

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4923237号
(P4923237)

(45) 発行日 平成24年4月25日(2012.4.25)

(24) 登録日 平成24年2月17日(2012.2.17)

(51) Int.Cl. F 1
CO 1 B 31/02 (2006.01) CO 1 B 31/02 I O 1 F
DO 1 F 9/127 (2006.01) DO 1 F 9/127

請求項の数 3 (全 9 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2005-116378 (P2005-116378) (22) 出願日 平成17年4月14日 (2005.4.14) (65) 公開番号 特開2006-290698 (P2006-290698A) (43) 公開日 平成18年10月26日 (2006.10.26) 審査請求日 平成20年1月21日 (2008.1.21)</p> <p>特許法第30条第1項適用 平成16年10月16日 電気設備学会、映像情報メディア学会、電子情報通信学会、電気学会、情報処理学会、照明学会 中国支部主催の「電気・情報関連学会中国支部 第55回連合大会」において文書をもって発表</p>	<p>(73) 特許権者 304020177 国立大学法人山口大学 山口県山口市吉田1677-1 (72) 発明者 福政 修 山口県宇部市常盤台2丁目16-1 審査官 壺内 信吾</p>
---	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノ繊維の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

不活性ガス及び水素より選ばれる少なくとも一種のガスのプラズマジェット気流中に、炭化水素ガスと、該炭化水素ガスに対して、15容量倍以上の水素ガスとを供給することを特徴とする金属触媒を用いないカーボンナノ繊維の製造方法。

【請求項2】

カーボンナノ繊維がチューブ状であることを特徴とする請求項1記載のカーボンナノ繊維の製造方法。

【請求項3】

炭化水素ガスがメタン、エタン、プロパン及びブタンから選ばれる少なくとも一種のガスである請求項1又は2記載のカーボンナノ繊維の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カーボンナノ繊維、特にカーボンナノチューブの製造に関する。

【背景技術】

【0002】

カーボンナノチューブに代表されるカーボンナノ構造体が近年大きな注目を集めている。特にカーボンナノチューブは、電子的、機械的及び熱的物性などに多くの興味深い特性を持ち、多方面で期待されている。

【0003】

カーボンナノ繊維とは、黒鉛よりなる直系100nm以下、一般に数十nm以下の直径を有し、アスペクト比が1より大きい、所謂繊維状炭素素材で、とりわけ円筒形状になっているものをカーボンナノチューブといい、軽量、耐熱性、耐食性であると共に、優れた電流強度安定性を示すので、電子部品等への応用が期待されている。

【0004】

カーボンナノチューブの製造方法としては一般にアーク放電法(特許文献1等)、レーザーファーンズ法(特許文献2等)、及び化学的気相成長法(CVD法)(特許文献3等)が知られている。

10

【0005】

これらのうち、アーク放電法は、従来フラレンの製造方法に用いられている方法であって、2本のグラファイト棒を電極とし、その間にアーク放電を行い、その熱で炭素を蒸気させ、電極上にカーボンナノチューブを形成させる方法である。この方法にあつては、分子構造の欠陥が少ないナノチューブを合成することができるが、比較的高品質のナノチューブを得難く、収率もよくないという問題がある

またレーザーファーンズ法は、グラファイトを1200程度に加熱した電気炉に入れ、アルゴンガス雰囲気下にレーザーを照射してグラファイトを蒸発させ、炉内壁にナノチューブを生成させる。この方法によると単層ナノチューブを作ることができるなど、特殊な構造のナノチューブを得ることが可能であるが、高コストであるという欠点がある。

20

【0006】

更にCVD法は、600~1000の電気炉に炭化水素ガスを炊き込んで精製させるものであり、この方法は最も生産性が高い上に電氣的な特性を左右する分子構造を制御できる可能性もあるため、工業的生産手段として最も期待されるが、欠陥の多いナノチューブができやすく、千数百度以上での後処理により、炭素原子の組直しを行う必要がある。

【0007】

これらの欠点を改良することを目指し、直流アークプラズマを発生させながら、移行アークを発生させ、安定的な高エネルギー密度で炭素成分からなるターゲット基板を加熱、分解させ、欠陥の少ない品質の良いカーボンナノチューブを得る方法(特許文献4等)も提案されている。

30

【0008】

これら、従来の方法にあつては、いずれの方法においても鉄、ニッケル又はコバルトなど金属を含む触媒、特にナノサイズの微粉状触媒を用いることを必須とするため、触媒の製造工程及び生成物中に含まれる触媒の除去工程が必要となること及びいずれの方法にあつても、生成するナノチューブが電極上或いは壁面に付着して成長するため、連続的生産を行うことができず、量産化には問題があった。

【特許文献1】特開平5-125619号公報

40

【特許文献2】特開平10-273308号公報

【特許文献3】特開2000-86216号公報

【特許文献4】特開2003-238124号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、カーボンナノ繊維、特にカーボンナノチューブを、触媒を用いることなく安価に、安定した品質で且つ連続的に生産し得る方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

50

本発明は、従来用いられているアーク放電法、レーザーファーネス法、或いはCVD法などとは全く異なる新規な製造方法により、カーボンナノ繊維、特にカーボンナノチューブを製造する方法を提案する。

【0011】

すなわち、本発明は、不活性ガス及び水素より選ばれる少なくとも一種のガスのプラズマジェット気流中に、水素ガスと炭化水素ガスを供給し、金属触媒を用いないでカーボンナノ繊維を製造することを特徴とするものであり、具体的には、次の態様である。

【0012】

本発明の第1の態様は、不活性ガス及び水素より選ばれる少なくとも一種のガスのプラズマジェット気流中に、炭化水素ガスと、該炭化水素ガスに対して、15容量倍以上の水素ガスを、供給することを特徴とする金属触媒を用いないカーボンナノ繊維の製造方法である。

10

【0013】

本発明の第2の態様は、カーボンナノ繊維がチューブ状であることを特徴とする請求項1記載のカーボンナノ繊維の製造方法である。

【0014】

本発明の第3の態様は、炭化水素ガスがメタン、エタン、プロパン及びブタンから選ばれる少なくとも一種のガスである請求項1又は2記載のカーボンナノ繊維の製造方法である。

20

【発明の効果】

【0015】

本発明は、炭素源として炭化水素ガスを用いるため比較的容易に且つ安価にカーボンナノ繊維を得ることができる。また製造プロセスにおいて触媒金属を用いないため後処理により触媒の除去を行う必要がなく、プロセスの簡素化が図れるという特徴もある。

【0016】

また、気相中でカーボン繊維を形成させるため反応器から連続的に製品を取り出し得るため、連続製造が可能となるという利点もある。

30

【0017】

本発明は、特に炭化水素ガスに対して、15容量倍以上の水素ガスを共存させることにより、収率の増加や得られる繊維の形状をもコントロールすることが可能となるのである。

【0018】

本発明によれば、通常直径100nm以下、一般に数乃至数十nm(例えば20~50nm)であり、長さ数十 μ mである。従って、アスペクト比数十乃至数千程度の多層カーボンナノ繊維を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

40

【0019】

本発明は、基本的に不活性ガス、例えばアルゴン、ヘリウム、窒素、或いは水素ガスより選ばれる少なくとも一種のガスを作動ガスとするプラズマジェット気流中に炭化水素ガス、例えばメタン、エタン、プロパン、ブタン、エチレン、プロピレン、或いは加熱することによって得られるペンタン、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン等の炭化水素ガスを供給することにより、該炭化水素を熱分解し、生成する炭素原子が冷却される過程で再結合し、ナノ繊維状となるのである。この場合、内部まで炭素が充填された繊維のみならず、中空の所謂カーボンナノチューブが生成する。

【0020】

本発明において、プラズマ気流中に供給する炭化水素ガスに水素ガスを併せて供給する

50

ことによって、生成物の収率を高くすることができる。一般に炭化水素ガスに加えられる水素は5倍モル程度までは収率の増加に寄与するが、それ以上加えても、増加率は向上しない。また、水素ガスの混合割合を変化させることにより得られるカーボンナノ繊維の物性や形状を制御することができる。例えば水素ガスの増加は得られる繊維の直径を増大させる傾向にある。

【0021】

本発明によるカーボンナノ繊維を製造するための装置は特に限定されない。一般にプラズマ発生装置と原料炭化水素ガス（及び水素）を、該プラズマ発生装置により得られる不活性ガスのプラズマジェット流中に供給するための供給装置、得られるカーボン繊維の受け皿となる基板ホルダー及び直流電源より構成されていけばよい。一般には、プラズマジェット気流中に原料炭化水素を供給し、反応段階は常圧下乃至減圧下で行うことができる。通常100～760トル程度の範囲で行われる。

10

【0022】

また、プラズマジェット気流を安定させ、均質なカーボンナノ繊維を得るためには、プラズマジェット気流を安定させることが重要であり、そのためには、プラズマジェット気流が流れる電極間を絶縁性の細い管状とし、ノズル状に絞った流路を介してアーク放電を行うと共に、作動ガスとして不活性ガスを流し、該ノズル内でプラズマジェット流を形成させることにより、陽極点が固定され、容器内圧力などの放電電力及びガス流量の変化に対して動作が安定で、従来のジェット発生器では不安定となってしまうような、広い圧力範囲にわたり安定で高出力のプラズマジェットを得ることができるので好ましい。このようなプラズマ発生装置は、強制伸長型プラズマジェット発生器として、Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 36. pp. 5003～5006 (1997)に掲載されている。

20

【0023】

以下に図1を用いて、好ましい製造方法を説明する。勿論、本発明が図1に示す装置を用いる方法に限定されるものではない。

【0024】

図1は、本発明を実施するのに適した実験装置の一例の縦断面図であり、以下に各構成部分を示して説明する。

【0025】

図1においては、プラズマジェットは、アルゴンなどの不活性ガスを作動ガス入口より供給し、電極間のDCアーク放電によりプラズマ流を発生させ、フィードリングの下部より反応器内に噴出させる。かかるプラズマジェット流中にフィードリングから原料ガス、すなわち炭化水素ガス（および水素）を供給する。この高温のプラズマジェット気流中で炭化水素が熱分解し炭素原子が生成する。その後、炭素原子はジェット下流で結晶化し、基板上に粉末として堆積するのでこれを回収する。ナノカーボン繊維を得るには、このプラズマジェット流中でカーボン原子を生成させ、浮遊状態で下流域に至り冷却されることが重要であり、この温度勾配の相違により、得られるカーボンナノ繊維の形状等の特性が決まる。

30

【実施例】

40

【0026】

基本的に図1に示す構造の装置を用いる。具体的な諸元等を以下に示す。

【0027】

(1) 合成の際用いる実験装置は強制伸長型プラズマジェット発生器、フィードリング、反応容器、基板ホルダー、ロータリーポンプ（真空ポンプ、図示せず）、直流電源により構成されている。

【0028】

(2) フィードリングは銅製で、中心に5mmのノズル（開口部）を設けた、軸長21.5mmの円柱構造をしており、内部は中空で水冷される。材料ガスの供給口として中心軸に垂直に180度毎に1mmの2つの穴を設けてある。フィードリングは陽極の下

50

面に厚さ0.5mmのBN(窒化ホウ素)板を介して絶縁し設置する。

【0029】

(3) 反応容器はフィードリングの下流側にBN板を介して直接接続され、容器内の圧力は容器に接続されているロータリーポンプにより減圧し、ニードルバルブにより容器内の圧力調整が可能である。反応容器は幅370mm、奥行き390mm、高さ610mmの箱型容器で、熱損傷を防ぐために容器壁内部で水冷を行う。また、反応容器側面には縦210mm、横120mmの観測窓があり、プロセス時におけるジェットの観測が可能となっている。

【0030】

(4) 基板ホルダーは反応容器内のプラズマジェット発生装置の中心軸上に設置し、外形58mm、厚さ7mmの基板テーブルを支えている。このテーブルは、冷却部と生成物の回収受け皿とを兼ねており、フィードリング出口までの距離は軸線上に可動となっているため、任意に設定することが可能である。このテーブルに金属の回収基板を30度~45度の角度をつけてテーブルの外周に設置する。このホルダーも水冷により熱による損傷を防いでいる。

10

【0031】

(5) 強制伸長型プラズマジェット発生器は、陰極棒、絶縁収束ノズル、絶縁収束リング、陽極ノズルにより構成されている。

【0032】

(6) 陰極は5mmの2%トリウム入りタングステン棒の先端角度を90度に削ったものを使用する。これを水冷された真鍮製の陰極棒ホルダーにねじ止めし、陰極部を構成する。また、陰極の位置が上下方向に可動で陽極とのギャップ長が調節できるようになっている。

20

【0033】

(7) 絶縁収束ノズルと絶縁収束リングをあわせて絶縁収束部と呼称する。絶縁収束部は陰極と陽極の間に位置する。絶縁収束ノズルは銅製で、内径5mm、軸長5mmであり、陰極とは軸長5mmのテフロン(登録商標)、下部の絶縁収束リングとは軸長0.5mmのBN板によって絶縁されている。また、1枚の絶縁収束リングは中心に5mmのノズルを持つ軸長7mmの円柱構造をしている。リングは絶縁収束ノズルの下部に3枚設置し、それぞれ間に0.5mmのBN板を介して絶縁している。それぞれ全てを合計して、絶縁収束部の長さは28.5mmである。またそれらの内部構造は中空で冷却水が流れる。

30

【0034】

(8) 陽極ノズルは絶縁収束部の下部にBN板を介して接続され、銅製で、中心に5mmのノズルを設けた、軸長10mmの円柱構造をしており、内部は中空で水冷される。

【0035】

(9) カーボンナノチューブの合成は、まずロータリーポンプを用い反応容器内を真空にし、作動ガス注入口からアルゴンガスを適当な圧力に達するまで注入したアルゴン雰囲気で行う。

【0036】

(10) 陽極 - 絶縁収束部間を銅線で結び導通させ、陰極 - 陽極間に電圧を印加すると同時に一時的に高周波を印加し、陰極 - 絶縁収束部間でアーク放電を起こす。その状態で陰極 - 絶縁収束部間を絶縁させると、アーク長が一定で安定な放電が得られる。

40

【0037】

(11) アーク放電が発生している状態で、作動ガス入口よりアルゴンガスを20l/minで送給すると作動ガスがノズル中を流れることでプラズマ化され、陽極下部に設置されたフィードリングのノズル内において、発生したプラズマが収束される。

【0038】

(12) 原料ガスとしてメタンガスを用いる。

【0039】

50

(13) 原料ガスはフィードリングから送給し、ノズル内の高温プラズマ流中で加熱され分解する。

【0040】

(14) 原料ガスとともに水素ガスを混入すると回収粉末の量が増すことが確認された。

【0041】

(15) 基板ホルダーのテーブルの位置をジェットに近付ける(60 - 80 mm)と、カーボンナノチューブは設置した回収基板上に生成する。

【0042】

また、該基板を逆紡錘型とし、生成物を反応器下部に落下させるようにし、落下物を連続的に取り出すように構成することにより、長期に亘り、連続的に生産を続けることも可能である。

【0043】

上記の装置及びカーボンナノチューブの合成方法によりメタンガスを原料とした場合について、(a) $CH_4 / H_2 = 0.2 / 0.0$, (b) $CH_4 / H_2 = 0.2 / 3.0$, (c) $CH_4 / H_2 = 0.2 / 5.0$, (d) $CH_4 / H_2 = 0.2 / 8.0$, (e) $CH_4 / Ar = 0.2 / 5.0$ と変化させて、常圧での実験を行った。結果を表1に示す。表1中の生成量は(a)の条件(供給ガスとして CH_4 のみを用いる)における回収量を1とし、各条件下での回収量を比較して表した。条件(b)~条件(d)は供給ガスとして CH_4 / H_2 を用いた例であり、条件(e)は CH_4 / Ar の例である。水素を用いた条件(c)の場合に比べて収率は劣ることが分かる。

【0044】

これらの例から、供給ガスとして、炭化水素と水素とを用いることにより収率の向上が見られることが分かる。

【0045】

【表1】

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
Q(H ₂) (l/min)	0.0	3.0	5.0	8.0	0.0
Q(Ar) (l/min)	0.0	0.0	0.0	0.0	5.0
Q(CH ₄) (l/min)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
生成物重量	1.0	5.9	11	5.6	0.9

但し、Q(H₂)は、水素流量、Q(Ar)はアルゴン流量、Q(CH₄)はメタンの流量

また、得られたカーボンナノチューブの写真を図2~6に示す。図2は条件(a)、図3は条件(b)、図4は条件(c)、図5は条件(d)、図6は条件(e)における各生成物の走査型電子顕微鏡(SEM)写真である。図6は図2~5に比べて明らかに短い繊維が得られていることが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0046】

本発明は、比較的安価で容易に入手し得る炭化水素を原料とし、連続的に材料を供給することが可能であり、また生成物も壁面や電極上に付着生成するものではなく、ほぼ粉末状で得られるものであり、反応器から連続的又は間歇的に取り出すことが容易であることから、連続生産が可能となるため、カーボンナノチューブの大量生産への道を開くものである。

【図面の簡単な説明】

【0047】

10

20

30

40

50

【図1】本発明を実施するための好適な製造装置の概略図である。

【図2】本発明の実施例における条件(a)により合成したカーボンナノチューブのSEM写真である。

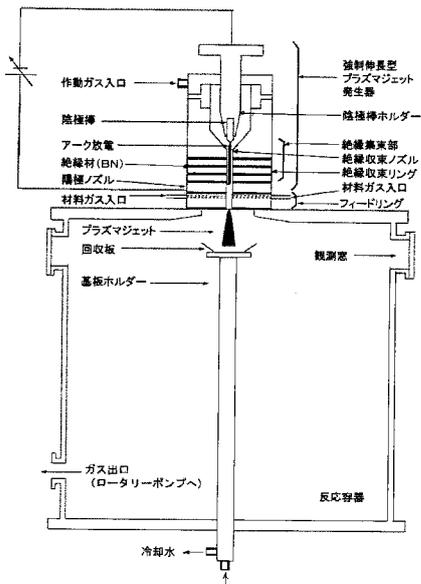
【図3】本発明の実施例における条件(b)により合成したカーボンナノチューブのSEM写真である。

【図4】本発明の実施例における条件(c)により合成したカーボンナノチューブのSEM写真である。

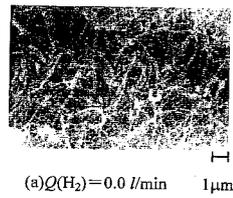
【図5】本発明の実施例における条件(d)により合成したカーボンナノチューブのSEM写真である。

【図6】本発明の実施例における条件(e)により合成したカーボンナノチューブのSEM写真である。

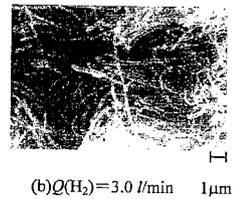
【図1】



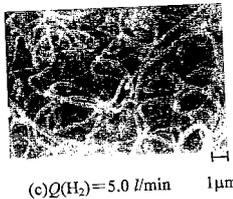
【図2】



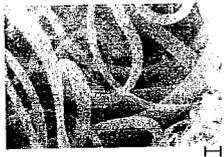
【図3】



【図4】



【 図 5 】



(d) $Q(\text{H}_2) = 8.0 \text{ l/min}$ $1 \mu\text{m}$

【 図 6 】



(e) $Q(\text{Ar}) = 5.0 \text{ l/min}$ $1 \mu\text{m}$

フロントページの続き

特許法第30条第1項適用 平成17年1月26日から28日 社団法人プラズマ・核融合学会、社団法人応用物理学会、日本学術振興会プラズマ材料科学第153委員会、核融合科学研究所、21世紀COEプログラム[先端プラズマ科学が拓くナノ情報デバイス]主催の「プラズマ科学シンポジウム2005/第22回 プラズマプロセッシング研究会」において文書をもって発表

(56)参考文献 特開平06-345413(JP,A)
国際公開第03/062146(WO,A1)
特表2005-515146(JP,A)
特開2003-238124(JP,A)
特開平01-229818(JP,A)
特開平06-016405(JP,A)
菊地智幸他,大気圧マイクロプラズマジェットによる炭素系ナノ構造の作製II,第65回応用物理学会学術講演会講演予稿集,日本,(社)応用物理学会,2004年9月1日,第1分冊,第123頁

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
C01B31/00-31/36