least a part of the side surface of said column is preferred.

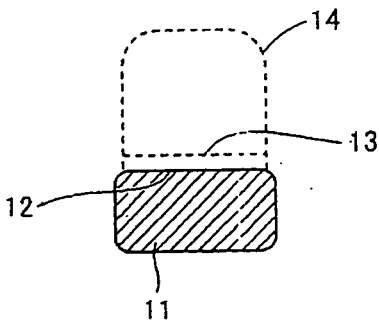
十、申請專利範圍：

1. 一種觸媒構造體，其係用於藉由氣相成長來製造由碳結晶所構成的碳奈米管(24)之觸媒構造體(21)，且係由在結晶成長面(22)上形成環形狀或渦卷形狀之觸媒材料所構成。
2. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒構造體，其係由以結晶成長面(22)做上面之柱狀體，且該柱狀體之側面的至少一部分係對於該碳結晶之成長不具有實質上之觸媒作用的非觸媒材料所形成。
3. 如申請專利範圍第 2 項之觸媒構造體，其係包括自 Ag、Au、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt 中選出之 1 種以上的非觸媒材料。
4. 如申請專利範圍第 2 項之觸媒構造體，其中觸媒材料係由從 Fe、Co、Mo、Ni 中選出之 1 種以上所構成，而且該非觸媒材料係由 Ag、及 / 或含有 Ag 之合金所構成。
5. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒構造體，其中觸媒材料係具有多層構造。
6. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒構造體，其中觸媒材料至少是經以氧化處理該結晶成長面(22)。
7. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒構造體，其中結晶成長面(22)係具有波形環之形狀。
8. 一種碳奈米管之製造方法，其係使用由在結晶成長面(22)上形成環形狀或渦卷形狀之觸媒材料所形成的觸媒構造

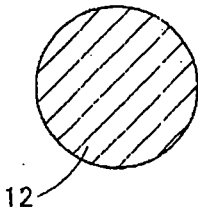
體 (21)，且藉由使該結晶成長面 (22) 接觸材料氣體而從該結晶成長面 (22) 氣相成長碳結晶以製造碳奈米管 (24)。

9. 如申請專利範圍第 8 項之碳奈米管之製造方法，其中碳奈米管 (24) 之生長溫度係設定在該非觸媒材料之變形溫度以下。
10. 如申請專利範圍第 8 項之碳奈米管之製造方法，其中觸媒構造體 (21) 為複數配置之集合體時，係在該集合體內部之觸媒構造體 (21) 之間設有貫穿孔。
11. 如申請專利範圍第 8 項之碳奈米管之製造方法，其中材料氣體係在垂直於該結晶成長面 (22) 之方向上流動。
12. 如申請專利範圍第 8 項之碳奈米管之製造方法，其係形成由觸媒構造體 (21) 為複數配置構成的柱狀集合體，並使與以該結晶成長面 (22) 做為上面之集合體的側面之至少一部分相接而形成非觸媒材料，而且該複數之觸媒構造體 (21) 的結晶成長面 (22) 之觸媒材料的斷面積之不均勻度係在 CV10% 以下。
13. 如申請專利範圍第 8 項之碳奈米管之製造方法，其中結晶成長面 (22) 係經濺鍍加工。
14. 如申請專利範圍第 13 項之碳奈米管之製造方法，其中濺鍍加工係使用群集離子束或超短脈衝雷射來進行。
15. 如申請專利範圍第 8 項之碳奈米管之製造方法，其係藉由化學研磨、物理研磨、濺鍍加工中之 1 種以上來進行該觸媒材料之再活化處理。

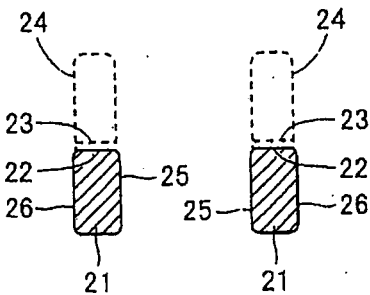
十一、圖式：



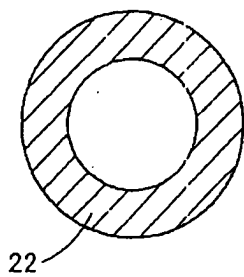
第 1A 圖



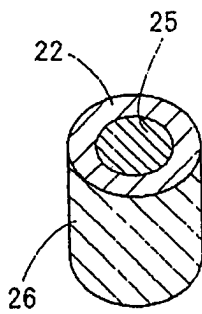
第 1B 圖



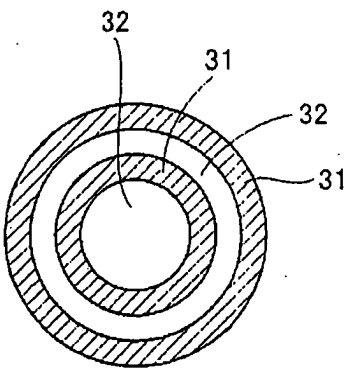
第 2A 圖



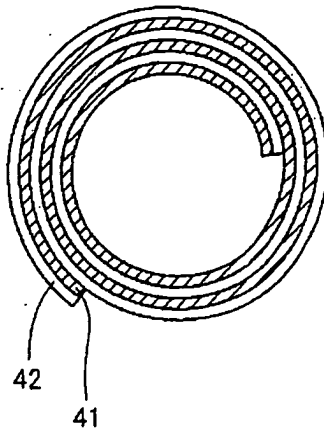
第 2B 圖



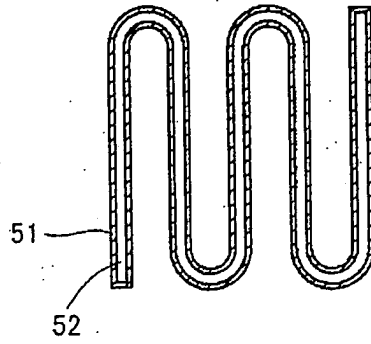
第 2C 圖



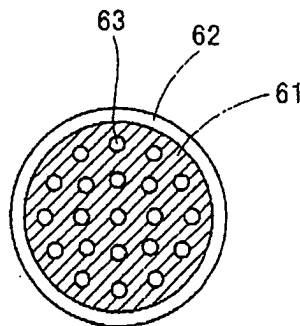
第 3 圖



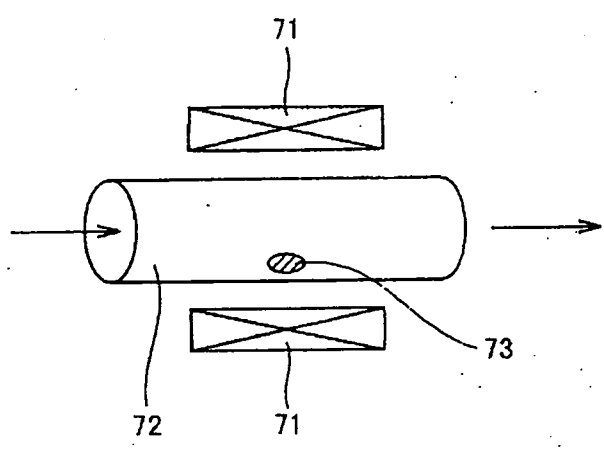
第 4 圖



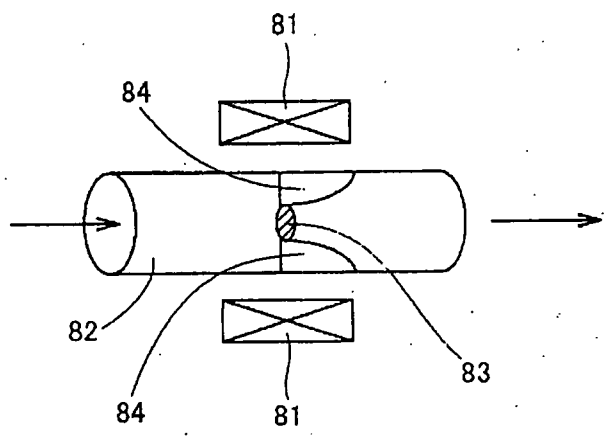
第 5 圖



第 6 圖



第 7 圖



第 8 圖

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 2A、2B、2C 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

12、22	結晶成長面
21	觸媒構造體
23	碳結晶
24	碳奈米管
25	內側面
26	外側面

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

第 2B 圖為關於本發明的觸媒構造體之一例的示意圖。

第 2C 圖為關於本發明的觸媒構造體之一例的示意圖。

第 3 圖為關於本發明之典型的觸媒構造體之結晶成長面的示意圖。

第 4 圖為關於本發明之典型的觸媒構造體之結晶成長面的示意圖。

第 5 圖為關於本發明之典型的觸媒構造體之結晶成長面的示意圖。

第 6 圖為以複數之觸媒構造體所形成的觸媒基材之結晶成長面的示意圖。

第 7 圖為碳奈米管之製造裝置之一例之示意圖。

第 8 圖為碳奈米管之製造裝置的另一例之示意圖。

【元件符號對照表】

11	粒狀觸媒
12、22	結晶成長面
13、23	碳結晶
14、24	碳奈米管
21、61	觸媒構造體
25	內側面
26	外側面
31、41、51	觸媒材料
32、42、52、62	非觸媒材料
63	貫穿孔
71、81	電氣爐
72、82	石英管