

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02007/088829

発行日 平成21年6月25日(2009.6.25)

(43) 国際公開日 平成19年8月9日(2007.8.9)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
CO1B 31/02	(2006.01)	CO1B 31/02	IO1F	4G146
BO1J 31/04	(2006.01)	BO1J 31/04	M	4G169

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 21 頁)

出願番号	特願2007-556855 (P2007-556855)	(71) 出願人	503360115 独立行政法人科学技術振興機構 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(21) 国際出願番号	PCT/JP2007/051438	(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
(22) 国際出願日	平成19年1月30日(2007.1.30)	(74) 代理人	100093230 弁理士 西澤 利夫
(31) 優先権主張番号	特願2006-23800 (P2006-23800)	(72) 発明者	飯島 澄男 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
(32) 優先日	平成18年1月31日(2006.1.31)	(72) 発明者	湯田坂 雅子 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノホーン担持体とカーボンナノチューブの合成方法

(57) 【要約】

カーボンナノチューブ生成用の触媒金属もしくはその化合物がカーボンナノホーンに内包もしくは外壁担持されている化学気相堆積法(CVD)によるカーボンナノチューブ生成用のカーボンナノホーン担持体を構成し、これを用いたCVD反応によりカーボンナノチューブを合成する。非炭素系の担体を使用することなく、カーボンナノチューブの回収精製が容易であって、その長さの制御も可能とされる、カーボンナノチューブ合成のための新しい技術手段を提供する。



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

カーボンナノチューブ生成用の触媒金属もしくはその化合物がカーボンナノホーンに内包もしくはカーボンナノホーンの外壁に担持されていることを特徴とする化学気相堆積法によるカーボンナノチューブ生成用のカーボンナノホーン担持体。

【請求項 2】

触媒金属もしくはその化合物は、Fe、Ni、Co、Pt、Mo、W、Mg およびこれらの合金並びにこれらの化合物のうちの 1 種または 2 種以上であることを特徴とする請求項 1 のカーボンナノホーン担持体。

【請求項 3】

化合物が無機酸塩、有機酸塩、錯体および有機金属化合物のいずれかの形態であることを特徴とする請求項 2 のカーボンナノホーン担持体。

【請求項 4】

カーボンナノホーンは、側部および頂部の少なくともいずれかに開孔を有していることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかのカーボンナノホーン担持体。

【請求項 5】

カーボンナノチューブ生成用の触媒金属もしくはその化合物とカーボンナノチューブ炭素源化合物とがカーボンナノホーンに内包もしくはカーボンナノホーンの外壁に担持されていることを特徴とする化学気相堆積法によるカーボンナノチューブ生成用のカーボンナノホーン担持体。

【請求項 6】

触媒金属もしくはその化合物は、Fe、Ni、Co、Pt、Mo、W、Mg およびこれらの合金並びにこれらの化合物のうちの 1 種または 2 種以上であることを特徴とする請求項 5 のカーボンナノホーン担持体。

【請求項 7】

化合物が無機酸塩、有機酸塩、錯体および有機金属化合物のいずれかの形態であることを特徴とする請求項 6 のカーボンナノホーン担持体。

【請求項 8】

炭素源化合物は、フラーレン、フタロシアニンおよび低蒸気圧炭素化合物のうちの 1 種または 2 種以上であることを特徴とする請求項 5 から 7 のいずれかのカーボンナノホーン担持体。

【請求項 9】

カーボンナノホーンは、側部および頂部の少なくともいずれかに開孔を有していることを特徴とする請求項 5 から 8 のうちのいずれかのカーボンナノホーン担持体。

【請求項 10】

請求項 1 から 4 のいずれかのカーボンナノホーン担持体の存在下に、炭素源化合物を用いて、不活性ガスもしくは不活性ガスと水素との混合ガス雰囲気中において、500～1200 の温度範囲で化学気相堆積反応させてカーボンナノチューブを生成させることを特徴とするカーボンナノチューブの合成方法。

【請求項 11】

請求項 5 から 9 のいずれかのカーボンナノホーン担持体の存在下に、不活性ガスもしくは不活性ガスと水素との混合ガス雰囲気中において、500～1200 の温度範囲で化学気相堆積反応させてカーボンナノチューブを生成させることを特徴とするカーボンナノチューブの合成方法。

【請求項 12】

炭素源化合物を共存させることを特徴とする請求項 11 のカーボンナノチューブの合成方法。

【請求項 13】

カーボンナノホーンに内包もしくは外壁に担持させる炭素源化合物の形態を異ならせることにより、得られるカーボンナノチューブの長さを制御することを特徴とする請求項 1

10

20

30

40

50

1 または 1 2 のカーボンナノチューブの合成方法。

【請求項 1 4】

炭素源化合物の形態が固形であることを特徴とする請求項 1 3 のカーボンナノチューブの合成方法。

【請求項 1 5】

触媒金属あるいはその化合物の種類を異ならせることにより、得られるカーボンナノチューブの層数を制御することを特徴とする請求項 1 0 から 1 4 のいずれかのカーボンナノチューブの合成方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、カーボンナノチューブの新しい合成法を可能とする触媒担持カーボンナノホーン(NHs)とこれを用いたカーボンナノホーン(NT)の合成方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、カーボンナノチューブ(NT)の化学気相堆積法:CVD法による作製においては、Fe、Ni、Co、Pt、W、Mo等の金属触媒担持体としてSi、SiO₂、MgO、Al₂O₃などが用いられている。また、炭素源としては、メタン、エタン、アセチレン、ベンゼン、アルコール等の有機物ガスあるいはCOガス等が用いられている。これらの触媒の存在下に、炭素源化合物を用いて高温加熱し、CVD反応によって単層カーボンナノチューブ(SWNT)を合成している。

20

【0003】

しかしながら、この従来の方法においては、触媒担持体が炭素以外の無機物であったため(たとえば特許文献1および2を参照)、ナノチューブ生成後、担持体の除去が必要であった。このため、カーボンナノチューブの回収精製には負担となって実用上の大きな問題となっていた。

【0004】

また、従来CVD法においてはカーボンナノチューブの長さを制御することが難しいという問題があった。

30

【特許文献1】特表2005-532976号公報

【特許文献2】特開2005-126323号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、以上のとおりの背景から、従来の問題点を解消し、非炭素系の担体を使用することなく、カーボンナノチューブの回収精製が容易であって、その長さの制御も可能とされ、カーボンナノチューブ合成のための新しい技術手段を提供することを課題としている。

40

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、上記の課題を解決するための手段として、以下のことを特徴としている。

【0007】

第1:カーボンナノチューブ生成用の触媒金属もしくはその化合物がカーボンナノホーンに内包もしくはカーボンナノホーンの外壁に担持されていることを特徴とする化学気相堆積法によるカーボンナノチューブ生成用のカーボンナノホーン担持体。

【0008】

第2:触媒金属もしくはその化合物は、Fe、Ni、Co、Pt、Mo、W、Mgおよびこれらの合金並びにこれらの化合物のうちの1種または2種以上であることを特徴とす

50

る上記第1のカーボンナノホーン担持体。

【0009】

第3：化合物が無機酸塩、有機酸塩、錯体および有機金属化合物のいずれかの形態であることを特徴とする上記第2のカーボンナノホーン担持体。

【0010】

第4：カーボンナノホーンは、側部および頂部の少なくともいずれかに開孔を有していることを特徴とする上記第1から第3のいずれかのカーボンナノホーン担持体。

【0011】

第5：カーボンナノチューブ生成用の触媒金属もしくはその化合物とカーボンナノチューブ炭素源化合物とがカーボンナノホーンに内包もしくはカーボンナノホーンの外壁に担持されていることを特徴とする化学気相堆積法によるカーボンナノチューブ生成用のカーボンナノホーン担持体。

10

【0012】

第6：触媒金属もしくはその化合物は、Fe、Ni、Co、Pt、Mo、W、Mgおよびこれらの合金並びにこれらの化合物のうちの1種または2種以上であることを特徴とする上記第5のカーボンナノホーン担持体。

【0013】

第7：化合物が無機酸塩、有機酸塩、錯体および有機金属化合物のいずれかの形態であることを特徴とする上記第6のカーボンナノホーン担持体。

【0014】

第8：炭素源化合物は、フラーレン、フタロシアニンおよび低蒸気圧炭素化合物のうち1種または2種以上であることを特徴とする上記第5から第7のいずれかのカーボンナノホーン担持体。

20

【0015】

第9：カーボンナノホーンは、側部および頂部の少なくともいずれかに開孔を有していることを特徴とする上記第5から第8のうちのいずれかのカーボンナノホーン担持体。

【0016】

第10：上記第1から第4のいずれかのカーボンナノホーン担持体の存在下に、炭素源化合物を用いて、不活性ガスもしくは不活性ガスと水素との混合ガス雰囲気中において、500～1200の温度範囲で化学気相堆積反応させてカーボンナノチューブを生成させることを特徴とするカーボンナノチューブの合成方法。

30

【0017】

第11：上記第5から第9のいずれかのカーボンナノホーン担持体の存在下に、不活性ガスもしくは不活性ガスと水素との混合ガス雰囲気中において、500～1200の温度範囲で化学気相堆積反応させてカーボンナノチューブを生成させることを特徴とするカーボンナノチューブの合成方法。

【0018】

第12：炭素源化合物を共存させることを特徴とする上記第11のカーボンナノチューブの合成方法。

【0019】

第13：カーボンナノホーンに内包もしくは外壁に担持させる炭素源化合物の形態を異ならせることにより、得られるカーボンナノチューブの長さを制御することを特徴とする上記第11または第12のカーボンナノチューブの合成方法。

40

【0020】

第14：炭素源化合物の形態が固形であることを特徴とする上記第13のカーボンナノチューブの合成方法。

【0021】

第15：触媒金属あるいはその化合物の種類を異ならせることにより、得られるカーボンナノチューブの層数を制御することを特徴とする上記第10から第14のいずれかのカーボンナノチューブの合成方法。

50

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】図1は、酢酸鉄内包のNHoxのTEM写真(1cm:20nm)である。

【図2】図2は、実施例1のSWNTのTEM写真(左図1cm:300nm、右図1cm:25nm)である。

【図3】図3は、実施例1のSWNTのラマンスペクトル図である。

【図4】図4は、実施例2のMWNTのTEM写真(左図3cm:50nm、左図3cm:20nm)である。

【図5】図5は、実施例3のDWNTのTEM(左1cm:35nm、右3cm:2nm)写真である。

【図6】図6は、実施例4でのTEM写真(左1cm:10nm、右3cm:20nm)である。

【図7】図7は、実施例4でのラマンスペクトル図である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

本発明は上記のとおりの特徴をもつものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

【0024】

本発明における「カーボンナノホーン」については、通常は、個々のホーン形状体が集合してホーン形状の閉鎖点部が外方に向いた「ダリア状」等の形態や複数個のホーン形状体が数個以上集合した形態を構成したものとして考慮される。

【0025】

すなわち以後の説明において複数形態を示す「NHs」と略記されるものとして定義される。そしてこれらのNHsは、その側部や頂部に開孔を有していてもよい。この開孔は、NHsを構成するホーン形状体の1個以上の各々に形成されたものであることを意味している。

【0026】

本発明においては、発明者が開発した方法をはじめとして各種の方法により製造されたカーボンナノホーン(NHs)が使用対象とされてよい。そして、開孔部の形成についても、酸素を作用させる発明者らの開発した方法等が適宜に採用される。

【0027】

本発明においては、このような公知もしくは各種の方法により製造されたカーボンナノホーン(NHs)であって、しかも開孔部を有し、あるいは有していないもの、さらには許容される範囲での官能基を結合しているものであってよい。

【0028】

カーボンナノホーン(NHs)へのカーボンナノチューブ(NT)生成用の触媒金属、あるいはその化合物の担持は、カーボンナノホーン(NHs)の各々のホーン形状体の外壁表面への付着やその内部への開孔を通しての内包、あるいは各々のホーン形状体の相互の間隙への介在等の各種の形態であってよい。

【0029】

上記の触媒金属としては、従来よりカーボンナノチューブ生成能を有することが知られている公知のものをはじめ各種であってよく、たとえば、Fe、Ni、Co、Pt、Mo、W、Mg、あるいはこれらの合金が例示される。また、化合物についても、従来より知られている無機酸塩や有機酸塩、あるいは錯体、有機金属化合物等の形態であってよい。

【0030】

これらの触媒金属や化合物の担持の方法としては、これらの気相での蒸着による方法や、これらの液相での付着、堆積等の各種の方法が採用されてよい。

【0031】

触媒金属あるいはこれらの化合物とともに炭素源化合物をも担持させる場合も、上記と同様とすることができる。この際の炭素源化合物としては、比較的蒸気圧の低いフラール

10

20

30

40

50

ン、フタロシアニン、あるいはその他の多環炭化水素化合物等の炭素材が好適に用いられる。

【0032】

触媒金属あるいはその化合物、そして上記の炭素源化合物のカーボンナノホーン(NHs)への担持量については、CVD反応条件や収率、そして生成されるカーボンナノチューブ(NT)の長さ、形状等を考慮して定めることができる。

【0033】

化学気相堆積法：CVD法については、触媒金属あるいはその化合物、もしくはさらに炭素源化合物をも担持させたカーボンナノホーン担持体を基板上に散布等により配置するか、あるいはガス中に浮遊もしくは搬送するようにして使用することができる。

10

【0034】

CVD反応を、フラーレン等の炭素源を担持しないカーボンナノホーン担持体を用いて行う場合には、炭素源化合物としてのメタン、エタン、エチレン、アセチレン、ベンゼン等の炭化水素化合物やメタノール、エタノール等のアルコール、CO等を反応系に導入し、雰囲気ガスとしての、アルゴン、窒素等の不活性ガス、あるいはこれらと水素との混合ガスの存在下に、500～1200の温度に加熱する。フラーレン等の炭素源をも担持したカーボンナノホーン担持体の場合には、上記のような炭化水素化合物、アルコール、CO等を導入することなく反応を行う。

【0035】

このCVD反応においては、反応成分等の使用割合も上記同様に適宜に選択される。

20

【0036】

本発明の反応においては、触媒金属やその化合物の種類によって、単層、あるいは二層以上の多層のカーボンナノチューブの生成が可能とされる。これらの直径の大きさも同様である。

【0037】

そして、炭素源化合物としてのフラーレン等を担持させたカーボンナノホーン担持体の場合、より長さの短いカーボンナノホーン担持体の場合にはより長さの短いカーボンナノチューブの生成が可能とされる。

【0038】

そこで以下に実施例を示し、さらに詳しく説明する。もちろん以下の例によって発明が限定されることはない。

30

<実施例1>

室温ならびにAr(760 Torr)気流下でグラファイトをCO₂レーザーアブレーションすることによって、NHsを調製した(Chem. Phys. Lett., 1999, 309, 165に従う)。そしてO₂気流中、570 - 580 条件で10分間にわたりNHsを処理することによって開孔を有するカーボンナノホーン(NHox)を得た(Mol. Pharm., 2005, 2, 475に従う)。

【0039】

次いで、酢酸鉄(シグマアルドリッチ社製；純度99.995%以上)50mgと開孔ナノホーン(NHox)50mgを20cm³のエタノール中で混合し、24時間室温で攪拌後、濾過、エタノール洗浄し、乾燥させて、酢酸鉄担持NHoxを得た。このときの鉄の含有量は2 atomic%であった。酢酸鉄担持NHoxのTEM写真を図1に示す。NHox内に見えている粒子が酢酸鉄粒子を示している。

40

【0040】

得られた酢酸鉄担持NHoxをアルミナ製ポート内に置き、ArとH₂の混合ガス気流(Ar 300 cm³/min、H₂ 100 cm³/min)中800 まで加熱する。800 に到達後、ArとH₂の混合ガス気流をエタノール中でバブリングさせ、Ar、H₂、エタノールの混合ガス気流に切り替えて15分間CVDを行う。CVD後、エタノールバブリングを止め、ArとH₂の混合気流下で室温まで冷却する。得られた単層カーボンナノチューブ(SWNT)のTEM写真を図2に、またラマンスペクトルを図3に示す。

50

【 0 0 4 1 】

図 2 においては、酢酸鉄内包ナノホーンを用いて 800 °C にて CVD を行って得た SWNT が繊維状に見えている。球状の物質は、開孔ナノホーンである。右の拡大図には、開孔ナノホーンに付着している酸化鉄の粒子が黒い粒として見えている。この酸化鉄は、酢酸鉄が CVD 中に変質したものである。

【 0 0 4 2 】

図 3 は、酢酸鉄内包ナノホーンを用いて様々な温度で CVD を行って得た SWNT のラマンスペクトルであるが、NHox 固有の G と D バンドが、 1600 cm^{-1} と 1350 cm^{-1} にある。CVD 後の試料のスペクトルには、幅の狭い G バンドとその低波数側にショルダーがある。これらは、SWNT に特徴的なものである。また、 200 cm^{-1} 付近にもピークがある。これらは、SWNT の Breathing mode によるものである。CVD 温度により Breathing mode のピーク位置が変化していることから、SWNT の直径分布が、CVD 温度によって異なっていることがわかる。

< 実施例 2 >

実施例 1 で用いた酢酸鉄の代わりに酢酸ニッケルを用いて、実施例 1 と同じ実験を行った。得られた多層カーボンナノチューブ (MWNT) の TEM 写真を図 4 に示す。酢酸ニッケル内包ナノホーンを用いて 800 °C にて CVD を行って得たものの TEM 観察像であって、MWNT が見えている。右の拡大図には、MWNT の先端に酸化ニッケルの粒子があるのが、黒い粒として見えている。この酸化ニッケルは、酢酸ニッケルが CVD 中に変質したものである。

< 実施例 3 >

実施例 1 で用いた酢酸鉄の代わりに酢酸コバルトと酢酸モリブデン混合物 (重量比 1 : 1) を用いて、実施例 1 と同じ実験を行った。得られた二層カーボンナノチューブ (DWNT) の TEM 写真を図 5 に示す。

< 実施例 4 >

C_{60} 内包 NHox ($C_{60}@NHox$) を作製する (作成法: C_{60} をトルエンに溶解し、NHox を混合、トルエンを窒素気流中で蒸発させる)。 $C_{60}@NHox$ と酢酸鉄のエタノール溶液を混合し、実施例 1 と同じ方法で酢酸鉄担持 $C_{60}@NHox$ を作製する。 $C_{60}@NHox$ と酢酸鉄担持 $C_{60}@NHox$ の TEM 写真を図 6 左に示す。酢酸鉄担持 $C_{60}@NHox$ を Ar 気流中 ($300\text{ cm}^3/\text{min}$)、1000 °C にて 15 分間加熱して、SWNT を生成させた (図 6 右)。得られたもののラマンスペクトルを図 7 に示す。図 6 左図は、酢酸鉄と C_{60} が内包されている NHox の TEM 写真であって、 C_{60} が丸内に見えている。NHox 内の灰色に見えている粒子は酢酸鉄粒子。図 6 右図は、上記のとおり 1000 °C 加熱後の TEM 写真であって、生成した直径 1 nm 程度の SWNT が見えている。

【 0 0 4 3 】

図 7 は、酢酸鉄と C_{60} が内包されている NHox を 1000 °C 加熱した後のラマンスペクトル (上) と $C_{60}@NHox$ のラマンスペクトル (下) であって、下のスペクトルには NHox に特徴的な G、D バンド由来のピークと内包された C_{60} 固有のピーク (1460 cm^{-1}) が見られる。上のスペクトルは、 1600 cm^{-1} 近くの G バンドが 1350 cm^{-1} の D バンドに比べて強くなっている。これは、SWNT が生成していることを示している。生成した SWNT 量が少なかったため、Breathing mode は、観察されなかった。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 4 4 】

上記のとおりの本発明によれば、担持体であるナノホーンは、炭素 100% であるため、除去が容易である。これによって、カーボンナノチューブの回収精製は負担の少ないものとなり、合成効率の向上、プロセスコストの低減が図られることになる。

【 0 0 4 5 】

また、本発明の方法において、カーボンナノホーンに固形の炭素源 (フラーレンや蒸気圧の低い有機物) を内包または外壁に付着させる場合には、炭素源量が少量であるため、

10

20

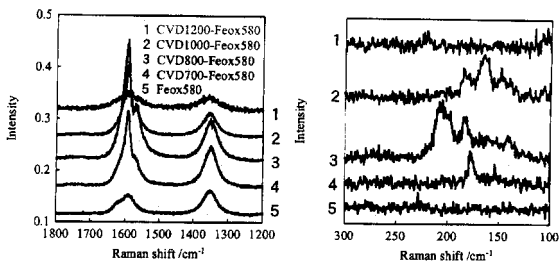
30

40

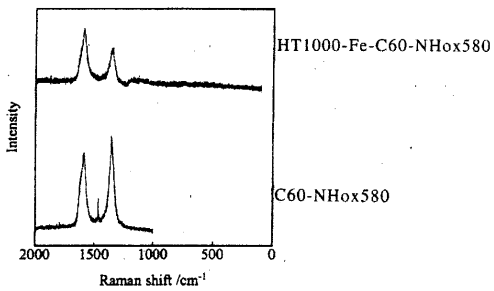
50

長さの短いナノチューブの作製が可能である。このようにして得た短いナノチューブは、F E Dなどの電子放出素子として用いることが可能である。

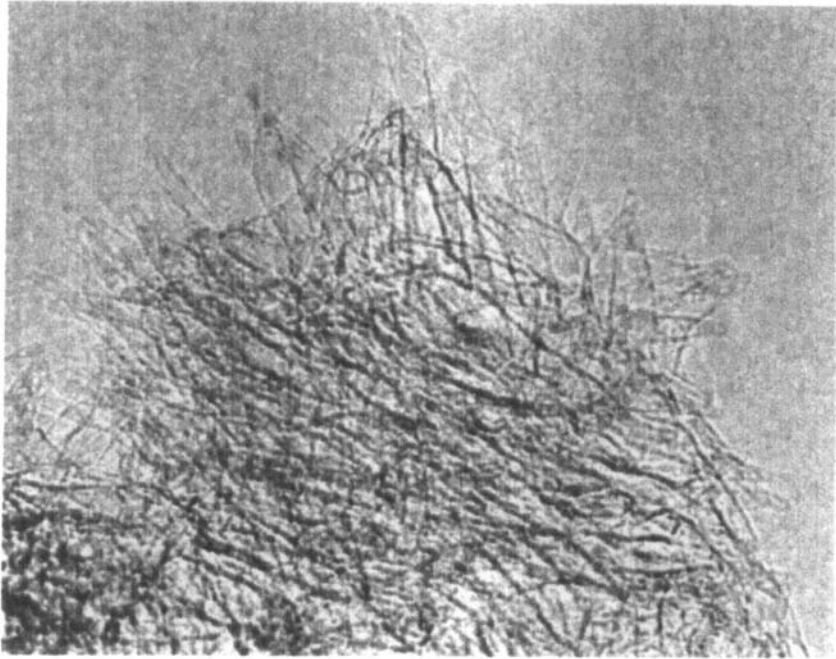
【 図 3 】



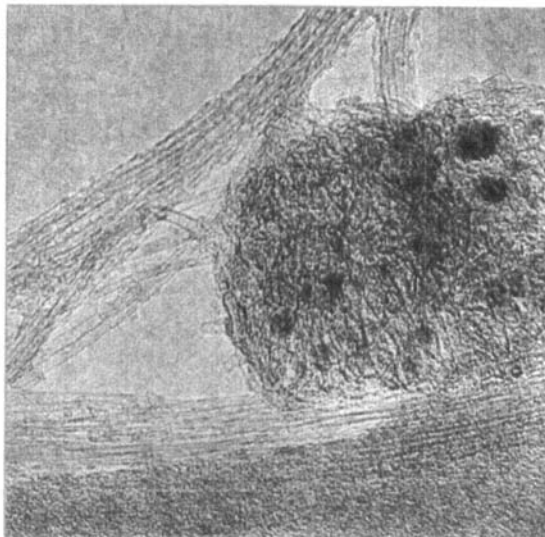
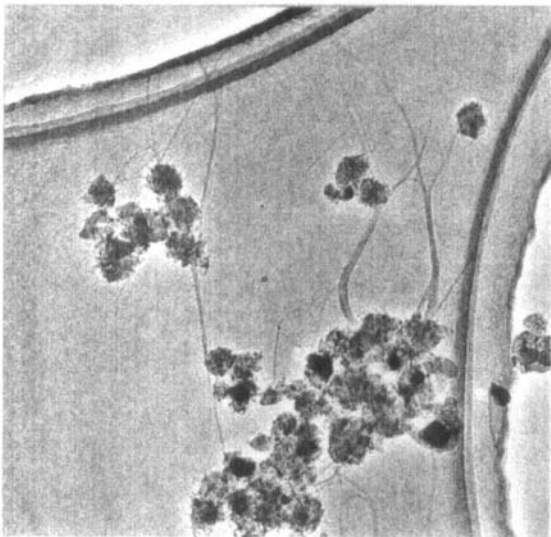
【 図 7 】



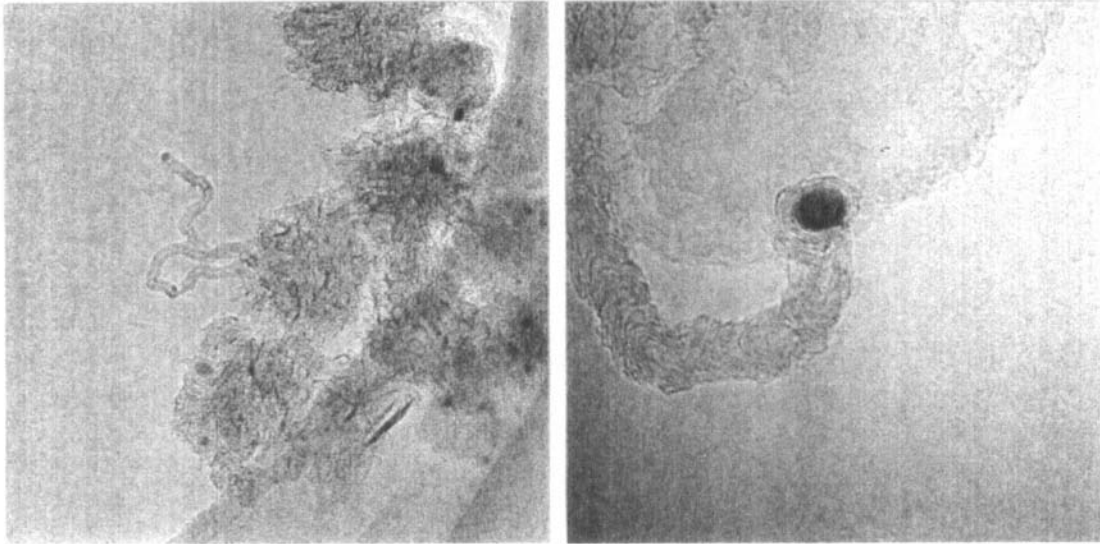
【 図 1 】



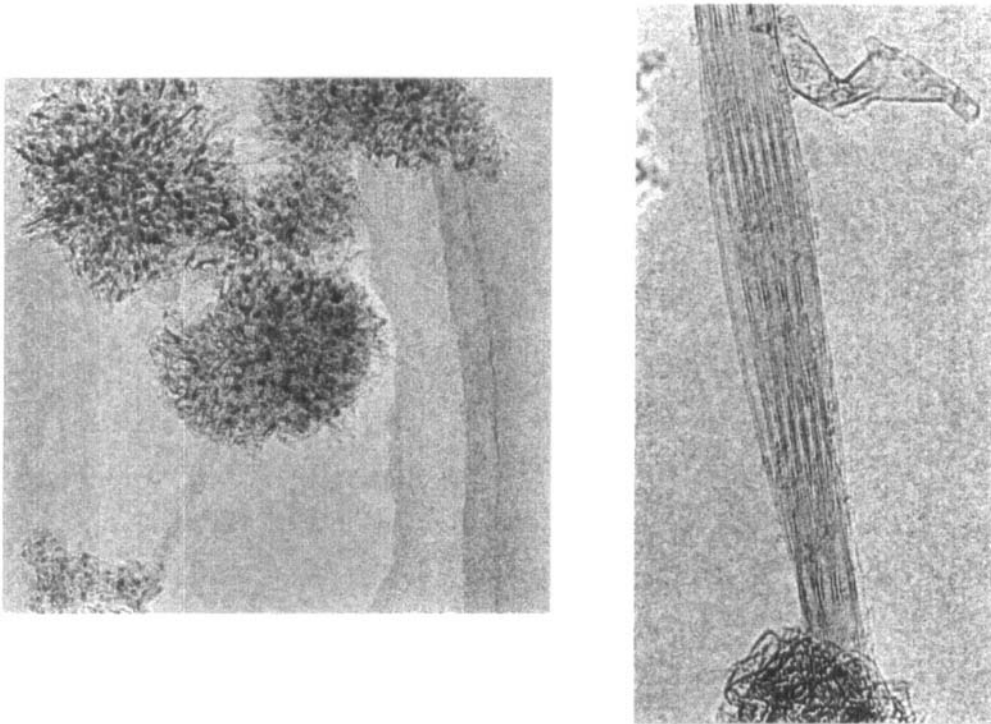
【 図 2 】



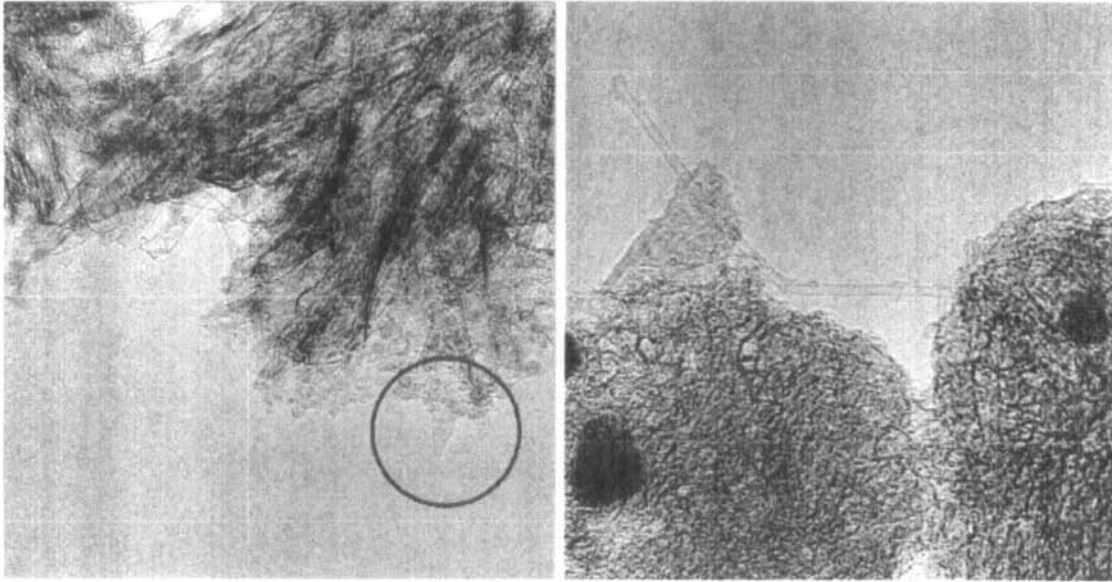
【 図 4 】



【 図 5 】



【図 6】



【手続補正書】

【提出日】平成20年9月2日(2008.9.2)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【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の新しい合成法を可能とする触媒担持カーボンナノホーン(NHs)とこれを用いたカーボンナノチューブ(NT)の合成方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、カーボンナノチューブ(NT)の化学気相堆積法:CVD法による作製においては、Fe、Ni、Co、Pt、W、Mo等の金属触媒担持体としてSi、SiO₂、MgO、Al₂O₃などが用いられている。また、炭素源としては、メタン、エタン、アセチレン、ベンゼン、アルコール等の有機物ガスあるいはCOガス等が用いられている。これらの触媒の存在下に、炭素源化合物を用いて高温加熱し、CVD反応によって単層カーボンナノチューブ(SWNT)を合成している。

【0003】

しかしながら、この従来の方法においては、触媒担持体が炭素以外の無機物であったため(たとえば特許文献1および2を参照)、ナノチューブ生成後、担持体の除去が必要であった。このため、カーボンナノチューブの回収精製には負担となって実用上の大きな問題となっていた。

【0004】

また、従来CVD法においてはカーボンナノチューブの長さを制御することが難しいという問題があった。

【特許文献1】特表2005-532976号公報

【特許文献2】特開2005-126323号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 5 】

本発明は、以上のとおりの背景から、従来の問題点を解消し、非炭素系の担体を使用することなく、カーボンナノチューブの回収精製が容易であって、その長さの制御も可能とされ、カーボンナノチューブ合成のための新しい技術手段を提供することを課題としている。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 6 】

本発明は、上記の課題を解決するための手段として、以下のことを特徴としている。

【 0 0 0 7 】

第1：カーボンナノチューブ生成用の触媒金属もしくはその化合物がカーボンナノホーンに内包もしくはカーボンナノホーンの外壁に担持されていることを特徴とする化学気相堆積法によるカーボンナノチューブ生成用のカーボンナノホーン担持体。

【 0 0 0 8 】

第2：触媒金属もしくはその化合物は、Fe、Ni、Co、Pt、Mo、W、Mgおよびこれらの合金並びにこれらの化合物のうちの1種または2種以上であることを特徴とする上記第1のカーボンナノホーン担持体。

【 0 0 0 9 】

第3：化合物が無機酸塩、有機酸塩、錯体および有機金属化合物のいずれかの形態であることを特徴とする上記第2のカーボンナノホーン担持体。

【 0 0 1 0 】

第4：カーボンナノホーンは、側部および頂部の少なくともいずれかに開孔を有していることを特徴とする上記第1から第3のいずれかのカーボンナノホーン担持体。

【 0 0 1 1 】

第5：カーボンナノチューブ生成用の触媒金属もしくはその化合物とカーボンナノチューブ炭素源化合物とがカーボンナノホーンに内包もしくはカーボンナノホーンの外壁に担持されていることを特徴とする化学気相堆積法によるカーボンナノチューブ生成用のカーボンナノホーン担持体。

【 0 0 1 2 】

第6：触媒金属もしくはその化合物は、Fe、Ni、Co、Pt、Mo、W、Mgおよびこれらの合金並びにこれらの化合物のうちの1種または2種以上であることを特徴とする上記第5のカーボンナノホーン担持体。

【 0 0 1 3 】

第7：化合物が無機酸塩、有機酸塩、錯体および有機金属化合物のいずれかの形態であることを特徴とする上記第6のカーボンナノホーン担持体。

【 0 0 1 4 】

第8：炭素源化合物は、フラーレン、フタロシアニンおよび低蒸気圧炭素化合物のうちの1種または2種以上であることを特徴とする上記第5から第7のいずれかのカーボンナノホーン担持体。

【 0 0 1 5 】

第9：カーボンナノホーンは、側部および頂部の少なくともいずれかに開孔を有していることを特徴とする上記第5から第8のうちのいずれかのカーボンナノホーン担持体。

【 0 0 1 6 】

第10：上記第1から第4のいずれかのカーボンナノホーン担持体の存在下に、炭素源化合物を用いて、不活性ガスもしくは不活性ガスと水素との混合ガス雰囲気中において、500～1200の温度範囲で化学気相堆積反応させてカーボンナノチューブを生成させることを特徴とするカーボンナノチューブの合成方法。

【 0 0 1 7 】

第11：上記第5から第9のいずれかのカーボンナノホーン担持体の存在下に、不活性ガスもしくは不活性ガスと水素との混合ガス雰囲気中において、500～1200の温度範囲で化学気相堆積反応させてカーボンナノチューブを生成させることを特徴とするカ

ーボンナノチューブの合成方法。

【0018】

第12：炭素源化合物を共存させることを特徴とする上記第11のカーボンナノチューブの合成方法。

【0019】

第13：カーボンナノホーンに内包もしくは外壁に担持させる炭素源化合物の形態を異ならせることにより、得られるカーボンナノチューブの長さを制御することを特徴とする上記第11または第12のカーボンナノチューブの合成方法。

【0020】

第14：炭素源化合物の形態が固形であることを特徴とする上記第13のカーボンナノチューブの合成方法。

【0021】

第15：触媒金属あるいはその化合物の種類を異ならせることにより、得られるカーボンナノチューブの層数を制御することを特徴とする上記第10から第14のいずれかのカーボンナノチューブの合成方法。

【発明の効果】

【0022】

上記のとおりの本発明によれば、担持体であるナノホーンは、炭素100%であるため、除去が容易である。これによって、カーボンナノチューブの回収精製は負担の少ないものとなり、合成効率の向上、プロセスコストの低減が図られることになる。

【0023】

また、本発明の方法において、カーボンナノホーンに固形の炭素源（フラーレンや蒸気圧の低い有機物）を内包または外壁に付着させる場合には、炭素源量が少量であるため、長さの短いナノチューブの作製が可能である。このようにして得た短いナノチューブは、FEDなどの電子放出素子として用いることが可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

本発明は上記のとおりの特徴をもつものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

【0025】

本発明における「カーボンナノホーン」については、通常は、個々のホーン形状体が集合してホーン形状の閉鎖点部が外方に向いた「ダリア状」等の形態や複数個のホーン形状体が数個以上集合した形態を構成したものとして考慮される。

【0026】

すなわち以後の説明において複数形態を示す「NHs」と略記されるものとして定義される。そしてこれらのNHsは、その側部や頂部に開孔を有していてもよい。この開孔は、NHsを構成するホーン形状体の1個以上の各々に形成されたものであることを意味している。

【0027】

本発明においては、発明者が開発した方法をはじめとして各種の方法により製造されたカーボンナノホーン（NHs）が使用対象とされてよい。そして、開孔部の形成についても、酸素を作用させる発明者らの開発した方法等が適宜に採用される。

【0028】

本発明においては、このような公知もしくは各種の方法により製造されたカーボンナノホーン（NHs）であって、しかも開孔部を有し、あるいは有していないもの、さらには許容される範囲での官能基を結合しているものであってよい。

【0029】

カーボンナノホーン（NHs）へのカーボンナノチューブ（NT）生成用の触媒金属、あるいはその化合物の担持は、カーボンナノホーン（NHs）の各々のホーン形状体の外壁表面への付着やその内部への開孔を通しての内包、あるいは各々のホーン形状体の相互

の間隙への介在等の各種の形態であってよい。

【0030】

上記の触媒金属としては、従来よりカーボンナノチューブ生成能を有することが知られている公知のものをはじめ各種であってよく、たとえば、Fe、Ni、Co、Pt、Mo、W、Mg、あるいはこれらの合金が例示される。また、化合物についても、従来より知られている無機酸塩や有機酸塩、あるいは錯体、有機金属化合物等の形態であってよい。

【0031】

これらの触媒金属や化合物の担持の方法としては、これらの気相での蒸着による方法や、これらの液相での付着、堆積等の各種の方法が採用されてよい。

【0032】

触媒金属あるいはこれらの化合物とともに炭素源化合物をも担持させる場合も、上記と同様とすることができる。この際の炭素源化合物としては、比較的蒸気圧の低いフラレン、フタロシアニン、あるいはその他の多環炭化水素化合物等の炭素材が好適に用いられる。

【0033】

触媒金属あるいはその化合物、そして上記の炭素源化合物のカーボンナノホーン(NHs)への担持量については、CVD反応条件や収率、そして生成されるカーボンナノチューブ(NT)の長さ、形状等を考慮して定めることができる。

【0034】

化学気相堆積法：CVD法については、触媒金属あるいはその化合物、もしくはさらに炭素源化合物をも担持させたカーボンナノホーン担持体を基板上に散布等により配置するか、あるいはガス中に浮遊もしくは搬送するようにして使用することができる。

【0035】

CVD反応を、フラレン等の炭素源を担持しないカーボンナノホーン担持体を用いて行う場合には、炭素源化合物としてのメタン、エタン、エチレン、アセチレン、ベンゼン等の炭化水素化合物やメタノール、エタノール等のアルコール、CO等を反応系に導入し、雰囲気ガスとしての、アルゴン、窒素等の不活性ガス、あるいはこれらと水素との混合ガスの存在下に、500～1200の温度に加熱する。フラレン等の炭素源をも担持したカーボンナノホーン担持体の場合には、上記のような炭化水素化合物、アルコール、CO等を導入することなく反応を行う。

【0036】

このCVD反応においては、反応成分等の使用割合も上記同様に適宜に選択される。

【0037】

本発明の反応においては、触媒金属やその化合物の種類によって、単層、あるいは二層以上の多層のカーボンナノチューブの生成が可能とされる。これらの直径の大きさも同様である。

【0038】

そして、炭素源化合物としてのフラレン等を担持させたカーボンナノホーン担持体の場合、より長さの短いカーボンナノホーン担持体の場合にはより長さの短いカーボンナノチューブの生成が可能とされる。

【0039】

そこで以下に実施例を示し、さらに詳しく説明する。もちろん以下の例によって発明が限定されることはない。

【実施例】

【0040】

<実施例1>

室温ならびにAr(760 Torr)気流下でグラファイトをCO₂レーザーアブレーションすることによって、NHsを調製した(Chem. Phys. Lett., 1999, 309, 165に従う)。そしてO₂気流中、570 - 580 条件で10分間にわたりNHsを処理することによって開孔を有するカーボンナノホーン(NHox)を得た(Mol. Pharm., 2005, 2,

475に従う)。

【0041】

次いで、酢酸鉄(シグマアルドリッチ社製;純度99.995%以上)50mgと開孔ナノホーン(NHox)50mgを20cm³のエタノール中で混合し、24時間室温で攪拌後、濾過、エタノール洗浄し、乾燥させて、酢酸鉄担持NHoxを得た。このときの鉄の含有量は2atomic%であった。酢酸鉄担持NHoxのTEM写真を図1に示す。NHox内に見えている粒子が酢酸鉄粒子を示している。

【0042】

得られた酢酸鉄担持NHoxをアルミナ製ポート内に置き、ArとH₂の混合ガス気流(Ar 300cm³/min、H₂ 100cm³/min)中800℃まで加熱する。800℃に到達後、ArとH₂の混合ガス気流をエタノール中でバブリングさせ、Ar、H₂、エタノールの混合ガス気流に切り替えて15分間CVDを行う。CVD後、エタノールバブリングを止め、ArとH₂の混合気流下で室温まで冷却する。得られた単層カーボンナノチューブ(SWNT)のTEM写真を図2に、またラマンスペクトルを図3に示す。

【0043】

図2においては、酢酸鉄内包ナノホーンを用いて800℃にてCVDを行って得たSWNTが繊維状に見えている。球状の物質は、開孔ナノホーンである。右の拡大図には、開孔ナノホーンに付着している酸化鉄の粒子が黒い粒として見えている。この酸化鉄は、酢酸鉄がCVD中に変質したものである。

【0044】

図3は、酢酸鉄内包ナノホーンを用いて様々な温度でCVDを行って得たSWNTのラマンスペクトルであるが、NHox固有のGとDバンドが、1600cm⁻¹と1350cm⁻¹にある。CVD後の試料のスペクトルには、幅の狭いGバンドとその低波数側にショルダーがある。これらは、SWNTに特徴的なものである。また、200cm⁻¹付近にもピークがある。これらは、SWNTのBreathing modeによるものである。CVD温度によりBreathing modeのピーク位置が変化していることから、SWNTの直径分布が、CVD温度によって異なっていることがわかる。

【0045】

<実施例2>

実施例1で用いた酢酸鉄の代わりに酢酸ニッケルを用いて、実施例1と同じ実験を行った。得られた多層カーボンナノチューブ(MWNT)のTEM写真を図4に示す。酢酸ニッケル内包ナノホーンを用いて800℃にてCVDを行って得たもののTEM観察像であって、MWNTが見えている。右の拡大図には、MWNTの先端に酸化ニッケルの粒子があるのが、黒い粒として見えている。この酸化ニッケルは、酢酸ニッケルがCVD中に変質したものである。

【0046】

<実施例3>

実施例1で用いた酢酸鉄の代わりに酢酸コバルトと酢酸モリブデン混合物(重量比1:1)を用いて、実施例1と同じ実験を行った。得られた二層カーボンナノチューブ(DWNT)のTEM写真を図5に示す。

【0047】

<実施例4>

C₆₀内包NHox(C₆₀@NHox)を作製する(作成法:C₆₀をトルエンに溶解し、NHoxを混合、トルエンを窒素気流中で蒸発させる)。C₆₀@NHoxと酢酸鉄のエタノール溶液を混合し、実施例1と同じ方法で酢酸鉄担持C₆₀@NHoxを作製する。C₆₀@NHoxと酢酸鉄担持C₆₀@NHoxのTEM写真を図6左に示す。酢酸鉄担持C₆₀@NHoxをAr気流中(300cm³/min)、1000℃にて15分間加熱して、SWNTを生成させた(図6右)。得られたもののラマンスペクトルを図7に示す。図6左図は、酢酸鉄とC₆₀が内包されているNHoxのTEM写真であって、C₆₀が丸内に見えている。NHox内の灰色に見えている粒子は酢酸鉄粒子。図6右図は、上記のとおり

1000 加熱後のTEM写真であって、生成した直径1nm程度のSWNTが見えている。

【0048】

図7は、酢酸鉄と C_{60} が内包されている $NHox$ を1000 加熱した後のラマンスペクトル(上)と $C_{60}@NHox$ のラマンスペクトル(下)であって、下のスペクトルには $NHox$ に特徴的なG、Dバンド由来のピークと内包された C_{60} 固有のピーク(1460 cm^{-1})が見られる。上のスペクトルは、 1600 cm^{-1} 近くのGバンドが 1350 cm^{-1} のDバンドに比べて強くなっている。これは、SWNTが生成していることを示している。生成したSWNT量が少なかったため、Breathing modeは、観察されなかった。

【図面の簡単な説明】

【0049】

【図1】酢酸鉄内包の $NHox$ のTEM写真(1cm:20nm)である。

【図2】実施例1のSWNTのTEM写真(左図1cm:300nm、右図1cm:25nm)である。

【図3】実施例1のSWNTのラマンスペクトル図である。

【図4】実施例2のMWNTのTEM写真(左図3cm:50nm、左図3cm:20nm)である。

【図5】実施例3のDWNTのTEM(左1cm:35nm、右3cm:2nm)写真である。

【図6】実施例4でのTEM写真(左1cm:10nm、右3cm:20nm)である。

【図7】実施例4でのラマンスペクトル図である。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2007/051438
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C01B31/02 (2006.01) i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01B31/02		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2007 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2003-277029 A (Fujitsu Ltd.), 02 October, 2003 (02.10.03), Par. Nos. [0050] to [0053] & US 2003/0124717 A1	1-4, 10 5-9, 11-15
Y	JP 2001-064004 A (Japan Science and Technology Corp.), 13 March, 2001 (13.03.01), Claims (Family: none)	1-15
Y A	S.BANDOW et al., Raman scattering study of double-wall carbon nanotubes derived from the chains of fullerenes in single-wall carbon nanotubes, Chemical Physics Letters, March 2001, Vol.337, p.48-54	5-9, 11-15 1-4, 10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 15 March, 2007 (15.03.07)	Date of mailing of the international search report 27 March, 2007 (27.03.07)	
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	
Facsimile No.	Telephone No.	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/051438

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 2004/087570 A1 (Fujitsu Ltd.), 14 October, 2004 (14.10.04), Page 8 & US 2007/0003471 A1	5-9, 11-15 1-4, 10
Y A	WO 2004/106234 A1 (Bussan Nanotech Research Institute Inc.), 09 December, 2004 (09.12.04), Claims & US 2006/0093545 A1	5-9, 11-15 1-4, 10

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2007/051438									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01B31/02(2006.01)											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01B31/02											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2007年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2007年	日本国実用新案登録公報	1996-2007年	日本国登録実用新案公報	1994-2007年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2007年										
日本国実用新案登録公報	1996-2007年										
日本国登録実用新案公報	1994-2007年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号									
Y A	JP 2003-277029 A(富士通株式会社), 2003.10.02, 【0050】-【0053】 & US 2003/0124717 A1	1-4,10 5-9,11-15									
Y	JP 2001-064004 A(科学技術振興事業団), 2001.03.13, 【特許請求の範囲】(ファミリーなし)	1-15									
Y A	S.BANDOW et al., Raman scattering study of double-wall carbon nanotubes derived from the chains of fullerenes in single-wall carbon nanotubes, Chemical Physics Letters, March 2001, Vol.337, p.48-54	5-9,11-15 1-4,10									
C欄の続きにも文献が列挙されている。		パテントファミリーに関する別紙を参照。									
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 15.03.2007		国際調査報告の発送日 27.03.2007									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 船沢 輝万 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 3551								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 7 / 0 5 1 4 3 8
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	WO 2004/087570 A1(富士通株式会社), 2004.10.14, 第8頁 & US 2007/0003471 A1	5-9,11-15 1-4,10
Y A	WO 2004/106234 A1(株式会社物産ナノテク研究所), 2004.12.09, 請求の範囲 & US 2006/0093545 A1	5-9,11-15 1-4,10

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 宮脇 仁

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

Fターム(参考) 4G146 AA07 AA09 AA12 AA13 AA16 AA19 AB06 AB08 AC16B AD35
BA04 BA11 BA42 BC09 BC23 BC33A BC33B BC34A BC42 BC43
BC44 BC47
4G169 AA01 AA03 AA08 BA08A BA08B BA21A BA26A BA27A BA42A BB02A
BC10A BC59A BC60A BC66A BC67A BC68A BC75A BE38A CB81 DA05
FB15

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。