

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4045343号
(P4045343)

(45) 発行日 平成20年2月13日(2008.2.13)

(24) 登録日 平成19年11月30日(2007.11.30)

(51) Int.Cl. F1
C01B 31/02 (2006.01) C01B 31/02 I01F

請求項の数 7 (全 12 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2004-164065 (P2004-164065) (22) 出願日 平成16年6月2日(2004.6.2) (65) 公開番号 特開2005-343726 (P2005-343726A) (43) 公開日 平成17年12月15日(2005.12.15) 審査請求日 平成18年10月20日(2006.10.20)</p> <p>特許法第30条第1項適用 2003年12月4日 炭素材料学会発行の「第30回 炭素材料学会年会要旨集」に発表</p> <p>早期審査対象出願</p>	<p>(73) 特許権者 504180239 国立大学法人信州大学 長野県松本市旭三丁目1番1号 (74) 代理人 100077621 弁理士 綿貫 隆夫 (74) 代理人 100092819 弁理士 堀米 和春 (72) 発明者 村松 寛之 長野県長野市若里4-17-1 国立大学 法人信州大学工学部内 (72) 発明者 金 隆岩 長野県長野市若里4-17-1 国立大学 法人信州大学工学部内</p>
---	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブの製造方法および変形カーボンナノチューブ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

反応管内に、反応管の炭素源導入側に副触媒としてモリブデン酸アンモニウムを配置し、該副触媒よりも下流側に主触媒としてクエン酸鉄アンモニウムを配置し、炭素源を不活性ガスと共に反応管内に流して、所要温度で反応させて、カーボンナノチューブ(CNT)を気相成長させる工程と、
生成したCNTを酸化性雰囲気中で500の温度で酸化処理して単層CNTを分解し、二層CNTリッチのCNTに精製する工程とを具備することを特徴とするCNTの製造方法。

【請求項2】

酸化マグネシウムに担持したクエン酸鉄アンモニウムを用い、酸化アルミニウムに担持したモリブデン酸アンモニウムを用いることを特徴とする請求項1記載のCNTの製造方法。

【請求項3】

炭素源としてメタンガスを用い、875～1100の温度で反応させることを特徴とする請求項1または2記載のCNTの製造方法。

【請求項4】

500の温度で酸化処理したCNTをさらに不活性ガス中で1500～2800の温度で熱処理することを特徴とする請求項1～3いずれか1項記載のCNTの製造方法。

【請求項5】

500 の温度で酸化処理したCNTをさらに不活性ガス中で2200～2800 の温度で熱処理することを特徴とする請求項1～3いずれか1項記載のCNTの製造方法。

【請求項6】

500 の温度で酸化処理したCNTをさらに不活性ガス中で2100 の温度で熱処理し、隣接する2つの二層CNTの OUTER層を断面長円状に融合させ、該長円状の1つの OUTER層内に、OUTER層の長軸方向に隣接して2つの INNER層が位置する変形CNTを形成することを特徴とする請求項1～3いずれか1項記載のCNTの製造方法。

【請求項7】

隣接する2つの二層CNTの OUTER層が断面長円状に融合し、該長円状の1つの OUTER層内に、OUTER層の長軸方向に隣接して2つの INNER層が位置することを特徴とする変形CNT。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はカーボンナノチューブ(CNT)の製造方法および変形カーボンナノチューブ(CNT)に関する。

【背景技術】

【0002】

カーボンナノチューブ(CNT)の合成では、SWCNT(単層：シングルウォールCNT)、DWCNT(二層：ダブルウォールCNT)、MWCNT(多層：マルチウォールCNT)が混在した形で得られるのが通例である。

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

ところで、カーボンナノチューブを利用する立場では、特定のCNTを入手できることが望まれる。特にDWCNTは、OUTER層内にINNER層が入れ子状に進入した構造をなし、SWCNTに比べて機械的強度が強く柔軟である上、直径はSWCNTと同等レベルの直径(数nm)である。そのため応用範囲が広く、機能的複合材料や電界放出源としての応用が見込まれている。

しかし、このようなDWCNTを選択的に、しかも工業的に生産できる技術は開発されていない。

30

本発明は、上記課題に鑑みてなされ、DWCNTを選択的に、工業的に生産できる技術を初めて確立した。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明に係るCNTの製造方法は、反応管内に、反応管の炭素源導入側に副触媒としてモリブデン酸アンモニウムを配置し、該副触媒よりも下流側に主触媒としてクエン酸鉄アンモニウムを配置し、炭素源を不活性ガスと共に反応管内に流して、所要温度で反応させて、カーボンナノチューブ(CNT)を気相成長させる工程と、生成したCNTを酸化性雰囲気中で500 の温度で酸化処理して単層CNTを分解し、二層CNTリッチのCNTに精製する工程とを具備することを特徴とする。

40

副触媒(コンディショニング触媒)としてモリブデン酸アンモニウムを用いることによって、DWCNTリッチのCNTを製造することができた。

また、上記のようにして生成したCNTを酸化性雰囲気中で500 の温度で酸化処理することにより、SWCNTを分解し、DWCNTがよりリッチなCNTに精製することができる。

【0005】

酸化マグネシウムに担持したクエン酸鉄アンモニウムを用い、酸化アルミニウムに担持したモリブデン酸アンモニウムを用いると好適である。

炭素源としてメタンガスを用い、875～1100 の温度で反応させると好適である

50

【0006】

上記500の温度で酸化処理したCNTをさらに不活性ガス中で1500～2800の温度範囲で熱処理することにより、熱的安定性の高いDWCNTを得ることができる。

【0007】

特に、2200～2800の温度で熱処理することによって、2つのDWCNTが融合した径の大きな再編DWCNTが得られる。

【0008】

上記500の温度で酸化処理したCNTをさらに不活性ガス中で2100の温度で熱処理することにより、隣接する2つの二層CNTの OUTER層を断面長円状に融合させ、該長円状の1つの OUTER層内に、 OUTER層の長軸方向に隣接して2つの INNER層が位置する変形CNTを形成することができる。

【0009】

本発明に係る変形CNTは、隣接する2つの二層CNTの OUTER層が断面長円状に融合し、該長円状の1つの OUTER層内に、 OUTER層の長軸方向に隣接して2つの INNER層が位置することを特徴とする。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、DWCNTがリッチなCNTを製造することができる。また、高い熱的安定性を有し、高電流で用いられるフィールドエミッタ等として好適に用いることができるDWCNTを得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下本発明の好適な実施例を添付図面に基づいて詳細に説明する。

図1は、合成装置（水平電気炉）10の説明図である。

12は反応管で、周辺に電熱ヒータ14配置がされ、反応管12内が加熱されるようになっている。

反応管12内に、主触媒として鉄塩を含む基板16を、副触媒としてモリブデン酸塩を含む基板18を配置する。

【0012】

主触媒としての鉄塩は、これに限定されるものではないが、クエン酸鉄アンモニウム水溶液（3wt%）中に酸化マグネシウムを浸漬して、この酸化マグネシウムにクエン酸鉄アンモニウムを担持したものをを用いた。クエン酸鉄アンモニウムは食品添加物としても認められているもので、環境にもやさしいので好適である。

【0013】

副触媒（コンディショニング触媒）としてのモリブデン酸塩は、これに限定されるものではないが、ナノサイズの酸化アルミニウムパウダーにモリブデン酸アンモニウムを担持したものをを用いた。副触媒にモリブデン酸塩を用いることによって、DWCNTが95%以上の収量となる、DWCNTリッチのCNTを得ることができる。

【0014】

上記の反応管12内に、炭素源を不活性ガス（キャリアガス）と共に流して、所要温度で反応させて、カーボンナノチューブ（CNT）を気相成長させるのである。

炭素源は特に限定されるものではないが、メタンガスを好適に用いることができる。不活性ガスはアルゴンガスが好適である。

【0015】

実施例では、上記両触媒を配置した反応管12内をアルゴンガスでパージした後、反応管12内の温度を上げていき、ターゲットの温度に達した後、反応管12内に、アルゴンガスで希釈したメタンガス（容積比1：1）を、毎分200ml程度の流量で流し、10～15分間、875～1100の温度で反応させてCNTを気相成長させた。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 6 】

生成したサンプルを、F E S E M (Field Emission Scanning Electron Microscopy)、H R - T E M (High Resolution Electron Transmission Microscopy)、ラマン分光分析を用いて構造の解析を行った。

それぞれの生成温度による生成サンプルのH R - T E M観察を行った結果を図2～図7に示す。

【 0 0 1 7 】

875における生成物をみると直径の細い(1nm以下)DWCNTが多く存在することがわかった。それに比べて1000以上では直径の大きい(2nm以上)DWCNTが多く生成されていることがわかった。しかし、それぞれの生成温度によるDWCNTを観察すると、生成温度が高いほどDWCNTの直径が太くなるというわけではないという傾向が見てとれた。

10

【 0 0 1 8 】

DWCNTの直径は、生成温度が875～1000の間では温度に比例して大きくなり、1000以上では直径はあまり変わらず、生成温度を上げるとチューブ自体の構造が不完全なものになっていることがHR-TEM像からわかった。しかし、同時に存在するMWCNTの結晶性はいいことがわかった。

【 0 0 1 9 】

そして、1100では節があるカーボンナノチューブが含まれていることも確認できた。これは高温のために触媒が大きく、かつ粘度の低い液状になり、CNTが先端成長すると共に触媒が伸ばされた形状になり、それに伴い節のようなものができたと考えられる。

20

【 0 0 2 0 】

それぞれのCNTをラマン分光分析により解析をした結果を図8に示す。ここからわかるように、生成温度が950以上ではSWCNTやDWCNTの直径に依存するRBM(Radial Breathing Mode)が大きく変化している。これはTEM観察で確認したとおり、存在するDWCNTの直径や結晶性が大きく変わり、さらに直径の大きいDWCNTが多くを占めているということを示している。また、1100ではRBMが確認できなかった。これはSWCNTや直径の細いDWCNTが存在しなくなったことを意味すると考えられる。

30

【 0 0 2 1 】

上記のように、主触媒として鉄塩を、副触媒としてモリブデン酸塩を用い、炭素源を不活性ガス雰囲気下875～1100の温度で熱分解し、気相成長させることで、DWCNTが95%以上含むCNTの合成が行えた。

【 0 0 2 2 】

次に、上記のようにして生成したCNTを酸化性雰囲気中で約500の温度で酸化処理してSWCNTを分解し、DWCNTのさらにリッチなCNTに精製した。

具体的には、まず、上記のように生成したCNTを、FeとMgOを除去するために、35%塩酸中に9時間浸漬した。次いで、500で20分間、空気中で酸化処理した。

【 0 0 2 3 】

SWCNTはDWCNTやMWCNTに比較して酸素に対するより高い化学的反応性を示すので、500での酸化処理によりSWCNTが分解され、SWCNTの割合が減少する。したがって、DWCNTがより高い割合で含むように精製されるのである。また、この500での酸化処理により、CNT表面のアモルファス層も熱分解し、炭素六角網層の表面が露出するので、より活性の高いCNTとなる。

40

【 0 0 2 4 】

図9は、この精製されたDWCNTの状態を示すHR-TEMイメージを示し、多数本のDWCNTがバンドル(束)状態に集合した状態となっている。このDWCNTの OUTER層の直径は約1.6nmであり、INNER層の直径は約0.9nmであった。

上記のように、高純度に精製されたDWCNTが得られる(多少のMWCNTを含む)

50

。このDWCNTは、同軸構造に由来するユニークな物理的、化学的性質を有することから、種々の複合材料として好適に用い得る。

【0025】

次に、上記のように精製したDWCNTをさらに高温で熱処理することによって、より熱的安定性に優れ、高電流で用いるフィールドエミッタの材料等として好適に使用できるDWCNTを得ることができる。

この熱処理は、高純度の不活性ガス(アルゴンガス)雰囲気中で、1500~2800の種々の温度で、約30分間行った。

【0026】

図10は、1500~2800の種々の温度で熱処理したDWCNTのラマンスペクトルを示す。なお、サンプルは、上記のように反応温度875で反応させて得たCNTを、さらに500の温度で空气中で酸化処理したものを、これを上記種々の温度で熱処理したものである。

10

【0027】

図10から明らかなように、ラマンスペクトルの 312 cm^{-1} におけるピークが、1500の熱処理のものでかなり低下し、2000の熱処理でほぼ完全に消失している。この 312 cm^{-1} におけるピークはSWCNTの存在によるものと考えられ、したがって、高温での熱処理によりSWCNTが分解されるのであり、2000での熱処理でSWCNTはほぼ完全に分解されて消失し、よりDWCNTがリッチなCNTに精製されることがわかる。実際に、HR-TEMによる観察で、2000までの処理温度で、DWCNTが多く存在することが確認されている。

20

【0028】

2000での熱処理により、極めて純粋なDWCNTを製造できることは、その高い構造的安定性、熱的安定性により、高電流フィールドエミッタとして用いることを可能とする。すなわち、SWCNTは、エミッタ電流が閾値を越えたとき、容易にダメージを受けることが知られているが、上記熱処理によりSWCNTをほとんど含まなくなるからである。

【0029】

2100での熱処理では、興味のある変化が見られた(図11)。

むしろ、図10からも明らかなように、2100の熱処理でSWCNTは消失している。

30

図11は、2100で熱処理したDWCNTのHR-TEMイメージである。このイメージは、DWCNTのシーケンシャルな変化プロセスを示している。

【0030】

図11中の(I)区では、隣接する2つのDWCNTのアウト層が、合併、再結合し、1つの、断面が長円状をなすアウト層に変形(融合)しはじめている。図11の(II)区では、隣接する2つのDWCNTのアウト層が、完全に1つの断面長円状のアウト層に融合し、この長円状の1つのアウト層内に、アウト層の長軸方向に隣接して2つのインナー層が位置する変形CNTが形成されている。この変形CNTは、長円状のアウト層内の長軸方向両サイドにインナー層が位置し、1つの安定した状態を形成している。この変形CNTは、2100近辺のかなりクリティカルな(幅の狭い温度範囲)熱処理温度範囲で、DWCNTから変形CNTに移行すると考えられる。この変形CNTは、構造上の違いから、他の構造のCNTとは、その物理的、化学的に異なる特性を有するものと考えられ、その有効な新規な用途開発が期待される。

40

図11の(III)区では、(II)区における閉じられたスペース内の2つのインナー層が分解し、アウト層の内壁に沿って展開して1つのシングルインナー層を形成し初めている。すなわち、より大きな径の1つのDWCNTに再編されようとしている。このことは熱処理温度が高く(2200以上)なるにつれ、より大きな径のDWCNTに再編されることを示唆している。

【0031】

50

図12は、同量のCNTを上記の種々の処理温度で熱処理した場合の、DWCNTのインナー層の直径の大きさを計測すると共に、インナー層の直径の大きさ毎にDWCNTの数を計数したものである。

図12から明らかなように、2000の熱処理温度のものまではインナー層の大きさやDWCNTそのものの数に大きな変化はない。2100のものでは、DWCNTの数に大きな変化は見られないが、上記のように、変形CNTに変化している。2200から2500までは、DWCNTの数そのものも減少し、またその直径も熱処理温度が高くなるにつれ、大径なものに移行している。これは、上記のように、2つのDWCNTが1つのより大きな径のDWCNTに再編されるためである。2800の熱処理のものでは、DWCNTの数そのものが大幅に減少し、またその直径も一段と大きく変化している。

10

【0032】

当初のインナー層の直径の大きさは、平均約0.89nmであるが、図12からわかるように、2500での熱処理のものでは、インナー層の直径が約3nm程度にまで大きくなっている。

2200~2500のものでは、かなりのDWCNTがより直径の大きなDWCNTに変化している。このような高温で熱処理されたDWCNTはそれだけ熱的に安定であり、また直径も大きくなっていることから、さらなる新規な用途開発が期待される。

なお、より大きな直径のDWCNTに再編された場合であっても、そのアウター層とインナー層との層間隔はそれ程変化しないことがわかっている。図11の(III)区の再編DWCNTのアウター層とインナー層との間隔は、その周辺に存在するDWCNTのそれと大差ないことがわかる。

20

【図面の簡単な説明】

【0033】

【図1】合成装置の説明図である。

【図2】875の反応温度で合成したCNTのTEMイメージである。

【図3】900の反応温度で合成したCNTのTEMイメージである。

【図4】950の反応温度で合成したCNTのTEMイメージである。

【図5】1000の反応温度で合成したCNTのTEMイメージである。

【図6】1050の反応温度で合成したCNTのTEMイメージである。

30

【図7】1100の反応温度で合成したCNTのTEMイメージである。

【図8】それぞれの反応温度で得たCNTのラマンスペクトルである。

【図9】精製されたDWCNTのTEMイメージである。

【図10】1500~2800の種々の温度で熱処理したDWCNTのラマンスペクトルである。

【図11】2100で熱処理したDWCNTのTEMイメージである。

【図12】CNTを種々の温度で熱処理した場合の、インナー層の直径毎のDWCNTの数を示すグラフである。

【符号の説明】

【0034】

10 合成装置

12 反応管

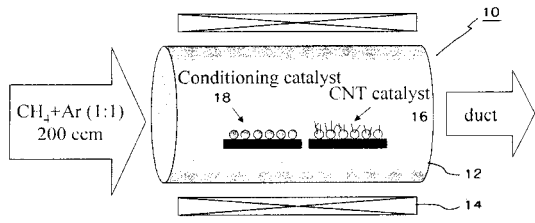
14 電熱ヒータ

16 鉄塩

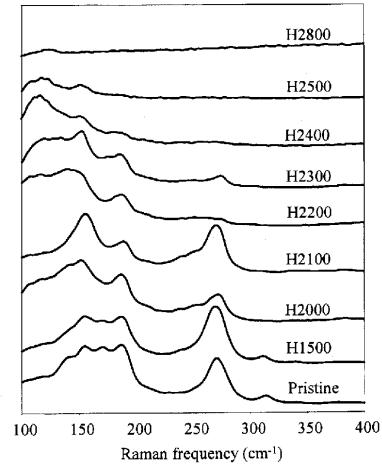
18 モリブデン酸塩

40

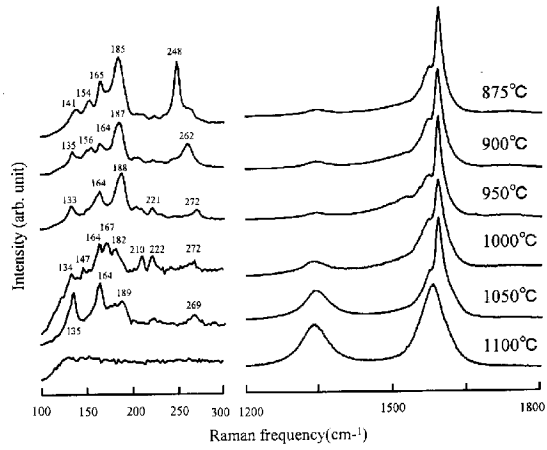
【 図 1 】



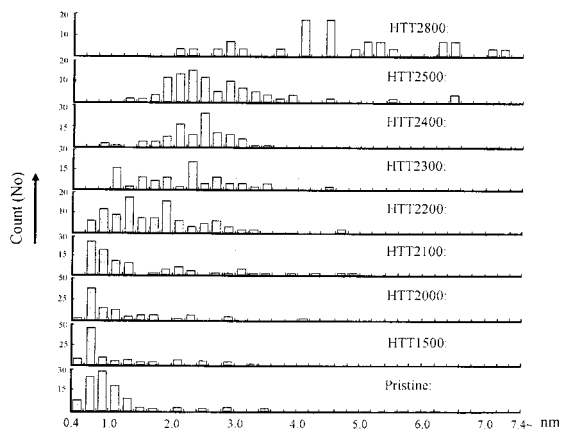
【 図 10 】



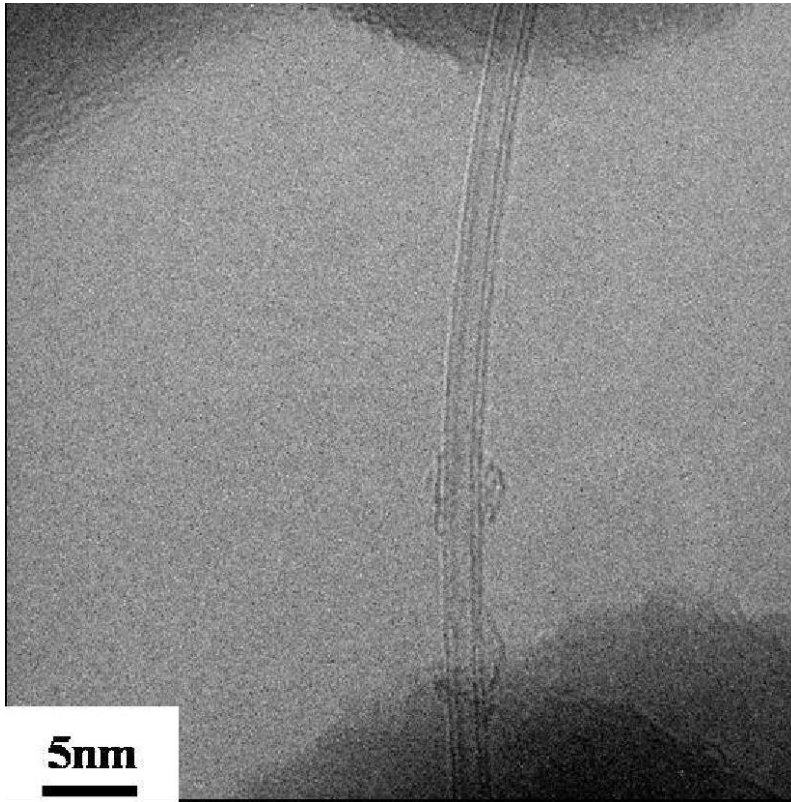
【 図 8 】



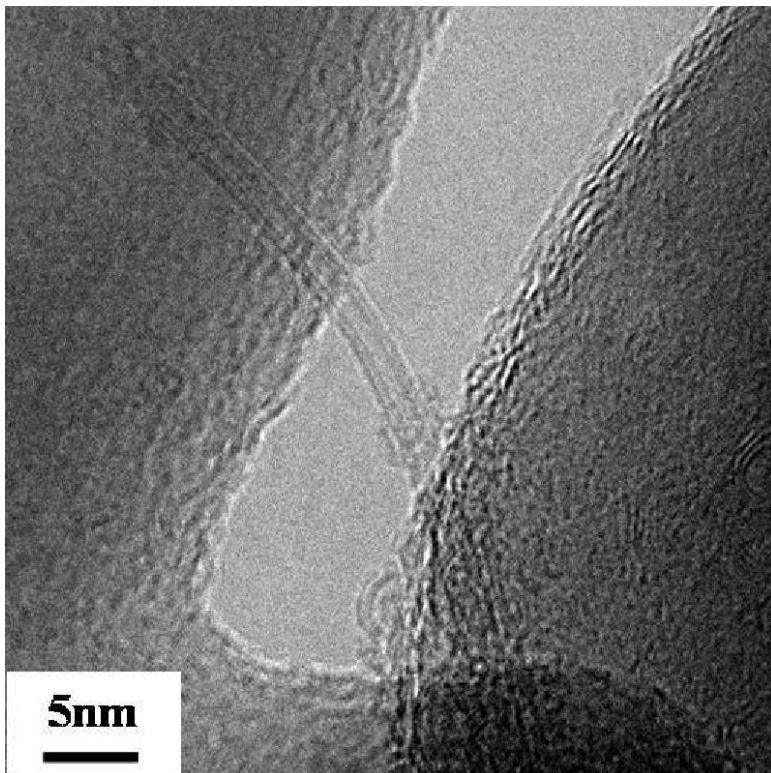
【 図 12 】



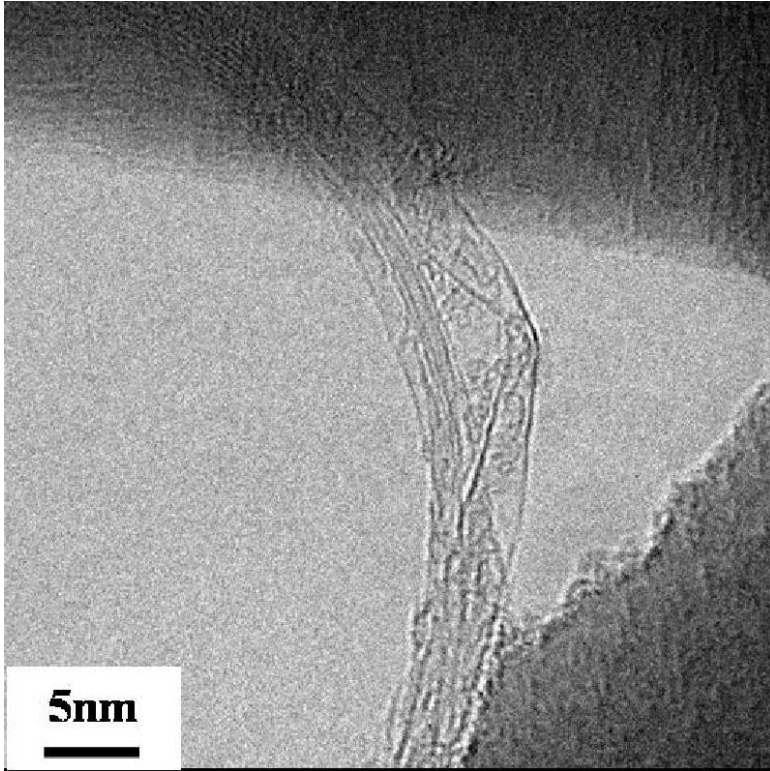
【 図 2 】



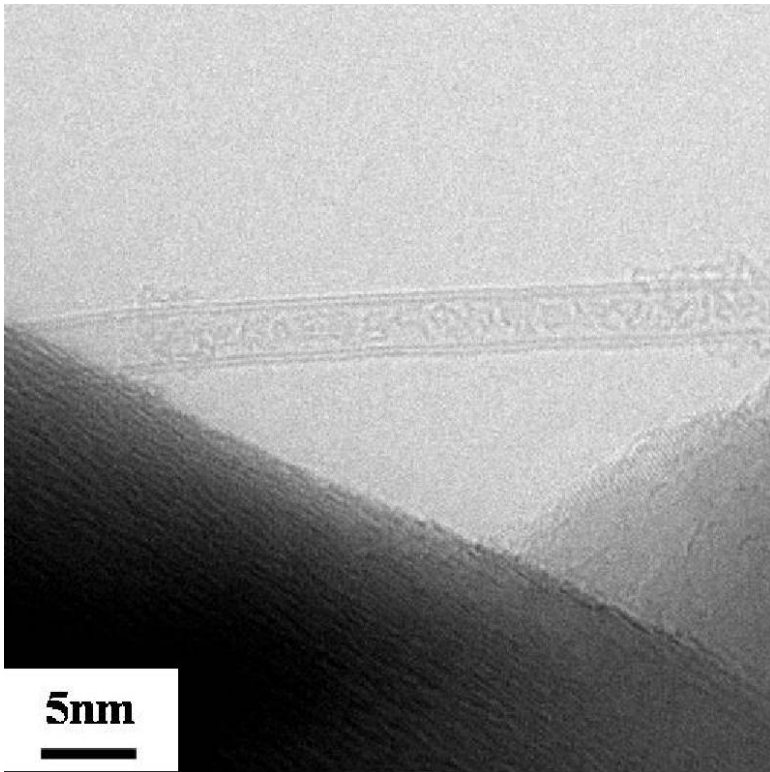
【 図 3 】



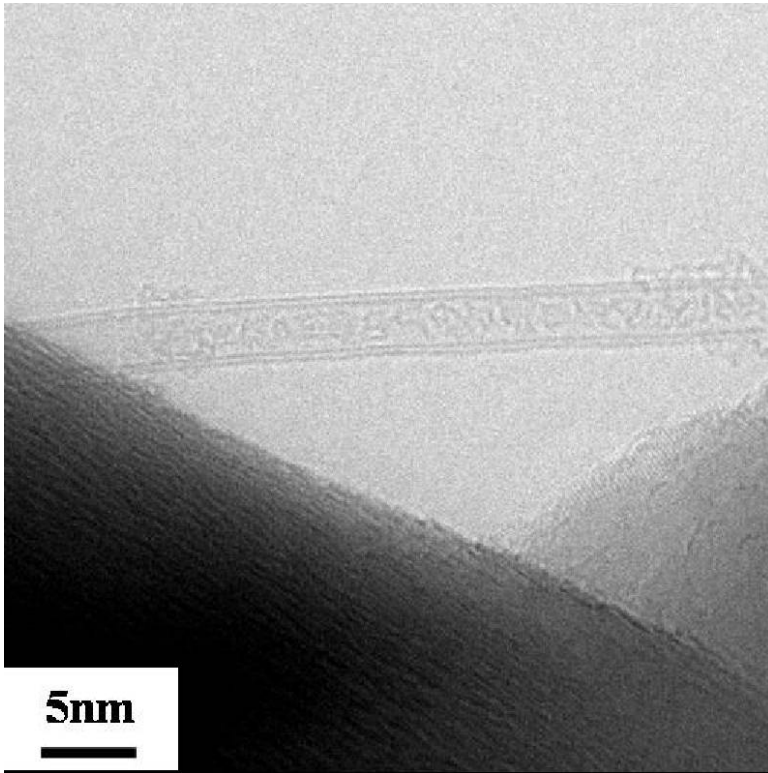
【 図 4 】



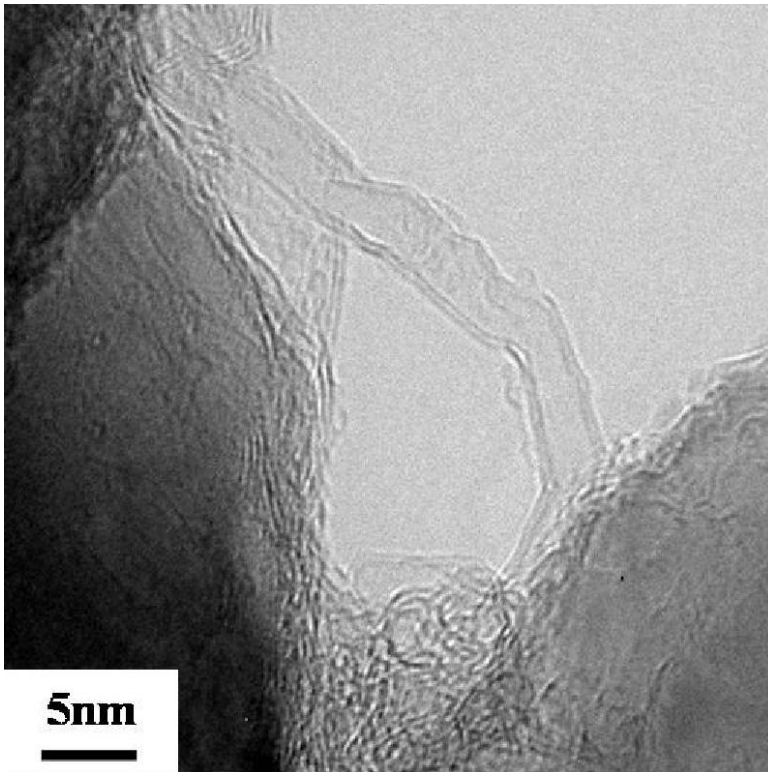
【 図 5 】



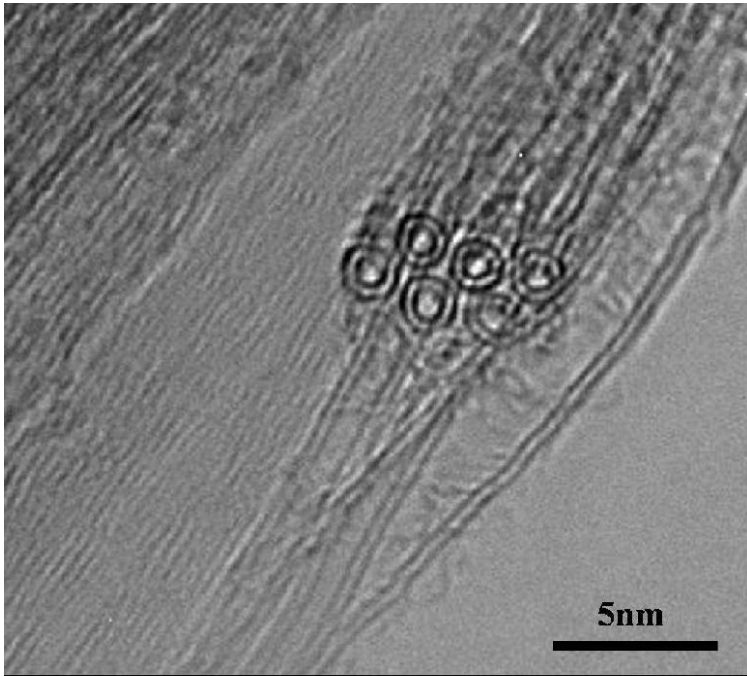
【 図 6 】



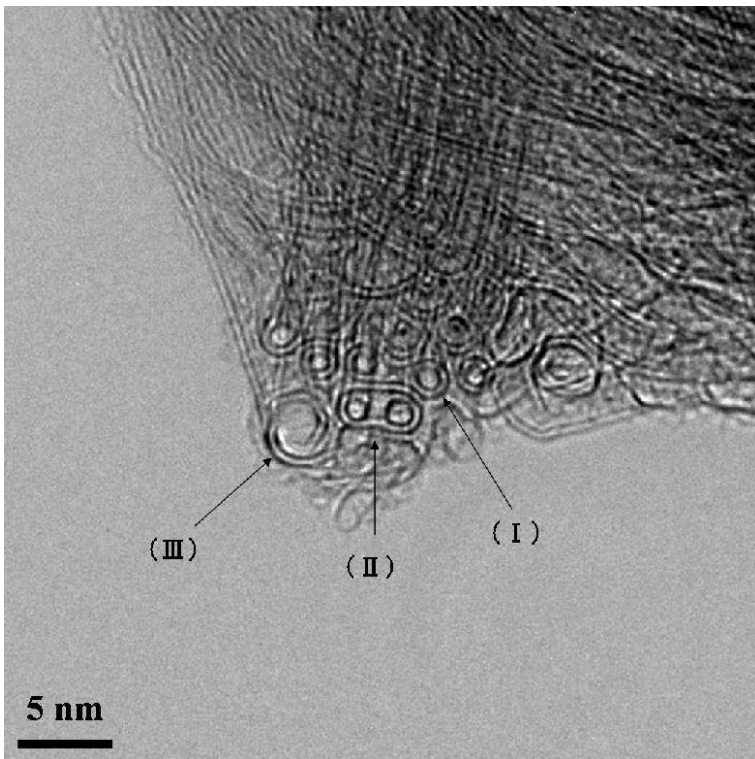
【 図 7 】



【 図 9 】



【 図 11 】



フロントページの続き

(72)発明者 林 卓哉

長野県長野市若里4-17-1 国立大学法人信州大学工学部内

(72)発明者 遠藤 守信

長野県須坂市臥竜一丁目4-8

審査官 吉田 直裕

(56)参考文献 SHAH N. et.al., Production of Hydrogen and Carbon Nanostructures by Non-oxidative Catalytic Dehydrogenation of Ethane and Propane, Energy & Fuels, 2004年 5月, Vol.18 No.3, p.727-735

黒田圭児, 外4名, Mo/Fe(or Co)/MgO触媒を用いた薄層カ-ボンナノチューブの合成, 日本化学会講演予稿集, 2004年 3月11日, Vol.84th No.1, p.58

B.C.Liu, et al, Single-walled carbon nanotubes produced by catalytic chemical vapor deposition of acetylene over Fe-Mo/MgO catalyst, Chemical Physics Letters, 2003年12月 2日, Vol.383, p.104-108

Seung Chul Lyu, et al, Large-scale synthesis of high-quality double-walled carbon nanotubes by catalytic decomposition of n-hexane, J.PHYS.CHEM.B, 2004年 1月23日, Vol.108, p.2192-2194

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 31/02

JMEDPlus(JDream2)

Science Direct