

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-154813
(P2002-154813A)

(43) 公開日 平成14年5月28日 (2002.5.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 F 4 G 0 4 6
B 8 2 B 1/00		B 8 2 B 1/00	4 K 0 2 9
		3/00	4 L 0 3 7
C 2 3 C 14/06		C 2 3 C 14/06	F
14/24		14/24	F

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-344397 (P2000-344397)

(22) 出願日 平成12年11月10日 (2000. 11. 10)

特許法第30条第1項適用申請有り

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 飯島 澄男

愛知県名古屋市天白区平針1-1110-402

(72) 発明者 湯田坂 雅子

茨城県つくば市並木3-17-1 ロイヤル
コーポコタ503

(74) 代理人 100093230

弁理士 西澤 利夫

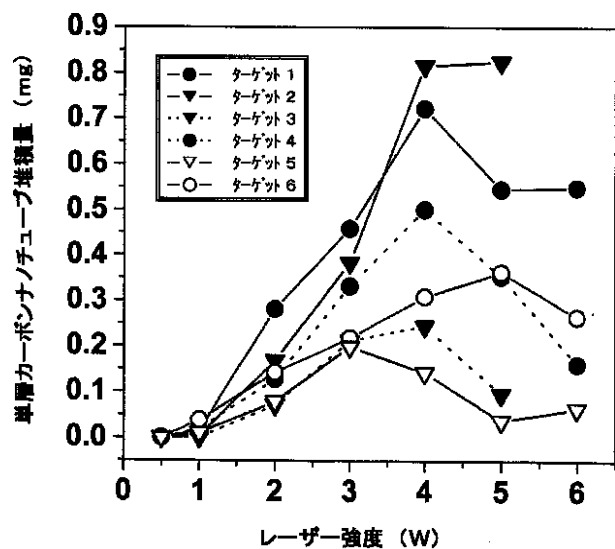
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 単層カーボンナノチューブの製造方法とそれにより得られる単層カーボンナノチューブおよび多孔質体原料

(57) 【要約】

【課題】 生成効率がより高められた単層カーボンナノチューブの製造方法と、その方法により得られ、マイクロ半導体、マイクロカプセルおよびマイクロマシンなどに有用な単層カーボンナノチューブ、およびその方法で用いる多孔質原料を提供する。

【解決手段】 金属と炭素からなる多孔質体原料にエネルギーを供給することで単層カーボンナノチューブを得る。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属と炭素からなる多孔質体原料にエネルギーを供給することで単層カーボンナノチューブを得ることを特徴とする単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項2】 多孔質体原料が、加熱によりガスを発生する金属化合物と炭素を混合圧縮成形し、高温で加熱処理して得たものであることを特徴とする請求項1記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項3】 金属化合物が、金属の硝酸塩、炭酸塩、酸化物、塩化物、窒化物、硫化物である金属無機化合物、あるいは、金属のフタロシアニン、フェロセン、ニッケロセンである金属有機化合物または錯体のうちの1種または2種以上であることを特徴とする請求項2記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項4】 金属化合物が、 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6(H_2O)$ と $Co(NO_3)_2 \cdot 6(H_2O)$ 、あるいは NiO と Co_3O_4 の組み合わせであることを特徴とする請求項2または3記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項5】 金属化合物内の金属粒子の平均粒径が20nm以下であることを特徴とする請求項2ないし4いずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項6】 エネルギーの供給をアーク放電法またはレーザーアブレーションにより行うことを特徴とする請求項1ないし5いずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項7】 請求項1ないし6いずれかの単層カーボンナノチューブの製造方法により得られることを特徴とする単層カーボンナノチューブ。

【請求項8】 請求項1ないし6いずれかの単層カーボンナノチューブの製造方法で用いる金属と炭素からなる多孔質体原料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この出願の発明は、単層カーボンナノチューブの製造方法とそれにより得られる単層カーボンナノチューブおよび多孔質体原料に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、より生成効率が高められた単層カーボンナノチューブの製造方法と、その方法により得られる、マイクロ半導体、マイクロカプセルおよびマイクロマシンなどに有用な単層カーボンナノチューブおよびその方法で用いる多孔質体原料に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】近年、マイクロ半導体等の次世代半導体、マイクロカプセル等の次世代医薬品等に代表されるナノオーダ物質の研究および開発が盛んに行われている。そして、ごく最近では、そのナノオーダ物質の基盤材料として、単層カーボンナノチューブに注目が集まっている。

【0003】単層カーボンナノチューブの製造方法としては、一般的には、アーク放電法やレーザーアブレーション法等が利用されている。アーク放電法は、金属を含む炭素電極間にアーク放電を発生させることで単層カーボンナノチューブを得るものであり、レーザーアブレーション法は、金属を含む炭素ターゲットにレーザーを照射することで単層カーボンナノチューブを得るものである。これらの方法において、単層カーボンナノチューブの原料である炭素電極および炭素ターゲットは、たとえば、2~10 μ m程度の金属単体粒子と炭素粒子とを混合して圧縮成形して焼結した焼結体として用いられている。

【0004】しかしながら、このような原料体を用いる単層カーボンナノチューブの製造方法においては、アーク放電あるいはレーザー照射により供給されたエネルギーが原料体の内部で拡散してしまうため、供給エネルギーの全てを原料の気化に使用できず、効率良く単層カーボンナノチューブを製造することはできなかった。

【0005】そこで、この出願の発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、従来技術の問題点を解消し、効率の良い単層カーボンナノチューブの製造を可能とする方法と、その方法により得られる、マイクロ半導体、マイクロカプセルおよびマイクロマシンなどに有用な単層カーボンナノチューブを提供することを課題としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】そこで、この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、以下の通りの発明を提供する。

【0007】すなわち、まず第1には、この出願の発明は、金属と炭素からなる多孔質体原料にエネルギーを供給することで単層カーボンナノチューブを得ることを特徴とする単層カーボンナノチューブの製造方法を提供する。

【0008】そして第2には、この出願の発明は、上記第1の発明において、多孔質体原料が、加熱によりガスを発生する金属化合物と炭素を混合圧縮成形し、高温で加熱処理して得たものであることを特徴とする単層カーボンナノチューブの製造方法を、第3には、金属化合物が、金属の硝酸塩、炭酸塩、酸化物、塩化物、窒化物、硫化物である金属無機化合物、あるいは、金属のフタロシアニン、フェロセン、ニッケロセンである金属有機化合物または錯体の1種または2種以上であることを特徴とする単層カーボンナノチューブの製造方法を、第4には、金属化合物が、 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6(H_2O)$ と $Co(NO_3)_2 \cdot 6(H_2O)$ 、あるいは NiO と Co_3O_4 の組み合わせであることを特徴とする単層カーボンナノチューブの製造方法を、第5には、金属化合物内の金属粒子の平均粒径が20nm以下であることを特徴とする単層カーボンナノチューブの製造方法を、加えて、第6に

は、エネルギーの供給をアーク放電法またはレーザーアブレーションにより行うことを特徴とする単層カーボンナノチューブの製造方法を提供する。

【0009】さらに、第7には、この出願の発明は、上記第1ないし第6いずれかの発明の単層カーボンナノチューブの製造方法により得られることを特徴とする単層カーボンナノチューブを、また、第8には、上記第1ないし第6いずれかの発明の単層カーボンナノチューブの製造方法で用いる金属と炭素からなる多孔質体原料をも提供する。

【0010】

【発明の実施の形態】この出願の発明は、上記の通りの特徴を持つものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

【0011】まず、この出願の発明が提供する単層カーボンナノチューブの製造方法は、金属と炭素からなる多孔質体原料にエネルギーを供給することで単層カーボンナノチューブを得ることを特徴としている。

【0012】すなわち、この出願の発明者らは、単層カーボンナノチューブの原料体として従来より広く一般に用いられてきた金属を含む炭素の焼結体を用いる代わりに、多孔質体原料を用いることにより、原料体内での供給エネルギーの拡散を抑制し、原料気化のためのエネルギー効率を劇的に増加できることを見出した。

【0013】この多孔質体原料は、触媒として、Fe, Co, Ni, Pt, Pd, Rh等の金属を炭素中に混入させ、多孔質体としたものを用いることができる。金属の混合率は必要量でよく、約1原子%程度あれば十分である。

【0014】この様な多孔質体原料にエネルギーを供給することで、供給エネルギーの拡散を抑制し、効率良く単層カーボンナノチューブを製造することができる。エネルギーの供給手段としては、たとえば、アーク放電法やレーザーアブレーション法等の、一般に利用されている各種の方法を適用することができる。

【0015】この出願の発明における多孔質体原料は、たとえば、加熱によりガスを発生する上記金属の金属化合物と炭素を混合、圧縮成形し、そのガス発生温度以上の高温で加熱処理することで簡便に作製することができる。多孔質体原料の形状等は任意とすることができる。

【0016】この場合、金属化合物としては、たとえば、上記金属の硝酸塩、炭酸塩、酸化物、塩化物、窒化物、硫化物、あるいは、フタロシアニン、フェロセン、ニッケロセンまたは錯体等のうちの1種または2種以上を用いることができる。さらには、金属化合物としては、NiOとCo₃O₄、さらには、Ni(NO₃)₂・6(H₂O)とCo(NO₃)₂・6(H₂O)を用いることが好適な例として示される。

【0017】これらの金属化合物、たとえば、Ni(NO₃)₂・6(H₂O)とCo(NO₃)₂・6(H₂O)は、加熱されると、水、窒素および酸素に分解されてガスを発生する。そして、たとえば、昇温速度30 /min、バックグラウンド圧力1×10⁻⁵ Paで測定したスペクトラム量から、窒化物の分解によるガス生成温度は800 K以下と類推され、生成されたガスは1470 Kでほぼなくなることが確認されている。

【0018】すなわち、この出願の発明においては、この様な加熱によるガスの発生により、単層カーボンナノチューブ原料の成形体を多孔質化するようにしている。そして、この多孔質体原料は、従来より一般的に用いられてきた焼結体原料とはその構造を大きく異なるものとする。

【0019】以上のことからわかるように、この出願の発明における金属化合物としては、金属の硝酸塩を用いることが好ましい。その化学式からも明らかのように、たとえば、酸化物よりも窒化物の方がその分解過程におけるガス発生量が多く、多孔質体原料の作製に有用である。

【0020】さらに、この出願の発明において、金属化合物内の金属粒子は、粒径が約20 nm以下と小さい方が、より効率良く単層カーボンナノチューブを製造することができる。たとえば、直径20 nmの金属粒子を含む多孔質体原料を用いた場合には、直径2～10 μmの金属粒子を含む多孔質体原料を用いた場合と比較して、製造される単層カーボンナノチューブの量が約1.4倍にも増加されることが確認されている。

【0021】これによって、マイクロ半導体、マイクロカプセル等のナノオーダ物質の基盤材料として有用な単層カーボンナノチューブを、効率良く、すなわち低コストで大量に得ることができる。

【0022】以下、添付した図面に沿って実施例を示し、この発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。

【0023】

【実施例】単層カーボンナノチューブの原料としてのターゲット材を様々に変化させ、レーザーアブレーション法を利用して単層カーボンナノチューブを製造した。なお、レーザーにはNd:YAGレーザー(波長532 nm、パルス長さ6～7ナノ秒、周波数10 Hz、ビーム直径3 mm、アブレーション時間60秒)を用い、アルゴンガス600 Torr、温度1470 Kの条件で行なった。

【0024】ターゲット材としては、表1に示した6種類のターゲットを用いた。

【0025】

【表1】

ターゲット	配合 (atm%)			金属含有率 (atm%)	原料 (金属、金属化合物)	備考	
	C	Ni	Co				
1	CNiCo 多孔質体	99.80	0.10	0.10	0.20	硝酸塩 Ni(NO ₃) ₂ ·6(H ₂ O), Co(NO ₃) ₂ ·6(H ₂ O)	本 発 明 例
2		99.48	0.26	0.26	0.52		
3		99.76	0.12	0.12	0.24		
4		99.40	0.30	0.30	0.60		
5	CNiCo 焼結体	99.76	0.12	0.12	0.24	直径 2~10 μm の Ni,Co金属粒子	比 較 例
6		99.40	0.30	0.30	0.60		

【0026】ターゲット1~4は、この出願の発明によるものであり、原料の金属化合物として、ターゲット1および2は、硝酸塩であるNi(NO₃)₂·6(H₂O)、Co(NO₃)₂·6(H₂O)を、ターゲット3および4は、酸化物であるNiO、Co₃O₄を用いて作成した多孔質体ターゲットである。なお、ターゲット1~4に含まれる金属粒子の大きさは、~10 μm程度であった。

【0027】一方の、ターゲット5,6は、従来より一般に使用されているものであり、5~10 μmのグラファイト粉末と、2~7 μmのNiおよびCo粒子を配合して焼結させた、焼結体ターゲットである。

<A> ターゲット1~6を用い、レーザー強度を変化させて単層カーボンナノチューブを製造した。その結果、レーザーアブレーション装置のチャンパー出口付近に、単層カーボンナノチューブが堆積物として生成しているのが確認された。

【0028】図1に、ターゲット1~6を用いた場合の、レーザー強度と単層カーボンナノチューブの堆積量との関係を示した。図1より、単層カーボンナノチューブの堆積量はレーザー強度と金属含有率に依存することが分かった。

【0029】金属含有率が同程度のターゲット1,3,5とターゲット2,4,6を比較すると、この出願の発明であるターゲット1~4を用いた場合には、従来のターゲット5,6を用いた場合よりも、より多くの単層カーボンナノチューブが得られることが示された。

【0030】さらに、硝酸塩を用いて作製したこの出願の発明のターゲット1,2は、酸化物を用いて作製したターゲット3,4よりも1.7~2.4倍程度多くの単層カーボンナノチューブを生成できることが確認された。

 上記<A>で得られた堆積物が単層カーボンナノチューブであることを確認するために、堆積物のラマンスペクトラムを測定した。ターゲット2,4,6についてのラマンスペクトラムの測定結果を図2に示した。

【0031】これらのラマンスペクトラムには、165 cm⁻¹、1565 cm⁻¹および1592 cm⁻¹付近に吸収ピークが見られた。さらに、C₆₀に特有の1470 cm⁻¹と、アモルファスカーボンに特有の1350 cm⁻¹にも小さいピークが見られた。

【0032】このことから、それぞれのターゲットから

生成された堆積物が単層カーボンナノチューブであることが確認された。

【0033】また、この出願の発明におけるターゲットは、その構造は異なるものの、本質的な構成は従来のものと同じであることもわかった。

<C> 各ターゲットの微細構造を詳細に観察するために、ターゲットの断面を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。ターゲット1,3,5のSEM像を、それぞれ図3~図5に示した。

【0034】この出願の発明のターゲット1および3は、従来のターゲット5に比べ、非常に大きな孔を有する多孔質構造からなることが確認された。さらには、ターゲット1の方がターゲット3よりも、より大きな孔からなる多孔質構造であることが示された。

<D> ターゲットの原料として用いた金属化合物内の金属粒子の大きさが、単層カーボンナノチューブ生成量に及ぼす影響を調べた。

【0035】前記表1に示した、この出願の発明のターゲット材1,2,3について、金属化合物内の金属粒子の粒径を(a)20 nm、(b)10 μm程度としたものを用いし、それぞれ、ターゲット1a、ターゲット1b、ターゲット2a、...とした。また、従来のターゲット材5についても、原料の金属粒子の粒径を20 nmとしたものを用いし、ターゲット5aとした。

【0036】これら7種類のターゲットを用い、レーザー強度を変化させて単層カーボンナノチューブを製造した。その結果を図6に示した。

【0037】ターゲット1a~ターゲット3bについては、粒径20 nmの金属粒子を用いたものの方が、粒径10 μmの金属粒子を用いたものよりも、多量の単層カーボンナノチューブを製造できることが確認された。

【0038】また、粒径20 nmの金属粒子を用いたターゲット1a、ターゲット2a、ターゲット3aおよびターゲット5aを比較すると、この出願の発明のターゲットターゲット1a、ターゲット2a、ターゲット3aの方が、従来のターゲット5aよりも単層カーボンナノチューブの生成効率がよいことが示された。

【0039】もちろん、この発明は以上の例に限定されるものではなく、細部については様々な態様が可能であることは言うまでもない。

【0040】

【発明の効果】以上詳しく説明した通り、この発明によ

って、生成効率がより高められた単層カーボンナノチューブの製造方法と、その方法により得られ、マイクロ半導体、マイクロカプセルおよびマイクロマシンなどに有用な単層カーボンナノチューブ、およびその方法に用いる多孔質原料が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例における各種ターゲットの、レーザー強度と単層カーボンナノチューブの堆積量との関係を例示した図である。

【図2】実施例における各種ターゲットの、ラマンシフ

トとその強度との関係を例示した図である。

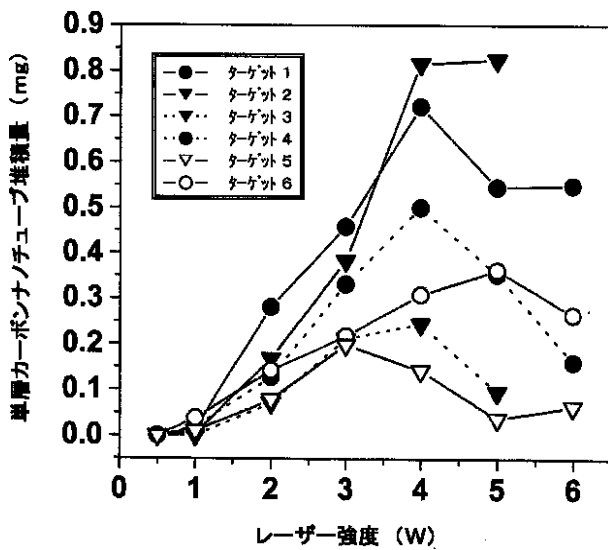
【図3】実施例におけるターゲット1の断面のSEM像を例示した図である。

【図4】実施例におけるターゲット3の断面のSEM像を例示した図である。

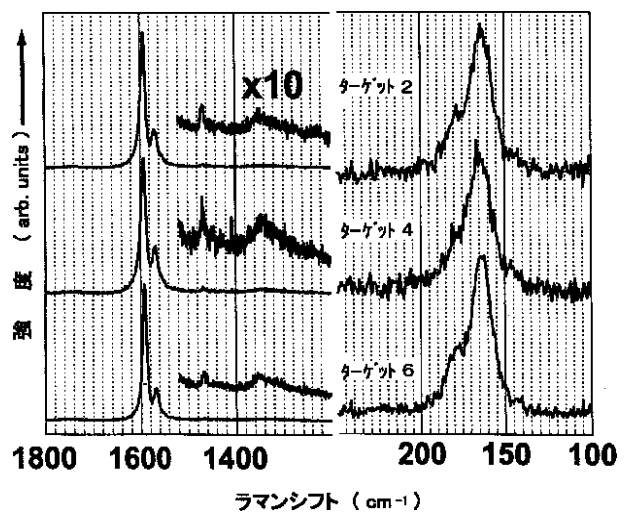
【図5】実施例におけるターゲット5の断面のSEM像を例示した図である。

【図6】実施例における各種ターゲットの、レーザー強度と単層カーボンナノチューブの堆積量との関係を例示した図である。

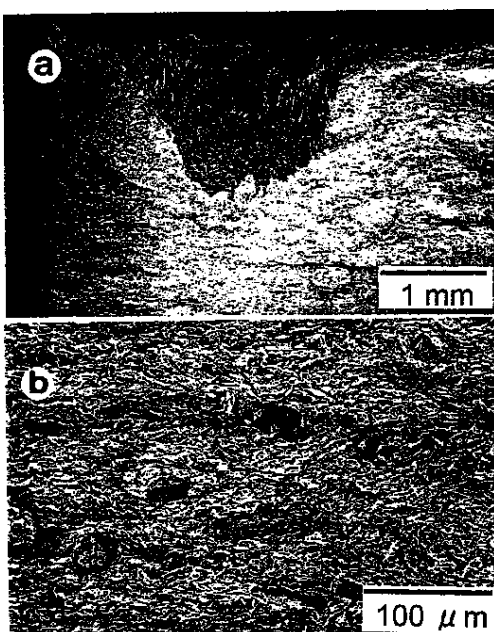
【図1】



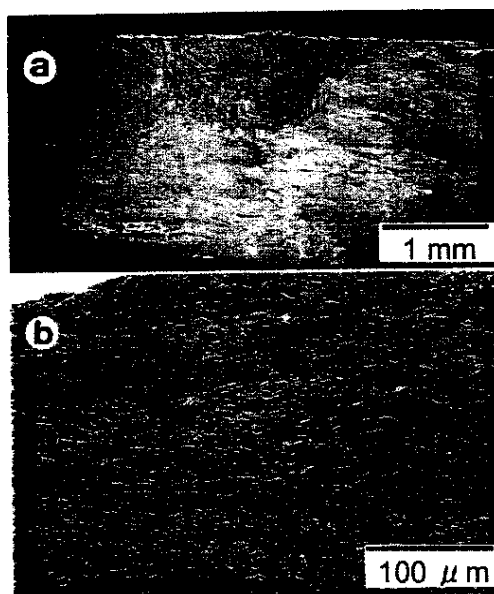
【図2】



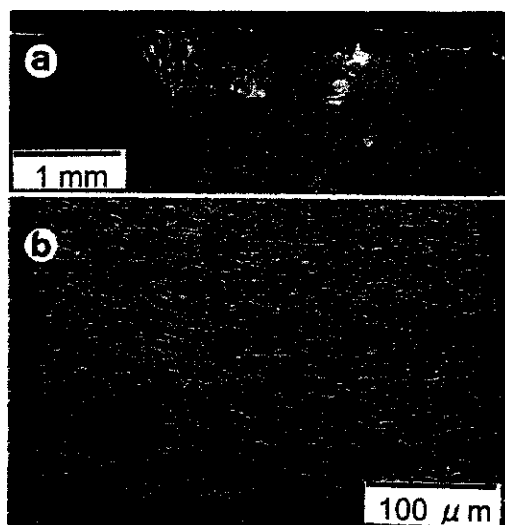
【図3】



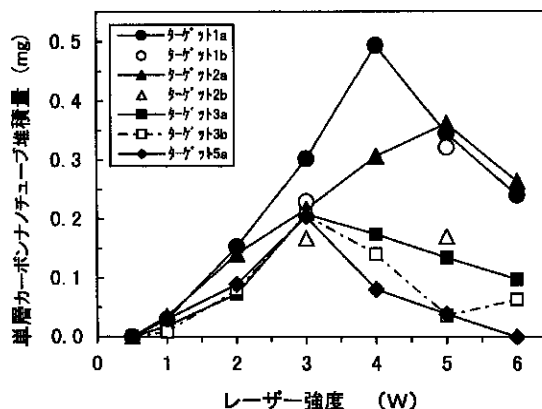
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷
 C 2 3 C 14/28
 // D 0 1 F 9/133

識別記号

F I

テ-マ-ロ-ド^{*} (参考)

C 2 3 C 14/28
 D 0 1 F 9/133

(72) 発明者 張 民芳
 茨城県つくば市谷田部4774 - 1 東谷田川
 団地 2 - 308

F タ-ム (参考) 4G046 CA00 CB01 CC06
 4K029 BA34 BB00 BD01 CA03 DB05
 DB20
 4L037 CS03 FA03 FA04 FA05 PA03
 PA05 PA06 PA24 UA20