

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4920574号
(P4920574)

(45) 発行日 平成24年4月18日(2012.4.18)

(24) 登録日 平成24年2月10日(2012.2.10)

(51) Int.Cl.		F I			
CO1B 31/02	(2006.01)	CO1B	31/02	1O1F	
BO1J 23/745	(2006.01)	BO1J	23/74	3O1M	
BO1J 23/755	(2006.01)	BO1J	23/74	321M	

請求項の数 24 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2007-502357 (P2007-502357)	(73) 特許権者	506305137
(86) (22) 出願日	平成17年3月9日(2005.3.9)		カナトゥ オイ
(65) 公表番号	特表2007-527844 (P2007-527844A)		フィンランド国 ヴェステルスコ ウーシ
(43) 公表日	平成19年10月4日(2007.10.4)		ボルヴェンティ 696
(86) 国際出願番号	PCT/FI2005/000145	(74) 代理人	100106002
(87) 国際公開番号	W02005/085130		弁理士 正林 真之
(87) 国際公開日	平成17年9月15日(2005.9.15)	(74) 代理人	100114775
審査請求日	平成20年2月27日(2008.2.27)		弁理士 高岡 亮一
(31) 優先権主張番号	20040365	(74) 代理人	100120891
(32) 優先日	平成16年3月9日(2004.3.9)		弁理士 林 一好
(33) 優先権主張国	フィンランド(FI)	(74) 代理人	100122426
			弁理士 加藤 清志
		(72) 発明者	カウピネン エスコ
			フィンランド国 ヘルシンキ ティルヒボルク 1 ビー

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 単層、多層、機能化及びドープ処理カーボンナノチューブ、並びにそれらの複合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

気相からカーボンナノチューブを製造する方法であって、
 触媒材料の物理気相核生成によって、触媒粒子を製造するステップと、
 あらかじめ調製されたエアロゾルの前記触媒粒子を反応器へ導入するステップと、
 1以上の炭素ソースを前記反応器へ導入するステップと、
 あらかじめ調製されたエアロゾルの前記触媒粒子及び1以上の炭素ソースを前記反応器内で混合してカーボンナノチューブを製造するステップと、を含むことを特徴とする方法。

【請求項 2】

前記触媒材料が、1以上の金属を含むことを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記触媒粒子は、

1以上の金属又は金属合金からなる1以上の抵抗加熱線からの蒸発である過飽和蒸気の核生成、金属又は合金のアーク、スパーク又は静電放電、伝導的に加熱された金属又は合金からの蒸発、又は放射的に加熱された金属又は合金からの蒸発によって、形成されることを特徴とする請求項1又は2に記載の方法。

【請求項 4】

前記過飽和が、対流的、伝導的及び/又は放射的熱伝導及び/又は断熱膨張による気体冷却の手段によって作り出されることを特徴とする請求項3に記載の方法。

10

20

【請求項 5】

前記触媒粒子が、前記反応器内において、カーボンナノチューブの合成の前に製造されることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

あらかじめ調製されたエアロゾルの前記触媒粒子が、前記反応器へ導入される前に 1 以上の粒子特性に従って分離されることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

あらかじめ調製されたエアロゾルの前記触媒粒子が、移動度サイズに従って分離され、質量に従って分離され、溶解度に従って分離され、反応度に従って分離され、慣性的に分離され、熱泳動的に分離され、拡散的に分離され、電荷に従って分離され、結晶性に従って分離され、及び/又は重力的に分離されることを特徴とする請求項 6 に記載の方法。

10

【請求項 8】

あらかじめ調製されたエアロゾルの前記触媒粒子が、微分型移動度測定装置又は質量分析器によって分離されることを特徴とする請求項 6 又は 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記炭素ソースが、炭化水素を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

前記炭素ソースが、メタン、エタン、プロパン、アセチレン、エチレン、ベンゼン、トルエン、*o*-キシレン、*p*-キシレン、1, 2, 4-トリメチルベンゼン、1, 2, 3-トリメチルベンゼン、 $C_{15}H_{32}$ 、 $C_{16}H_{34}$ 、 $C_{17}H_{36}$ 、 $C_{18}H_{38}$ 、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、アセトン、メチルエチルケトン、蟻酸、酢酸及び/又は一酸化炭素を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 11】

前記方法が、更に、1 以上の試薬を使用することを含み、

前記試薬が、1 以上の触媒粒子前駆物質、及び/又は 1 以上のあらかじめ調製されたエアロゾルの触媒粒子、及び/又は 1 以上の炭素ソース、及び/又はカーボンナノチューブの上に堆積された非晶質炭素、及び/又はカーボンナノチューブとの化学反応に關与するために使用されることを特徴とする請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の方法。

30

【請求項 12】

触媒粒子前駆物質及び/又はあらかじめ調製されたエアロゾルの触媒粒子と試薬との化学反応が、カーボンナノチューブ形成の促進のために使用され、及び/又は非晶質炭素と試薬との化学反応がカーボンナノチューブの純化のために使用され、及び/又はカーボンナノチューブと試薬との化学反応がカーボンナノチューブの機能化及び/又はカーボンナノチューブのドーピングのために使用されることを特徴とする請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

前記試薬が、アルコール、 H_2 、 H_2O 、 NO 、 CO_2 、 PH_3 、及び/又は NH_3 であることを特徴とする請求項 11 又は 12 に記載の方法。

40

【請求項 14】

複合カーボンナノチューブの形成を発生させるために 1 以上の添加物を使用するステップを更に含むことを特徴とする請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 15】

1 以上の反応器における滞留時間、温度、及び/又は触媒粒子特性、及び/又は触媒粒子濃度、及び/又は試薬濃度、及び/又は炭素ソース濃度履歴が制御されることを特徴とする請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 16】

略同じサイズ、組成、濃度、状態及び/又は形態の粒子で作られ、又は 2 以上の識別可能なサイズ、組成、濃度、状態及び/又は形態の粒子で作られた 2 以上の既存の触媒粒子

50

供給源が存在することを特徴とする請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 17】

気相からカーボンナノチューブを製造する装置であって、
触媒材料の物理気相核生成によって、触媒粒子を製造する手段と、
あらかじめ調製されたエアロゾルの前記触媒粒子を反応器へ導入する手段と、
1 以上の炭素ソースを前記反応器へ導入する手段と、
あらかじめ調製されたエアロゾルの前記触媒粒子及び 1 以上の炭素ソースを混合することによってカーボンナノチューブを製造するための 1 以上の反応器と、を備えることを特徴とする装置。

【請求項 18】

前記触媒粒子を製造する手段が、1 以上の予備反応器を備えることを特徴とする請求項 17 に記載の装置。

【請求項 19】

前記触媒粒子を製造する手段が、熱線発生器を備えることを特徴とする請求項 17 又は 18 に記載の装置。

【請求項 20】

1 以上のあらかじめ調製されたエアロゾルの触媒粒子分級器と、
1 以上のカーボンナノチューブ抽出器と、
1 以上のカーボンナノチューブ分級器と、
前記触媒粒子を製造する手段及び / 又は前記反応器にエネルギーを供給する 1 以上のソースと、
前記触媒粒子を製造する手段及び / 又は前記反応器に 1 以上の試薬及び / 又は添加剤を導入するための 1 以上の手段と、
前記カーボンナノチューブエアロゾル流の全て又は一部を抽出する 1 以上のエアロゾル抽出器及び / 又は分級器と、
複合カーボンナノチューブエアロゾル流の全て又は一部を抽出する 1 以上のエアロゾル抽出器及び / 又は分級器と、
のうちの 1 以上を更に含むことを特徴とする請求項 17 ~ 19 のいずれか 1 項に記載の装置。

【請求項 21】

前記反応器及び / 又は前記触媒粒子を製造する手段の表面が、1 以上の触媒粒子の中に含まれる物質を含み、又は
前記反応器及び / 又は前記触媒粒子を製造する手段の表面が、1 以上の触媒粒子の中に含まれる物質で飽和されていることを特徴とする請求項 17 ~ 20 のいずれか 1 項に記載の装置。

【請求項 22】

2 以上の予備反応器が存在し、前記予備反応器が並行して運転され、前記並行予備反応器は略同じサイズ、組成、濃度、状態及び / 又は形態の触媒粒子を生成するように略同じ条件で及び / 又は略同じ材料で運転され、又は前記並行予備反応器は 2 以上の識別できるサイズ、組成、濃度、状態及び / 又は形態の触媒粒子を生成するように異なる条件で及び / 又は異なる材料及び / 又は方法で運転されることを特徴とする請求項 17 ~ 21 のいずれか 1 項に記載の装置。

【請求項 23】

前記反応器が並行して運転され、前記並行反応器は略同じ長さ、直径、形態及び / 又はキラリティーを有するカーボンナノチューブを生成するように略同じ条件及び / 又は略同じ材料で運転され、又は前記並行反応器は 2 以上の識別できる長さ、直径、形態及び / 又はキラリティーを有するカーボンナノチューブを製造するように異なる条件で及び / 又は異なる材料及び / 又は方法で運転されることを特徴とする請求項 17 ~ 22 のいずれか 1 項に記載の装置。

【請求項 24】

10

20

30

40

50

前記反応器の長さ、体積及び/又は壁温度及び/又は、炭素ソース及び/又は試薬及び/又は担体気体の流速が、前記反応器及び/又は予備反応器内の触媒粒子及び/又はカーボンナノチューブ及び/又は複合カーボンナノチューブの滞留時間及び/又は温度履歴を制御するために使用されることを特徴とする請求項17~23のいずれか1項に記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、制御された特性を有する単層及び多層カーボンナノチューブ(CNT)、機能化カーボンナノチューブ、及びカーボンナノチューブ複合物と、試薬及び添加物の存在のもとで、既製触媒粒子及び炭素ソースから、制御された特性を有する単層及び多層カーボンナノチューブ、機能化カーボンナノチューブ、及びカーボンナノチューブ複合物のエアロゾルを合成する方法と、それらから合成された機能化、マトリックス及び複合物と、連続又はバッチ式CNT反応器で同一物から製造された構成物及び装置と、に関する。

【背景技術】

【0002】

カーボンナノチューブは、例えば、その形態的特性、強靱性、電気的及び熱的伝導性、及び磁気特性に関連して特有且つ有用な化学的及び物理的な特性を示すため、非常に興味深い。その発見以来、CNTは徹底的な研究及び多数の特許の題材になっており、科学的論文及び本がそれらの合成、特性、及び応用に向けられてきた。ナノチューブは、最初に飯島によって、アルゴン環境における黒鉛電極間の直流電流アーク放電中に観測された(Nature, 1991, 354, 56)。その方法によるカーボンナノチューブ生成の典型的な温度は、約2000~3000である。それ以来、多くの著者がカーボンナノチューブ生成の別の方法を開示し、生成率の増加及び温度の十分な低下を可能にした。(例えば、Jiao-Seraphin, J. Phys. & Chem. Solids, 2000, 61, 1055、Hafner等、Chem. Phys. Lett. 1998, 296, 195)。例えば、遷移金属の存在が、チューブ生成に要求される典型的な温度を低下させることが示された。(例えば、Jung等、Diamond & Related Materials, 2001, 10, 1235、Govindaraj等、Materials Research Bulletin, 1998, 33, 663、Shyu-Hong, Diamond & Related Materials, 2001, 10, 1241)。それらの発見以来、いくつかの異なる製造方法が、CNTの合成のために導入された。これらの方法は、炭素を含む前駆分子から炭素原子を遊離するために用いられる方法に従い、広く化学的及び物理的に分類できる。物理的方法において、例えばアーク放電(飯島、Nature, 1991, 354, 56)及びレーザー切断(Guo等、Chem. Phys. Lett. 1995, 243, 49)では、高エネルギー入力が必要炭素原子の遊離のために使用される。化学的方法は、遷移金属粒子の表面における炭素前駆物質の触媒分解による炭素原子化を利用する。CNTの成長が起こる場所によって、それらの生成のための化学的方法は、表面支持、所謂CVD(化学気相成長)合成(例えば、Dai等、Chem. Phys. Lett. 1996, 260, 471)及びエアロゾル合成(例えば、Bladh-Falk-Rohmund, Appl. Phys. A, 2000, 70, 317、Nisibulin等、Carbon, 2003, 41, 2711)に分類できる。CVD法において炭素前駆物質の分解及びCNT形成は、基板上に支持された触媒粒子の表面で起こる。エアロゾル合成で触媒粒子は、気相にある。用語、「気相合成」及び「浮遊触媒法」は、文献においてもこの工程に対して使用されてきた。本明細書では、完全に気相において起こる工程を特定するために用語「エアロゾル合成」を使用する。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本特許で開示される方法は、単層及び多層CNT、機能化CNT、及びCNT複合物、並びにそれらのマトリックスの生成における新しいアプローチである。この新しい方法は、既製 (pre-made) の触媒粒子、又は狭い範囲の特性分布を有する既製の触媒粒子を生成する工程、炭素ソース、必要な場合は試薬、必要な場合はエネルギーソース、流れ制御システムが必要である。既存の方法に対する本新方法の本質的利点は、本方法が触媒粒子の導入とCNT合成とにおける別々の制御を可能にすることである。他の方法において触媒粒子は、CNT合成と同時に、触媒物質の過飽和蒸気生成に導く気体の化学反応によって形成されるか (例えば、国際公開第00/26138号パンフレット)、又は、過飽和気体から直接物理核生成によって形成される (例えば、国際公開第03/056078号パンフレット)。従って、別々に制御することができない。このことは、長さ、直径及びキラリティー等の重要な特性において大きな変動を有する可能性のあるCNT形成を導く。触媒によって精製されたCNTの直径及びキラリティーは、主として触媒粒子の性質、特に触媒のサイズによって決められる。米国特許出願公開2002/102193号明細書は、触媒粒子とCNTを別々に生成する手段を開示するが、提案された化学核生成法によって生成される触媒粒子の高い不均一性を制御する手段を特定しておらず、従って不均一なCNTを生成する傾向になるだろう。一方、本発明は、狭い範囲の粒子サイズ分布を有する触媒を本質的に生成する工程を通して直接に (例えば、この方法で開示される物理気相核生成過程)、又は、広い範囲の粒子サイズ分布を本質的に生成する工程、従って、不均一なCNTを生成する工程から、サイズ分布を狭くする特別な手段 (例えば、米国特許出願公開2002/102193号明細書に参照される化学核生成法等の) を提供することによって、良好に制御された特性を有する触媒粒子を別々に導入する手段を提供する。生成されたCNTの工業的及び科学的な利用性は、それらの個別的且つ全体的な特性の作用であるので、より一様で且つ制御された特性を有するCNT、並びに、CNTの製造及びCNT形成複合物の形成のための方法が緊急に必要である。

【0004】

本方法では、CNTの製造及びCNT形成複合物の形成のために既製粒子を利用する。これらの既製粒子は、次の方法によって準備できる。即ち、触媒前駆物質の化学気相分解等の従来の方法 (例えば、Nasibulin等、J. Phys. Chem. B, 2001, 105, 11067)、蒸発ならびに引き続く気相核生成、次いで気体の凝縮及びクラスタ凝集による粒子の成長を意味する物理気相核生成法 (例えば、抵抗加熱熱線発生器、ノズルにおける断熱膨張、又はアーク放電法)、前駆溶液小滴の熱分解法 (例えば、エレクトロスプレー熱分解)、又は狭い範囲の特性分布を有する粒子を本質的に生成するか又は分布の幅を小さくするためにCNT合成の前に予め分類できる全ての可能な方法である。次に、既製粒子はCNT合成が起こるCNT反応器に導入される。このようにして本発明は、触媒製造をCNT合成から切り離し、製造工程における各々のステップの制御を可能にする。更に制御された特性を有するCNTを生成するために、工程の一部で製造され又は既存のソースから導入される既製粒子は、1以上のCNT反応器に導入される前に、サイズ、移動度、形態又は他の特性に従って分類されうる。更に、本発明は、被覆され又は添加物質と混合される複合CNTの連続的な又はバッチ式製造を可能にする。また、本発明は、純粋な、機能化された、又は複合のCNT気体、液体又は固体分散、固体構造、粉末、糊状物質、コロイド懸濁及び表面付着を生み出す手段を提供し、それらの材料から構造物を製造する手段へ直接組み入れることができる。また、物理核生成法と共に使用される場合、本発明は、CNT反応器条件における条件に対して、より良い制御を可能にする更なる利点を提供する。それは、物理核生成が、CNT形成、成長、純化及び/又は機能化と干渉する可能性のある環境にいかなる追加的な化学化合物をも導入しないからである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、制御された特性を有する単層及び多層カーボンナノチューブ (CNT)、機能化カーボンナノチューブ及びカーボンナノチューブ複合物と、無又は1以上の試薬及び

10

20

30

40

50

無又は1以上の添加物の存在で既製触媒粒子及び炭素ソースから制御された特性を有する単層及び多層カーボンナノチューブ、機能化カーボンナノチューブ、及びカーボンナノチューブ複合物のエアロゾル合成法と、それらから合成された機能化及びマトリックス及び複合物及び1以上の連続又はバッチ式CNT反応器で同一物から製造された構造体及び装置と、に関する。本方法は以下のステップを含む：

- (a) 必要な場合、触媒粒子の形成（所謂、既製粒子）、
- (b) 必要な場合、既製触媒粒子のサイズ分類、
- (c) 既製触媒粒子のCNT反応器への導入、
- (d) 1以上の炭素ソースのCNT反応器への導入、
- (e) 1以上の炭素ソースの触媒分解、
- (f) CNTの形成、
- (g) 所望の場合、CNT形成前、形成中又は形成後に、CNT形成を助長するため、CNTを純化するため、CNTをドーピングするため、及び/又は生成されたCNTを機能化するための、炭素ソースと共に又は別々に導入可能な無又は1以上の試薬の導入、
- (h) 所望の場合、CNT複合物質を生成するためのCNTエアロゾルへの1以上の添加物の導入、
- (i) 所望の場合、固体、液体又は気体分散、固体構造、粉末、糊状物資、コロイド懸濁及び表面付着物に生成されたCNT及び/又はCNT処理の収集、
- (j) 所望の場合、表面に及び/又はマトリックス状に及び/又は層状構造に及び/又は装置に製造されたCNT及び/又は複合CNT処理の気体分散付着。

10

20

【0006】

本発明は、1以上のCNT反応器を含み、それは、CNT、機能化CNT、ドーピングされたCNT及びそれらの複合物の連続又はバッチ式製造を可能にする。本発明は、CNTの合成、それらの純化、ドーピング、機能化、被覆、混合及び付着の工程の全て又は一部が、1つの連続工程において組み合わせられることを可能にし、その工程において触媒合成、CNT合成、それらの機能化、ドーピング、被覆、混合及び付着を別々に制御できる。本発明は、更に、単層及び多層CNTを含む物体の組成、及び同じ物から製造された構造体及び装置を提供する。

【発明の効果】

【0007】

本発明は、制御された特性を有する単層及び多層カーボンナノチューブ（CNT）、機能化カーボンナノチューブ、及びカーボンナノチューブ複合物と、無又は1以上の試薬及び無又は1以上の添加物の存在下で、既製触媒粒子及び炭素ソースから制御された特性を有する単層及び多層カーボンナノチューブ、機能化カーボンナノチューブ、及びカーボンナノチューブ複合物のエアロゾル合成法と、それらから合成された機能化やマトリックス及び複合材料及び1以上の連続する又はバッチ式CNT反応器で同一物から製造された構造体及び装置と、に関する。一旦CNTが形成されると、それらを純化でき、更に機能化でき、かつ/又はドーピングすることができ、かつ/又は、例えば、CNT表面上の過飽和された気体の凝縮によって、もしくは追加のエアロゾルソースと混合することによって、更なる物質で更に被覆でき、複合CNTを作ることができる。

30

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

図1は、単層及び多層CNT製造における本発明の構成のブロック図を示す。この方法は、1つの連続的流れ、バッチ式、又はバッチ式及び連続サブ工程の組み合わせであることができる。この方法の第1ステップは、エアロゾル化された既製触媒粒子を得ることである。これらの粒子は、工程の一部として生成することもでき、又は既存のソースから与えることもできる。それらの粒子は、重要な特性（例えば、サイズ、質量、形状、結晶性、電荷又は移動度）に従って分類でき、又、特性分布の幅が十分に狭い場合には、CNT反応器に直接導入することもできる。CNT反応器で、既製触媒粒子は、1以上の炭素ソースと無又は1以上の試薬と一緒に混合されて加熱される。次に、炭素ソースは、触媒的

50

に分解される。試薬は、CNT反応器内に、化学反応のために、触媒粒子及び/又は炭素ソース及び/又はCNTと一緒に加えることができる。このようにして試薬は、炭素ソースの分解の後及び/又はCNT形成の後に、1以上の炭素ソースと一緒に加えることができる。CNT形成中又は形成後に、生成物の全体又は生成物の抽出された部分は、機能化、純化、ドーピング、被覆及び混合等の更なる工程ステップのために選択され得る。結果としての未処理のCNT生成物の全て又は抽出された部分は、次に直接収集することができ、又は更に装置に組み込み可能な機能的製品材料に組み入れることができる。

【0009】

炭素ソース

【0010】

本発明に従うと、炭素ソースとして、炭素を含む種々の前駆物質を使用することができる。炭素ソースは、これに限定されるものではないが、メタン、エタン、プロパン、エチレン、アセチレン等の気体炭素化合物と同様に、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン、メチルアルコール、エチルアルコール、及び/又はオクタノール等の液体揮発性炭素ソースを含む。代わりに且つ好ましくは、一酸化炭素気体を、そのみ又は水素雰囲気中で、炭素ソースとして使用することができる。他の炭素ソースも可能であるが、いずれにせよ、これらの例は発明の範囲を限定することを意図するものではない。

【0011】

種々の炭素ソースの分解に対する熱力学的計算を図2に示す。この図は、種々の可能な好ましい炭素ソースを図示するために提供されるものであり、決して本方法が応用可能なソースを制限するものではない。システムの温度が上昇するに従い、一酸化炭素に関係する反応、即ちCO不均化反応及びCO及びH₂の間の反応を除き、可能な炭素ソースが一般に不安定になる。それらの反応は、好ましい実施形態及び実施例1の開示に関連して更に説明される。

【0012】

他の炭素ソースについては、飽和炭化水素(C₂H₆、C₃H₈)において原子数が大きくなると、一般に物質の安定性が低下するようになる。C₂H₂からC₂H₄を経たC₂H₆への飽和炭素結合を有するシステムの安定性挙動は、温度依存性が複雑なためにより複雑である。いくつかの液体炭素ソースもこの図に含まれる。芳香族化合物(ベンゼンC₆H₆、トルエンC₆H₅-CH₃、o-キシレンC₆H₄-(CH₃)₂、1,2,4-トリメチルベンゼンC₆H₃-(CH₃)₃)に対する1つの傾向を見ることができる。化合物においてメチル基の量が増えると、化合物はより不安定になる。キラリティー等の生成されたCNTの特性を制御するために、フラーレン分子を、また炭素ソースとして使用することもできる。しかし、全ての存在する化合物及び多くの他の炭素を含む分子が、本発明における炭素ソースとして使用可能である。炭素ソースの分解は触媒粒子が存在しなくても起こり得るが、分解は運動学的に制限された過程であるので、適度な温度で且つ比較的短い滞留時間での適当な分解率が、触媒粒子の存在で得られることに注意すべきである。

【0013】

また、他の方法を、例えば加熱フィラメントを使用して反応器内の所望の場所で炭素前駆物質を活性化するために使用することもできる。

【0014】

触媒粒子

【0015】

触媒物質として、従来技術において知られる炭素ソース分解/不均化の過程を触媒する種々の遷移金属を使用することができる。好ましい触媒粒子は、遷移金属及びそれらの組み合わせを含むが、他の物質も可能である。CNT製造のために一般に好ましいものは、鉄、コバルト、ニッケル、クロム、モリブデン、パラジウムに基づく触媒である。本発明に従うと他の金属及び非金属材料も可能であり、前述の例は、本発明の範囲を限定することを決して意図するものでない。

10

20

30

40

50

【0016】

CNT反応器に導入される触媒粒子は、従来技術で知られた種々の方法で生成することができ、例えば、触媒前駆物質の化学気相分解、物理気相核生成によるもの、又はエレクトロスプレー、超音波アトマイゼーション、エアアトマイゼーション等によって作られた小滴によるもの、又は熱乾燥及び分によるものがある。本発明によれば、触媒粒子を生成する他の方法も可能であり、先行のリストは応用できる過程を制限することを決して意図していない。また、既製の触媒粒子は前もって合成され、その後、CNT反応器に導入することができるが、一般にCNT製造のために必要なサイズ範囲の粒子は取り扱い及び保存が困難であり、従ってCNT及び複合CNT製造工程において一体化したステップとして、CNT反応器の近くでそれらを生成することが望ましい。

10

【0017】

既製触媒粒子生成の化学的な方法において、有機金属、従来技術で知られたメタロセン、カルボニル及びキレート化合物等の有機金属又は無機の化合物を、触媒前駆物質として使用することができる。しかしながら、一般にこれらの前駆物質に対しては分解反応が比較的遅いため、これらの方法において粒子サイズ分布が比較的広い範囲になるので、触媒粒子サイズの好ましい制御を達成するように、これらの方法は予備分級器と連携して使用されるべきである。本発明によると他の化合物も可能であり、本発明によると、これらの例は、可能な化合物を限定することを決して意図していない。

【0018】

既製触媒粒子生成の物理的な方法として、純金属又はそれらの合金は、電気抵抗、伝動又は放射加熱又は化学反応等の種々のエネルギーソースを使用して蒸発することができ（ここで、生成された触媒蒸気の濃度は遊離場所で核生成に必要なレベル以下である）、次に、過飽和蒸気から核生成、凝集、及び凝固する。物理的な方法で触媒粒子の形成に導く過飽和蒸気を作る手段は、例えばノズル内における、例えば抵抗加熱線及び/又は断熱膨張の周りの対流、伝動及び/又は放射熱伝達による気体冷却を含む。しかしながらここで開発された熱線法は、狭い範囲のサイズ分布を有する触媒粒子を本質的に生成し、従って狭い範囲の特性分布を有するCNTを製造するための予備分類のステップを要求しないという点で好ましい。

20

【0019】

既製触媒粒子生成の熱分解法として、種々の金属の硝酸塩、炭酸塩、塩化物、フッ化物等の無機塩を使用することができる。本発明によると、他の材料も可能であり、これらの例は本発明の範囲を限定することを決して意図していない。

30

【0020】

CNT製造を安定化し且つ触媒粒子表面で炭素前駆物質の分解を促進するために、反応器の壁は、必ずしも必要ではないが触媒物質で飽和されていることが好ましい。壁の飽和は、可能などのような方法によっても行うことができる。1つの例として、前駆物質として触媒物質化合物を用い、壁上において物質の化学気相成長法、又は触媒物質の蒸発及び反応器壁の上に凝縮させることによって行うことができる。飽和条件を有するもう1つの可能性は、実施例3で実証されるように、触媒を含む材料でできた反応器管を使用することである。

40

【0021】

更に、制御された特性を有するCNTの製造において既製粒子は、例えば移動度又はサイズに従って、例えば微分型電気移動度測定装置(DMA)又は質量分析計によって分類することができる。本発明によると、分類の他の方法及び規準も可能であり、先行する例は本発明の範囲を限定することを決して意図していない。また、例えばシースガス及び等速サンプリングを有する流れ制御は、例えば粒子及びCNT形成及び成長に対して一様な条件を与え、及び/又は一様なCNT及び複合CNT特性を達成するために反応器の条件に従って生成物を分類するために使用することができる。

【0022】

CNTの促進、純化、機能化、及びドーピング

50

【0023】

試薬は、触媒粒子前駆物質、及び/又は触媒粒子、及び/又は炭素ソース、及び/又は非晶質炭素、及び/又はCNTが化学反応に加わるために必要である。試薬の目的は、CNTの形成のための促進剤となること、及び/又は炭素ソース分解の速度を増す(減らす)こと、及び/又は純化のためにCNTの製造中又は製造後に非晶質炭素と反応すること、及び/又は機能化のためにCNTと反応すること、及び/又はCNTをドーピングすることである。試薬は、また、本発明による炭素ソースの役割を果たすことができる。

【0024】

CNT形成の促進剤として、好ましくは、チオフェン、 PH_3 、 NH_3 等の硫黄、リン、又は窒素元素又はそれらの化合物が使用可能である。追加の促進剤は H_2O 、 CO_2 及びNOを含む。本発明によると、従来技術で知られた他の促進剤化合物も可能であり、これらの例は本発明の範囲を限定することを決して意図していない。

10

【0025】

純化過程は一般に、CNTに包まれた好ましくない非晶質炭素被覆及び/又は触媒粒子を取り除くために必要である。通常、この工程は十分な時間及びエネルギーを必要とし、それは、しばしばCNT製造それ自身のために要求されるもの以上である。本発明において、1以上の別々の加熱CNT反応器/反応器部分を有することが可能であり、ここで1つのCNT反応器又はCNT反応器の一部はCNTを製造するために使用され、他ものは例えば純化、機能化及び/又はドーピングのために使用される。実施例7及び8に示されるように、成長及び機能化ステップを結合することも可能である。CNTの表面に付着した非晶質炭素は、1以上の後続するCNT反応器及び/又は反応器部分において、例えば熱処理及び/又は特別な化合物の追加によって取り除くことができ、それらの化合物は例えば反応ラジカル(例えば、OH)を形成し、それは、CNTよりもむしろ好ましくない生成物と反応する。1以上の後続するCNT反応器/反応器部分は、触媒粒子が、「Nasibulin等 Carbon 2003, 412, 2711、及びFI-20035120」によって示されたように、蒸発する条件を作ることによって、例えばCNTから触媒粒子を取り除くために使用することができる。なお、本発明によると他の処理ステップも可能である。

20

【0026】

炭素ソースと反応し、その分解速度を変える試薬として、水素を使用することができる。一例として、一酸化炭素は、水素、即ち水素分子の分解による高温で形成された水素原子と反応する。

30

【0027】

非晶質炭素除去のための化学薬品として、CNT反応器のその場(in situ)で形成され、黒鉛化炭素より、好ましくはむしろ非晶質炭素と反応する全ての化合物又はその派生物又はその分解生成物を使用することができる。従来技術で知られたそのような試薬の例として、アルコール、ケトン、有機及び無機酸を使用することができる。また、 H_2O 、 CO_2 又はNO等の酸化剤を使用することもできる。本発明によると、他の試薬も可能であり、これらの例は本発明の範囲を限定することを決して意図していない。

【0028】

試薬のもう1つの役割は、CNTを機能化することである。CNTに結びついた化学基は、製造されたCNTの特性を変える。CNTの機能化及びドーピングは、溶解度及び電子構造等の特性を本質的に変える(ワイドバンドギャップからゼロギャップ半導体を経た金属特性を有するCNTへの変化)。一例として、リチウム、ナトリウム又はリン元素によってCNTをドーピングすると、CNTの伝導性の変化を導き、即ち半導体特性を有するCNTを得ることができる。フラーレンを有するCNTの機能化は、半導体CNTを製造し、従来技術で知られた方法によって結びついたフラーレンを通してCNTの更なる機能化を可能にする。本発明において、その場(in situ)での機能化及び/又はドーピングは、CNTの形成前、形成中又は形成後に適切な試薬の導入によって達成できる。

40

【0029】

50

更に、CNTの促進、純化、機能化、及び/又はドーピングのために使用することができる試薬は、同様に炭素ソースであることもできる。又、CNT製造のために使用することができる炭素ソースは又、試薬であることもできる。

【0030】

被覆及び混合によるCNT複合物

【0031】

1以上の添加物が、複合CNT形成を作るために製造されたCNTの被覆及び/又は混合のために使用することができる。添加物の目的は、例えばマトリックスに堆積した粒子の触媒効率を高め、又は硬度、強さ、熱的及び電氣的伝導性、又は膨張係数等のマトリックス特性を制御することである。CNT複合物のための被覆又は粒子添加物として、ポリマー又はセラミック等の1以上の金属を含むか又は有機材料を使用可能なことが好ましい。本発明によると、他の添加物も可能であり、これらの例は本発明の範囲を限定することを決して意図していない。これらは、CNTの上に表面被覆として、例えば、過飽和蒸気の凝縮、以前に堆積された層、ドーピング剤又は官能基との化学反応を通して、又は従来技術で知られた他の手段によって、又は添加物が気相で混合され且つ塊にされた粒子である場合に堆積することができる。また、CNT上の気体及び粒子の堆積を組み合わせることができる。

10

【0032】

分類

【0033】

更に制御された特性を有するCNTを製造するために、工程の一部として製造され又は既存のソースから導入された既製粒子は、CNT形成が起こるCNT反応器に導入される前に、サイズ、移動度、形態又は他の特性に従って分類することができる。例えば、高分解能微分型電気移動度測定装置(HR-DMR)(Nasibulin等、J.Nanoparticle Res. 2002, 4, 449)を分級器として使用することができ、それは、1nm粒子サイズで1.025の標準偏差を有する非常に高い分解能の粒子サイズ選択を可能にする。本発明によると、他の例として、それに限定されるものではないが、質量分析器、沈降、拡散、遠心分離、溶媒和及び化学反応を含む。また、反応器内の流れ分布及び温度分布を制御することは、触媒粒子特性の制御及び/又は分類をするための手段として使用することができる。

20

【0034】

エネルギーソース

【0035】

種々のエネルギーソースが、所望の場合、例えば、本発明による化学反応及びCNT合成を促進し又は遅らせるために使用することができる。それらの例は、これに限定されるものではないが、抵抗的に、伝導的に、放射的に、又は核又は化学反的に加熱されたCNT反応器及び/又は予備反応器を含む。

30

【0036】

エアロゾル生成物の制御抽出及び堆積

【0037】

所望の場合、種々の手段が、機能化、純化、被覆、混合及び/又はドーピングの前及び/又は後に、CNT及び複合CNTを制御、又は選択的に抽出するために使用することができる。そのような制御装置は、同様な環境条件にさらされた生成物のみを選択することによって生成物特性の変動を小さくする。本発明においては、エアロゾル生成物の制御抽出における種々の手段が可能であり、これに限定されるものではないが、一様な条件を有する反応器の領域からの選択的抽出、及び粒子レンズ、音響焦点形成及び焦点電界によるエアロゾル焦点形成を含む。同様に、これらの技術は、更にそれらの制御効果を促進するために従来技術で経験した技術によって結合できる。

40

【0038】

合成材料の制御された堆積は、種々の手段によって達成でき、限定はされないが、慣性

50

衝突、熱泳動、及び/又は電気又は熱伝導度、不透明度、又は機械的強度、硬度、又は可塑性等の望ましい特性を有する望ましい幾何学的形状(例えば、線、点又はフィルム)を形成するための電場内の移動を含む。

気相から単層及び多層カーボンナノチューブ(CNT)及び複合CNTを製造する方法であって、1以上のCNT反応器と、前記CNT反応器にエネルギーを供給する1以上のソースと、前記CNT反応器に導入される既製のエアロゾル触媒粒子の1以上のソースであって、触媒粒子が触媒材料の物理気相核凝縮又は触媒前駆物質の溶液小滴熱分解によって製造され、又は粉末若しくは懸濁物質からエアロゾル化され、又は触媒粒子が1つの化学的方法によって製造され、その後、1以上の粒子特性によって予備分類される既製のエアロゾル触媒粒子の1以上のソースと、前記CNT反応器に導入される1以上の炭素ソースと、を含む方法。

10

既製の触媒粒子を製造するための1以上の予備反応器と、1以上の触媒粒子分級器と、1以上のCNT抽出器と、1以上のCNT分級器と、前記予備反応器にエネルギーを供給する1以上のソースと、前記CNT反応器/予備反応器に供給される1以上の試薬と、前記CNTエアロゾル流の全て又は一部を抽出する1以上のエアロゾル抽出器及び/又は分級器と、1つの複合CNTエアロゾルを製造するための、前記CNT反応器及び/又は予備反応器への1以上の添加剤と、前記複合CNTエアロゾル流の全て又は一部を抽出する1以上のエアロゾル抽出器及び/又は分級器と、のうちの1以上を更に含む方法。

触媒前駆物質が1以上の金属を含む方法。

触媒粒子は、蒸気が1以上の金属又は金属合金からなる1以上の抵抗加熱線からの蒸発である過飽和蒸気の核凝縮、金属又は合金のレーザーアブレーション、金属又は合金のアーク、スパーク又は静電放電、伝導的に加熱された金属又は合金からの蒸発、又は放射的に過熱された金属又は合金からの蒸発によって形成される方法。

20

過飽和が、対流的、伝導的及び/又は放射的熱伝導及び/又は断熱膨張による気体冷却の手段によって作り出される方法。

触媒前駆物質が、触媒を含む金属有機、有機金属又は無機化合物である方法。

既製の触媒粒子が、1以上の粒子特性に従って分類される方法。

既製の触媒粒子が、移動度サイズで分類され、質量で分類され、溶解度で分類され、反応度で分類され、慣性的に分類され、熱泳動的に分類され、拡散的に分類され、電荷で分類され、結晶性で分類され、及び/又は重力的に分類される方法。

30

既製の触媒粒子が、微分型電気移動度測定装置又は質量分析器によって分類される方法。

炭素ソースが、炭素を含む有機又は無機化合物である方法。

有機化合物が、炭化水素である方法。

炭化水素が、メタン、エタン、プロパン、アセチレン、エチレン、ベンゼン、トルエン、o-キシレン、p-キシレン、1,2,4-トリメチルベンゼン、1,2,3-トリメチルベンゼン、 $C_{15}H_{32}$ 、 $C_{16}H_{34}$ 、 $C_{17}H_{36}$ 、又は $C_{18}H_{38}$ である方法。

有機化合物が、酸素を含む化合物である方法。

酸素を含む化合物が、メチルアルコール、エチルアルコール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、アセトン、メチルエチルケトン、蟻酸又は酢酸である方法。

40

無機化合物が、一酸化炭素COである方法。

1以上のCNT反応器における対流時間、及び/又は温度、及び/又は触媒粒子特性、及び/又は触媒粒子濃度、及び/又は試薬濃度、及び/又は炭素ソース濃度履歴が制御され、既製の触媒粒子、炭素ソース、試薬及び担体気体が連続的に定常状態条件に保持されるCNT反応器に導入され、生成物が、該生成物の連続的な製造を構成するためにCNT反応器及び/又は予備反応器から排出され、又は既製の触媒粒子や炭素ソース、試薬及び担体気体が周期的に条件が1つの時間の間隔で制御されているCNT反応器に導入され、生成物が、該生成物のバッチ式製造を構成するために、周期的にCNT反応器及び/又は

50

予備反応器から排出される方法。

反応器の長さ、体積及び／又は壁温度及び／又は、炭素ソース及び／又は試薬及び／又は担体気体の流速が、CNT反応器及び／又は予備反応器内の触媒粒子及び／又はCNT及び／又は複合CNTの滞留時間及び／又は温度履歴を制御するために使用される方法。

前記CNT反応器及び／又は予備反応器が、CNT反応器及び／又は予備反応器内の触媒粒子及び／又はCNT及び／又はカーボンナノチューブ複合物の堆積を最小にするため及び／又はそれらの滞留時間、気体環境及び／又は温度履歴を制御するようにエアロゾル流を制御するために、多孔性又は穴のあいた壁、同時に流れているチャンネル又は入射口から導入されたシースガスを使用する方法。

前記CNTエアロゾル抽出器及び／又は複合CNT抽出器が、CNT反応器の内部からカーボンナノチューブ及び／又はカーボンナノチューブ複合物の一部を選択的に抽出する方法。

10

前記抽出が1以上のアイソキネティックサンプリング用プローブ、又は1以上の粒子空気学的レンズ及び／又は1以上の粒子音響学的レンズと結合された1以上のサンプリング用プローブの形である方法。

CNT反応器及び／又は予備反応器の表面が、1以上の触媒粒子の中に含まれる物質を含み、又はCNT反応器及び／又は予備反応器の表面が1以上の触媒粒子の中に含まれる物質で飽和されている方法。

試薬が、1以上の触媒粒子前駆物質と、及び／又は1以上の既製の粒子と、及び／又は1以上の炭素ソースと、及び／又はCNTの上に堆積された非晶質炭素と、及び／又はCNTと、化学反応において関与するために使用される方法。

20

触媒粒子前駆物質及び／又は既製の粒子と試薬の化学反応が、CNT形成の促進のために使用され、及び／又は非晶質炭素と試薬の化学反応がCNTの純化のために使用され、及び／又はCNTと試薬の化学反応がCNTの機能化及び／又はCNTのドーピングのために使用される方法。

1以上の試薬が炭素ソースとしても機能する方法。

試薬が、アルコール、 H_2 、 H_2O 、 NO 、 CO_2 、 PH_3 、及び／又は NH_3 である方法。

エネルギーソースが、レーザー、電氣的、抵抗的、伝導的、放射的（電磁波スペクトルの全領域において）、及び／又は音響加熱、燃焼又は化学反応、又は核反応である方法。

30

予備反応器に入る担体気体及び試薬気体は窒素及び水素であり、水素の体積パーセントは好ましくは0.1%と25%の間であり、より好ましくは1%と15%とであり、更に好ましくは5%と10%であり、最も好ましくは約7%であり、重力で整列された1つのCNT反応器と一連で運転される1つの予備反応器があり、予備反応器が既製の触媒粒子を生成するために熱線生成器を使用し、熱線生成器の線直径は0.01と10mmの間であり、より好ましくは0.2と0.5mmの間であり、最も好ましくは約0.25mmであり、CNT反応器の断面が実質的に円形であり、重力に対して略垂直に向いており、内径が好ましくは0.5と50cmの間であり、より好ましくは1.5と3cmの間であり、最も好ましくは約2.2cmであり、長さは、好ましくは5と500cmの間であり、より好ましくは25と200cmとの間であり、最も好ましくは約90cmであり、CNT反応器壁が抵抗加熱される方法。

40

熱線発生器がCNT反応器から空間的に離れており、炭素ソースはCOであり、COは、好ましくは5と5000 cm^3 /分の間であり、より好ましくは250と800 cm^3 /分の間であり、最も好ましくは約400 cm^3 /分の規格体積流量でCNT反応器に導入され、最大CNT反応器壁温度は好ましくは600と15000が、より好ましくは850と5000であり、最も望ましくは約1200であり、予備反応器を通る流速は5と5000 cm^3 /分の間であり、より好ましくは250と600 cm^3 /分の間であり、最も好ましくは約400 cm^3 /分であり、第二及び第三試薬がチオフェン及びオクタノールであり、好ましくはチオフェン蒸気圧が1と1000Paの間であり、より好ましくは10と100Paであり、より好ましくは20と40Paであり、最も好ましくは約

50

30 Paであり、オクタノール蒸気圧は好ましくは0.1と100 Paであり、より好ましくは1と10 Paであり、更に好ましくは2と4 Paであり、最も好ましくは約3.4 Paである方法。

予備反応器は断面が実質的に円形で、内部にCNT反応器を挿入し且つ前記CNT反応器の中心線に前記予備反応器を整列させることによってCNT反応器と滑らかに一体化され、熱線発生器が予備反応器の出口に実質上配置され、滑らかに一体化された予備反応器の端部は、CNT反応器壁温度が好ましくは0と5000の間であり、より好ましくは350と450の間であり、最も好ましくは約400であるところに好ましくは配置され、予備反応器の内径は、好ましくは0.1と5 cmの間であり、より好ましくは0.5と1.5 cmの間であり、最も好ましくは約0.9 cmであり、予備反応器の外径は、好ましくは0.2と10 cmの間であり、より好ましくは0.5と2.0 cmの間であり、最も好ましくは約1.3 cmであり、最大CNT反応器壁温度は、600と15000の間であり、好ましくは850と1500の間である方法。

10

炭素ソースはCOであり、該COは、好ましくは5と5000 cm³/分の間、より好ましくは250と800 cm³/分の間で規格体積流速で予備反応器の周りのCNT反応器に導入される方法。

予備反応器を通る内流速は、好ましくは5と5000 cm³/分の間であり、より好ましくは250と600 cm³/分の間であり、最も好ましくは約400 cm³/分である方法。

CNT反応器壁がステンレススチールで構成されている方法。

20

炭素ソース及び第二試薬がエチルアルコールであり、エチルアルコールの蒸気圧が好ましくは1と10000 Paの間であり、より好ましくは100と500 Paの間であり、更により好ましくは150と300 Paの間であり、最も好ましくは約213 Paである方法。

炭素ソース及び第二及び第三試薬はエチルアルコール及びチオフェンであり、チオフェンの蒸気圧は好ましくは0.01と1000 Paの間であり、より好ましくは0.1と30 Paの間であり、更により好ましくは0.2と15 Paの間であり、エチルアルコールの蒸気圧は、好ましくは1と20000 Paの間であり、より好ましくは10と10000 Paの間であり、更に好ましくは50と5000 Paの間である方法。

CNT成長及び機能化の推進のための試薬が水素であり、熱線発生器内における水素の体積パーセントが50%より大きく、より好ましくは90%より大きく、更に好ましくは99%より大きい方法。

30

カーボンナノチューブの機能化のための試薬は水蒸気であり、水蒸気が飽和器を通して外部CO流に導入され、ここで水蒸気の濃度が1と10000 ppmの間であり、より好ましくは10と1000 ppmの間であり、更により好ましくは100と200 ppmの間であり、最も好ましくは約150 ppmである方法。

略同じサイズ、組成、濃度、状態及び/又は形態の粒子で作られ、又は2以上識別可能なサイズ、組成、濃度、状態及び/又は形態の粒子で作られた2以上の既存の既製の触媒粒子供給源が存在する方法。

2以上の予備反応器が存在し、前記予備反応器が並行して運転され、並行予備反応器は略同じサイズ、組成、濃度、状態及び/又は形態の既製の触媒粒子を生成するように略同じ条件で及び/又は略同じ材料で運転され、又は前記並行予備反応器は2以上識別できるサイズ、組成、濃度、状態及び/又は形態の既製の触媒粒子を生成するように異なる条件で及び/又は異なる材料及び/又は方法で運転される方法。

40

前記CNT反応器が並行して運転され、前記並行反応器は略同じ長さ、直径、形態及び/又はキラリティーを有するCNTを生成するように略同じ条件で及び/又は略同じ材料で運転され、又は前記並行反応器は2以上の識別できる長さ、直径、形態及び/又はキラリティーを有するCNTを製造するように異なる条件で及び/又は異なる材料及び/又は方法で運転される方法。

上述の方法に従って作成されたカーボンナノチューブ。

50

長さ、直径、層数、キラリティー、純度、及び／又はドーパントの組成、及び／又は付着官能基が制御されるカーボンナノチューブ。

付着官能基が、フラーレン、CNT、遷移金属、透過金属酸化物、ポリマー及び／又はポリマー触媒である機能化カーボンナノチューブ。

長さの幾何標準偏差は、好ましくは2.5より小さく、より好ましくは1.5より小さく、最も好ましくは約1.25より小さく、直径の幾何標準偏差は、好ましくは2.5より小さく、より好ましくは1.75より小さく、最も好ましくは約1.4より小さく、幾何平均直径は、好ましくは0.4と25nmの間にあり、より好ましくは0.75と5nmの間にあり、最も好ましくは約0.8と1.3nmの間にあり、幾何平均長さは、好ましくは2nmと1mの間にあり、より好ましくは10nmと1000nmの間にあり、更に好ましくは25nmと100nmの間にあり、最も好ましくは約45nmと約55nmの間にあるカーボンナノチューブ。

10

カーボンナノチューブが、カーボンナノチューブ複合物を構成するために1以上の添加固体又は液体及び／又は固体又は液体粒子で被覆されるカーボンナノチューブ。

1以上の添加剤が、気体として及び／又は液体又は固体エアロゾル粒子として気相でCNT反応器に導入され、及び／又は1以上の添加気体がCNT上に凝縮するように過飽和にされ、及び／又は1以上の添加気体がCNTの表面で、及び／又はもう1つの添加剤と、及び／又は官能基と、及び／又はCNTのドーパ材料と化学的に反応し、及び／又は1以上の添加エアロゾル粒子が、液体、固体又は混合被覆CNT、又はCNT添加粒子集塊又はその混合物を形成するためにCNTの表面に付着されるCNT複合材。

20

被覆材料が金属、ポリマー、有機物、セラミック、又はそれらの混合物であるカーボンナノチューブ複合物。

カーボンナノチューブ及び／又は複合カーボンナノチューブが、気体中の分散、液体中の分散、固体中の分散、粉末、練り粉、又はコロイド懸濁として処方され、又は表面に堆積されるカーボンナノチューブ及び／又はカーボンナノチューブ複合物。

上述の処方によって作られる機能材料。

上述の機能材料で作られる厚い又は薄いフィルム、糸、線又は層状構造物。

電氣的、音響的、熱泳動的、慣性的、拡散的、ターボ泳動的、及び／又は重力によって堆積された薄い又は厚いフィルム、糸、線又は構造物。

堆積がジェットフォーカシングによって促進される薄い又は厚いフィルム、糸、線又は構造物。

30

被覆材料が1以上のモノマー及びゼロ又はそれ以上の触媒で形成され、その結果得られた機能材料が重合を誘発するために加熱される薄い又は厚いフィルム、糸、線又は構造物。

上述の材料で作られる装置。

装置が燃料電池又はバッテリーの電極、ヒートシンク又は熱拡散器、電界放出ディスプレイのプリント回路又は電子エミッターにおける金属基複合材料又はポリマー基複合材料である装置。

【0039】

図3(a)は、単層又は多層CNT連続製造のための本発明における好ましい実施形態を示し、既製触媒粒子がCNT反応器から空間的に離れている熱線発生器(HWG)(3)から物理気相核生成法によって形成される。前述の実施形態において、炭素ソースがキャリアガス貯蔵庫(1)(例えば、一酸化炭素、メタン、エタン等)から又は、飽和器(6)を通過するキャリアガスによって供給される。飽和器はまた、例えばCNT純化及び／又は機能化のための試薬を導入するために使用することができる。炭素ソースが1つの固体物質であるなら、それは平衡蒸気圧を増すために加熱できる。液体物質に対して、飽和器は、例えばパプラーでもよい。室温は、いくつかの液体炭素前駆物質(例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、オクタノール、ベンゼン、トルエン等)に対して適切な蒸気圧を提供する適切な温度である。それにもかかわらず、液体物質の蒸気圧は、パプラーの加熱又は冷却、又は希釈によって調節できる。

40

50

【0040】

もう1つのキャリアガス（純粋な窒素、又は窒素/水素混合物：93%/7%）は、キャリアガス貯蔵庫（2）から電源（4）によって作動するHWG（3）に供給される。キャリアガスが加熱線の上を通過する時、それは線材料蒸気によって飽和される。HWGの過熱領域を通過した後、蒸気は過飽和になり、それは蒸気核生成及びそれに続く蒸気凝固及びクラスター凝固によって既製粒子形成を導く。CNT反応器（5）の内部で、又は必要場合はそれ以前に、既製触媒粒子及び炭素ソースを含む2つの別々の流れが混合され、続いてCNT反応器温度に加熱される。炭素ソースは、線と反応しないのであればHWGを通して導入できる。CNT合成が始まる前に触媒粒子が形成される限り、本発明によれば他の配置も可能である。

10

【0041】

ナノ粒子は、非常に高い拡散係数及び表面で高いピン留めエネルギーを有することが知られている。触媒粒子の拡散損失を避け、且つそれらをより効率良く使用するために、HWGとCNT形成が起こる位置との間の距離を調整することができる。図3（b）は、既製触媒粒子がCNT反応器と滑らかに一体化された熱線発生器から物理気相核生成法によって形成された場合の等価実施形態を示す。ここで、HWGは、CNT反応器の第一部分内に配置される。この好ましい実施形態においてHWG管の端部は、CNT反応器の壁温度が約400である位置に置かれる。この温度は、触媒粒子の凝集及び凝固によって減速された粒子成長が、壁における粒子拡散損失を最小にし、且つ適度な鉄蒸気核生成速度を提供するので、最適であることが発見された。

20

【0042】

金属粒子サイズは、CNT直径が触媒粒子サイズと相関することが示されたので、CNT形成において非常に重要である。核生成速度及び最終粒子サイズは、金属線上の温度勾配及び金属蒸気濃度に依存する。一方、蒸気濃度及び温度勾配は、金属線上の気体流速及び線温度に依存する。大きい温度勾配（約500, 000 K/s）が得られるので、HWGは非常に小さい一次粒子の製造に応用できる。加熱金属線上の温度変化が、計算流体力学（CFD）モデルで計算された。計算において、入射気体速度（U）1 m/秒、及び温度273 Kが使用された。図4に示すように、線表面の近くで温度勾配は非常に大きく、金属蒸気が急速に冷却する（1 mmの距離で約500）ことを意味している。従って、蒸気は非常に早く過飽和に達し、その結果多数の小さい金属クラスターの一様な核生成になる。計算によると、温度は、触媒粒子の一様な核生成が熱線の2, 3ミリメートルで完了するように降下することを示す。更に、その方法が例外的に狭い粒子サイズ分布を生み、従って、例えば典型的な化学核生成法で必要になる粒子分類ステップの必要なしに本発明において使用可能であることがわかった。

30

【0043】

CFD計算は、浮力の影響を含む層流条件のもとで、CNT反応器内の（即ち、図3（b）に示された好ましい実施形態における）温度及び速度分布、及び混合条件を明確にするために行われた。CFD計算の結果は、図5（a）及び図5（b）に示され、触媒粒子及びナノチューブ成長を制御するために、どのように本発明がCNT反応器内でキャリアガス及び試薬、触媒粒子、及びカーボンナノチューブの滞留時間及び温度履歴を明確にするように構成されるかを示す。

40

【0044】

図6（a）は、本発明による単層及び多層CNTの製造のためのもう一実施形態を示す。この図において既製触媒粒子製造のシステムは、1つのキャリアガス円筒（2）、飽和器（8）及び（6）、予備反応器（7）、及び粒子分級器（9）を含む。キャリアガスは、同様に炭素ソースであってもよいことに注意する。飽和器（8）は、炭素ソースによるキャリアガス飽和のために使用することができる。飽和器（6）は、触媒前駆物質によるキャリアガス飽和のために使用することができる。飽和器（6）及び（8）はまた、例えばCNT純化又は機能化においてシステムに試薬の導入のために使用することができる。触媒前駆物質及び炭素ソースが固体物質である場合、それらは平衡蒸気圧を高めるために

50

加熱可能である。液体物質に対し、飽和器は、例えばバブラーでもよい。室温は、いくつかの液体触媒前駆物質（例えば、鉄ペンタカルボニル）及び炭素ソース（例えば、ベンゼン及びトルエン）の必要な蒸気圧に対して適切な温度である。しかし、液体物質の蒸気圧は、バブラーの加熱又は冷却によって調節できる。バブラーの後で液体の蒸気圧を低減するもう一つの可能性は、適切な溶媒で液体を希釈し、又は不活性気体で蒸気を希釈することである。例えば、ベンゼンとコバルトカルボニルの混合物は、 $\text{Co}(\text{CO})_4$ の蒸気圧を減少するために使用することができる。更に、1以上の炉又は炉の部分も使用することができる。無又は1以上の炉/炉の一部が触媒形成に使用でき、1以上の炉又は炉の一部がCNT形成に使用することができる。追加の炉/炉の一部がCNTの純化及び/又は機能化及び/又はドーピングのために使用することができる。無又は1以上の試薬を、CNT形成前、形成中、及び/又は形成後にシステムに加えることができる。

10

【0045】

予備反応器(7)及び/又はCNT反応器(5)は、必ずしも必要ではないが、抵抗加熱することができる。他のエネルギーソースは、前駆物質にエネルギーを与え、分解するために応用できる。例えば、それは、電子加熱、マイクロ波、音響的、レーザー誘導加熱、又は化学反応等の他のエネルギーソースであってもよい。

【0046】

形成された既製触媒粒子は、粒子分級器(9)内でサイズによって分類することができる。この目的のために、微分型電気移動度測定装置を使用することができる。本発明によると、他の基準及び方法が分類のために使用することができる。続いて、既製粒子がCNT反応器に導入される。

20

【0047】

図6(b)に、連続単層及び多層CNT製造における本発明の他の実施形態を示す。ここで既製触媒粒子は、物理気相核生成法(例えば、ノズル内の断熱膨張又はアーク放電)、又は前駆物質溶液小滴の熱分解によって作られる。飽和器(8)及び予備反応器(7)(図6(a))の代わりに、既製粒子製造のためのもう一つのシステム(10)があることを除いて、全ての要素は前述の実施形態におけるものと同じである。ボックス(10)は、例えば金属を含む粒子形成のためのノズル内の断熱膨張、アーク放電又はエレクトロスプレーシステムを示す。本発明によると、他の方法も応用でき、これらの例は本発明の範囲を制限することを決して意図していない。ボックス(10)は、また、既存の触媒粒子をエアロゾル化する手段を表してもよい。エアロゾル既製粒子は、分級器(9)内で分類することもでき、又はCNT反応器(5)に直接導入することができる。化学核生成を含む方法は、一般に、よく制御されたCNT製造のために粒子特性における所望の一様性を達成するため、予備分類を必要とするであろう。

30

【0048】

図6(c)に、既製粒子のバッチ式製造及び単層及び多層CNTの連続製造のための本発明における他の実施形態を示す。連続工程の場合、既製粒子は、1以上のバッチ式CNT反応器(11)内で物理核生成、化学気相分解、又はエレクトロスプレー熱分解等の開示された方法のいずれかによって、1以上の担体、触媒前駆物質、炭素ソース及び/又は試薬を、1以上の入り口/出口(12)を通して導入し、次にバッチ式工程が完了した後に入り口/出口(12)を通してそれらを排気することにより準備できる。また、その代わりに、既製触媒粒子を直接CNT反応器に導入することもでき、又は最初に分級器(9)内で分類することもできる。

40

【0049】

図6(d)に、既製粒子のバッチ式製造及び単層及び多層CNT製造のバッチ式製造のための、本発明における他の実施形態を示す。連続工程の場合、既製粒子は、1以上のバッチ式CNT反応器(11)内で物理核生成、化学気相分解、又はエレクトロスプレー熱分解等のいずれかの方法によって、1以上の担体、触媒前駆物質、炭素ソース及び/又は試薬を、1以上の入り口/出口(12)を通して導入し、次にバッチ式工程が完了した後、入り口/出口(12)を通してそれらを排気することにより準備できる。その代わりに

50

、既製触媒粒子を直接CNT反応器に導入することもできる。一旦これらの粒子が製造されると、それらは、時間、気体組成及び温度履歴がCNT成長のために調節可能な1以上の入り口/出口(14)を通してCNT反応器(13)に導入可能である。続いて、CNT反応器は、入り口/出口(14)を通して排気されることができ、CNTが収集される。

【0050】

図6(e)は、唯一のバッチ式CNT反応器が既製触媒粒子の製造とCNTの合成の両方に使用される一実施形態を示す。前の実施形態のように、既製粒子は、1以上の入り口/出口(14)を通して前駆物質、試薬及び/又はキャリアガスを導入することによって、バッチ式CNT反応器(13)内で、物理核生成、化学気相分解、又はエレクトロスプレー熱分解等の方法によって準備できる。代わりに、既製触媒粒子を直接CNT反応器に導入することもできる。一旦バッチ式工程が完了すると、適切な担体、触媒前駆物質、炭素ソース、及び/又は試薬は、時間、気体組成及び温度履歴がCNT成長のために調節可能な1以上の入り口/出口(14)を通してCNT反応器(13)に導入される。続いて、CNT反応器は、入り口/出口(14)を通して排気することができ、CNTが収集される。

10

【0051】

図6(f)は、シースガスが、連続フローシステムの場合にCNT反応器管内の触媒粒子及びCNT堆積及び加熱を制御するために使用される一実施形態を示す。ここで炉(17)は、入り口(18)を通して導入される1以上の担体、触媒粒子、触媒前駆物質、炭素ソース及び/又は試薬を加熱する。追加のシースガスは、1以上の多孔性の管(21)を通して供給され、それによってCNT反応器の表面が触媒粒子及びCNTから開放されることを保証する。そのシース流は、本発明によると1以上の担体、触媒前駆物質、炭素ソース及び/又は試薬を含むことができる。結果として生じたエアロゾルは、出口(19)を通してCNT反応器から出ていく。触媒粒子及びCNT堆積を最小にする流れ制御の他の方法も、本発明によれば可能である。

20

【0052】

図6(g)は、漸次増加する壁温度を有する単一な炉が、CNT形成から触媒粒子形成を分離するために使用される一実施形態を示す。この実施形態において、連続フローCNT反応器は、多重温度加熱ブロック(22)及び(23)に分割される。全ての必要なキャリアガス、触媒前駆物質、炭素ソース及び/又は試薬は、入り口(18)を通して導入される。加熱ブロック(18)の温度は、触媒粒子前駆物質が化学凝集法によって触媒粒子を生成するように分解するため、充分高くセットされているが、CNT合成を開始するために必要な温度以下である。加熱ブロック(22)の温度は、CNT合成を開始するために必要な温度より上にセットされる。CNT反応器の各々のブロックは、その際独立に制御でき、それによって互いに滑らかに一体化された2つの異なるCNT反応器部分を作り出す。本発明において連続又はバッチ式製造工程における触媒粒子合成とCNT合成を分離する他の方法も、本発明によると可能である。

30

【0053】

図6(h)は、CNT複合物の連続製造における本発明の一実施形態を示し、ここでは添加の被覆材料又はエアロゾル化された粒子の追加流(24)が複合物を作るためにCNTエアロゾル流(25)に導入される。可能な添加物の例は、これに限定されるものではないが、ポリマー、金属、溶媒及びセラミック、及びそれらのエアロゾルを含む。その結果生じる複合エアロゾル(26)は、次に、厚い又は薄いフィルム、線、構造、及び/又は層状材料を形成するために、従来技術で知られた電氣的、熱泳動的、慣性的、拡散的、ターボ泳動的、重力的又は他の力によって、直接収集、マトリックス内に堆積、又は1つの表面に堆積できる。更なる制御は、例えば、結果として生まれたCNTエアロゾル流のジェット焦点形成によって達成できる。

40

【0054】

図6(i)は、CNT及び/又はCNT複合物の製造の本発明における1つの別の実施

50

形態におけるCFD計算を示し、ここでは、生成物エアロゾルの制御されたサンプリングが反応器及び/又は予備反応器を通して反応器の中心線の近くで本質的に様な条件を経験したエアロゾル流の一部を分離するために使用される。本発明によれば、エアロゾル生成物の制御抽出における他の手段も可能であり、これに限定されるものではないが、粒子レンズ、音響焦点装置、及び焦点形成電場を通してのエアロゾル焦点形成を含む。

【0055】

本発明のより完全な理解を助けるために、実施例が以下に与えられる。これらの実施例は、説明の目的のためのみであり、本発明の範囲を制限することを決して意図していない。

【0056】

以下の全ての実施例において、生成物の形態及びサイズは、電解放出型透過電子顕微鏡(TEM, Philips, CM200-EG)及び電解放出型走査電子顕微鏡(Leo Gemini, DSM982)を用いて調査された。生成物の電子回折(ED)パターンが、金属粒子の結晶相の決定に使用された。

【0057】

本発明の種々の実施形態が詳細に開示される場合、これらの実施形態の修正及び適応が当業者において発生することは明白である。しかしながら、そのような修正及び適応が本発明の精神及び範囲内にあることは明確に理解すべきである。

【0058】

実施例1. 触媒材料として鉄を用い、セラミック反応器管を用いて炭素ソースとしての一酸化炭素からの単層CNT合成:

炭素ソース: CO

触媒粒子ソース: 熱線発生器

触媒材料: 直径0.25mmの鉄線

運転炉温度: 1200

運転流速: 400 cm³/分のCO外部流及び400 cm³/分の水素/窒素(7/93)内部流

【0059】

単層CNTの合成を説明するこの実施例は、図3(b)に示された本発明の実施形態で行われた。一酸化炭素は、気体円筒(1)から供給され、実験装置は飽和器(6)を含まなかった。実施形態は加熱垂直環状CNT反応器と滑らかに一体化されたHWGを含んだ。長さ90cmの炉(Entech、スウェーデン)内に挿入された内径22mmのセラミック管が、CNT反応器として使用された。CNT反応器の内部に、外部及び内部直径がそれぞれ13及び9mm、長さ25cmのもう一つのセラミック管が挿入された。抵抗加熱の細い鉄線であったHWGが内部管内に配置された。内部管の位置は調整できた。HWG管の端部は、約400のCNT反応器壁温度を有する位置に配置された。この温度は、集塊及び凝固のため減少された粒子成長が壁での粒子拡散損失を最小化し、且つ適切な鉄蒸気核生成速度を与えたので、最適と判明した。

【0060】

反応器内での鉄粒子蒸発を抑えるために、反応器管の壁は一酸化炭素なしで窒素/水素の雰囲気中HWGを運転することによって鉄で飽和された。又、約1000まで過熱された反応器を通して鉄を含む化合物蒸気を吹き付けることによって、反応器壁を飽和させることも可能である。この目的のため、フェロセン又は鉄ペンタカルボニルの蒸気を使用することができる。

【0061】

HWGによって生成された金属粒子は、図3(b)に示された気体円筒(2)からの窒素/水素(93.0/7.0のモル成分比を有する)によってCNT反応器内に運び込まれた。CNT反応器においてHWGからの金属粒子の流れは、外部COの流れと混合された。CNT反応器の内部で、CO不均化又は水素添加が、形成された金属粒子の表面で行われた。CNT反応器の下流で、多孔性管希薄器(12L/分)が、壁の上に生成物の堆

10

20

30

40

50

積を阻止するために使用された。エアロゾル生成物は、炭素被覆銅グリッド (SPI-Lacey Carbon Grid) 上に静電沈殿器 (結合静電沈殿器、Intox-Products) によって収集された。図7は、与えられた実験条件で形成された生成物の実例である。CNTは単層であった。高分解能TEM画像に基づいて得られた直径及び長さの数値分布を、実施例2に示す。この工程の1つの重要な特徴は、触媒材料使用の効率である。ほぼ全ての触媒粒子がCNT成長を開始した。

【0062】

実験中に、又、多層CNT (MWCNT) がCNT反応器の壁上に生成された。約700で(10時間実験の後に)CNT反応器の上流壁から生成物を削り取ると、生成物の中に良好な結晶MWCNTの存在が示された(図8)。MWCNTは数ミクロンの長さであることが示される。TEMの観察は、生成物が異なるタイプのCNT: 竹形状の管、小さい数(約5)又は、大きい数(50まで)のどちらかの壁数を有するMWCNTを含んでいた。運転の1週間後に、壁から生成物を削り取ると、直径が約200nmの非常に厚いカーボンチューブが示された。従って、エアロゾル相で製造されたCNTは、表面支持(即ち、CVD)で製造されたCNTから際立って異なることが実証された。

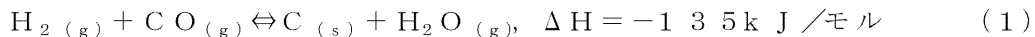
【0063】

熱力学的計算

【0064】

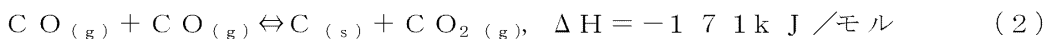
研究された炉温度で、CNT形成に導く2つの競合する反応、CO不均化又は水素添加が起こることは良く知られている。水素が存在しないとCNTが製造されなかったので、一酸化炭素の水素添加反応:

【数1】



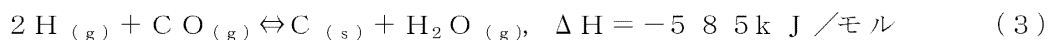
が非常に重要な役割を果たすと想定される。この反応が起こることの正当化は、図9(a)に示された熱力学計算からわかる。反応(1)のあとに放出炭素濃度が水の濃度に比例することに注意すべきである。従って、反応(1)は、900より低い温度で起こることが可能であるが、それより高い温度では、その反応は制限される。この挙動はCO不均化反応:

【数2】



に類似であることに注意が必要である。Nasibulin等(Carbon, 2003, 41, 2711)において、この反応の発生の性質が研究された。図9(b)から分かるように、反応(2)は、また約900より高い温度で制限され、運動学的調査により、670の温度で最大速度を有し、470~800の温度間隔でかなりの程度の反応速度を有することがわかった。反応(1)及び(2)の両方が同じ温度領域で起こることが推論される。CNTの形成において、反応(1)の主要な役割についての仮説は、CNTが水素の存在においてのみ生成されたという事実によって支持される。水素の重要性は、増加する線温度での水素分子分解による図9(c)に示された計算によって確認できる。この図から、水素原子の平衡モル分率の温度依存性を見ることが出来る。水素原子の量は、増加する鉄線の温度(約1500)において著しい。形成された水素原子がH₂分子よりもより反応的であることがわかる。更に、水素原子と一酸化炭素との反応:

【数3】



は、行われた実験条件で温度制限を有していない(図9(d))。即ち、この反応は、反応(1)及び(2)が制限される高温範囲で優勢である。従って、示したエアロゾル法において、水素の役割は、HWG及びナノサイズの鉄粒子の酸化を阻止することであり、また炭素原子遊離のための反応に加わっているということができる。

【0065】

実施例2. 種々の条件で且つセラミック反応器管を用いて製造された炭層CNTの長さ及び直径の数値分布:

10

20

30

40

50

炭素ソース：CO

触媒粒子ソース：熱線発生器

触媒材料：直径0.25mmの鉄線

運転炉温度：1000、1200、1400

運転流速：400 cm³/分の水素/窒素(7/93)内部流、400、590、765 cm³/分のCO外部流

【0066】

1200 及び同じ400 cm³/分の速度のH₂/N₂内部流及びCO外部流で製造されたCNTの例を開示し、実施例1に示す。

【0067】

製造されたCNTの直径及び長さの数値分布は、高分解能TEM像に基づいて得られ、図10(a)及び図10(b)に示す。CNTのサイズに及ぼす実験条件の影響の研究は、固定した400 cm³/分の水素/窒素内部流に対して、固定した400 cm³/分の外部CO流速で炉温度を1000 から1200 へ、1400 へ変化させ、固定した炉温度1200 で外部CO流速を400 cm³/分から590 cm³/分へ、765 cm³/分へ変化させることによって行われた。

【0068】

図10(a)は、製造されたCNTの長さの数値分布を示す。CNTの幾何平均長さは、システムの温度増加1000から1400 に対して46から54 nmに変化する(1.17と1.26の間の幾何標準偏差で)。COの流速を400から765 cm³/分に増加すると(又は滞留時間を減少させると)、54から45 nmへとCNTの長さの減少に導く(1.21と1.22の間の幾何標準偏差で)。

【0069】

図10(b)は、製造されたCNTの直径の数値分布を示す。CNTの幾何標準偏差は、システムの温度増加1000から1400 に対して0.84から1.27 nmに変化する(1.24と1.40の間の幾何標準偏差で)。COの流速を400から765 cm³/分に増加すると(又は滞留時間を減少すると)、1.12から1.15 nmへとCNTの長さの減少に導く(1.28と1.19の間の幾何標準偏差で)。

【0070】

図10(c)及び図10(d)は、反応器内の異なる温度及び滞留時間(CO流速)における触媒粒子と製造されたCNTの直径の間における相関関係を示す。CNTの直径とその成長を開始させた触媒粒子の直径は相関関係にあり、同じような温度依存性を有することが図10(c)からわかる。CNTの長さは、反応器滞留時間を規制する外部COの流速によって制御できる(図10(d))。これからも分かるように、直径及び長さ等のCNTのサイズは、実験条件、主に温度及び滞留時間を変えることによって調整できる。

【0071】

実施例3. 鉄を触媒材料として使用し且つステンレススチール反応器管を使用して炭素ソースとしての一酸化炭素からの単層CNTの合成：

反応器管：鉄53、ニッケル20、クロム25、マンガン1.6、炭化ケイ素0.05重量パーセントの組成を有するステンレススチール

炭素ソース：CO

触媒粒子ソース：熱線発生器

触媒材料：直径0.25mmの鉄線

設定炉温度：約 $t_{max} = 1070$ の最大炉温度に対応する900

運転流速：400 cm³/分のCO外部流及び400 cm³/分の水素/窒素(7/93)内部流

【0072】

単層CNTの合成を説明するこの例は、図3(b)に示された本発明の実施形態において行われ、反応器管は、鉄蒸気に対する飽和壁条件を提供するようにステンレススチールで作られた。図11は、与えられた運転条件で形成された生成物を例示する。生成物は、

単層CNTの束を含む。

【0073】

実施例4．ニッケルを触媒材料とし且つセラミック反応器管を使用して炭素ソース及び試薬としての一酸化炭素及びオクタノール/チオフェン混合物からの単層CNTの合成：

炭素ソース：CO、オクタノール及びチオフェン

試薬：チオフェン（0.5重量%）及びオクタノール

触媒粒子ソース：熱線発生器

触媒材料：直径0.25mmのニッケル線

運転炉温度：1200

運転流速：400cm³/分のCO流及び400cm³/分の水素/窒素（7/9

10

3)流

CNT反応器のオクタノール及びチオフェンの運転蒸気圧：3.4Pa及び30Pa

a

【0074】

単層CNTの合成を説明するこの例は、図3(a)に示された本発明の実施形態において行われた。チオフェン（0.5重量%）及びオクタノールの混合物は、飽和器(6)内に置かれ、室温で気体円筒(1)から供給された一酸化炭素で泡立てられた。長さ40cmの炉内(Entech、スウェーデン)に挿入された内径22mmのセラミック管がCNT反応器として使用された。既製触媒粒子は、CNT反応器から距離的に離れたHWGで生成された。抵抗加熱された細いニッケル線であるHWGは、ガラスバルブ内に配置された。HWGによって生成されたニッケル粒子は、図3(a)に示された気体円筒(2)からの窒素/水素(93.0/7.0のモル成分比)でCNT反応器に送り込まれた。反応器内でのニッケル粒子の蒸発を抑えるために、反応器管の壁は、約700℃まで加熱された反応器を通してニッケルアセチルアセトナート蒸気を吹き付けることによってニッケルで飽和された。

20

【0075】

CNT反応器内で触媒粒子を運ぶ流れは、チオフェン及びオクタノールの蒸気を含むCO流と混合された。CNT反応器内で、チオフェン及びオクタノールの分解及びCO不均化が起こった。オクタノール蒸気がCNT反応器内で2つの重要な役割を行う、即ち、それがCNT形成の炭素ソースとして及びCNT純化のための試薬として役立つということに注意すべきである。オクタノール分解後に酸素を含む形成されたラジカル及び破片は、形成するCNTの表面に堆積された非晶質炭素と容易に反応でき、それによってそれらを純化する。同様に、チオフェンは、炭素ソースとして及び試薬として利用された。チオフェンは触媒粒子に硫黄を供給する。CNT形成工程における硫黄の役割の1つは、触媒粒子の融解温度を下げることである。図12は、与えられた運転条件で生成された生成物を例示する。CNTは単層である。

30

【0076】

実施例5．鉄を触媒材料とし且つセラミック反応器管を使用して炭素ソース及び試薬としてのエチルアルコールからの単層CNTの合成：

炭素ソース：エチルアルコール

試薬：エチルアルコール

触媒粒子ソース：熱線発生器

触媒材料：直径0.25mmの鉄線

運転炉温度：1200

運転流速：400cm³/分の水素/窒素（7/93）内流及び400cm³/分の窒素外流

40

CNT反応器内におけるエチルアルコールの運転蒸気圧：213Pa

【0077】

単層CNTの合成を説明するこの例は、図3(b)に示された本発明の実施形態において行われた。エチルアルコールは、飽和器(6)内に置かれ、室温で気体円筒(1)から

50

供給された窒素で泡立てられた。実施形態は、加熱垂直環状CNT反応器と滑らかに一体化されたHWGを含んだ。長さ90cmの炉内(Entech, スウェーデン)に挿入された内径22mmのセラミック管がCNT反応器として使用された。窒素は気体円筒(1)から供給された。抵抗加熱された細い鉄線であるHWGは、内部管内に配置された。HWG管の端部は、約400のCNT反応器壁温度を有する位置に置かれた。この温度は、集塊及び凝固による減速された粒子成長が壁での粒子拡散損失を最小にし、且つ適度な鉄蒸気核生成速度を提供したので、最適であることが発見された。

【0078】

HWGによって生成された金属粒子は、図3(b)に示された気体円筒(2)からの窒素/水素(93.0/7.0のモル成分比)でCNT反応器に送り込まれた。CNT反応器内で、HWGからの金属粒子の流れは、エチルアルコール蒸気を含む外部窒素流と混合された。CNT反応器内で、エチルアルコール分解が起こった。エチルアルコール蒸気はCNT反応器内で2つの重要な役割を行う、即ち、それはCNT形成の炭素ソースとして、及びCNT純化のための試薬として役立つことに注意すべきである。エチルアルコール分解後に酸素を含む形成されたラジカル及び破片は、形成するCNTの表面に堆積された非晶質炭素と容易に反応でき、それによってそれらを純化する。図13は、与えられた運転条件で形成された単層CNT生成物を例示する。製造されたCNTの表面は、非晶質炭素の沈殿物を含まず、且つ非常にきれいであることが分かる。また、実質上全ての触媒粒子がCNTの成長を開始したことに注意すべきである。図13はまた、直径1.6nmの分離されたSWCNTからの高分解能TEM像及び対応する電子回折パターンを示す。電子回折パターンからCNTが良く結晶化していることが分かる。内部及び外部円の半径は、それぞれ、グラファイト

$10\bar{1}0$

及び

$11\bar{2}0$

の回折ベクトルの長さとも一致している。回折パターンにおける2つのセットのスポットは、CNTが螺旋管であることを示す。

【0079】

実施例6. 鉄を触媒材料とし且つセラミック反応器管を使用して炭素ソース及び試薬としてのエチルアルコール/チオフェン混合物からの単層及び多層CNTの合成:

炭素ソース: エチルアルコール及びチオフェン

試薬: チオフェン(0.5重量%)及びエチルアルコール

触媒粒子ソース: 熱線発生器

触媒材料: 直径0.25mmの鉄線

運転炉温度: 1200

運転流速: 400cm³/分の窒素外流及び400cm³/分の水素/窒素(7/93)内流

CNT反応器内におけるエチルアルコールの運転蒸気圧: 2950Pa及び73Pa

CNT反応器内におけるチオフェンの運転蒸気圧: 11Pa及び0.3Pa

【0080】

この例は、運転条件、即ち炭素ソースの蒸気圧(又はシステムにおける炭素量)に依存して単層CNT及び多層CNTの両方を製造する可能性を説明する。チオフェン(0.5重量%)及びエチルアルコールの混合物は飽和器(6)内に配置され、室温で、キャリアガスと、炭素ソースを含む希釈流あり、及びその希釈流なしで泡立てられた。その結果、CNT反応器内で73/0.3Pa及び2950/11Paの2つの異なるエチルアルコール/チオフェン蒸気圧が得られた。炭素ソースの最も小さい運転濃度により、単層CNTの形成が導かれ、一方でエチルアルコール/チオフェン混合物のより高い濃度により、

多層CNTの製造が導かれたことに注意すべきである。図14及び図15は、与えられた運転条件で、且つ異なるエチルアルコール/チオフェン蒸気圧で形成された生成物を例示する。図14から分かるように、単層CNTは73及び0.28Paのより小さいエチルアルコール/チオフェン蒸気圧で製造された。試薬及び炭素ソースの蒸気圧の増加は(それぞれ、2950及び11Paまで)、多層CNTの形成(図15参照)、及び製造されたCNTの表面における非晶質炭素の形成を導いた。

【0081】

実施例7. 鉄を触媒材料とし且つステンレススチール反応器管を使用して、熱線発生器を通して炭素ソースとしてのCO及び水素からのフラーレン機能化単層CNTの合成:

反応器管: 鉄53、ニッケル20、クロム25、マンガン1.6、炭化ケイ素0.05重量%の組成を有するステンレススチール

炭素ソース: CO

試薬: 熱線発生器を通した水素

触媒粒子ソース: 熱線発生器

触媒材料: 直径0.25mmの鉄線

運転炉温度: 900

運転流速: 400cm³/分のCO外部流及び400cm³/分の水素内部流

【0082】

フラーレン機能化単層CNTの合成を説明するこの例は、図3(b)に示された本発明の実施形態で行われ、反応器管はステンレススチールで作られ、純水素は熱線発生器を通して使用された。図16は、与えられた運転条件で形成された生成物を図示する。生成物は、単層CNT機能化フラーレン分子を含む。

【0083】

実施例8. 鉄を触媒材料とし且つステンレススチール反応器管を使用して、熱線発生器を通して炭素ソースとしてのCO及び水素及び試薬としての水蒸気からのフラーレン機能化単層CNTの合成:

反応器管: 鉄53、ニッケル20、クロム25、マンガン1.6、炭化ケイ素0.05重量%の組成を有するステンレススチール

炭素ソース: CO

試薬: 150ppmの水蒸気

触媒粒子ソース: 熱線発生器

触媒材料: 直径0.25mmの鉄線

運転炉温度: 900

運転流速: 400cm³/分のCO外部流及び400cm³/分の水素/窒素(7/93)内部流

【0084】

フラーレン機能化単層CNTの合成を説明するこの例は、図3(b)に示された本発明の実施形態で行われ、水蒸気は試薬として使用され、且つ飽和器(6)を通して導入され、反応器管はステンレススチールで作られた。図17は、与えられた運転条件で形成された生成物を例示する。生成物は、単層CNT機能化フラーレン分子を含む。

【図面の簡単な説明】

【0085】

【図1】CNT製造のための方法における構成ブロック図を示す。

【図2】異なる温度での炭素ソース例の分解におけるギブスの自由エネルギーの熱力学計算を示す。

【図3】CNT製造における本発明の好ましい一実施形態を示し、ここで既製触媒粒子は、(a)CNT反応器から空間的に離れた熱線発生器、及び(b)CNT反応器と滑らかに一体化された熱線発生器から、物理気相核生成法によって形成された。

【図4】抵抗加熱線の近傍における温度曲線のCFD計算を示す(流入速度U = 1m/秒、T_{gas} = 273K、T_{wire} = 1273K。重心点左側)。

10

20

30

40

50

【図5】本発明の一実施形態における(a)温度プロファイル、及び(b)速度ベクトルのCFD計算を示す(最大壁温度 $T_{w_{a11}} = 1273\text{ K}$ 、内流速 $= 0.4\text{ LPM}$ 、外流速 $= 0.8\text{ LPM}$ 。重心点左側)。

【図6(a)】単層及び多層CNT製造における本発明の他の実施形態を示し、ここで既製触媒粒子は、1以上の触媒粒子前駆物質を分解することによって形成される。

【図6(b)】単層及び多層CNT製造における本発明の他の実施形態を示し、ここで既製触媒粒子は、物理気相核生成法(例えば、アーク放電による)、又はエレクトロスプレー熱分解法によって形成される。

【図6(c)】単層及び多層CNT及びCNT複合物の連続製造と共同した、既製触媒粒子のバッチ式製造における本発明の他の実施形態を示す。

【図6(d)】単層及び多層CNT及びCNT複合物のバッチ式製造と共同した、既製触媒粒子のバッチ式製造における本発明の他の実施形態を示す。

【図6(e)】既製触媒粒子及び単層及び多層CNT及びCNT複合物の製造のための単一バッチ式CNT反応器における本発明の他の実施形態を示す。

【図6(f)】CNT連続製造における本発明の他の実施形態を示し、ここでシースガスは、触媒粒子及びCNTがCNT反応器壁に堆積しないことを保障するために使用され、それによってCNT及びCNT複合物の表面成長が回避される。

【図6(g)】CNT連続製造における本発明の他の実施形態を示し、ここでCNT反応器内の制御された温度勾配が触媒粒子合成をCNT合成から分離するために使用される。

【図6(h)】複合CNT製造における本発明の他の実施形態を示し、ここで被覆材料又は粒子の追加流がCNTエアロゾル流に導入され、複合物形成を生み出すために混合される。

【図6(i)】CNT及び/又はCNT複合物形成の製造における本発明の他の実施形態におけるCFD計算を示し、ここでは生成物エアロゾルの制御された抽出が、反応器及び/又は予備反応器を通過した時に、実質的に一様な条件を経たエアロゾル流の一部を分離するために使用される。

【図7】鉄を触媒材料として使用し、炭素ソースとしての一酸化炭素から 1200 で合成された単層CNTのTEM像を示す。

【図8】CNT反応器壁から削り取られた多層CNTのTEM及びSEM像を示す。

【図9(a)】1モルのCOと1モルの H_2 との混合後における、生成物のモル分率の温度依存性についての熱力学計算を示す。

【図9(b)】CO不均化の熱力学データ、自由エネルギー変化 G の温度依存性及び気体相のCOモル分率の温度依存性、力学データ、ナノメーター鉄粒子の表面における不均化の後のCO濃度を示す。

【図9(c)】水素原子のモル分率における温度依存性の熱力学計算を示す。

【図9(d)】炭素遊離に導く反応の自由エネルギー変化 G の熱力学的温度依存性を示す。

【図10(a)】種々の条件で製造されたCNTの長さの数値分布を示す。

【図10(b)】種々の条件で製造されたCNTの直径の数値分布を示す。

【図10(c)】触媒粒子の直径と製造されたCNTの直径との間における相関関係を示す。

【図10(d)】CO流速に対する、製造されたCNTの長さ依存性を示す。

【図11】設定炉温度 900 ($t_{max} = 1070$) でステンレススチール管内において合成された単層CNTのTEM像を示す。

【図12】ニッケルを触媒材料として用い、炭素ソース及び試薬として一酸化炭素及びエチルアルコール/チオフェン混合物から、 1200 で合成された単層CNTのTEM像を示す。

【図13】鉄を触媒材料として用い、炭素ソース及び試薬として一酸化炭素及びエチルアルコールから、 1200 で合成された単層CNTのTEM像を示す。

【図14】鉄を触媒材料として用い、炭素ソース及び試薬として一酸化炭素及びエチルア

10

20

30

40

50

ルコール/チオフェン混合物から、1200 で合成された単層CNTのTEM像を示す。

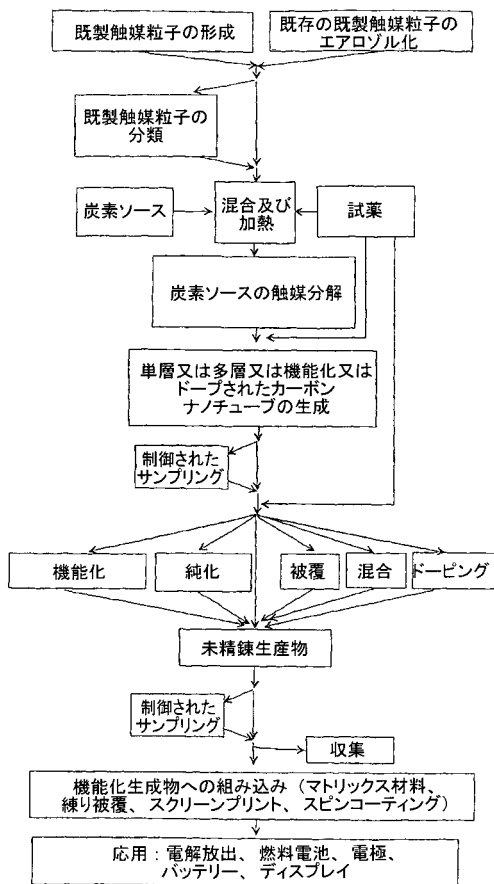
【図15】鉄を触媒材料として用い、炭素ソース及び試薬として一酸化炭素及びエチルアルコール/チオフェン混合物から、1200 で合成された多層CNTのTEM像を示す。

【図16】鉄を触媒材料とし、ステンレス鋼反応器管を用い、熱線生成器を通して流れる炭素ソースとしてCO及び試薬として純水素から、900 で合成されたフラーレン機能化CNTのTEM像を示す。

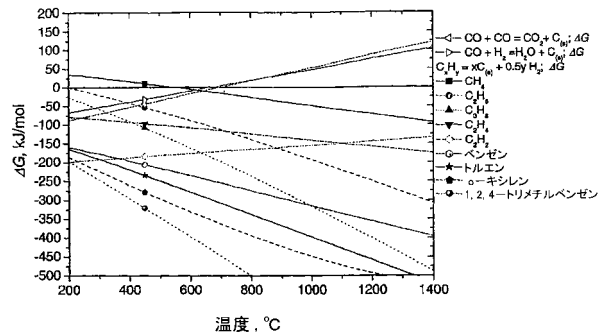
【図17】鉄を触媒材料とし、ステンレス鋼反応器管を用い、炭素ソースとしてCO及び試薬として水蒸気から、900 で合成されたフラーレン機能化CNTのTEM像を示す。

10

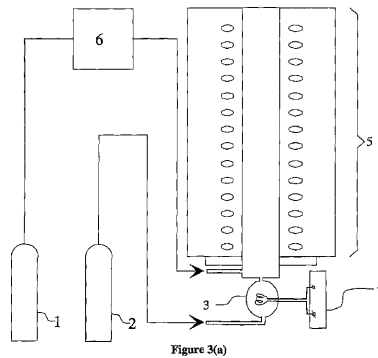
【図1】



【図2】



【図3(a)】



【 3 (b) 】

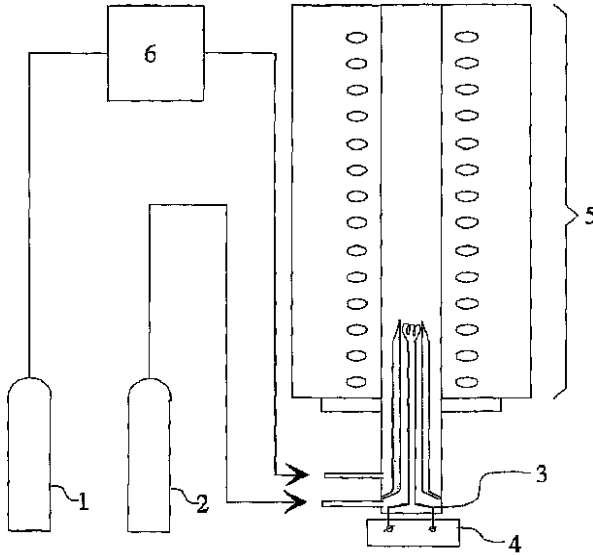


Figure 3(b)

【 4 】

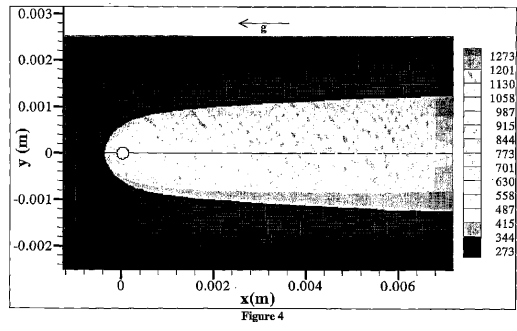


Figure 4

【 5 (a) 】

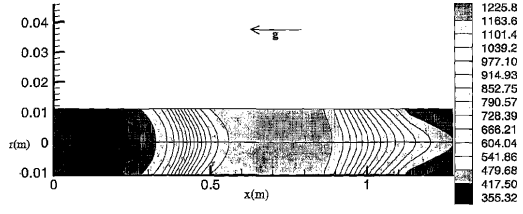


Figure 5(a)

【 5 (b) 】

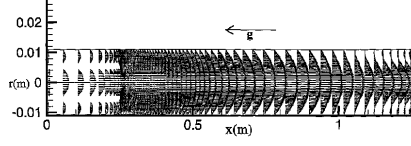


Figure 5(b)

【 6 (a) 】

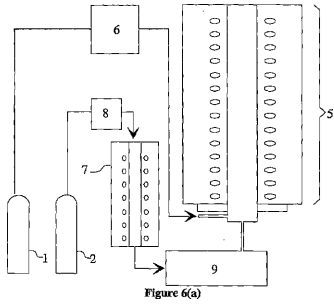


Figure 6(a)

【 6 (c) 】

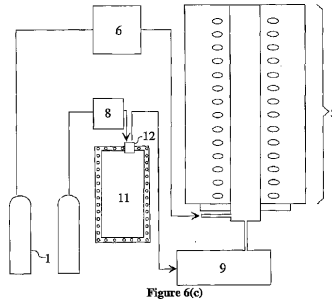


Figure 6(c)

【 6 (b) 】

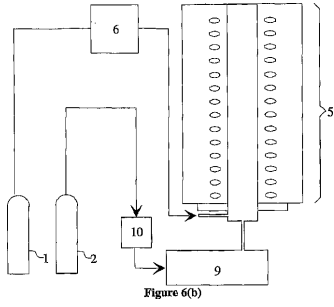


Figure 6(b)

【 6 (d) 】

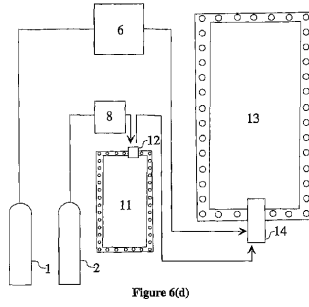


Figure 6(d)

【 6 (e) 】

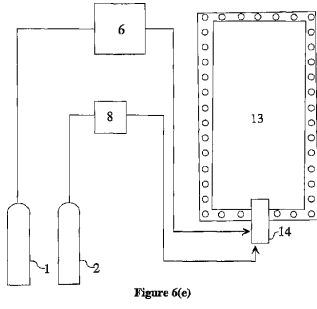


Figure 6(e)

【 6 (f) 】

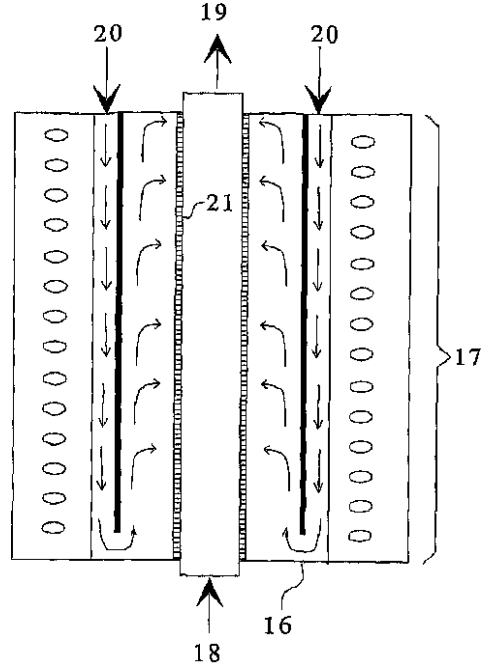


Figure 6(f)

【 6 (g) 】

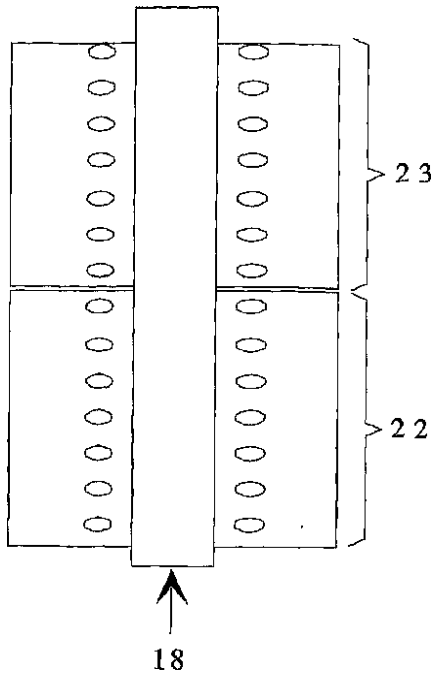


Figure 6(g)

【 6 (h) 】

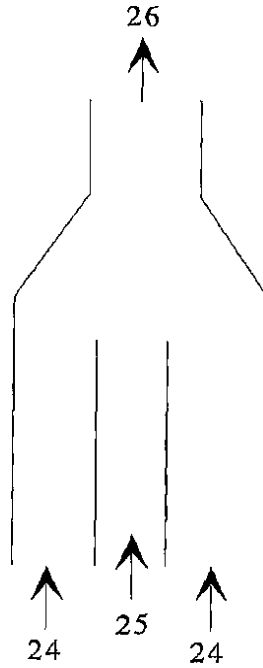
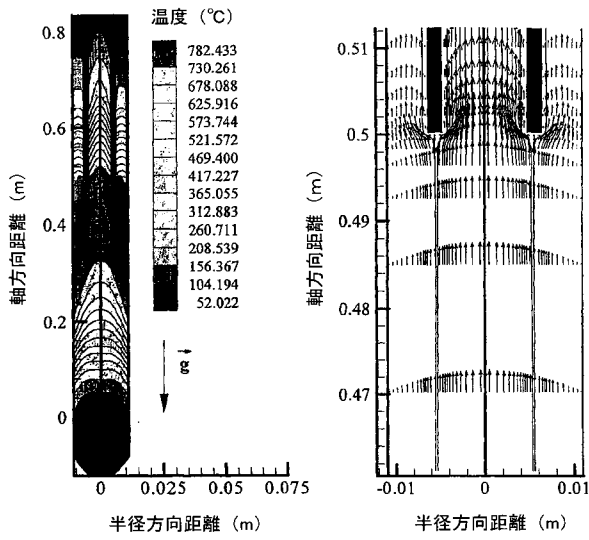


Figure 6(h)

【図 6 (i)】



【図 7】

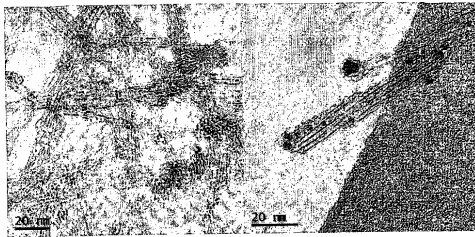


Figure 7

【図 8】

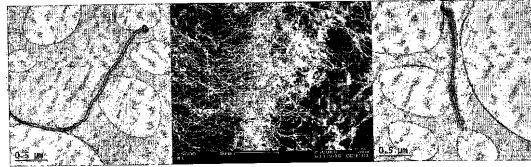
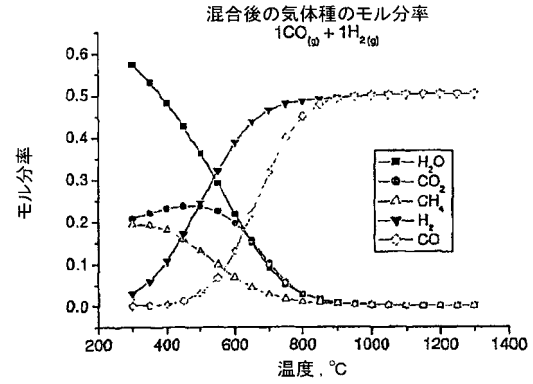
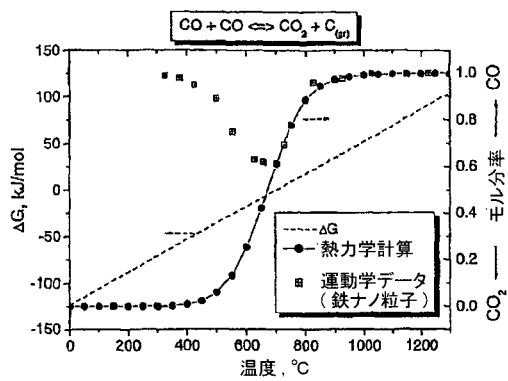


Figure 8

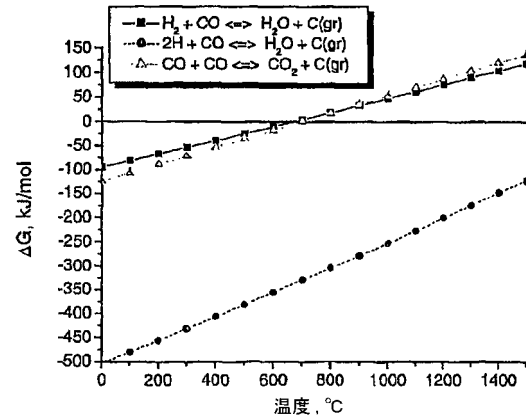
【図 9 (a)】



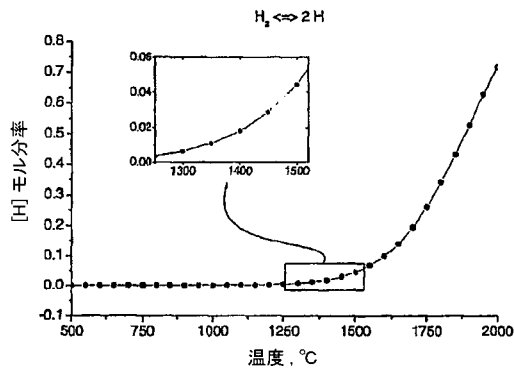
【図 9 (b)】



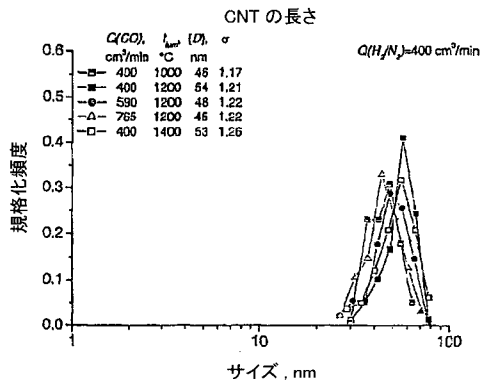
【図 9 (d)】



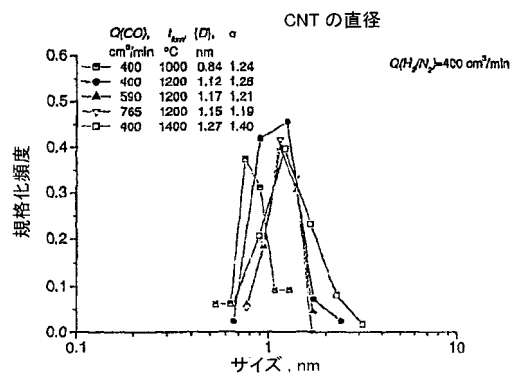
【図 9 (c)】



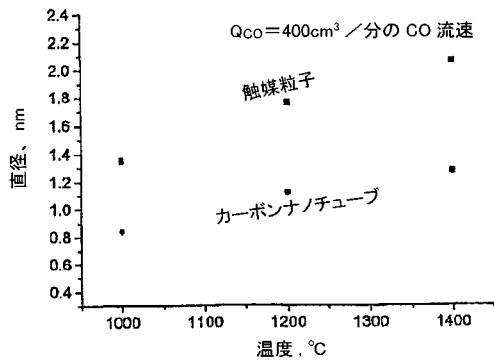
【図10(a)】



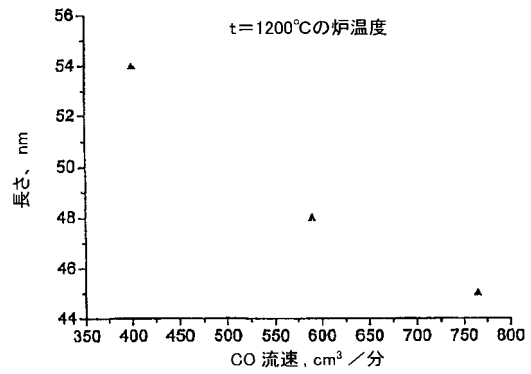
【図10(b)】



【図10(c)】



【図10(d)】



【図11】

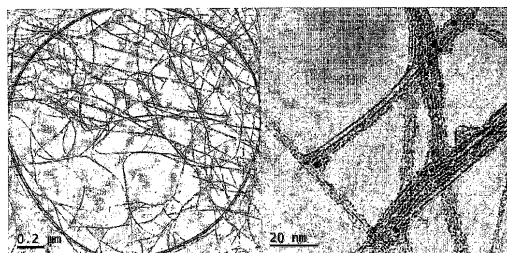


Figure 11

【 12 】

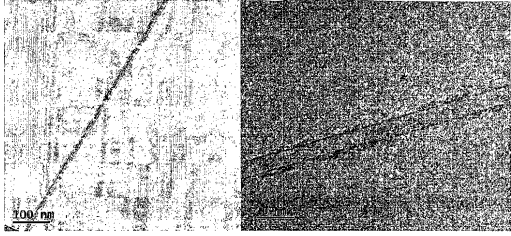


Figure 12

【 14 】

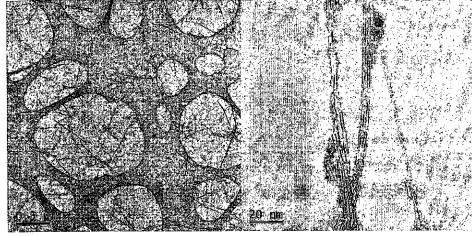


Figure 14

【 13 】

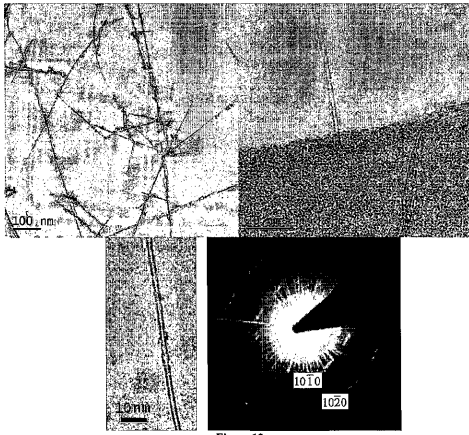


Figure 13

【 15 】

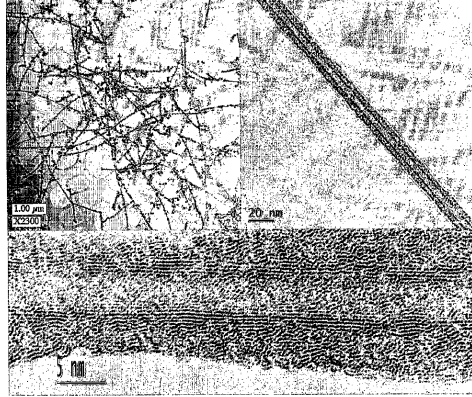


Figure 15

【 16 】

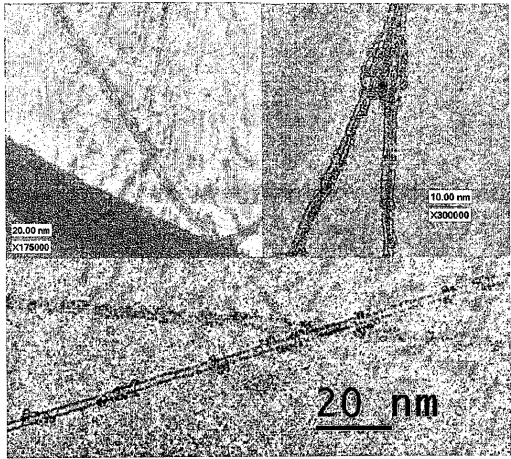


Figure 16

【 17 】

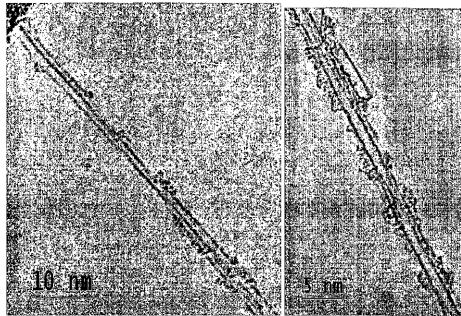


Figure 17

フロントページの続き

- (72)発明者 ブラウン デヴィッド ピー .
フィンランド国 ヘルシンキ ヴァーサンカトゥ 7ビー 28
- (72)発明者 ナシ布林 アルバート ジー .
フィンランド国 エスポー スナンラークソ 1 アイ 24
- (72)発明者 ジアン ファ
フィンランド国 エスポー サーヴィンクヤ 2 イー 45
- (72)発明者 モイサラ アンナ
フィンランド国 エスポー ハルティヤトントウンティ 4 / 6 エイ 1

審査官 横山 敏志

- (56)参考文献 国際公開第03/008331(WO, A1)
国際公開第2004/007362(WO, A1)
国際公開第02/076887(WO, A1)
国際公開第02/060813(WO, A1)
特開2004-044064(JP, A)
国際公開第00/026138(WO, A1)
国際公開第03/056078(WO, A1)
米国特許出願公開第2002/0102193(US, A1)
特開平07-150419(JP, A)
特開平11-107052(JP, A)
Randall L. VANDER WAL, et al., Comparative flame and furnace synthesis of single-walled carbon nanotubes, Chemical Physics Letters, 9 May 2001, Vol.336, pp.24-32
Marianne GLERUP, et al., Synthesis of multi-walled carbon nanotubes and nano-fibres using the aerosol method with metal-ions as the catalyst precursors, Chemical Physics Letters, 2003, Vol.377, pp.293-298

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B31/00-31/36
B01J21/00-38/74
Science Direct