

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-522131

(P2010-522131A)

(43) 公表日 平成22年7月1日 (2010. 7. 1)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 1 B 31/02 (2006.01)	C O 1 B 31/02 1 O 1 F	4 G 1 4 6
B O 1 J 23/745 (2006.01)	B O 1 J 23/74 3 O 1 M	4 G 1 6 9
B O 1 J 37/02 (2006.01)	B O 1 J 37/02 1 O 1 C	5 H O 1 8
B 8 2 B 3/00 (2006.01)	B 8 2 B 3/00	
H O 1 M 4/88 (2006.01)	H O 1 M 4/88 C	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 21 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2009-554654 (P2009-554654)
 (86) (22) 出願日 平成20年3月13日 (2008. 3. 13)
 (85) 翻訳文提出日 平成21年11月13日 (2009. 11. 13)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2008/056772
 (87) 国際公開番号 W02008/115753
 (87) 国際公開日 平成20年9月25日 (2008. 9. 25)
 (31) 優先権主張番号 11/723, 185
 (32) 優先日 平成19年3月16日 (2007. 3. 16)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 000005326
 本田技研工業株式会社
 東京都港区南青山二丁目1番1号
 (74) 代理人 100064414
 弁理士 磯野 道造
 (72) 発明者 ハルチュンヤン、アヴェティック
 アメリカ合衆国、オハイオ州 43067
 -9705、レイモンド、21001 ス
 テートルート 739
 (72) 発明者 モーラ、エレナ
 アメリカ合衆国、オハイオ州 43067
 -9705、レイモンド、21001 ス
 テートルート 739

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極を含むカーボンナノチューブの製造方法

(57) 【要約】

【課題】

ナノサイズ金属材料とカーボンナノチューブとを含むマトリックス材を提供する。

【解決手段】

カーボンナノチューブ作製に適した条件下で、ナノサイズ金属材料をカーボンソースに接触させて、ナノサイズ金属材料上にカーボンナノチューブを生成させることにより、ナノサイズ金属材料とカーボンナノチューブとを含むマトリックス材を作製させる。

【選択図】 図1

Carbon nanotubes



Catalyst particles Fig. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カーボンナノチューブの製造方法であって、
触媒金属塩と第一の溶媒とを用意し、
前記触媒金属塩を前記第一の溶媒に接触させて、金属塩含有溶液を生成させ、
担持体材料と第二の溶媒とを用意し、
前記担持体材料と前記第二の溶媒とを接触させて、担持体材料懸濁液を生成させ、
前記金属塩含有溶液を前記担持体材料懸濁液に接触させて被担持金属触媒を生成させ、
前記第一の溶媒と前記第二の溶媒とを除去し、
前記被担持金属触媒を加熱し、
前記被担持金属触媒を粉砕して被担持金属触媒粉末を作製し、
前記被担持金属触媒粉末をカーボンソースと接触させて、カーボンナノチューブとカーボン含有ノンカーボンナノチューブ材料とを被担持金属触媒粉末上に生成させることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

10

【請求項 2】

請求項 1 に記載のカーボンナノチューブの製造方法であって、前記第一の溶媒は水、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、グリコール、テトラヒドロフランおよびこれらの混合物から成る群から選ばれる、少なくとも一つの溶媒であることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

20

【請求項 3】

請求項 1 に記載のカーボンナノチューブの製造方法であって、前記第二の溶媒は水、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、グリコール、テトラヒドロフランおよびこれらの混合物から成る群から選ばれる、少なくとも一つの溶媒であることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 4】

請求項 1 に記載のカーボンナノチューブの製造方法であって、前記被担持金属触媒粉末上の前記カーボンナノチューブと前記カーボン含有ノンカーボンナノチューブ材料とを前記担持体材料を除去する十分に強い酸に接触させるステップをさらに含むことを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

30

【請求項 5】

請求項 4 に記載のカーボンナノチューブの製造方法であって、前記酸はフッ酸、硫酸、硝酸およびこれらの混合物からなる群から選ばれる、少なくとも一つの酸を含むものであることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 6】

請求項 4 に記載のカーボンナノチューブの製造方法であって、前記被担持金属触媒粉末上の前記カーボンナノチューブと前記カーボン含有ノンカーボンナノチューブ材料とにマイクロ波を照射するステップをさらに含むことを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 7】

請求項 6 に記載のカーボンナノチューブの製造方法であって、前記カーボン含有ノンカーボンナノチューブ材料が酸化されることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

40

【請求項 8】

請求項 4 に記載のカーボンナノチューブの製造方法であって、前記カーボンナノチューブと前記カーボン含有ノンカーボンナノチューブ材料とを加熱するステップをさらに含むことを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 9】

請求項 8 に記載のカーボンナノチューブの製造方法であって、前記加熱するステップは前記カーボン含有ノンカーボンナノチューブ材料を酸化させるのに十分高い温度まで加熱するステップを含むことを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

50

【請求項 10】

請求項 8 に記載のカーボンナノチューブの製造方法であって、前記加熱するステップは 350℃まで加熱するステップを含むことを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 11】

請求項 1 に記載のカーボンナノチューブの製造方法であって、前記担持体材料はアルミナ、シリカ、マグネシア、ジルコニアおよびゼオライトからなるグループから選ばれる少なくとも一つの材料を含むことを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 12】

請求項 1 に記載のカーボンナノチューブの製造方法であって、前記触媒金属塩はクロム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、モリブデン、パラジウム、銀、タングステン、白金、金およびこれら金属の混合物からなるグループから選ばれる少なくとも一つの金属を含むことを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

10

【請求項 13】

請求項 1 に記載のカーボンナノチューブの製造方法であって、前記触媒金属塩は酢酸塩、硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩、塩酸塩、水酸化塩、アセチルアセトネートおよびこれらの混合物を含むことを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 14】

請求項 1 に記載のカーボンナノチューブの製造方法であって、前記カーボンソースは一酸化炭素、メタン、エタン、エチレン、プロパン、プロピレン、ブタン、ブチレン、アセチレン、ベンゼン、ナフタレン、トルエン、アルコール類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、アセトンおよびこれらの混合物からなるグループから選ばれる少なくとも一つの化合物を含むことを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

20

【請求項 15】

請求項 1 に記載のカーボンナノチューブの製造方法であって、前記被担持金属触媒粉末を前記カーボンソースと接触させる前に、還元性雰囲気と接触させるステップをさらに含むことを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 16】

請求項 1 に記載のカーボンナノチューブの製造方法であって、前記カーボン含有ノンカーボンナノチューブ材料は、アモルファスカーボン、マルチシェルのカーボン、カーボン含有シェル、カーボンブラック、カーバイドからなるグループから選ばれる少なくとも一つの化合物を含むことを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

30

【請求項 17】

請求項 1 に記載のカーボンナノチューブの製造方法であって、前記触媒金属塩と前記担持体材料とのモル比率は、1:5から1:100の範囲であることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 18】

請求項 1 に記載のカーボンナノチューブの製造方法であって、前記触媒金属塩と前記担持体材料とのモル比率は、1:15から1:60の範囲であることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

40

【請求項 19】

請求項 18 に記載のカーボンナノチューブの製造方法であって、前記触媒金属塩と前記担持体材料とのモル比率は、1:15から1:40の範囲であることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 20】

請求項 1 に記載のカーボンナノチューブの製造方法であって、前記触媒金属塩と前記担持体材料とのモル比率を変化させるステップをさらに有し、前記モル比率を変化させることにより前記被担持金属触媒の粒子サイズを変化させることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 21】

50

請求項 20 に記載のカーボンナノチューブの製造方法であって、前記被担持金属触媒の前記粒子サイズが 1 ナノメートルから 11 ナノメートルの範囲にあることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 22】

請求項 1 に記載のカーボンナノチューブの製造方法にしたがって作製された前記カーボンナノチューブと前記触媒金属塩とを含むことを特徴とする電極。

【請求項 23】

カーボンナノチューブの製造方法であって、
触媒金属塩と表面活性剤とを用意し、
前記触媒金属塩を前記表面活性材に接触させて、第一の混合物を生成させ、
前記第一の混合物を加熱して、直径が 1 ナノメートルから 11 ナノメートルの金属触媒ナノ粒子を生成させ、
担持体材料を用意し、
前記担持体材料と前記金属触媒ナノ粒子とを接触させて、被担持金属触媒ナノ粒子を生成させ、
前記被担持金属触媒ナノ粒子を乾燥させ、
前記被担持金属触媒ナノ粒子をカーボンソースと接触させて、カーボンナノチューブとカーボン含有ノンカーボンナノチューブ材料とを被担持金属触媒粉末上に生成させることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 24】

請求項 23 に記載のカーボンナノチューブの製造方法であって、前記表面活性剤は水、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、グリコール、テトラヒドロフランおよびこれらの混合物から成る群から選ばれる少なくとも一つを含むものであることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 25】

請求項 23 に記載のカーボンナノチューブの製造方法であって、前記被担持金属触媒粉末上の前記カーボンナノチューブと前記カーボン含有ノンカーボンナノチューブ材料とを前記担持体材料を除去する十分に強い酸に接触させるステップをさらに含むことを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 26】

請求項 25 に記載のカーボンナノチューブの製造方法であって、前記酸はフッ酸、硫酸、硝酸およびこれらの混合物からなる群から選ばれる、少なくとも一つの酸を含むものであることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 27】

請求項 25 に記載のカーボンナノチューブの製造方法であって、前記被担持金属触媒粉末上の前記カーボンナノチューブと前記カーボン含有ノンカーボンナノチューブ材料とにマイクロ波を照射するステップをさらに含むことを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 28】

請求項 27 に記載のカーボンナノチューブの製造方法であって、前記カーボン含有ノンカーボンナノチューブ材料が酸化されることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 29】

請求項 25 に記載のカーボンナノチューブの製造方法であって、前記カーボンナノチューブと前記カーボン含有ノンカーボンナノチューブ材料とを加熱するステップをさらに含むことを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 30】

請求項 29 に記載のカーボンナノチューブの製造方法であって、前記加熱するステップは前記カーボン含有ノンカーボンナノチューブ材料を酸化させるのに十分高い温度まで加熱するステップを含むことを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 3 1】

請求項 2 9 に記載のカーボンナノチューブの製造方法であって、前記加熱するステップは 3 5 0 ℃ まで加熱するステップを含むことを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 3 2】

請求項 2 3 に記載のカーボンナノチューブの製造方法であって、前記担持体材料はアルミナ、シリカ、マグネシア、ジルコニアおよびゼオライトからなるグループから選ばれる少なくとも一つの材料を含むことを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 3 3】

請求項 2 3 に記載のカーボンナノチューブの製造方法であって、前記触媒金属塩はクロム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、モリブデン、パラジウム、銀、タングステン、白金、金およびこれら金属の混合物からなるグループから選ばれる少なくとも一つの金属を含むことを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

10

【請求項 3 4】

請求項 2 3 に記載のカーボンナノチューブの製造方法であって、前記触媒金属塩は酢酸塩、硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩、塩酸塩、水酸化塩、アセチルアセトネートおよびこれらの混合物を含むことを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 3 5】

請求項 2 3 に記載のカーボンナノチューブの製造方法であって、前記カーボンソースは一酸化炭素、メタン、エタン、エチレン、プロパン、プロピレン、ブタン、ブチレン、アセチレン、ベンゼン、ナフタレン、トルエン、アルコール類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、アセトンおよびこれらの混合物からなるグループから選ばれる少なくとも一つの化合物を含むことを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

20

【請求項 3 6】

請求項 2 3 に記載のカーボンナノチューブの製造方法であって、前記被担持金属触媒粉末を前記カーボンソースと接触させる前に、還元性雰囲気接触させるステップをさらに含むことを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 3 7】

請求項 2 3 に記載のカーボンナノチューブの製造方法であって、前記カーボン含有ノンカーボンナノチューブ材料は、アモルファスカーボン、マルチシェルのカーボン、カーボン含有シェル、カーボンブラック、カーバイドからなるグループから選ばれる少なくとも一つの化合物を含むことを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

30

【請求項 3 8】

請求項 2 3 に記載のカーボンナノチューブの製造方法であって、前記触媒金属塩と前記担持体材料とのモル比率は、1 : 5 から 1 : 1 0 0 の範囲であることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 3 9】

請求項 2 3 に記載のカーボンナノチューブの製造方法であって、前記触媒金属塩と前記担持体材料とのモル比率は、1 : 1 5 から 1 : 4 0 の範囲であることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

40

【請求項 4 0】

請求項 2 3 に記載のカーボンナノチューブの製造方法であって、前記被担持金属触媒ナノ粒子の粒子径が 3 ナノメートルから 8 ナノメートルの範囲にあることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 4 1】

請求項 2 3 に記載のカーボンナノチューブの製造方法であって、前記触媒金属塩と前記担持体材料とのモル比率を変化させるステップをさらに有し、前記モル比率を変化させることにより前記被担持金属触媒の粒子サイズを変化させることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 4 2】

50

請求項 2 3 に記載のカーボンナノチューブの製造方法にしたがって作製された前記カーボンナノチューブと前記触媒金属塩とを含むことを特徴とする電極。

【請求項 4 3】

マトリックス材の製造方法であって、

金属触媒のナノ粒子を用意し、

前記金属触媒のナノ粒子をカーボンナノチューブ製造に適した条件で、カーボンソースと接触させ、

カーボンナノチューブを製造し、

前記カーボンナノチューブ中に分散した前記金属触媒のナノ粒子を含むマトリックス材を生成させることを特徴とするマトリックス材の製造方法。

10

【請求項 4 4】

請求項 4 3 に記載のマトリックス材の製造方法であって、前記金属触媒はクロム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、モリブデン、パラジウム、銀、タングステン、白金、金およびこれら金属の混合物からなるグループから選ばれる少なくとも一つの金属を含むことを特徴とするマトリックス材の製造方法。

【請求項 4 5】

請求項 4 3 に記載のマトリックス材の製造方法であって、前記カーボンソースは一酸化炭素、メタン、エタン、エチレン、プロパン、プロピレン、ブタン、ブチレン、アセチレン、ベンゼン、ナフタレン、トルエン、アルコール類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、アセトンおよびこれらの混合物からなるグループから選ばれる少なくとも一つの化合物を含むことを特徴とするマトリックス材の製造方法。

20

【請求項 4 6】

請求項 4 3 に記載のマトリックス材の製造方法であって、前記金属触媒のナノ粒子を前記カーボンソースと接触させる前に、還元性雰囲気と接触させるステップをさらに含むことを特徴とするマトリックス材の製造方法。

【請求項 4 7】

請求項 4 3 に記載のマトリックス材の製造方法であって、前記金属触媒のナノ粒子は担持体材料上に担持されていることを特徴とするマトリックス材の製造方法。

【請求項 4 8】

請求項 4 7 に記載のマトリックス材の製造方法であって、前記担持体材料はアルミナ、シリカ、マグネシア、ジルコニアおよびゼオライトからなるグループから選ばれる少なくとも一つの材料を含むことを特徴とするマトリックス材の製造方法。

30

【請求項 4 9】

請求項 4 7 に記載のマトリックス材の製造方法であって、前記金属触媒と前記担持体材料とのモル比率は、1 : 5 から 1 : 100 の範囲であることを特徴とするマトリックス材の製造方法。

【請求項 5 0】

請求項 4 7 に記載のマトリックス材の製造方法であって、前記金属触媒と前記担持体材料とのモル比率は、1 : 15 から 1 : 40 の範囲であることを特徴とするマトリックス材の製造方法。

40

【請求項 5 1】

請求項 4 7 に記載のマトリックス材の製造方法であって、前記金属触媒のナノサイズ粒子と前記担持体材料とのモル比率を変化させるステップをさらに有し、前記モル比率を変化させることにより前記金属触媒のナノサイズ粒子のサイズを変化させることを特徴とするマトリックス材の製造方法。

【請求項 5 2】

請求項 4 3 に記載のマトリックス材の製造方法であって、前記金属触媒のナノサイズ粒子の粒子径が 1 ナノメートルから 11 ナノメートルの範囲にあることを特徴とするマトリックス材の製造方法。

【請求項 5 3】

50

請求項４３に記載のマトリックス材の製造方法であって、前記金属触媒のナノサイズ粒子の直径が３ナノメートルから８ナノメートルの範囲にあることを特徴とするマトリックス材の製造方法。

【請求項５４】

請求項４３に記載のマトリックス材の製造方法により製造されたマトリックス材を含むことを特徴とする電極。

【請求項５５】

ナノサイズ金属材料とカーボンナノチューブとを含み、

前記ナノサイズ金属材料をカーボンソースに接触させることにより、前記ナノサイズ金属材料上に前記カーボンナノチューブが作製されることを特徴とするマトリックス材。

10

【請求項５６】

請求項５５に記載のマトリックス材であって、前記ナノサイズ金属材料は前記カーボンナノチューブ中に分散していることを特徴とするマトリックス材。

【請求項５７】

請求項５５に記載のマトリックス材であって、前記ナノサイズ金属材料はクロム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、モリブデン、パラジウム、銀、タングステン、白金、金およびこれら金属の混合物からなるグループから選ばれる少なくとも一つの金属を含むことを特徴とするマトリックス材。

【請求項５８】

請求項５５に記載のマトリックス材であって、前記カーボンソースは一酸化炭素、メタン、エタン、エチレン、プロパン、プロピレン、ブタン、ブチレン、アセチレン、ベンゼン、ナフタレン、トルエン、アルコール類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、アセトンおよびこれらの混合物からなるグループから選ばれる少なくとも一つの化合物を含むことを特徴とするマトリックス材。

20

【請求項５９】

請求項５５に記載のマトリックス材であって、前記ナノサイズ金属材料を前記カーボンソースに接触させる前に、前記ナノサイズ金属材料を還元性雰囲気接触させることを特徴とするマトリックス材。

【請求項６０】

請求項５５に記載のマトリックス材であって、前記ナノサイズ金属材料を前記カーボンソースに接触させる時、前記ナノサイズ金属材料は担持体材料上に担持されていることを特徴とするマトリックス材。

30

【請求項６１】

請求項６０に記載のマトリックス材であって、前記担持体材料はアルミナ、シリカ、マグネシア、ジルコニアおよびゼオライトからなるグループから選ばれる少なくとも一つの材料を含むことを特徴とするマトリックス材。

【請求項６２】

請求項６０に記載のマトリックス材であって、前記ナノサイズ金属材料と前記担持体材料とのモル比率は、１：５から１：１００の範囲であることを特徴とするマトリックス材。

40

【請求項６３】

請求項６０に記載のマトリックス材であって、前記ナノサイズ金属材料と前記担持体材料とのモル比率は、１：１５から１：４０の範囲であることを特徴とするマトリックス材。

【請求項６４】

請求項６０に記載のマトリックス材であって、前記ナノサイズ金属材料と前記担持体材料とのモル比率を変化させることにより、前記ナノサイズ金属材料の粒子のサイズが変化することを特徴とするマトリックス材。

【請求項６５】

請求項５５に記載のマトリックス材であって、前記ナノサイズ金属材料の粒子径が１ナ

50

ノメータから 11 ナノメータの範囲にあることを特徴とするマトリックス材。

【請求項 66】

請求項 55 に記載のマトリックス材であって、前記ナノサイズ金属材料の粒子径が 3 ナノメータから 8 ナノメータの範囲にあることを特徴とするマトリックス材。

【請求項 67】

請求項 60 に記載のマトリックス材であって、前記ナノサイズ金属材料を前記カーボンソースに接触させた後、前記担持体材料を取り除いたことを特徴とするマトリックス材。

【請求項 68】

請求項 55 に記載のマトリックス材を含むことを特徴とする電極。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本出願は先に 2007 年 3 月 16 日に出願された米国特許出願第 11 / 723、815 号の優先権を主張する。本出願は、すべての目的の為にこの先の米国特許出願の内容のすべてを包含する。

【0002】

本願発明はカーボンナノチューブの製造のためのナノサイズの金属粒子を利用した電極を含むカーボンナノチューブの製造方法に関するものである。さらに、ナノチューブとこのナノチューブ製造に用いられ、ナノチューブ間に均一に分散された金属触媒とからなる混合組成物を開示する。

20

【背景技術】

【0003】

炭素基材電極、特に燃料電池に用いられる電極混合組成物にとって、凝集していない金属粒子を均一に分散させることが性能を決定する一つの重要な要因である。電極混合組成物を作製する公知の方法には、ナノサイズの金属粒子を既に作製したカーボンマトリックス材中に分散させるものや既に作製したカーボンマトリックス材中に存在する有機金属合成物を分解させるものが含まれている。これらの公知の作製方法を用いる場合、極めて微小な金属粒子の凝集および分解する有機金属合成物から初期形成される粒子の粒子サイズを制御することが困難である。

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

カーボンマトリックス材内およびカーボンマトリックス材間で均一に金属粒子を分散させた電極を製造するのに用いられる混合組成物を作製する方法が必要である。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本明細書は、触媒金属塩と担持体材料と複数の溶媒とを用意し、まずこの触媒金属塩を用意した第一の溶媒と接触させて金属塩含有溶液を作製して、カーボンナノチューブを作製する方法を開示するものである。用意した担持体材料を用意した第二の溶媒と接触させて、担持体材料の懸濁液を作製し、この懸濁液をさらに作製した金属塩含有溶液と接触させ、金属触媒が担持体材料上に担持された被担持金属触媒を作製する。この後、第 1 および第 2 の溶媒を除去して、被担持金属触媒を加熱する。さらに加熱した後の担持金属触媒を粉砕して、被担持金属触媒粉末を作製する。この被担持金属触媒粉末を、カーボンソースと接触させて、カーボンナノチューブと被担持金属触媒粉末上にカーボン含有ノンカーボンナノチューブ材料とを生成させる。

40

【0006】

本明細書が開示する別の方法は、触媒金属塩と表面活性剤と担持体材料とを用意するステップと、前記触媒金属塩と前記表面活性剤とを接触させて第一の混合物を生成させるステップと、この第一の混合物を加熱して金属触媒ナノ粒子を生成させるステップと、を含むものである。この金属触媒ナノ粒子を担持体材料に接触させて、被担持金属触媒ナノ粒

50

子を生成させ、この被担持金属触媒ナノ粒子を乾燥した後、カーボンソースと接触させて、カーボンナノチューブと被担持金属触媒ナノ粒子上にカーボン含有ノンカーボンナノチューブ材料とを生成させるものである。金属触媒ナノ粒子の直径が約1ナノメートルから約11ナノメートルである。

【0007】

マトリックス材の作製方法も提供する。マトリックス材の製造方法は、ナノサイズの金属触媒粒子を用意するステップと、このナノサイズの金属触媒粒子をカーボンナノチューブ製造に適した条件でカーボンソースに接触させるステップと、カーボンナノチューブを製造するステップと、カーボンナノチューブ内に分散した前記ナノサイズの金属触媒粒子を含むマトリックス材を生成させるステップと、を含むものである。

10

【0008】

本明細書は、さらに、ナノサイズ金属材料とカーボンナノチューブと、を含むマトリックス材を開示し、このマトリックス材においてカーボンナノチューブはカーボンナノチューブ製造に適した条件でナノサイズ金属材料をカーボンソースに接触させると同時にナノサイズ金属材料によって製造されるものである。

【図面の簡単な説明】

【0009】

添付した図は、本発明の内容を十分に理解してもらうためのものであり、本明細書の一部を構成するものであり、本発明の様々な実施形態を示すものであり、以下の発明の詳細な説明とともに、本発明の原理を説明するものである。

20

【0010】

【図1】本発明の製造方法により製造された典型的な材料のマイクロ写真である。

【図2】本発明に係る材料に空気を100 s c c mの流量で流し、5℃/分の加熱速度で加熱したときにおきる酸化反応を示す示差熱分析結果図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本明細書は、触媒金属塩と担持体材料と複数の溶媒とを用意してカーボンナノチューブを作製する第一の方法を開示する。用意した触媒金属塩を用意した第一の溶媒と接触させて、金属塩含有溶液を生成させる。用意した担持体材料を用意した第二の溶媒と接触させて担持体材料懸濁液を生成させる。生成させた金属塩含有溶液を生成させた担持体材料懸濁液と接触させて、被担持金属触媒を生成させた後、第一の溶媒と第二の溶媒を除去する。この後、溶媒除去後の被担持金属触媒を加熱し、さらに粉碎して被担持金属触媒粉末を製造する。この被担持金属触媒粉末をカーボンソースに接触させることにより、カーボンナノチューブとカーボン含有ノンカーボンナノチューブ材料とを被担持金属触媒粉末上に生成させる。

30

【0012】

第一の溶媒と第二の溶媒はそれぞれ独立して、水、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、グリコール、テトラヒドロフランおよびこれらの混合物から成る群から選ばれる、少なくとも一つを含むものである。

【0013】

第一の方法は、さらに被担持金属触媒粉末上に生成したカーボンナノチューブとカーボン含有ノンカーボンナノチューブ材料とを十分に強い強酸に接触させて、担持体材料を除去するステップを含んでもよい。この酸は、フッ酸、硫酸、硝酸およびこれらの混合物からなる群から選ばれる、少なくとも一つの酸を含むものである。

40

【0014】

硫酸を用いるとマグネシアにより担持される材料に有害であることがわかっている。同様に、硝酸を用いると、硝酸が鉄含有触媒材料から沁みだしたり、鉄分を除去してしまったりする。

【0015】

担持体材料を除去した後、さらに被担持金属触媒粉末上のカーボンナノチューブとカー

50

ボン含有ノンカーボンナノチューブ材料とにマイクロ波を照射して、カーボン含有ノンカーボンナノチューブ材料を酸化させる。またいかなる手段を用いてもよいがカーボンナノチューブとカーボン含有ノンカーボンナノチューブ材料とを、カーボン含有ノンカーボンナノチューブ材料を酸化するのに適した温度まで加熱してもよい。この加熱工程、約350℃までとすることができる。これらの加熱ステップは、好ましくは大気条件下または乾燥空気条件下のような酸化性雰囲気で行なう。

【0016】

担持体材料は、アルミナ、シリカ、マグネシア、ジルコニアおよびゼオライトからなるグループから選ばれる少なくとも一つの材料を含むものであればよい。

【0017】

本発明の製造方法に用いる触媒金属塩は、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、モリブデン、パラジウム、銀、タングステン、白金、金およびこれら金属の混合物からなるグループから選ばれる少なくとも一つの金属を含むものである。本発明の製造方法に用いる触媒金属塩は、酢酸塩、硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩、塩酸塩、水酸化塩、アセチルアセトネートおよびこれらの混合物を含むものである。

【0018】

カーボンソースは、一酸化炭素、メタン、エタン、エチレン、プロパン、プロピレン、ブタン、ブチレン、アセチレン、ベンゼン、ナフタレン、トルエン、アルコール類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、アセトンおよびこれらの混合物からなるグループから選ばれる少なくとも一つの化合物を含むものであればよい。

【0019】

前記した製造方法において、被担持金属触媒粉末をカーボンソースと接触させる前に、還元性雰囲気 접촉させてもよい。

【0020】

前記した製造方法で用いるカーボン含有ノンカーボンナノチューブ材料は、例えば、アモルファスカーボン、マルチシェルクカーボン、カーボン含有シェル、カーボンブラック、カーバイドを含むものである。

【0021】

触媒金属塩と担持体材料との比率は生成する被担持金属触媒の粒子サイズに影響を与えることがわかっている。前記した製造方法の場合、触媒金属塩と担持体材料とのモル比率は、約1：5から約1：100、または、約1：15から約1：60とすればよい。さらに別の実施形態においては、このモル比率は、約1：15から約1：40である。

【0022】

前記した製造方法においては、担持体材料に対する触媒金属塩のモル比率を変化させることにより、被担持金属触媒の粒子サイズを変化させることができる。前記した製造方法によれば、担持体材料に対する触媒金属塩のモル比率を選択することにより、被金属触媒の粒子サイズを約3ナノメートルから約11ナノメートルの範囲にすることができる。

【0023】

本明細書は、前記した製造方法により作製された金属触媒とカーボンナノチューブとを取り入れた電極を提供するものである。前記した方法によるカーボンナノチューブを用いて作製した電極カーボンナノチューブのマトリックス材中にナノサイズの金属粒子がより均一に分散した電極構造になることが予測される。

【0024】

本明細書が開示するカーボンナノチューブの他の製造方法は、触媒金属塩と、担持体材料と、表面活性剤とを用意し、用意した触媒金属塩と用意した表面活性剤とを接触させて第一の混合物を生成させるステップと、この生成させた第一の混合物を加熱して金属触媒ナノ粒子を生成させるステップとを含むものである。この生成させた金属触媒ナノ粒子を用意した担持体材料と接触させて、被担持金属触媒ナノ粒子を作製し、さらに乾燥する。この乾燥した被担持金属触媒ナノ粒子をカーボンソースと接触させることにより、カーボンナノチューブとカーボン含有ノンカーボンナノチューブ材料とを被担持金属触媒ナノ粒

10

20

30

40

50

子上に生成させる。約 1 ナノメートルから約 11 ナノメートルの範囲の粒子径の金属触媒ナノ粒子が、この製造方法で用いられる。

【0025】

前記した他の製造方法で用いられる表面活性剤は、例えば、水と、メタノールと、エタノールと、プロパノールと、ブタノールと、グリコールと、テトラヒドロゲンと、これらの混合物のいずれでもよい。

【0026】

前記した他の製造方法は、さらに被担持金属触媒粉末上に生成したカーボンナノチューブとカーボン含有ノンカーボンナノチューブ材料とを十分に強い強酸に接触させて、担持体材料を除去するステップを含んでもよい。この酸は、フッ酸、硫酸、硝酸およびこれらの混合物からなる群から選ばれる、少なくとも一つの酸を含むものである。

10

【0027】

担持体材料を除去した後、被担持金属触媒粉末上に生成したカーボンナノチューブとカーボン含有ノンカーボンナノチューブ材料を加熱して、またはマイクロ波を照射する。マイクロ波を照射することにより、カーボン含有ノンカーボンナノチューブ材料は酸化する。加熱は、カーボンナノチューブとカーボン含有ノンカーボンナノチューブ材料とを、カーボン含有ノンカーボンナノチューブ材料を酸化するのに適した温度まで加熱するステップを服務ものである。カーボン含有ノンカーボンナノチューブ材料を酸化するのに適した温度の一例は、約 350℃である。

【0028】

担持体材料は、例えば、アルミナ、シリカ、マグネシア、ジルコニアおよびゼオライトからなるグループから選ばれる少なくとも一つの材料を含むものであればよい。

20

【0029】

触媒金属塩は、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、モリブデン、パラジウム、銀、タングステン、白金、金およびこれら金属の混合物からなるグループから選ばれる少なくとも一つの金属を含む。触媒金属塩は、例えば、アセテート、ナイトレート、カーボネート、サルフェート、クロライド、ハイドロオキシサイド、アセチルアセトンおよびこれらの混合物を含むものであればよい。

【0030】

前記した他の製造方法では、カーボンソースは一酸化炭素、メタン、エタン、エチレン、プロパン、プロピレン、ブタン、ブチレン、アセチレン、ベンゼン、ナフタレン、トルエン、アルコール類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、アセトンおよびこれらの混合物からなるグループから選ばれる少なくとも一つの材料を含むものであればよい。

30

【0031】

前記した他の製造方法においては、被担持金属触媒ナノ粒子をカーボンソースに接触させる前に、被担持金属触媒粉末を還元性雰囲気接触させるステップを付け加えてもよい。触媒金属塩と担持体材料とのモル比約 1 ; 5 から約 1 ; 100 とすればよい、または、例えば、約 1 ; 15 から約 1 : 40 とすればよい。

【0032】

カーボンナノチューブ生成に生成するカーボン含有ノンカーボンナノチューブ材料は、例えばアモルファスカーボン、マルチシェルカーボン、カーボン含有シェル、カーボンブラック、カーバイドを含む、様々な望まない材料を含む場合がある。

40

【0033】

本明細書記載の発明を利用する様々な製造方法において、金属触媒ナノ粒子の径は約 3 ナノメートルから約 8 ナノメートルである。被担持金属触媒ナノ粒子の粒子サイズは、触媒金属塩と担持体材料との比にしたがって変化する。触媒金属塩の量が少ないときは、被担持金属触媒ナノ粒子の粒子サイズは比較的小さくなる。

【0034】

金属触媒とカーボンナノチューブとからなるマトリックス材の製造方法も本明細書は開

50

示する。このマトリックス材の製造方法は、金属触媒のナノサイズ粒子を用意して、カーボンナノチューブを製造するのに適した条件で、用意した金属触媒のナノサイズ粒子をカーボンソースに接触させるステップを含む。その結果、カーボンナノチューブが製造され、カーボンナノチューブ中に分散したナノサイズの金属触媒粒子を含むマトリックス材が生成する。

【0035】

このマトリックス材の製造方法では、特段の制限なく、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、モリブデン、パラジウム、銀、タングステン、白金、金およびこれら金属の混合物を含む様々な金属触媒を利用することができる。また、この製造方法で用いるカーボンソースは、一酸化炭素、メタン、エタン、エチレン、プロパン、プロピレン、ブタン、ブチレン、アセチレン、ベンゼン、ナフタレン、トルエン、アルコール類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、アセトンおよびこれらの混合物を含む。

10

【0036】

金属触媒のナノサイズ粒子をカーボンソースと接触させる前に、金属触媒のナノサイズ粒子を還元性雰囲気 contacts させる。

【0037】

前記したマトリックス材の製造方法を変化させた方法では、金属触媒のナノサイズ粒子は担持体材料上に担持される。本製造方法に適切な担持体材料の例は、アルミナ、シリカ、マグネシア、ジルコニアおよびゼオライトを含む。

【0038】

前記したカーボンナノチューブの製造方法と同様に、マトリックス材の製造方法に用いる、金属触媒のナノサイズ粒子の担持体材料に対するモル比を変化させることができる。このモル比を変化させることにより、金属触媒のナノサイズ粒子の粒子サイズを変化させることができる。適切な金属触媒のナノサイズ粒子の担持体材料に対するモル比の範囲の例は、約1：5から約1：100までの範囲、または、約1：15から約1：40までの範囲である。

20

【0039】

前記したマトリックス材の製造方法で用いる金属触媒のナノサイズ粒子は、径が1ナノメータから11ナノメータまでの範囲、または、約3ナノメータから約8ナノメータまでの範囲のものである。

30

【0040】

本明細書はさらに前記したマトリックス材の製造方法により製造された電極を開示する。

【0041】

また、ナノサイズ金属材料とカーボンナノチューブとを含むマトリックス材を本発明は開示する。前記したマトリックス材に含まれるカーボンナノチューブは、ナノサイズ金属材料をカーボンナノチューブ適した条件下でカーボンソースに接触させれば、そのまま製造される。この製造方法により、ナノサイズ金属材料はカーボンナノチューブ中に分散される。

【0042】

前記したナノサイズ金属材料は、例えば、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、モリブデン、パラジウム、銀、タングステン、白金、金およびこれら金属の混合物を含む。カーボンソースの例は、一酸化炭素、メタン、エタン、エチレン、プロパン、プロピレン、ブタン、ブチレン、アセチレン、ベンゼン、ナフタレン、トルエン、アルコール類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、アセトンおよびこれらの混合物を含む。

40

【0043】

前記したナノサイズ金属材料とカーボンナノチューブとを含むマトリックス材は、ナノサイズ金属材料をカーボンソースに接触させる前に還元性雰囲気 contacts させて作製してもよい。

50

【0044】

また、前記したナノサイズ金属材料とカーボンナノチューブとを含むマトリックス材は、担持体材料上に担持されたナノサイズ金属材料をカーボンソースに接触させて作製してもよい。本マトリックス材製造に適切な担持体材料の例は、アルミナ、シリカ、マグネシア、ジルコニアおよびゼオライトを含む。ナノサイズ金属材料をカーボンソースと接触させた後、この担持体材料は触媒から除去される。

【0045】

ナノサイズ金属材料とカーボンナノチューブとのモル比は、約1：5から約1：100までの範囲、または約1：15から約1：40までの範囲である。本明細書で開示するマトリックス材の場合、ナノサイズ金属材料の担持体材料に対するモル比を変化させることにより、ナノサイズ金属材料の粒子サイズが変化することがわかっている。

10

【0046】

ナノサイズ金属材料は径が約1ナノメートルから約11ナノメートルの範囲にある粒子を含むものでよい。また、本願発明の他の実施形態のマトリックス材においては、ナノサイズ金属材料は径が約3ナノメートルから8ナノメートルの範囲のものであればよい。

【0047】

本明細書が開示するマトリックス材を含む電極を燃料電池用電極とすることができる。

【0048】

本明細書が引用するすべての公開物、記事、論文、特許公報等の文献は、あらゆる目的のためそのすべてが本明細書に包含される。

20

【0049】

前記内容は本明細書の好ましい実施形態を記載したものであるが、記載した実施形態を変化させた実施形態があることは当業者には明らかであり、このような実施形態は本発明の技術的範囲内で可能である。

【0050】

次に示す実施例を説明するのは、本発明をより完全に理解してもらうためである。本発明の原理を説明するために実施例中に記載された具体的な技術、条件、材料、および報告データは例示のためのものであり、本発明の技術的範囲を制限するものと解釈してはならない。

【実施例】

30

【0051】

<実施例1>

酢酸鉄 $\text{Fe}(\text{OOCCH}_3)_2$ (Alpha AESAR社製) をメタノールに加えた液と、別にアルミナをメタノール中に懸濁させた液 (Alpha AESAR社製) とを用意し、これらの2つの液を混合して1時間、十分に攪拌した。混合液中の鉄とアルミナのモル比は約1：30である。その後、溶媒を蒸発させて残った乾燥塊を、120℃の窒素ガスを流した雰囲気中で3時間加熱した。この作製した乾燥塊を自然冷却し、乳鉢で粉碎した。粉碎後の触媒粉末を500℃で1時間仮焼し、粉碎した後、CVD装置の石英反応管中に入れた。

【0052】

40

石英反応管中の粉碎された粉末上にアルゴンガスを流しながら、石英反応管内を加熱し管内温度を10℃/分の速度で820℃まで上昇させ、同温度で安定させた。その後、流量200 sccmのアルゴンガスに流量40 sccmのメタンガスを混ぜた混合ガスを石英反応管中の触媒粉末上に60分間流した。

【0053】

前記した工程により作製した材料をラマンスペクトロスコピーとTEMとにより観察し、カーボンナノチューブの成長を調べた。同材料から、フッ酸 (HF) によりアルミナを除去した材料に150Wのマイクロ波 (2.45 GHz) を照射してカーボン含有ノンカーボンナノチューブを除去した。このようにして作製した材料を室温まで冷却し、プレスにより薄膜電極またはペレットに成形した。

50

【0054】

<実施例2>

アセチルアセトネート鉄 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ (Alpha AESAR社製) をメタノールに加えた液と、別にマグネシアをメタノール中に懸濁させた液 (Alpha AESAR社製) とを用意し、これらの2つの液を混合して1時間十分に攪拌した。混合液中の鉄とマグネシアのモル比は約1:25である。その後、溶媒を蒸発させ、残った乾燥塊を、窒素ガスを流した120℃の雰囲気中で3時間加熱した。この作製した乾燥塊を自然冷却し、乳鉢で粉碎した。粉碎後の触媒粉末を500℃で1時間仮焼し、粉碎した後、CVD装置の石英反応管中に入れた。

【0055】

石英反応管中の粉碎された粉末に流量40 sccmの水素ガス (H_2) と流量100 sccmのヘリウムガス (He) とを混合したガスを流した500℃の雰囲気中で1時間保持して還元させた。その後、この還元された粉碎粉末上にアルゴンガスを流しながら、石英反応管内を加熱し管内温度を10℃/分の速度で820℃まで上昇させ、同温度で安定させた。その後、流量200 sccmのアルゴンガスに流量40 sccmのメタンガスを混ぜた混合ガスを石英反応管中の触媒粉末上に5分間流した。

【0056】

前記した工程により作製した材料をラマンスペクトロスコピーとTEMとにより観察し、カーボンナノチューブの成長を調べた。同材料から、硫酸によりマグネシアを除去した材料に150Wのマイクロ波 (2.45 GHz) を照射してカーボン含有ノンカーボンナノチューブを除去した。このようにして作製した材料を室温まで冷却し、プレスにより薄膜電極またはペレットに成形した。

【0057】

<実施例3>

酢酸鉄 $\text{Fe}(\text{OOCCH}_3)_2$ (Alpha AESAR社製) とグリコールとのモル比が1:15である、酢酸鉄 $\text{Fe}(\text{OOCCH}_3)_2$ (Alpha AESAR社製) とグリコールとの混合液を作製した。この混合液を、窒素ガスを流した150℃の雰囲気中で20分間加熱して鉄ナノ粒子を作製した。この鉄/グリコール反応混合液を室温まで自然冷却して、アルミナ (Alpha AESAR社製) をさらに加えた。作製した混合液中の金属:アルミナのモル比は1:30である。この混合液を4時間攪拌した後、窒素ガス流により、溶媒を除去した。作製した乾燥塊を集めて、CVD装置の石英反応管中に入れた。

【0058】

作製した触媒はそのまま流量40 sccmの水素ガス (H_2) と流量100 sccmのヘリウムガス (He) とを混合したガスを流した500℃の雰囲気中で1時間保持して還元させた。その後、この還元された粉碎粉末上にアルゴンガスを流しながら、石英反応管内を加熱し管内温度を10℃/分の速度で820℃まで上昇させ、同温度で安定させた。その後、流量200 sccmのアルゴンガスに流量40 sccmのメタンガスを混ぜた混合ガスを石英反応管中の触媒粉末上に30分間流した。

【0059】

前記した工程により作製した材料をラマンスペクトロスコピーとTEMとにより観察し、カーボンナノチューブの成長を調べた。同材料から、フッ酸 (HF) によりアルミナを除去した材料を、窒素ガス中に20%の乾燥酸素ガスを混ぜたガスを流した条件で350℃まで加熱してカーボン含有ノンカーボンナノチューブを除去した。このようにして作製した材料を室温まで冷却し、プレスにより薄膜電極またはペレットに成形した。

【0060】

<実施例4>

酢酸鉄 $\text{Fe}(\text{OOCCH}_3)_2$ (Alpha AESAR社製) とグリコールとのモル比が1:15である、酢酸鉄 $\text{Fe}(\text{OOCCH}_3)_2$ (Alpha AESAR社製) がグリコール中に懸濁した混合液を作製した。この混合液を、窒素ガスを流した150℃の

10

20

30

40

50

雰囲気中で20分間加熱して鉄ナノ粒子を作製した。この鉄／グリコール反応混合液を室温まで自然冷却して、アルミナ（Alpha A E S A R社製）をさらに加えた。作製した混合液中の金属：アルミナのモル比は1：40である。この混合液を4時間攪拌した後、窒素ガス流により、溶媒を除去した。作製した乾燥塊を集めて、C V D装置の石英反応管中に入れた。

【0061】

作製した触媒はそのまま流量40 s c c mの水素ガス（ H_2 ）と流量100 s c c mのヘリウムガス（He）とを混合したガスを流した500℃の雰囲気中で1時間保持して還元させた。その後、この還元された粉碎粉末上にアルゴンガスを流しながら、石英反応管内を加熱し管内温度を10℃／分の速度で820℃まで上昇させ、同温度で安定させた。その後、流量200 s c c mのアルゴンガスに流量40 s c c mのメタンガスを混ぜた混合ガスを石英反応管中の触媒粉末上に60分間流した。

10

【0062】

前記した工程により作製した材料をラマンスペクトロスコピーとTEMとにより観察し、カーボンナノチューブの成長を調べた。同材料から、フッ酸（HF）によりアルミナを除去した材料を、窒素ガス中に20%の乾燥酸素ガスを混ぜたガスを流した条件で350℃まで加熱してカーボン含有ノンカーボンナノチューブを除去した。このようにして作製した材料を室温まで冷却し、プレスにより薄膜電極またはペレットに成形した。

【0063】

図1は本発明の製造方法により製造された材料のマイクロ写真である。この写真により触媒担持材を除去後に残った触媒ナノ粒子が存在し、この触媒ナノ粒子がカーボンナノチューブに取り囲まれているのがわかる。図2は、本明細書が開示する製造方法により製造された典型的な材料を一定温度制御条件下で加熱したときにおこる酸化反応を示す示差熱分析結果である。同材料は本分析において、空気を100 s c c mの流量で流した雰囲気中で、5℃／分の加熱速度で加熱された。「a」の印をつけたアモルファスカーボンの酸化が最初に約330℃の温度でおき、次に「b」の印をつけたマルチシェルカーボンの酸化が約480℃の温度でおき、その後単一層カーボンナノチューブの酸化が約600℃でおきる。

20

【0064】

前記した製造方法により作製した実施例の薄膜電極およびペレットを水素燃料電池の酸素還元電極に用いて、それらの性能およびピーク電力変換効率を比較した。実施例の薄膜電極およびペレットの性能は、例えば、貴金属触媒粒子の平均粒径が10ナノメートルより大きい貴金属がアルミナまたは他の担持体物質上に分散して担持されている標準的な燃料電池電極に匹敵するものである。

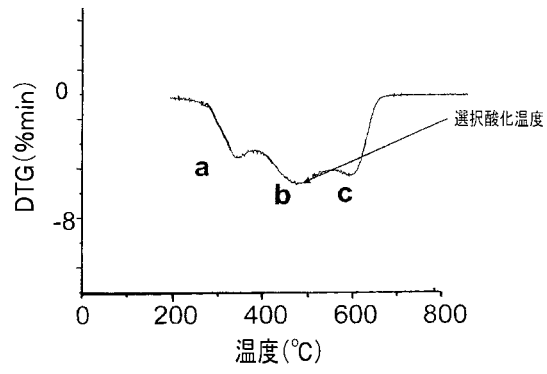
30

【0065】

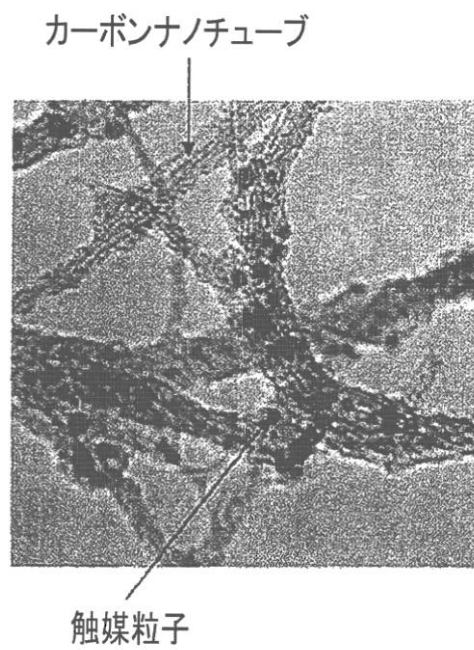
前記した本発明の様々な実施形態についての詳細な説明は、実施形態を例示して説明するために記載されたものであり、本発明の実施形態を包括的に説明するものではない。また、本明細書の開示内容は、開示した実施形態そのものに限定されるものではない。当業者ならば、開示した実施形態には多くの変形例や変更例が可能であることが明らかである。開示した実施形態を選んで説明したのは、本発明の原理および可能な応用例を最も良く説明できるからである。開示した実施形態の説明により、当業者ならば本発明は様々な実施形態を有しており、さらに考えられる特定の用途に適したように様々な変形して実施できることが理解できる。本発明の技術的範囲は、以下の請求の範囲のクレームおよびその均等な範囲により定められる。

40

【図 2】



【図 1】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2008/056772

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01B31/02 C02F1/46

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)

C01B C02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	MAURON P ET AL: "Fluidised-bed CVD synthesis of carbon nanotubes on Fe ₂ O ₃ /MgO" DIAMOND AND RELATED MATERIALS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 12, no. 3-7, 1 March 2003 (2003-03-01), pages 780-785, XP004423758 ISSN: 0925-9635	1-4, 11-14, 16-22, 43-45, 47-52, 54-68
Y	page 780, column 2 - page 782, column 2 ----- -/--	5-10,15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ 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

E earlier document but published on or after the international filing date

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)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

S document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 July 2009

Date of mailing of the international search report

17/07/2009

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Corrias, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2008/056772

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	HARUTYUNYAN A R ET AL: "CVD synthesis of single wall carbon nanotubes under soft conditions" NANO LETTERS, ACS, WASHINGTON, DC, US, vol. 2, no. 5, 1 January 2002 (2002-01-01), pages 525-530, XP002226016 ISSN: 1530-6984 page 525, column 2 - page 526, column 2; figure 1; table 1	1-3, 11-15, 17-19
X	CHEN J H ET AL: "Electrochemical characterization of carbon nanotubes as electrode in electrochemical double-layer capacitors" CARBON, ELSEVIER, OXFORD, GB, vol. 40, no. 8, 1 July 2002 (2002-07-01), pages 1193-1197, XP004357614 ISSN: 0008-6223 the whole document	22,42, 54,68
X	US 2006/104889 A1 (HARUTYUNYAN AVETIK [US] ET AL) 18 May 2006 (2006-05-18)	23,24, 32-41
Y	paragraphs [0030] - [0047], [0059], [0062]	25-31
X	WO 2006/091277 A (HONDA MOTOR CO LTD [JP]; UNIV OHIO STATE RES FOUND [US]; HARUTYUNYAN A) 31 August 2006 (2006-08-31)	23,24, 32-41
Y	paragraphs [0032] - [0053]	25-31
X	VENEGONI D ET AL: "Parametric study for the growth of carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition in a fluidized bed reactor" 1 August 2002 (2002-08-01), CARBON, ELSEVIER, OXFORD, GB, PAGE(S) 1799 - 1807, XP004371679 ISSN: 0008-6223	43-48, 50-53, 55-66
Y	[Experimental], [Results and discussions], Figures 3, 7 and 9	15,67
X	LOUIS B ET AL: "High yield synthesis of multi-walled carbon nanotubes by catalytic decomposition of ethane over iron supported on alumina catalyst" CATALYSIS TODAY, ELSEVIER, vol. 102-103, 15 May 2005 (2005-05-15), pages 23-28, XP025356936 ISSN: 0920-5861 [retrieved on 2005-05-15] the whole document	43-49, 55-62

-/-

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2008/056772

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 826 646 A (TOULOUSE INST NAT POLYTECH [FR]) 3 January 2003 (2003-01-03) page 9, lines 14-30; examples 1-16; table 1 -----	43-53, 55-66
Y	COLOMER ET AL: "Different purification methods of carbon nanotubes produced by catalytic synthesis" SYNTHETIC METALS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 103, no. 1-3, 1 June 1999 (1999-06-01), pages 2482-2483, XP005837734 ISSN: 0379-6779 the whole document -----	5,8-10, 25,26, 29-31,67
Y	KO C-J ET AL: "Highly efficient microwave-assisted purification of multiwalled carbon nanotubes" MICROELECTRONIC ENGINEERING, ELSEVIER PUBLISHERS BV., AMSTERDAM, NL, vol. 73-74, 1 June 2004 (2004-06-01), pages 570-577, XP004564664 ISSN: 0167-9317 the whole document -----	6,7,27, 28

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2008/056772

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2006104889 A1	18-05-2006	JP 2008521008 T WO 2006137942 A2	19-06-2008 28-12-2006
WO 2006091277 A	31-08-2006	JP 2008526683 T US 2006228289 A1	24-07-2008 12-10-2006
FR 2826646 A	03-01-2003	AT 284839 T CA 2455086 A1 CN 1549792 A DE 60202290 D1 DE 60202290 T2 EP 1399384 A2 ES 2235083 T3 WO 03002456 A2 JP 4033833 B2 JP 2004532180 T MX PA03011876 A RU 2299851 C2 US 2004234445 A1	15-01-2005 09-01-2003 24-11-2004 20-01-2005 08-12-2005 24-03-2004 01-07-2005 09-01-2003 16-01-2008 21-10-2004 26-03-2004 27-05-2007 25-11-2004

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

H O 1 M 4/88

K

(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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, 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, LY, MA, MD, ME, 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

Fターム(参考) 4G146 AA11 AA16 AC30B AD23 BA08 BA11 BA12 BA48 BB22 BC09
BC23 BC33B BC43 BC44 BC48 CA01 CA03 CA08 CA09 CA15
CA17 CB03
4G169 AA03 AA08 BA01A BA01B BA02A BA05A BA06A BA07A BA21C BB02A
BB02B BB05C BB10C BB12C BB16C BB20C BC31A BC32A BC33A BC35A
BC58A BC59A BC60A BC66A BC66B BC67A BC68A BC72A BC75A BD01C
BD02C BE01C BE06C BE08C BE11C BE38C CB81 CC32 CC40 EA02Y
EA08 EB18X EB18Y FA02 FB05 FB15 FB29 FC02 FC10 ZA01A
5H018 BB01 BB11 BB16 BB17 EE02 EE05 EE11 EE16 HH01 HH05