

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3930810号

(P3930810)

(45) 発行日 平成19年6月13日(2007.6.13)

(24) 登録日 平成19年3月16日(2007.3.16)

(51) Int. Cl.

C O 1 B 31/02 (2006.01)

F I

C O 1 B 31/02 1 O 1 F

請求項の数 18 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2002-589398 (P2002-589398)	(73) 特許権者	503420073
(86) (22) 出願日	平成14年5月14日(2002.5.14)		ケインブリッジ ユニバーシティ テクニカル サービス リミテッド
(65) 公表番号	特表2004-525853 (P2004-525853A)		CAMBRIDGE UNIVERSITY TECHNICAL SERVICE S LIMITED
(43) 公表日	平成16年8月26日(2004.8.26)		イギリス国, シービー2 1エスビー ケインブリッジ, ミル レーン 16
(86) 国際出願番号	PCT/GB2002/002239		16 Mill Lane, Cambridge CB2 1SB, Great Britain
(87) 国際公開番号	W02002/092506	(74) 代理人	100101203
(87) 国際公開日	平成14年11月21日(2002.11.21)		弁理士 山下 昭彦
審査請求日	平成17年4月14日(2005.4.14)	(74) 代理人	100104499
(31) 優先権主張番号	0111875.1		弁理士 岸本 達人
(32) 優先日	平成13年5月15日(2001.5.15)		
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナノスケール炭素物質の合成

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

キャリアガス中に分散した、その上に結晶を核生成(nucleate)する、細かく分割された基板粒子を提供し、前記キャリアガス中に触媒先駆体物質を提供し、前記基板粒子存在下において前記触媒先駆体物質を分解し、触媒金属が前記基板粒子上に堆積(deposit)して前記キャリアガス中に分散した支持触媒粒子(supported-catalyst particles)を形成するように触媒金属を形成し、前記支持触媒粒子の存在する場合に前記炭素含有ガスが反応して炭素を形成する温度において前記分散した支持触媒粒子および炭素含有ガスを含むガスの混合物を形成し、前記炭素形成反応およびナノスケールの炭素物質を回収(recover)することによりナノスケールの炭素物質を形成することを含むナノスケールの炭素物質の製造方法。

10

【請求項 2】

前記キャリアガスが炭素含有ガスを含むガスである請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

前記分散した支持触媒粒子含有キャリアガスが、支持触媒粒子の形成直後に前記炭素含有ガスを含むガスと混合される請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

前記炭素含有ガスが一酸化炭素、酸素含有有機ガス、または、炭化水素である請求項 1 から請求項 3 までのいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

20

前記炭素含有ガスが一酸化炭素、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、エチルベンゼン、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、メタン、エタン、プロパン、エチレン、プロピレン、アセチレン、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトン、メタノール、エタノール、またはそれらの混合物である請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】

前記触媒先駆体が遷移金属化合物である請求項 1 から請求項 5 までのいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

前記触媒先駆体が鉄、コバルト、モリブデン、またはニッケル化合物、またはそれら 2 以上の混合物、または前記金属の 2 以上を含有する化合物である請求項 6 記載の方法。

10

【請求項 8】

前記触媒先駆体がカルボニル金属、またはシクロペンタジエン金属化合物である請求項 1 から請求項 7 までのいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

前記触媒先駆体が、その分解前は気体である請求項 1 から請求項 8 までのいずれかに記載の方法。

【請求項 10】

前記ナノスケール炭素物質の形成は、650 ~ 1250 の温度で起こる請求項 1 から請求項 9 までのいずれかに記載の方法。

【請求項 11】

前記基板がシリカ、アルミナ、または P O S S (多面体オリゴマーシルセスキオキサン、または多面体オリゴマーシリケート) である請求項 1 から請求項 10 までのいずれかに記載の方法。

20

【請求項 12】

前記細かく分割された基板粒子のサイズが 1 nm 以上である請求項 1 から請求項 11 までのいずれかに記載の方法。

【請求項 13】

触媒先駆体物質の分解を促進するために、分散した基板粒子の存在下において、レーザービームが触媒先駆体物質に導入される請求項 1 から請求項 12 までのいずれかに記載の方法。

30

【請求項 14】

触媒先駆体物質の分解を促進するために、触媒先駆体物質および分散した基板粒子の存在下において、プラズマ放電、またはアーク放電が形成される請求項 1 から請求項 13 までのいずれかに記載の方法。

【請求項 15】

前記ナノスケールの炭素物質が単壁または多壁炭素ナノチューブである請求項 1 から請求項 14 までのいずれかに記載の方法。

【請求項 16】

反応ガス中に分散した、基板粒子によって輸送される触媒原子を含む細かく分割された支持触媒粒子を提供し、前記基板粒子が P O S S (多面体オリゴマーシルセスキオキサン、または多面体オリゴマーシリケート) であり、

40

前記反応ガスが、前記支持触媒粒子が存在する場合に前記炭素含有ガスが反応し炭素を形成する温度において、炭素含有ガスを含み、

前記炭素形成反応によりナノスケールの炭素物質を形成し、ナノスケール炭素物質を回収することを含むナノスケールの炭素物質の製造方法。

【請求項 17】

触媒元素が特定の位置において P O S S (多面体オリゴマーシルセスキオキサン、または多面体オリゴマーシリケート) 粒子と結合している請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

キャリアガス中に、P O S S (多面体オリゴマーシルセスキオキサン、または多面体オリ

50

ゴマーシリケート)、カルボニル金属またはシクロペンタジエン金属化合物、および炭素含有ガスの混合物を形成し、混合物を加熱し、および形成されたナノスケールの炭素物質を収集することを含むナノスケールの炭素物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ナノスケール炭素物質の合成、特に、単壁または多壁炭素ナノチューブ等のフルレニック(fullerenic)なナノ構造に関する。

【背景技術】

【0002】

そのような物質は以前から、炭素/触媒混合物ターゲットのレーザーまたはアーク放電アブレーションを含む、様々なアプローチを用いて生産されてきた。

大規模の合成では、最も有望な方法は化学蒸着(CVD)に基づくものであった。これらの方法では、細かく分割された遷移金属触媒の影響下において、炭素含有ガスが高温で分解される。

【0003】

触媒は、多孔性または無孔性の巨視的な基板上の断面層の形状をとり得る(非特許文献2、非特許文献3、非特許文献4、非特許文献5、非特許文献6)。非特許文献7によると、触媒は反応ガス流に曝されたレーザーアブレーションニッケルターゲットでもよい。

あるいは、触媒は細かく分割された形状でもよい。特許文献1においては、触媒はより大きな(10~20nm)アルミナ粒子上に支持されたナノメートルサイズの金属粒子により構成されている。粒子は炉の中央に置かれ、炭素含有ガスがそれらの上を通過する。

特許文献2においては、シリカ、アルミナ、マグネシア、ジルコニア、またはゼオライト上に支持された、2つの異なる金属を含有する触媒粒子が用いられ、ここでも炉内のチューブの中に置かれる。また、金属触媒粒子が連続的に炉に供給されてもよい旨が示唆されている。

【0004】

特許文献3においては、「核生成媒体」の存在下において気体の触媒先駆体(通常はFe(CO)₅)を分解することにより、反応ガスの存在下において炉の中で触媒ナノ粒子が連続的に生成されている。これは、触媒先駆体の光分解に必要なエネルギーの一部または全部を供給するレーザーであってもよい。また、それは、より迅速に分解するか、または、解離後にそれ自身とより強く結合することによりクラスター状の触媒原子を刺激する先駆体部でもよい。一般的にはNi(CO)₄である。

【0005】

我々の見解では、そこに記載されている、Ni原子によるFe触媒クラスター核生成のメカニズムが、記載されている改良されたナノチューブ生成によるものであるか疑わしい。よく知られたNiを触媒として用いた炭素ナノチューブの形成のように、Niは共触媒として作用しているのかもしれない。明確な、Fe原子がクラスター状に堆積する基板というよりは、基本的にNiおよびFeはむしろ、共に凝結しているといえる。金属の凝集溶液の形成が予想される。

【0006】

この技術には、単壁ナノチューブより優先的に多壁ナノチューブを形成する度合いの制御、および、チューブの直径の制御という継続的な問題がある。CVD合成においては、単壁ナノチューブのような微細構造には、合成される物質の直径に近い直径(一般的には1nm)の極めて微細な触媒粒子が必要である。必要とする触媒粒子サイズの維持には、一般的に、触媒自身を安定化させるためのキャリア物質として作用する基板の使用が必要とされる。しかし、ナノチューブ合成に優先的に用いられる支持された触媒微粒子の生成は、例えば劇薬や超臨界乾燥を伴い、一般的に複雑かつ高価である。ナノ粒子の時期尚早な融合の防止において根本的な問題が発生し、このような粒子の合成は大規模生成には適していない。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 7 】

触媒粒子が基本的に支持されていないか、または触媒クラスターの核生成がNi種の存在によって増加する特許文献3のような反応領域の本来の場所での触媒粒子の生成には、粒子サイズの制御ができないという欠点がある。粒子は成長するため、ナノチューブ成長を開始する時間が重要である。

【 0 0 0 8 】

【特許文献1】WO 00 / 1 7 1 0 2号公報

【特許文献2】WO 00 / 7 3 2 0 5号公報

【特許文献3】WO 00 / 2 6 1 3 8号公報

【非特許文献1】V I Merkulov, D H Lowndes, L R Baylor, Jnl App Phys, 89, No 3, 1 10
Feb 2000, 1933-1937

【非特許文献2】Z F Ren, Z P Huang, J W ZhXu, J H Wang, P Bush, M P Siegal and P N Provencio, Science 282 1105 (1998)

【非特許文献3】C Bowe, O Zhou, W Zhu, D J Werder and S Jin, App Phys Lett 77 27
67 2000

【非特許文献4】V I Merkulov, D H Lowndes, Y Y Wei, G Eres and E Voelkl, App Phys
s Lett 76 3555 (2000)

【非特許文献5】R Andrews, D Jacques, A M Rao, F Derbyshire, D Qian, X Fan, E C
Dickey and J Chen, Chem Phys Letts 303 467 (1999)

【非特許文献6】H Cui, O Zhou, and B R Stoner, J App Phys 88 6072 (2000) 20

【非特許文献7】H Kanzow, A Schmalz and A Ding, Chem Phys Lett 295 (1988) 525-53
0

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 9 】

核生成箇所は個々のNi原子から本来の場所に形成され、全体で少数(2~5原子)の原子しか含有しないため、該工程では、核生成中の「粒子」のサイズや最終的な触媒クラスターのサイズの制御があまりできない。基板の構造により制御された触媒のテンプレートング(templating)がない。

【 課題を解決するための手段 】

30

【 0 0 1 0 】

上記のように、本発明は第1の態様においてキャリアガス中に分散した、その上に結晶を核生成(nucleate)する、細かく分割された基板粒子を提供し、前記キャリアガス中に触媒先駆体物質を提供し、前記基板粒子存在下において前記触媒先駆体物質を分解して触媒金属が前記基板粒子上に堆積(deposit)して前記キャリアガス中に分散した支持触媒粒子(supported-catalyst particles)を形成するように触媒金属を形成し、前記支持触媒粒子の存在する場合に前記炭素含有ガスが反応して炭素を形成する温度において前記分散した支持触媒粒子および炭素含有ガスを含むガスの混合物を形成し、前記炭素形成反応およびナノスケールの炭素物質を回収(recover)することによりナノスケールの炭素物質を形成することを含むナノスケールの炭素物質の製造方法を提供する。

40

【 0 0 1 1 】

キャリアガスが炭素含有ガスを含むガスであることが好ましい。反応ガスの流れは触媒先駆体および反応領域の上流において注入された基板粒子を有することができ、指示触媒を反応ガス中の本来の場所で形成することができ、それにより上記のキャリアガスとして作用する。また、分散した支持触媒粒子含有キャリアガスは、支持触媒粒子の形成直後に前記炭素含有ガスを含むガスと混合される。この方法においては、指示触媒粒子は、キャリアガス(好ましくは条件下の不活性ガス)中の基板粒子の存在下で触媒先駆体物質を分解することにより形成され、そのように形成された指示触媒粒子はキャリアガス中で輸送され、その後反応ガスと混合される。指示触媒粒子が形成される領域およびナノチューブ形成反応が起こる領域はその後分離する。

50

【0012】

気体の反応物質として用いられる好ましい炭素含有化合物としては、芳香族炭化水素を含む一酸化炭素および炭化水素、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、エチルベンゼン、ナフタレン、フェナントレン、アントラセンまたはそれらの混合物、非芳香族炭化水素、例えば、メタン、エタン、プロパン、エチレン、プロピレン、アセチレンまたはそれらの混合物、および酸素含有炭化水素、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトン、メタノール、エタノール、またはそれらの混合物が挙げられる。好ましい態様においては、炭素含有化合物は、一酸化炭素(CO)またはメタン、またはエチレン、またはアセチレンである。もちろん、反応物質は反応条件下において気体であればよい。

10

【0013】

反応物質ガスはアルゴン等の不活性ガスのような希釈剤として作用する他のガス、または複数のガスと混合されてもよい。また、それはナノチューブ形成反応においては直接的には作用しないが、例えば、それが形成される際に(副生成物として)無定形炭素と反応し、触媒上の反応位置を清潔でナノチューブ形成に利用できるように保つことにより貢献する炭素を含有しないガスと混合されてもよい。

【0014】

炭素含有ガスと混合してもよいガス類には、アルゴン、水素、窒素、アンモニアまたはヘリウムが挙げられる。

反応領域からの排ガスは、清掃され、または清掃されることなくリサイクルされてもよい。

20

【0015】

触媒は遷移金属であることが好ましい。特に、VIB族のクロム(Cr)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)またはVIIIB族の遷移金属、例えば、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)、オスミウム(Os)、イリジウム(Ir)、プラチナ(Pt)またはそれらの混合物である。ランタニドおよびアクチニド系の金属も用いることができる。好ましくは、Fe、Ni、Co、Moおよびそれらの混合物、例えば、NiとCoの50/50混合物(重量比)、またはFeとNiの混合物、またはFeとMoの混合物である。これらの遷移金属はいずれも単独で、または上述した他のいかなる遷移金属と混合して、炭素ナノチューブ成長用の触媒として働くクラスターに用いてもよい。特に好ましい触媒は上述した金属の2以上の混合物である。

30

【0016】

遷移金属クラスターは約0.5nmから30nm超のサイズでもよい。0.5から3nmの範囲内のクラスターは単壁ナノチューブを製造し、より大きなクラスターは約3nmより大きな外径の多壁ナノチューブを製造する傾向にある。一般的に、本発明の工程を用いると、ナノチューブの触媒製造は単壁ナノチューブが優勢である。

先駆体は、カルボニルまたはシクロペンタジエニル有機金属化合物のような、1以上の上記の金属の熱または光またはプラズマ分解化合物が好ましい。

【0017】

40

反応条件下においては、触媒先駆体が、その分解前は気体であることが好ましい。固体または液体(室温にて)触媒先駆体は、基板物質存在下に導入される前に予熱して気化させてもよい。また、固体または液体触媒先駆体は、予熱なしで基板物質と共に、または別々に直接反応領域に供給されてもよい。

固体または液体触媒先駆体および固体または液体基板物質は、公知の方法により反応領域への輸送のためにガス流中に同調(entrain)させてもよい。それらには、互いまたは溶液(例えば炭化水素のようなナノ粒子製造用の炭素源になりうる)中のそれぞれの溶液、または昇華の使用がふくまれる。

【0018】

ナノスケール炭素物質の形成は650 から1250、例えば850 から1100

50

の温度で起こることが好ましい。

触媒先駆体物質が分解が起こる領域に到達する前または後に、基板粒子は基板物質の供給から搬送され、触媒先駆体物質と混合される。

【0019】

基板は、例えば、シリカ、アルミナまたはPOSS（多面体オリゴマーシルセスキオキサン、または多面体オリゴマーシリケート）でもよい。これらの物質の一部は室温で液体である。一般的に、単POSS分子はナノチューブ成長用基板の粒子を構成する。最も簡単な例においては、基板粒子はシリカやアルミナのような、単に細かく砕かれた粉である。より細かい物質は、コロイド処理、スプレー乾燥、熱水処理等のような、同業者に知られた様々な方法により生成されてもよい。ナノチューブ製造の独特な利点は、構造基板粒子、特にメソポーラスシリカ、アルマイト皮膜、またはゼオライトを用いることに由来する。これらの物質はナノチューブと同様の寸法のチャンネルを有し、さらに触媒の堆積(deposition)およびナノチューブの合成の両方をガイドできる。特に好ましい方法としては、触媒基板粒子として、いわゆるPOSS（多面体オリゴマーシルセスキオキサン）化合物を用いることである。この場合触媒と基板の間の区別は、POSS化合物それ自身がシリカベース物質分子であるため、比較的あいまいである。POSS分子は、本来の場所での触媒形成用の場所として作用、または本発明の第2態様との関連において後述する前反応工程のように作用することが可能である。魅力的な選択肢としては、POSS自身を金属官能基で機能を持たせる、単分子の触媒基板を作ることである（強い基板触媒相互作用は単壁ナノチューブ製造を好むことが知られている）。

10

20

【0020】

POSSを用いる利点は非常に多い。POSSは表面積が広い。POSSの直径は約1nm（単壁ナノチューブと同じサイズ）であるが、異なるPOSS分子はサイズが異なるので、調節可能である。それらは単分散（特定の分子量を有する）でもよいので、洗練された製品の生成が可能である。それらは分子特性を有するので、液体または、炉内に噴射するのに適した液体キャリアに溶解してもよい（かつ、直接気化されてもよい）。それらは、本来優れた熱安定性を有する。それらは、触媒金属粒子（例えば鉄）を添加する洗練された由来物を形成し得る。

【0021】

細かく分割された基板粒子は1nm以上、例えば5nm以上のサイズであることが好ましい。それらは、10原子以上、例えば15~20原子以上、あるいは50原子または75原子以上を含有していてもよい。基板は触媒先駆体物質が分解される領域に供給され、触媒物質の堆積以外では、支持触媒粒子の工程においては基本的には変化しないことが好ましい。しかし、支持触媒粒子の形成中における基板粒子の多少の化学的な変容、例えば、表面の化学基の除去、または化学側鎖の溶解は許容される。基板粒子のサイズは基本的に変化しないことが好ましい。

30

【0022】

触媒先駆体物質の分解において基板粒子の存在は、触媒原子の核生成エネルギーを低下させ、形成される触媒クラスターのサイズと形状を制御するように作用する。

触媒先駆体物質の分解を刺激するには、追加的なエネルギー源を（分解領域の温度に加えて）局部的に付加してもよい。そのようなエネルギー源は、分散基板粒子の存在下において触媒先駆体物質中に導入され得るレーザービームが好ましいが、触媒先駆体物質および分散基板粒子の存在下で形成されたプラズマ放電またはアーク放電でもよい。パルス、またはCWレーザー、例えば、KrFエキシマーレーザーまたはNd:YAGレーザーを用いてもよい。

40

【0023】

ガス圧は0.1~50barA、好ましくは0.5~5barA、より好ましくは1~2barAであることが好ましい。反応領域に供給される炭素に対する触媒金属の比率は1:100未満、例えば、1:100~1:500であることが好ましい。

【0024】

50

第2の、独立した態様において、本発明は反応ガス中に分散した、基板粒子によって輸送される触媒原子を含む細かく分割された支持触媒粒子を提供し、前記反応ガスが、前記支持触媒粒子が存在し、前記基板粒子がPOSSである場合に前記炭素含有ガスが反応し炭素を形成する温度において、炭素含有ガスを含み、前記炭素形成反応によりナノスケールの炭素物質を形成し、ナノスケール炭素物質を回収することを含むナノスケールの炭素物質の製造方法を提供する。

【0025】

本発明の第1の態様においては、支持触媒粒子製造できるが、それらは、関連のない方法によって前準備することができる。例えば、用いられるPOSSは、そこに堆積されるのではなく、触媒金属がPOSSの一部である金属有機シリカ化合物でもよい。

10

上述したPOSSを用いる利点の全ては、本態様の発明においてもあてはまる。

ここに述べられるいずれの態様による方法も、単壁または多壁の炭素ナノチューブのいずれの製造用にも最適化できる。

【0026】

工程パラメータの数は、単壁ナノチューブの収量が増加するように調節されてもよい。反応ガスおよび触媒の両方の温度上昇が緩やかになるので、前手法では一般的には触媒先駆体は、反応炉の上流端以前に反応ガス中に噴射される。触媒クラスターのサイズを最小化し、直径の小さい物質を製造するには、触媒先駆体を反応ガスが既に反応温度に達している炉の高温領域に可能な限り迅速に噴射することが好ましい。

【0027】

20

好ましい選択肢としては、先駆体を本流の側壁の注入口から導入し、理想的には、先駆体のノズルが、注入流が供給原料の本流の下流または上流に平行になるように設計されていることである。後者の選択肢は、後述するような乱流混合のから有利である。噴射された先駆体は、キャリアとしていくらかの反応ガスまたは他のガスを含有していてもよい。

【0028】

先駆体混合物が希釈物であることが好ましい。フツ活性キャリアは先駆体分子または液滴を互いに分離するために用いることができる。分離が大きいくほど、より大きな金属クラスターの凝縮が遅くなる。先駆体の蒸気は、低濃度で液体であることが好ましい。導入に際し、先駆体液体の液滴はできるだけ小さい（例えばエアロゾル）必要があり、液体はそれ自体が炭化水素源になり得る、適した希釈剤によって希釈されてもよい。

30

先駆体流は、炭素供給原料と可能な限り迅速に混合され希釈されなくてはならない。高速混合は乱流、特に、供給原料または先駆体のいずれか用の膨張ノズルを用いることにより達成可能である。その結果として生じる温度低下は、混合および希釈がいつそう進行するまでの間金属クラスターの生成を抑制するので、先駆体が膨張されることが好ましい。

【0029】

高温で安定な先駆体を用いることで、時期尚早な分解およびクラスターの生成を最小化することができる。

金属触媒が生成する位置が炉の長さによって異なってしまう（噴射後極めて長い時間を要する）ので、過度に安定な触媒先駆体は不都合な場合がある。このような状況は、上述したようなレーザーのような補助的なエネルギー源を用いることにより改善することができる。

40

【0030】

第3の態様においては、本発明はキャリアガス中に、細かく分割された固体、熱分解金属錯体、および炭素含有ガスの混合物を形成し、混合物を加熱し、および形成されたナノスケール炭素物質を収集することを含むナノスケールの炭素物質の製造方法に関する。

第4の態様においては、本発明はキャリアガス中に、POSS、カルボニル金属またはシクロペンタジエン金属化合物、および炭素含有ガスの混合物を形成し、混合物を加熱し、および形成されたナノスケールの炭素物質を収集することを含むナノスケールの炭素物質の製造方法に関する。

50

【0031】

本発明を添付の図に記載されたような以下の実施例によりさらに説明する。

実施例は常圧の少し上で行なわれた。圧力はシリコンオイルバブラーを用いて維持した。

【実施例】

【0032】

実施例 1

シリカチューブ（内径65mm、長さ90cm）を含有する垂直炉をナノチューブの合成に用いることができる。チューブは適切なガスおよび均質な基板および生成物用アクセスポート付きの金属フィッティング（水冷が必要）によって両端をシールされている。乾燥し、ろ過された水素の2つの流れを炉内の上から下へと通し、1つはフェロセンで飽和されたトルエン溶液中をバブルした。2つの流れの流速は、約300cc/分（バブルした）および700cc/分（純粹）であった。細かく砕かれたシリカまたはPOSS粉を、炉の上部の気密性ホッパーに保持し、スクリューフード（約0.5グラム/時間）による一定の速度で炉チューブへ供給された。炉は705℃に加熱された。その粉は、その後ナノチューブの形成させる触媒粒子を最初に収集する炉内を流れ落ちる。生成物は炉の底で収集され、排気ガスは処分またはリサイクルのために取り除かれる。

10

【0033】

説明された方法の様々な改良が可能である。上記のようにシリカは供給されてもよいが、トルエンおよびフェロセンを運んでいる水素流が主炉チューブの側枝を通して直接高温領域に噴射されてもよい。

20

また、水素ガス流は、シリカ粒子を支持する逆の流れを供給し、炉内での滞留時間を延ばすために炉の底から供給されてもよい。

また、POSS系の物質を用いる場合は、ホッパーは用いなくてもよい。その代わりに、POSS物質（例えばドデカフェニルPOSS）はフェロセンと共にトルエンキャリアに溶解される。

【0034】

実施例 2

図1に示すように、電気扇風機（図示せず）で冷却されている板14で両端12がシールされた垂直石英反応チューブ10（長さ1.4m、内径0.065m）を、長さ0.9mの800℃に加熱された高温領域18を有するクラム炉16内に配置した。トルエン中の4wt%フェロセンおよび1.12wt%ドデカフェニルPOSSである溶液24をスチール針26を介して石英チューブ10の上端12へ導入するのに、シリンジポンプ22で制御されたシリンジ20を用いた。落下した溶液24は、その温度が425℃になるように高温領域18上に吊り下げられた垂直金属板28によって妨げられる。板28は溶液24の気化を助けるために用いられた。アルゴン30を流量計（図示せず）流速を0.2リットル/分に制御して、注入パイプ32を介して石英チューブ10の上端12中へ流した。反応生成物（図示せず）は、パイプ34を介して、石英チューブ10の下端12から氷冷却フラスコ36へ流れ、その後シリコンオイルバブラーを通る。反応生成物（図示せず）は排出口40から収集される。反応を20分間行なった。生成物はアグリゲート(aggregate)およびナノ繊維混合物からなることが分かり、後者が生成物の5%を形成すると推測される。ナノ繊維は均質で、中空はなく、直径は約60~200nmの範囲内であった（図2）。暗視野像は、ナノ繊維はグラファイトであり、その両端ではナノ繊維の長軸に平行なグラファイト平面の優越方位があることを示している（図2）。また、繊維に埋め込まれた小さな結晶もあった。

30

40

【0035】

実施例 3

金属板28をセラミックるつぼ（図示せず）に置き換えた実施例2に記載された装置を用いて、流速2.5リットル/分のアルゴンを用いた。溶液24を速度10リットル/時間で噴射した。溶液24はるつぼ（図示せず）から昇華され、炉16へ掃引された。反応

50

は20分間行なわれ、物質は高温領域18の端の石英基板(図示せず)から収集された。生成物は約50%の多壁ナノチューブおよび50%のナノサイズ粒子からなることが分かった(図3)。

【0036】

実施例4

図4に示すように、電気扇風機(図示せず)で冷却されている板14で両端12がシールされた垂直石英反応チューブ10(長さ1.4m、内径0.065m)を、長さ0.9mの760に加熱された高温領域18を有するクラム炉16内に配置した。アルゴン30を25で計測して0.2リットル/分の流速で、注入パイプ32を介して石英チューブを通した。トルエン中の1wt%フェロセンおよび8.3wt%ドデカフェニルPOSSである溶液44をリザーバー46から石英チューブ10の注入端12へ、速度4.5リットル/分のアルゴン48を用いてエアロゾル45に分散させた。リザーバー46はアルゴン充填袋50へ取り付けられた。溶液44は5グラム/分の速度で導入された。エアロゾル45は炉16の正面から0.12mに配置された。反応は2分間行なわれ、生成物(図示せず)は排出口40から収集される前に、フラスコ36およびシリコンオイルバブラー38を通された。生成物は直径約15および180nmの間の均質な繊維および球を含むことが分かった(図5)。球の直径は100nmからミクロンの範囲であった。

【0037】

実施例5

エアロゾル45をシリンジポンプ(図示せず)で駆動されるシリンジ(図示せず)からなる直接注入システム(図示せず)に置き換えた実施例4に記載された装置を用いた。アルゴン30を25で計測して0.4リットル/分の流速で、石英チューブ10を通した。トルエン中の1wt%フェロセンおよび2wt%ドデカフェニルPOSSである溶液(図示せず)を炉16へ注入した。溶液(図示せず)が安定な蒸気(図示せず)の状態です炉16に入るようにサイズ30Gの針(図示せず)を用いた。反応は4分間行なわれ、生成物(図示せず)は石英チューブ10の後ろ側から収集された。直径約20nmの多壁ナノチューブが形成されていることが分かった(図6)。これらのナノチューブは外側が炭素コーティングされていた。

【0038】

好ましい態様を参照してここに記載された本発明の様々な改良やバリエーションが認識されるであろうが、それらは本発明の広い範囲に含まれる。

【図面の簡単な説明】

【0039】

【図1】図1は実施例2において用いられた装置を示す。

【図2】図2は、実施例2において得られた生成物を示す。a)明視野像b)対物レンズの絞り(objective aperture)の位置が002回折リングである暗視野像

【図3】図3は、実施例3において得られた生成物を示す。

【図4】図4は、実施例4において用いられた装置を示す。

【図5】図5は、実施例4において得られた生成物を示す。

【図6】図6は、実施例5において得られた生成物を示す。

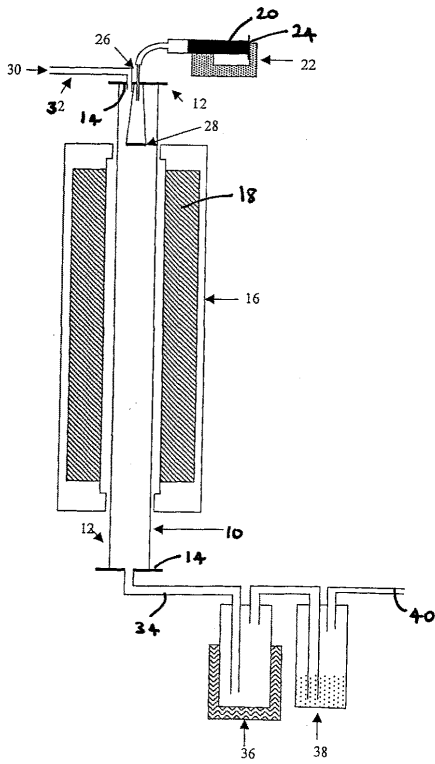
10

20

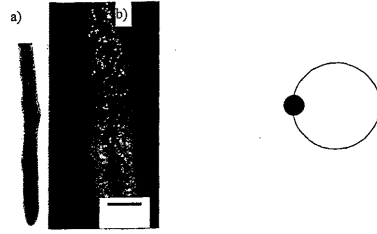
30

40

【 図 1 】



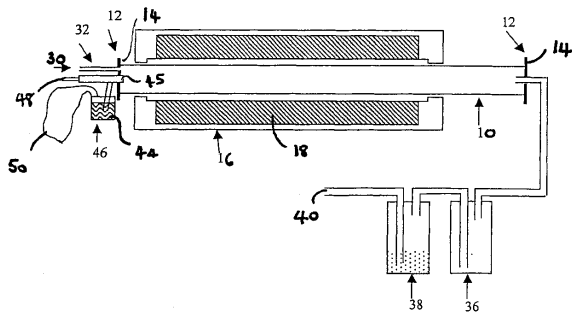
【 図 2 】



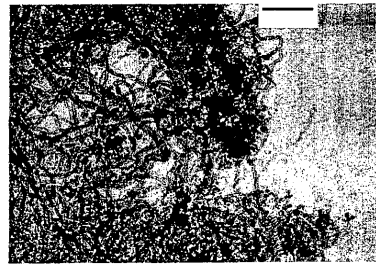
【 図 3 】



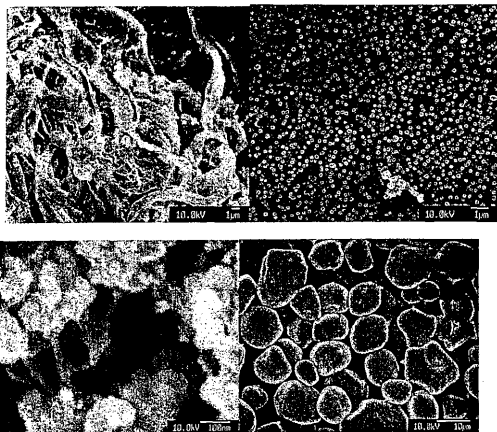
【 図 4 】



【 図 6 】



【 図 5 】



フロントページの続き

- (74)代理人 100108800
弁理士 星野 哲郎
- (72)発明者 シャッフアー, ミロ
イギリス国, シービー2 3キューズィー ケインブリッジ, ペンブルック ストリート, デパートメント オブ マテリアルズ サイエンス & メタラージ, ユニバーシティ オブ ケインブリッジ
- (72)発明者 キンロック ラン
イギリス国, シービー4 9エックスユー ケインブリッジ, ヒストン, バーケット ウェイ 19
- (72)発明者 ウィンドル アラン エイチ.
イギリス国, シービー3 0ディーピー ケインブリッジ, ストレイズ ウェイ 15

審査官 繁田 えい子

- (56)参考文献 特開平02-080619(JP, A)
M. Mayne, Pyrolytic production of aligned carbon nanotubes from homogeneously dispersed benzene-based aerosols, Chemical Physics Letters, 2001年 4月, vol. 338, p.101-107

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 31/00

CA(STN)

Science Direct

JSTPlus(JDream2)