



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I486971 B

(45) 公告日：中華民國 104 (2015) 年 06 月 01 日

(21) 申請案號：101121004

(22) 申請日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 13 日

(51) Int. Cl. : **H01B12/02 (2006.01)**

(30) 優先權：2012/06/07 中國大陸 201210185728.7

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

新北市土城區自由街 2 號

(72) 發明人：林曉陽 LIN, XIAO-YANG (CN)；姜開利 JIANG, KAI-LI (CN)；范守善 FAN, SHOU-SHAN (CN)

(56) 參考文獻：

TW 452992

TW 200721200A

US 5227720

US 2008/0170982A1

US 2010/0197505A1

US 2012/0100203A1

審查人員：徐新翰

申請專利範圍項數：22 項 圖式數：11 共 40 頁

(54) 名稱

超導線材

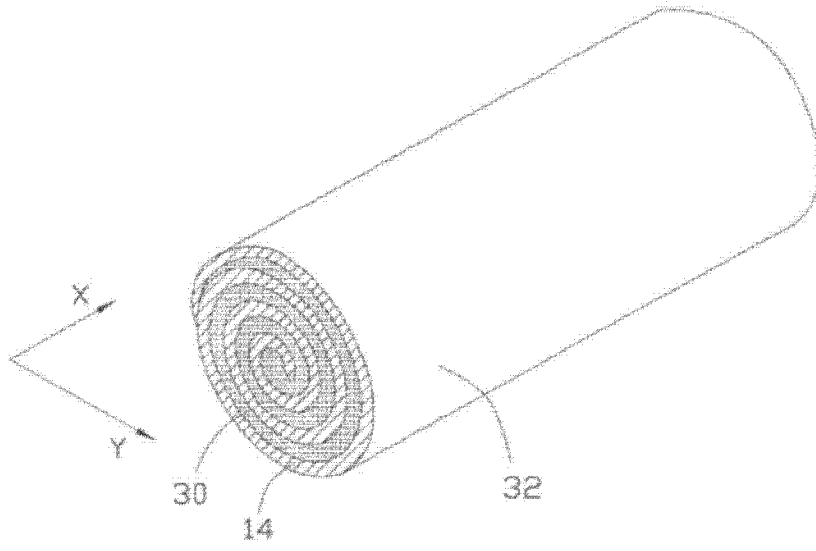
SUPERCONDUCTING WIRE

(57) 摘要

一種超導線材，包括一超導層及一奈米碳管結構層，該超導線材的橫截面為所述奈米碳管結構層與超導層相交錯排列，並且，該超導線材在軸向上每一處沿著徑向方向的橫截面的面積大小均相等。

The present invention relates to a superconducting wire. The superconducting wire includes a superconducting layer and a carbon nanotube structure layer. The carbon nanotube structure layer and the superconducting layer are staggered arrangement. The cross-sectional sizes of the superconducting wire in an axial direction are the same.

- 14 . . . 奈米碳管層
- 30 . . . 超導層
- 32 . . . 超導線材



## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 超導線材

【英文發明名稱】 SUPERCONDUCTING WIRE

【技術領域】

【0001】 本發明涉及一種超導線材，尤其涉及一種基於奈米碳管的超導線材。

【先前技術】

【0002】 超導線材係指在足夠低的溫度及足夠弱的磁場下，其電阻為零的物質，零電阻及抗磁性係超導線材的兩重要特性。由於超導線材在超導狀態下具有零電阻及完全的抗磁性，只需消耗極少的電能，就可以獲得10萬高斯以上的穩態強磁場，故，超導線材在發電、輸電及儲能等方面有廣泛的應用。

【0003】 增大超導線材的長度將大大提高超導線材的柔韌性、電性能及機械性能，然由於超導層本身較脆，難以製作機械強度較高且長度較長的超導線材。請參見2005年5月4日公開的中國大陸專利第CN1200435C號提出將很細的超導前驅粉溶於有機溶劑中製成塗料，然後覆蓋在銀或銀合金等基底線（或帶）上；經過低溫及高溫燒結後得到一根超導線材，也可以再進行軋製，得到一根具有所需大小的超導線材。所述中國大陸專利第CN1200435C號所獲得的超導線材為一超導層包覆銀線的線狀物。然，利用上述方法所製備的超導線材具有較差的機械性能。其原因為：（1）所述有機溶劑在後續處理中可能去除的不徹底，導致所獲得的超導線材中易形成微孔，故所述超導線材的機械性能較差；（2）為了得到

一根具有所需大小的超導線材，需對經過低溫及高溫燒結後的超導線材再進行軋製，然，由於基底的材料為銀或銀合金等，強度不高，在軋製過程中超導線材的連續性容易被破壞，從而破壞整個超導線材的機械性能。總之，所述超導線材具有較差的機械性能。

#### 【發明內容】

【0004】 有鑒於此，提供一種具有良好的機械性能的超導線材實為必要。

【0005】 一種超導線材，包括一超導層及一奈米碳管結構層，該超導線材的橫截面為所述奈米碳管結構層與超導層相交錯排列，相鄰的奈米碳管結構層與超導層相互接觸，且所述奈米碳管結構層與超導層均呈螺旋狀。

【0006】 與先前技術相比，本發明將奈米碳管層與超導層複合形成的超導線材具有良好的機械性能。具體地，奈米碳管層與超導層相交錯捲曲在一起，增加了所述超導線材的機械性能；而且，奈米碳管層係由多個通過凡得瓦力首尾相連的奈米碳管組成，奈米碳管層為一自支撐結構，進而也提高了超導線材的機械性能。

#### 【圖式簡單說明】

【0007】 圖1為本發明具體實施例一提供的超導線材的製備方法的工藝流程圖。

【0008】 圖2為本發明具體實施例一提供的超導線材的製備方法所採用的奈米碳管拉膜的掃描電鏡照片。

【0009】 圖3為本發明具體實施例一提供的超導線材的製備方法所採用的奈米碳管絮化膜的掃描電鏡照片。

- 【0010】 圖4為本發明具體實施例一提供的超導線材的製備方法所採用的奈米碳管碾壓膜的掃描電鏡照片。
- 【0011】 圖5為本發明具體實施例一提供的超導線材的製備方法中捲曲奈米碳管超導前驅體複合層的示意圖。
- 【0012】 圖6為本發明具體實施例一提供的超導線材的製備方法中捲曲奈米碳管超導前驅體複合層的另一種示意圖。
- 【0013】 圖7為本發明具體實施例一提供的超導線材的製備方法所製備的含有奈米碳管的超導線材的結構示意圖。
- 【0014】 圖8為圖7的爆炸圖。
- 【0015】 圖9為本發明具體實施例一提供的超導線材的製備方法所製備的含有奈米碳管的超導線材的另一種結構示意圖。
- 【0016】 圖10為本發明具體實施例一提供的超導線材的製備方法所製備的不含奈米碳管的超導線材的結構示意圖。
- 【0017】 圖11為本發明具體實施例二提供的超導線材的製備方法的工藝流程圖。
- 【實施方式】
- 【0018】 下面將結合附圖及具體實施例，對本發明提供的超導線材作進一步的詳細說明。
- 【0019】 具體實施例一
- 【0020】 請參見圖1，本發明具體實施例一提供一種超導線材32的製備方法，包括以下步驟：

- 【0021】 步驟一、提供一載體10及多個超導前驅體12，所述多個超導前驅體12設置或承載於所述載體10的第一表面102。
- 【0022】 所述載體10具有導電性能，該載體10的材料為金屬、合金、導電聚合物等導電材料。載體10的材料不限，只要確保載體10導電即可。所述載體10可以為一片狀，該片狀具有相對的第一表面102及第二表面104，該第一表面102及第二表面104可以為一平面型或一曲面型。所述載體10也可為一利用導電材料製作的容器。本實施例中，所述載體10的材料為金屬板，第一表面102及第二表面104為平面型。
- 【0023】 所述超導前驅體12為各種超導物質，如鉍系氧化物、鏷鉍銅氧化物、鉕鉍銅氧系、鉕鉍鈣銅氧系、銅氧化物、金鋼合金等。超導前驅體12可以為粉末也可以為顆粒。超導前驅體12的大小可以相同也可以不相同，優選採用直徑為50奈米至5微米的超導前驅體12。本實施例中，超導前驅體為鉕鉍銅氧系。
- 【0024】 將所述多個超導前驅體12設置或承載於所述載體10的方式不限，例如，噴射、噴霧、播散等方式。當所述載體10為一容器時，該容器可以直接盛裝超導前驅體12。本實施例中，採用播散的方式，將所述多個超導前驅體12均勻播散在所述載體10的第一表面102。
- 【0025】 步驟二、提供一奈米碳管層14、一第一支撐體161及一第二支撐體162，該第一支撐體161及第二支撐體162設置於所述奈米碳管層14相對的兩端，且所述奈米碳管層14與所述載體10的第一表面102相對設置。

- 【0026】 所述支撐體具有導電性能，該支撐體的材料為金屬、合金、導電聚合物等導電材料。可以理解，所述支撐體的材料不限，只要能夠導電及對所述奈米碳管層14提供一定的支撐即可。所述支撐體也可為夾子等夾持工具，用於夾持所述奈米碳管層14。本實施例中，所述支撐體的材料為金屬。
- 【0027】 可以理解，所述支撐體的結構、數量不限，只要可以使奈米碳管層14與所述載體10的第一表面102相對設置即可。
- 【0028】 所述奈米碳管層14為一自支撐結構。所述自支撐為奈米碳管層14不需要大面積的載體支撐，而只要相對兩邊提供支撐力即能整體上懸空而保持自身層狀狀態，即將該奈米碳管層14置於（或固定於）間隔一固定距離設置的兩支撐體上時，位於兩支撐體之間的奈米碳管層14能夠保持自身層狀狀態。
- 【0029】 所述奈米碳管層14包括多個均勻分佈且通過凡得瓦力首尾相連的奈米碳管。該多個奈米碳管包括單壁奈米碳管、雙壁奈米碳管及多壁奈米碳管中的一種或多種。所述單壁奈米碳管的直徑為0.5奈米至50奈米，所述雙壁奈米碳管的直徑為1.0奈米至50奈米，所述多壁奈米碳管的直徑為1.5奈米至50奈米。奈米碳管層14還可以為由奈米碳管組成的純結構。該奈米碳管層14中的奈米碳管為無序或有序排列。這裏的無序排列指奈米碳管的排列方向無規律，這裏的有序排列指至少多數奈米碳管的排列方向具有一定規律。具體地，當奈米碳管層14包括無序排列的奈米碳管時，奈米碳管相互纏繞或者各向同性排列；當奈米碳管層14包括有序排列的奈米碳管時，奈米碳管沿一方向或者多個方向擇優取向排列。所述奈米碳管層14的厚度優選為0.5奈米~10微米。

- 【0030】 所述奈米碳管層14可包括一奈米碳管膜，或多個平行且無間隙鋪設或/及層疊鋪設的奈米碳管膜。該奈米碳管膜為一奈米碳管拉膜、一奈米碳管絮化膜或一奈米碳管碾壓膜。
- 【0031】 (一) 奈米碳管拉膜的製備方法包括以下步驟：
- 【0032】 首先，提供一奈米碳管陣列形成於一生長基底，該陣列為超順排的奈米碳管陣列。
- 【0033】 該超順排的奈米碳管陣列的製備方法採用化學氣相沈積法，其具體步驟包括：(a) 提供一平整生長基底，該生長基底可選用P型或N型矽生長基底，或選用形成有氧化層的矽生長基底，本發明實施例優選為採用4英寸的矽生長基底；(b) 在生長基底表面均勻形成一催化劑層，該催化劑層材料可選用鐵(Fe)、鈷(Co)、鎳(Ni)或其任意組合的合金之一；(c) 將上述形成有催化劑層的生長基底在700°C~900°C的空氣中退火約30分鐘~90分鐘；(d) 將處理過的生長基底置於反應爐中，在保護氣體環境下加熱到500°C~740°C，然後通入碳源氣體反應約5分鐘~30分鐘，生長得到奈米碳管陣列。該奈米碳管陣列為多個彼此平行且垂直於生長基底生長的奈米碳管形成的純奈米碳管陣列。通過上述控制生長條件，該定向排列的奈米碳管陣列中基本不含有雜質，如無定型碳或殘留的催化劑金屬顆粒等。
- 【0034】 其次，採用一拉伸工具從奈米碳管陣列中拉取奈米碳管獲得至少一奈米碳管拉膜，其具體包括以下步驟：(a) 從所述超順排奈米碳管陣列中選定一或具有一定寬度的多個奈米碳管，優選為採用具有一定寬度的膠帶、鑷子或夾子接觸奈米碳管陣列以選定一或具有一定寬度的多個奈米碳管；(b) 以一定速度拉伸該選定



的奈米碳管，從而形成首尾相連的多個奈米碳管片段，進而形成一連續的奈米碳管拉膜。該拉取方向沿基本垂直於奈米碳管陣列的生長方向。

【0035】 在上述拉伸過程中，該多個奈米碳管片段在拉力作用下沿拉伸方向逐漸脫離生長基底的同時，由於凡得瓦力作用，該選定的多個奈米碳管片段分別與其他奈米碳管片段首尾相連地連續地被拉出，從而形成一連續、均勻且具有一定寬度的奈米碳管拉膜。

【0036】 該奈米碳管拉膜的寬度與奈米碳管陣列的尺寸有關，該奈米碳管拉膜的長度不限，可根據實際需求制得。當該奈米碳管陣列的面積為4英寸時，該奈米碳管拉膜的寬度為0.5奈米~10厘米，該奈米碳管拉膜的厚度為0.5奈米~10微米。請參見圖2，圖2為一奈米碳管拉膜的掃描電鏡照片。

【0037】 (二) 奈米碳管絮化膜的製備方法包括以下步驟：

【0038】 首先，提供一奈米碳管原料。

【0039】 所述奈米碳管原料可以為通過化學氣相沈積法、石墨電極恒流電弧放電沈積法或鐳射蒸發沈積法等各種方法製備的奈米碳管。

【0040】 採用刀片或其他工具將上述定向排列的奈米碳管陣列從生長基底上刮落，獲得一奈米碳管原料。優選地，所述的奈米碳管原料中，奈米碳管的長度大於100微米。

【0041】 其次，將上述奈米碳管原料添加到一溶劑中並進行絮化處理獲得一奈米碳管絮狀結構，將上述奈米碳管絮狀結構從溶劑中分離，並對該奈米碳管絮狀結構定型處理以獲得一奈米碳管絮化膜。

- 【0042】 所述溶劑可選用水、易揮發的有機溶劑等。絮化處理可通過採用超聲波分散處理或高強度攪拌等方法。優選地，本發明實施例採用超聲波分散10分鐘~30分鐘。由於奈米碳管具有極大的比表面積，相互纏繞的奈米碳管之間具有較大的凡得瓦力。上述絮化處理並不會將該奈米碳管原料中的奈米碳管完全分散在溶劑中，奈米碳管之間通過凡得瓦力相互吸引、纏繞，形成網路狀結構。
- 【0043】 所述的分離奈米碳管絮狀結構的方法具體包括以下步驟：（a）將上述含有奈米碳管絮狀結構的溶劑倒入一放有濾紙的漏斗中；（b）靜置乾燥一段時間從而獲得一分離的奈米碳管絮狀結構。
- 【0044】 所述的奈米碳管絮狀結構的定型處理過程具體包括以下步驟：（a）將上述奈米碳管絮狀結構置於一容器中；（b）將該奈米碳管絮狀結構按照預定形狀攤開；（c）施加一定壓力於攤開的奈米碳管絮狀結構；（d）將該奈米碳管絮狀結構中殘留的溶劑烘乾或等溶劑自然揮發後獲得一奈米碳管絮化膜。
- 【0045】 可以理解，本發明可通過控制該奈米碳管絮狀結構攤開的面積來控制該奈米碳管絮化膜的厚度及面密度。奈米碳管絮狀結構攤開的面積越大，則該奈米碳管絮化膜的厚度及面密度就越小。
- 【0046】 另，上述分離與定型處理奈米碳管絮狀結構的步驟也可直接通過抽濾的方式實現，具體包括以下步驟：（a）提供一孔隙濾膜及一抽氣漏斗；（b）將上述含有奈米碳管絮狀結構的溶劑經過該孔隙濾膜倒入該抽氣漏斗中；（c）抽濾並乾燥後獲得一奈米碳管絮化膜。該孔隙濾膜為一表面光滑、尺寸為0.22微米的濾膜。由於抽濾方式本身將提供一較大的氣壓作用於該奈米碳管絮狀結構，該奈米碳管絮狀結構經過抽濾會直接形成一均勻的奈米碳管

絮化膜。且，由於孔隙濾膜表面光滑，該奈米碳管絮化膜容易剝離，得到一自支撐的奈米碳管絮化膜。

【0047】 可以理解，該奈米碳管絮化膜具有一定的厚度，且通過控制該奈米碳管絮狀結構攤開的面積及壓力大小可以控制奈米碳管絮化膜的厚度。請參見圖3，圖3為一奈米碳管絮化膜的掃描電鏡照片。

【0048】 (三) 奈米碳管碾壓膜的製備方法包括以下步驟：

【0049】 首先，提供一奈米碳管陣列形成於一生長基底，該陣列為定向排列的奈米碳管陣列。所述奈米碳管陣列優選為一超順排的奈米碳管陣列。所述奈米碳管陣列與上述奈米碳管陣列的製備方法相同。

【0050】 其次，採用一施壓裝置，擠壓上述奈米碳管陣列獲得一奈米碳管碾壓膜，其具體過程為：該施壓裝置施加一定的壓力於上述奈米碳管陣列上。在施壓的過程中，奈米碳管陣列在壓力的作用下會與生長基底分離，從而形成由多個奈米碳管組成的具有自支撐結構的奈米碳管碾壓膜，且所述的多個奈米碳管基本上與奈米碳管碾壓膜的表面平行。

【0051】 所述施壓裝置為一壓頭，壓頭表面光滑，壓頭的形狀及擠壓方向決定製備的奈米碳管碾壓膜中奈米碳管的排列方式。優選地，當採用平面壓頭沿垂直於上述奈米碳管陣列生長基底的方向擠壓時，可獲得奈米碳管為各向同性排列的奈米碳管碾壓膜；當採用滾軸狀壓頭沿某一固定方向碾壓時，可獲得奈米碳管沿該固定方向取向排列的奈米碳管碾壓膜；當採用滾軸狀壓頭沿不同方向碾壓時，可獲得奈米碳管沿不同方向取向排列的奈米碳管碾壓膜。請

參見圖4，圖4為一奈米碳管碾壓膜的掃描電鏡照片。

- 【0052】 可以理解，當採用上述不同方式擠壓上述的奈米碳管陣列時，奈米碳管會在壓力的作用下傾倒，並與相鄰的奈米碳管通過凡得瓦力相互吸引、連接形成由多個奈米碳管組成的具有自支撐結構的奈米碳管碾壓膜。
- 【0053】 可以理解，該奈米碳管碾壓膜具有一定的厚度，且通過奈米碳管陣列的高度及壓力大小可以控制其厚度。
- 【0054】 可選擇地，所述奈米碳管層14可進一步採用有機溶劑浸潤處理之後，再晾乾。所述有機溶劑可以為乙醇、甲醇、氯仿或丙醇等。優選地，所述有機溶劑為揮發性的有機溶劑。奈米碳管層14可以直接放入盛有有機溶劑的容器中浸泡，也可以將有機溶劑滴到奈米碳管層14的表面浸潤奈米碳管層14。
- 【0055】 將第一支撐體161及第二支撐體162設置於所述奈米碳管層14相對的兩端的方法係，將所述奈米碳管層14的一端黏在第一支撐體161上，另一端黏在第二支撐體162上；或者利用夾子等夾持工具作為第一支撐體161及第二支撐體162，利用夾持工具直接夾持所述奈米碳管層14相對的兩端。本實施例中，利用一夾子夾持所述奈米碳管層14相對的兩端，優選地，所述夾子的寬度與奈米碳管層14的寬度相同。
- 【0056】 由於奈米碳管非常純淨，且由於奈米碳管本身的比表面積非常大，故所述奈米碳管層14本身具有較強的黏性，可以將所述奈米碳管層14的一端直接黏在第一支撐體161上，將奈米碳管層14的另一端直接黏在第二支撐體162上。當然，也可以採用膠黏劑將所

述奈米碳管層14的一端黏在第一支撐體161上，將奈米碳管層14的另一端黏在第二支撐體162上。所述膠黏劑的黏度大於1帕·秒，且具有導電性能。所述膠黏劑的材料可以為無機膠黏劑、有機膠黏劑等。所述有機膠黏劑可以為熔融態高分子材料，該高分子材料包括酚醛樹脂（PF）、環氧樹脂（EP）、聚氨酯（PU）、聚苯乙烯（PS）、聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）、聚碳酸酯（PC）、對苯二甲酸乙二醇酯（PET）、苯丙環丁烯（BCB）、聚環烯烴等。可以理解，所述膠黏劑的材料不限，只要將所述奈米碳管層14的一端黏在第一支撐體161上，將奈米碳管層14的另一端黏在第二支撐體162上即可。

【0057】 所述奈米碳管層14與所述載體10間隔設置，且所述奈米碳管層14面對所述多個超導前驅體設置。也就係說，所述奈米碳管層14與所述載體10的第一表面102相對設置，即所述載體10的第一表面102靠近奈米碳管層14，所述載體10的第二表面104遠離奈米碳管層14。所述奈米碳管層14與載體10的第一表面102之間間距為100微米至1厘米。

【0058】 步驟三、在所述載體10與所述奈米碳管層14之間施加一電場，使所述多個超導前驅體12脫離載體10並吸附至所述奈米碳管層14表面，形成一奈米碳管超導前驅體複合層。

【0059】 在所述載體10與所述奈米碳管層14之間施加一電場，使所述多個超導前驅體12吸附至所述奈米碳管層14表面形成一奈米碳管超導前驅體複合層的步驟需要在真空環境中進行，避免空氣中的氣體電離，而導致所述奈米碳管層14被蝕刻。

【0060】 提供一電場的方式不限，例如利用一電源18將所述第一支撐體

161或第二支撐體162與所述載體10連接起來，以提供一電場。以下僅以通過一脈衝電源提供電場為例詳細說明所述多個超導前驅體12吸附至奈米碳管層14上的過程。

【0061】 在施加電場後，所述奈米碳管層14與所述超導前驅體帶相反的電荷，在庫倫力相互吸引的作用下，所述超導前驅體被吸附到所述奈米碳管層14表面。

【0062】 具體地，將一脈衝電源的正極與第一支撐體161或第二支撐體162電連接，該脈衝電源的負極與所述載體10電連接。由於所述奈米碳管層14、膠黏劑、第一支撐體161或第二支撐體162、載體10及超導前驅體12均導電，故，在電場中所述奈米碳管層14帶正電荷，所述超導前驅體12帶負電荷。由於奈米碳管層14與超導前驅體12所帶的電荷為異種電荷，在庫倫力相互吸引的作用下，所述超導前驅體12被吸附到所述奈米碳管層14上。進一步地，當所述奈米碳管層14靠近所述載體10的第一表面102的表面完全吸附超導前驅體12後，可以將所述奈米碳管層14進行180度翻轉，使奈米碳管層14遠離所述載體10的第一表面102的表面吸附超導前驅體12。即將所述超導前驅體12分別面對所述奈米碳管層14相對的兩表面，使奈米碳管層14整個表面吸附超導前驅體12的步驟。

【0063】 可以理解，還可以使脈衝電源的負極與第一支撐體161或第二支撐體162電連接，脈衝電源的正極與所述載體10電連接。由於所述奈米碳管層14、膠黏劑、第一支撐體161或第二支撐體162、載體10及超導前驅體12均導電，故，在電場中所述奈米碳管層14帶負電荷，所述超導前驅體12帶正電荷。由於奈米碳管層14與超導前驅體12所帶的電荷為異種電荷，在庫倫力相互吸引的作用下，

所述超導前驅體12被吸附到所述奈米碳管層14上。

【0064】 所述脈衝電源18的電壓與所述奈米碳管層14與載體10的第一表面102之間間距有關，所述脈衝電源18的電壓優選為10毫伏至1000伏。所述脈衝電源18的脈衝時間為0.1秒至1分鐘。

【0065】 步驟四、將所述奈米碳管超導前驅體複合層捲曲後燒結，得到一超導線材32。

【0066】 將所述奈米碳管超導前驅體複合層捲曲的方法至少有以下兩方法：  
：（1）請參見圖5，將所述奈米碳管超導前驅體複合層置於一平面上，例如該奈米碳管超導前驅體複合層為一長方形，具有四條邊，依次為邊AB、邊BC、邊CD、邊DA。將奈米碳管超導前驅體複合層由邊AB向邊CD的方向慢慢捲曲起來，捲曲的方向始終與邊AB垂直，最終得到一奈米碳管超導前驅體複合線。（2）請參見圖6，首先，將所述奈米碳管超導前驅體複合層置於一平面上，例如該奈米碳管超導前驅體複合層為一長方形，具有四條邊，依次為邊AB、邊BC、邊CD、邊DA。然後，將一根金屬線等線狀或桿狀物體28靠近所述邊AB放置於奈米碳管超導前驅體複合層上，且所述線狀或桿狀物體28與邊AB平行。使邊AB將所述線狀或桿狀物體28包裹並向邊CD的方向慢慢將整個奈米碳管超導前驅體複合層捲曲起來，捲曲的方向始終與邊AB垂直。最後，將所述線狀或桿狀物體28抽出，得到一奈米碳管超導前驅體複合線。

【0067】 可以理解，所述奈米碳管超導前驅體複合層係將超導前驅體12吸附至奈米碳管層14上形成，故將所述奈米碳管超導前驅體複合層置於一平面上進行捲曲時，所述奈米碳管超導前驅體複合層置於一平面上的方式有兩：（1）所述奈米碳管超導前驅體複合層置

於平面上時，所述奈米碳管層14與該平面接觸，而所述超導前驅體12遠離所述平面設置；（2）所述奈米碳管超導前驅體複合層置於平面上時，所述超導前驅體12與該平面接觸，而所述奈米碳管層14遠離所述平面設置。

【0068】 捲曲所述奈米碳管超導前驅體複合層形成一奈米碳管超導前驅體複合線的過程中，所述超導前驅體12在捲曲的力的作用下被緊密擠壓在一起，即鬆散的超導前驅體12在捲曲的力的作用下被緊密地結合在一起。

【0069】 將上述所獲得的奈米碳管超導前驅體複合線燒結的過程中，可以將奈米碳管超導前驅體複合線置入氧氣環境中進行燒結，將所述奈米碳管層14高溫氧化除去，得到一不含奈米碳管的純的超導線材32；也可以將奈米碳管超導前驅體複合線置入無氧環境中進行燒結，得到一含有奈米碳管的超導線材32；還可以将奈米碳管超導前驅體複合線先置入無氧環境中進行燒結，再置入氧氣環境中燒結，得到一不含奈米碳管的純的超導線材32。

【0070】 可以理解，為得到一含奈米碳管的超導線材32，燒結所述奈米碳管超導前驅體複合線的步驟為：在氧氣或無氧環境中，在第一溫度下燒結所述奈米碳管超導前驅體複合線，使所述超導前驅體融合在一起。所述超導前驅體12經過高溫燒結互相融合在一起，從而獲得一純的超導線材32。燒結的第一溫度及燒結時間根據超導前驅體12類型的不同而不同，為了使所述奈米碳管不被氧化掉，所述第一溫度低於600°C。

【0071】 為得到一不含奈米碳管的純的超導線材32，燒結所述奈米碳管超導前驅體複合線具體包括以下步驟：（1）在無氧環境中，燒結



所述奈米碳管超導前驅體複合線，使所述超導前驅體融合在一起；（2）在氧氣環境中，在第二溫度下燒結所述奈米碳管超導前驅體複合線，以除去所述奈米碳管。所述第二溫度大於等於600°C，以使奈米碳管可以高溫氧化而被除去。

【0072】 可以理解，為得到一不含奈米碳管的純的超導線材32，還可以直接在氧氣環境中燒結所述奈米碳管超導前驅體複合線，以除去所述奈米碳管。此時，燒結溫度需大於等於600°C，以使奈米碳管可以高溫氧化而被除去，而且所述超導前驅體12經過高溫燒結互相熔合在一起，從而獲得一純的超導線材32。本實施例中，所述超導前驅體為鈮鉕銅氧系，故所述燒結溫度為850°C至1100°C，燒結時間為6小時至24小時。

【0073】 具體地，將上述所獲得的奈米碳管超導前驅體複合線放置於氣氛可控的加熱器中進行高溫燒結。所述氣氛可控的加熱器係指可通過通入氣體の種類及通入量來調節所述加熱器內係氧氣環境還係無氧環境，例如石英管等。本實施例中，將奈米碳管超導前驅體複合線置於高溫爐中，在850°C至1100°C條件下保持6小時至24小時，奈米碳管高溫氧化，以除去奈米碳管，所述超導前驅體12相互結合在一起，得到一不含奈米碳管的純的超導線材32。

【0074】 可以理解，也可先將奈米碳管超導前驅體複合線置於一基板上，再將奈米碳管超導前驅體複合線及基板放入無氧或氧氣環境中進行燒結。這樣做的目的係：對未相互熔合在一起的超導前驅體12提供支撐作用。尤其係在氧氣環境中，在奈米碳管層14已氧化被除去，而超導前驅體12還未相互熔合在一起的情況下，對未相互熔合在一起的超導前驅體12提供支撐作用，以避免未相互熔合在

一起的超導前驅體12散落。所述基板的熔點高於燒結的溫度，例如所述基板可以選擇矽、石英等耐高溫的材料。

【0075】 利用上述超導線材32的製備方法所製備的超導線材32的長度與所述奈米碳管層14的長度有關，奈米碳管層14的長度越長，所獲得的超導線材32的長度越長。本實施例中，所獲得的超導線材32的長度為10厘米。

【0076】 可以理解，也可以直接將超導顆粒在庫倫力相互作用下吸附至所述奈米碳管層14上，經捲曲、高溫燒結後，得到一純的超導線材32。該超導顆粒為所述超導前驅體12經高溫燒結後形成的超導層，比如Bi-Sr-Ca-Cu-O超導體、La-Ba-Cu-O超導體、Y-Ba-Cu-O超導體、Ti-Ba-Ca-Cu-O超導體、Cu-O超導體或Au-In超導體等。

【0077】 本發明進一步提供一種利用上述超導線材32的製備方法所製備的超導線材32。

【0078】 請參見圖7、圖8，該超導線材32包括一超導層30及一奈米碳管層14，該超導線材32的軸向方向定義為X軸，超導線材32的徑向方向定義為Y軸，且超導線材32的軸向方向與徑向方向相互垂直。所述超導線材32除了兩端以外的表面均為奈米碳管層14；所述超導線材32的橫截面為奈米碳管層14與超導層30相交錯排列，且相鄰的奈米碳管層14與超導層30相互接觸；所述橫截面中，奈米碳管層14與超導層30均不係一封閉的圓形，而係呈螺旋狀。所述奈米碳管層14與超導層30相交錯排列係指，在所述橫截面上，沿著靠近橫截面中心的方向，第一層為奈米碳管層14，第二層為超導層30，第三層為奈米碳管層14，第四層為超導層30，如此，奈米碳管層14與超導層30相交錯地設置。可以理解，將所述橫截面的

中心定義為內，將該橫截面最外層的奈米碳管層14的表面定義為外。所述奈米碳管層14沿著由內至外的方向連續地螺旋排列，該奈米碳管層14並不係緊密螺旋排列，而係相鄰的奈米碳管層14之間具有間隙，該間隙的大小與所述超導層30的厚度相等。該螺旋排列的奈米碳管層14中，每相鄰奈米碳管層14之間間隙均被超導層30填充，該超導層30也係沿著由內至外的方向連續地螺旋排列。即，螺旋排列的奈米碳管層14中，每相鄰的奈米碳管層14之間具有間隙，該間隙均被超導層30填充；螺旋排列的超導層30中，每相鄰的超導層30之間具有間隙，該間隙均被奈米碳管層14填充。可以理解，相鄰的超導層30之間間隙的大小與所述奈米碳管層14的厚度相等。所述超導層的厚度優選為0.1微米至1厘米。所述奈米碳管層包括多個重疊設置的奈米碳管膜，所述奈米碳管層14的厚度優選為0.5奈米~10微米。所述超導線材32在Y軸上每一處的橫截面的面積大小均相等，所述橫截面係指超導線材32沿徑向方向的橫截面。即所述超導線材32在軸向上每一處沿著徑向方向的橫截面的面積大小均相等。需要指明，所述橫截面均係超導線材32沿徑向方向的橫截面。所述超導線材32的長度不低於0.5厘米，本實施例中，所述超導線材32的長度為10厘米。

【0079】 所述超導層30由多個超導前驅體12或超導顆粒熔合而成，該超導層的材料為各種超導物質，比如Bi-Sr-Ca-Cu-O超導體、La-Ba-Cu-O超導體、Y-Ba-Cu-O超導體、Ti-Ba-Ca-Cu-O超導體、Cu-O超導體或Au-In超導體等。

【0080】 所述奈米碳管層14包括多個奈米碳管，該多個奈米碳管通過凡得瓦力首尾相連，且該多個奈米碳管沿同一方向定向排列。具體地

，多個奈米碳管有兩排列方向：（1）所述多個奈米碳管沿超導線材32的軸向方向定向排列；（2）所述多個奈米碳管沿超導線材32的徑向方向定向排列。所述奈米碳管層14為一自支撐結構。所述自支撐為奈米碳管層14不需要大面積的載體支撐，而只要相對兩邊提供支撐力即能整體上懸空而保持自身層狀狀態，即將該奈米碳管層14置於（或固定於）間隔一固定距離設置的兩基體上時，位於兩基體之間的奈米碳管層14能夠保持自身層狀狀態。

【0081】 請參見圖9，圖9中的超導線材32與圖7中的超導線材32的區別為：

：（1）圖7中的超導線材32，除了兩端以外的表面均為奈米碳管層14；圖9中的超導線材32，除了兩端以外的表面均為超導層30。

。（2）圖7中的超導線材32，在沿徑向方向的橫截面上，將所述橫截面的中心定義為內，將該橫截面最外層的奈米碳管層14的表面定義為外，沿著由外至內的方向，即沿著靠近橫截面中心的方向，第一層為奈米碳管層14，第二層為超導層30，第三層為奈米碳管層14，第四層為超導層30，如此，奈米碳管層14與超導層30相交錯地設置。圖9中的超導線材32，在沿徑向方向的橫截面上，將所述橫截面的中心定義為內，將該橫截面最外層的超導層30的表面定義為外，沿著由外至內的方向，即沿著靠近橫截面中心的方向，第一層為超導層30，第二層為奈米碳管層14，第三層為超導層30，第四層為奈米碳管層14，如此，奈米碳管層14與超導層30相交錯地設置。除此之外，圖9中的超導線材32與圖7中的超導線材32的其他結構、材料、長度等均相等。

【0082】 可以理解，所述奈米碳管層14包括多個奈米碳管，該多個奈米碳管之間具有多個間隙，該間隙也可以被一超導體填充，如此，所

述超導體及奈米碳管層14組成一奈米碳管結構層。該奈米碳管結構層與超導層30相交錯排列，相鄰的奈米碳管結構層與超導層30相互接觸，且所述奈米碳管結構層與超導層30均呈螺旋狀。所述超導體係由超導前驅體12或超導顆粒經高溫熔合而成。

【0083】 可以理解，填充在奈米碳管之間間隙中的超導體可以與所述超導層30相互熔合在一起，成爲一體的；或者填充在奈米碳管之間間隙中的超導體與所述超導層30沒有熔合在一起。

【0084】 請參見圖10，該超導線材32包括一超導層30。將所述超導線材32沿縱向方向的橫截面的中心定義爲內，將該橫截面的最外表面定義爲外。所述超導層30沿著由內至外的方向連續地螺旋排列，該超導層30並不係緊密地螺旋排列，而係相鄰的超導層30之間具有間隙，該間隙的大小爲0.5奈米~10微米。每相鄰兩層超導層30之間間隙的大小可以不相等，也可以相等，優選地，每相鄰兩層超導層30之間間隙的大小相等。所述超導層的厚度優選爲0.1微米至1厘米。所述超導線材32在所述Y軸上每一處的橫截面的面積大小均相等，所述橫截面係指超導線材32沿徑向方向的橫截面。即所述超導線材32在軸向上每一處沿著徑向方向的橫截面的面積大小均相等。需要指明，所述橫截面均係超導線材32沿徑向方向的橫截面。

【0085】 具體實施例二

【0086】 請參見圖11，本發明具體實施例二進一步提供一種所述超導線材32的製備方法，包括以下步驟：

【0087】 步驟一、提供一載體10及多個超導前驅體12，所述載體10具有相

對的第一表面102及第二表面104，所述多個超導前驅體12設置於所述載體10的第一表面102。

- 【0088】 具體實施例二中的步驟一與具體實施例一中的步驟一相同。
- 【0089】 步驟二、提供一奈米碳管陣列26，該奈米碳管陣列26形成於一生長基底24。
- 【0090】 所述奈米碳管陣列26為超順排的奈米碳管陣列26，該超順排的奈米碳管陣列26的製備方法採用化學氣相沈積法，其具體步驟包括：  
：（a）提供一平整生長基底24，該生長基底24可選用P型或N型矽生長基底24，或選用形成有氧化層的矽生長基底24，本發明實施例優選為採用4英寸的矽生長基底24；（b）在生長基底24表面均勻形成一催化劑層，該催化劑層材料可選用鐵（Fe）、鈷（Co）、鎳（Ni）或其任意組合的合金之一；（c）將上述形成有催化劑層的生長基底24在700°C~900°C的空氣中退火約30分鐘~90分鐘；（d）將處理過的生長基底24置於反應爐中，在保護氣體環境下加熱到500°C~740°C，然後通入碳源氣體反應約5分鐘~30分鐘，生長得到奈米碳管陣列26。該奈米碳管陣列26為多個彼此平行且垂直於生長基底24生長的奈米碳管形成的純奈米碳管陣列26。通過上述控制生長條件，該定向排列的奈米碳管陣列26中基本不含有雜質，如無定型碳或殘留的催化劑金屬顆粒等。
- 【0091】 步驟三、採用一拉伸工具22從所述奈米碳管陣列26中拉取多個奈米碳管獲得一奈米碳管拉膜20，該奈米碳管拉膜20與所述載體10的第一表面102相對間隔設置。
- 【0092】 所述拉伸工具22具有導電性能，例如金屬夾子或金屬鑷子等。可

以理解，所述拉伸工具22的材料不限，只要可以夾持奈米碳管且具有導電性能即可。

- 【0093】 採用所述拉伸工具22從奈米碳管陣列26中拉取多個奈米碳管獲得一奈米碳管拉膜20，其具體包括以下步驟：（a）從所述超順排奈米碳管陣列26中選定一或具有一定寬度的多個奈米碳管，優選為採用鑷子或夾子等拉伸工具22接觸奈米碳管陣列26以選定一或具有一定寬度的多個奈米碳管；（b）以一定速度拉伸該選定的奈米碳管，從而形成首尾相連的多個奈米碳管片段，進而形成一連續的奈米碳管拉膜20。該拉取方向沿基本垂直於奈米碳管陣列26的生長方向。
- 【0094】 在上述拉伸過程中，該多個奈米碳管片段在拉力作用下沿拉伸方向逐漸脫離生長基底24的同時，由於凡得瓦力作用，該選定的多個奈米碳管片段分別與其他奈米碳管片段首尾相連地連續地被拉出，從而形成一連續、均勻且具有一定寬度的奈米碳管拉膜20。
- 【0095】 該奈米碳管拉膜20的寬度與奈米碳管陣列26的尺寸有關，該奈米碳管拉膜20的長度不限，可根據實際需求制得。當該奈米碳管陣列26的面積為4英寸時，該奈米碳管拉膜20的寬度為0.5奈米~10厘米，該奈米碳管拉膜20的厚度為0.5奈米~10微米。
- 【0096】 所述奈米碳管拉膜20與所述載體10的第一表面102相對設置，即所述載體10的第一表面102靠近奈米碳管拉膜20，所述載體10的第二表面104遠離奈米碳管拉膜20。所述奈米碳管拉膜20與載體10的第一表面102之間間距為100微米至1厘米。
- 【0097】 步驟四、在所述載體10與所述奈米碳管層14之間施加一電場，使

所述多個超導前驅體12脫離載體10並吸附至所述奈米碳管拉膜20表面，形成一奈米碳管超導前驅體複合層。

- 【0098】 具體實施例二中的步驟四與具體實施例一中的步驟三的區別為：
- (1) 具體實施例一中，將所述載體10的一端通過一脈衝電源與所述第一支撐體161電連接，及/或將載體10的另一端通過另一脈衝電源與所述第二支撐體162電連接；具體實施例二中，將一脈衝電源的一端與具有導電性能的拉伸工具22電連接，並且將脈衝電源的另一端與所述載體10電連接。(2) (1) 具體實施例一中，所述奈米碳管層14已經脫離任何生長基底24，且所述奈米碳管層14的一端固定於第一支撐體161，另一端固定於第二支撐體162。具體實施例二中，所述奈米碳管拉膜20仍在拉取階段，該奈米碳管拉膜20的一端通過凡得瓦力與生長於生長基底24上的奈米碳管陣列26相連，另一端通過拉伸工具22夾持固定。除此之外，具體實施例二中的步驟四與具體實施例一中的步驟三相同。
- 【0099】 步驟五、將所述奈米碳管超導前驅體複合層從所述生長基底24上截斷並進行捲曲以形成奈米碳管超導前驅體複合線，然後燒結所述奈米碳管超導前驅體複合線，得到一超導線材32。
- 【0100】 將所述奈米碳管超導前驅體複合層從所述生長基底24上截斷以後對奈米碳管超導前驅體複合層進行捲曲、燒結奈米碳管超導前驅體複合線的步驟與具體實施例一中的步驟四相同。
- 【0101】 可以理解，本發明具體實施例二中，可以一邊拉取奈米碳管拉膜20，一邊將超導前驅體12吸附至所述奈米碳管拉膜20上，再一邊向著生長基底24的方向捲曲所述吸附有超導前驅體12的奈米碳管拉膜20。即，可以將奈米碳管拉膜20的拉取、超導前驅體12吸附



至奈米碳管拉膜20上及捲曲奈米碳管拉膜20同時進行，實現一體化生產。

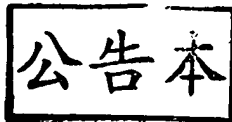
【0102】 與先前技術相比，本發明提供的超導線材具有以下優點：（1）奈米碳管層與超導層相交錯捲曲在一起，增加了所述超導線材的機械性能；而且，奈米碳管層係由多個通過凡得瓦力首尾相連的奈米碳管組成，奈米碳管層為一自支撐結構，進而也提高了超導線材的機械性能；（2）由於奈米碳管層係由多個通過凡得瓦力首尾相連的奈米碳管組成，具有良好的柔韌性，故所述超導線材也具有良好的柔韌性；（3）奈米碳管具有良好的超導性能，進而提高了所述超導線材的超導性能。

【0103】 綜上所述，本發明確已符合發明專利之要件，遂依法提出專利申請。惟，以上所述者僅為本發明之較佳實施例，自不能以此限制本案之申請專利範圍。舉凡習知本案技藝之人士援依本發明之精神所作之等效修飾或變化，皆應涵蓋於以下申請專利範圍內。

【符號說明】

- 【0104】 載體：10
- 【0105】 第一表面：102
- 【0106】 第二表面：104
- 【0107】 超導前驅體：12
- 【0108】 奈米碳管層：14
- 【0109】 第一支撐體：161
- 【0110】 第二支撐體：162

- 【0111】 電源：18
- 【0112】 奈米碳管拉膜：20
- 【0113】 拉伸工具：22
- 【0114】 生長基底：24
- 【0115】 奈米碳管陣列：26
- 【0116】 邊：AB, BC, CD, DA
- 【0117】 線狀或桿狀物體：28
- 【0118】 超導層：30
- 【0119】 超導線材：32
- 【主張利用生物材料】
- 【0120】 無



申請日: 101.6.13

IPC分類: H01B 12/02 (2006.01)

**【發明摘要】****【中文發明名稱】** 超導線材**【英文發明名稱】** SUPERCONDUCTING WIRE**【中文】**

一種超導線材，包括一超導層及一奈米碳管結構層，該超導線材的橫截面為所述奈米碳管結構層與超導層相交錯排列，並且，該超導線材在軸向上每一處沿著徑向方向的橫截面的面積大小均相等。

**【英文】**

The present invention relates to a superconducting wire. The superconducting wire includes a superconducting layer and a carbon nanotube structure layer. The carbon nanotube structure layer and the superconducting layer are staggered arrangement. The cross-sectional sizes of the superconducting wire in an axial direction are the same.

**【發明申請專利範圍】**

- 【第1項】** 一種超導線材，其包括：一超導層及一奈米碳管結構層，該超導線材的橫截面為所述奈米碳管結構層與超導層相交錯排列，相鄰的奈米碳管結構層與超導層相互接觸，且所述奈米碳管結構層與超導層均呈螺旋狀，所述奈米碳管結構層包括多個奈米碳管，該多個奈米碳管沿超導線材的軸向方向定向排列。
- 【第2項】** 如請求項第1項所述的超導線材，其中，將所述橫截面的中心定義為內，將該橫截面最外層的奈米碳管結構層的表面定義為外，所述奈米碳管結構層沿著由內至外的方向螺旋排列。
- 【第3項】** 如請求項第2項所述的超導線材，其中，相鄰的奈米碳管層結構之間具有間隙，該間隙的大小與所述超導層的厚度相等。
- 【第4項】** 如請求項第3項所述的超導線材，其中，所述螺旋排列的奈米碳管結構層中，相鄰奈米碳管結構層之間間隙被超導層填充。
- 【第5項】** 如請求項第4項所述的超導線材，其中，所述超導層沿著由內至外的方向螺旋排列。
- 【第6項】** 如請求項第5項所述的超導線材，其中，所述螺旋排列的超導層中，相鄰的超導層之間具有間隙，該間隙被奈米碳管結構層填充。
- 【第7項】** 如請求項第6項所述的超導線材，其中，所述相鄰的超導層之間間隙的大小與所述奈米碳管結構層的厚度相等。
- 【第8項】** 如請求項第1項所述的超導線材，其中，所述超導線材在軸向上每一處沿著徑向方向的橫截面的面積大小均相等。
- 【第9項】** 如請求項第1項所述的超導線材，其中，所述超導線材除了兩端以外的表面為奈米碳管結構層。

- 【第10項】 如請求項第9項所述的超導線材，其中，將所述橫截面的中心定義為內，將該橫截面最外層的奈米碳管結構層的表面定義為外，沿著由外至內的方向，第一層為奈米碳管結構層，第二層為超導層，第三層為奈米碳管結構層，第四層為超導層，奈米碳管結構層與超導層相交錯地設置。
- 【第11項】 如請求項第1項所述的超導線材，其中，先將所述超導層及奈米碳管結構層重疊成一奈米碳管超導前驅體複合層，該奈米碳管超導前驅體複合層具有四條邊，依次為邊AB、邊BC、邊CD、邊DA，然後將奈米碳管超導前驅體複合層由邊AB向邊CD的方向捲曲起來，捲曲的方向始終與邊AB垂直，最後燒結，獲得所述超導線材。
- 【第12項】 如請求項第11項所述的超導線材，其中，將所述橫截面的中心定義為內，將該橫截面最外層的超導層的表面定義為外，沿著由外至內的方向，第一層為超導層，第二層為奈米碳管結構層，第三層為超導層，第四層為奈米碳管結構層，奈米碳管結構層與超導層相交錯地設置。
- 【第13項】 如請求項第1項所述的超導線材，其中，所述奈米碳管結構層為一純的奈米碳管層。
- 【第14項】 如請求項第1項所述的超導線材，其中，所述奈米碳管結構層包括一奈米碳管層及一超導體，該奈米碳管層包括多個奈米碳管，該多個奈米碳管之間具有間隙，該間隙被所述超導體填充。
- 【第15項】 如請求項第14項所述的超導線材，其中，填充在奈米碳管之間間隙中的超導體與所述超導層係一體的。
- 【第16項】 如請求項第14項所述的超導線材，其中，所述超導層及超導體的材料為Bi-Sr-Ca-Cu-O超導體、La-Ba-Cu-O超導體、Y-Ba-Cu-O超導體、Ti-Ba-Ca-Cu-O超導體、Cu-O超導體或Au-In超導體。
- 【第17項】 如請求項第14項所述的超導線材，其中，所述多個奈米碳管通過凡得瓦力首尾相連。

- 【第18項】 一種超導線材，由一超導層組成，將該超導線材沿縱向方向的橫截面的中心定義為內，將該橫截面的最外表面定義為外，所述超導層沿著由內至外的方向螺旋排列，所述超導線材具有一軸向，該超導線材在軸向方向上係一連續的線材，所述縱向方向垂直於該超導線材的軸向。
- 【第19項】 如請求項第18項所述的超導線材，其中，相鄰超導層之間具有間隙。
- 【第20項】 如請求項第19項所述的超導線材，其中，所述間隙的大小為0.5奈米至10微米。
- 【第21項】 如請求項第18項所述的超導線材，其中，所述超導層的厚度為0.1微米至1厘米。
- 【第22項】 如請求項第18項所述的超導線材，其中，所述超導線材在軸向上每一處沿著徑向方向的橫截面的面積大小均相等。



























【指定代表圖】 ( 7 ) 圖

【代表圖之符號簡單說明】

奈米碳管層：14

超導層：30

超導線材：32

【特徵化學式】

無