

(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2004-534914

(P2004-534914A)

(43) 公表日 平成16年11月18日(2004.11.18)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

D01F 9/127

F I

D O I F 9/127

テマコード (参考)

4 L O 3 7

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 39 頁)

(21) 出願番号	特願2003-512478 (P2003-512478)	(71) 出願人	504000731 キャタリティック・マテリアルズ・エルエルシイ
(86) (22) 出願日	平成14年7月9日 (2002.7.9)		アメリカ合衆国・01746・マサチューセッツ州・ホリントン・ワシントン ストリート・1750・ウエスト ホリントン プロフェッショナル パーク
(85) 翻訳文提出日	平成15年12月25日 (2003.12.25)	(74) 代理人	100064621 弁理士 山川 政樹
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/021497	(72) 発明者	ベイカー, アール・テリイ・ケイ
(87) 国際公開番号	W02003/006726		アメリカ合衆国・01748・マサチューセッツ州・ホブキントン・エマーソン ウエイ・6
(87) 国際公開日	平成15年1月23日 (2003.1.23)		
(31) 優先権主張番号	09/902, 113		
(32) 優先日	平成13年7月10日 (2001.7.10)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(81) 指定国	EP (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), CA, JP		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 結晶質グラファイト・ナノファイバーおよびその製造方法

## (57) 【要約】

ナノファイバーの縦軸に実質的に平行な実質的にグラファイト・シートを有するカーボン・ナノファイバー、およびその製造方法。カーボン・ナノファイバーは、鉄、または鉄：銅のバイメタリック、または鉄：ニッケルのバイメタリックの触媒塊を、一酸化炭素と水素の混合物に約 625 ~ 約 725 の温度で有効な時間接触させることによって製造される。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ナノファイバーの縦軸に実質的に平行な実質的なグラファイト・シートからなる、実質的に結晶質のグラファイト・カーボン・ナノファイバーであって、グラファイト・シート間の距離が約 0.335 ~ 約 0.67 nm であり、約 95% を超える結晶度を有するナノファイバー。

## 【請求項 2】

前記実質的なグラファイト・シートが、分離した非連続シートである請求項 1 に記載のナノファイバー。

## 【請求項 3】

非円筒形の多面体管状構造を形成する、連続的な実質的なグラファイト・シートを有することを特徴とする請求項 1 に記載のナノファイバー。

## 【請求項 4】

グラファイト・シート間の距離が、約 0.335 ~ 0.40 nm である請求項 1 に記載のナノファイバー。

## 【請求項 5】

ナノファイバーの少なくとも一部の端部領域が、塩基性基、酸性基、および酸素含有基からなる群から選択される官能基を含む請求項 1 に記載のナノファイバー。

## 【請求項 6】

官能基が、 $\text{NH}_4^+$  基である塩基性基である請求項 5 に記載のナノファイバー。

## 【請求項 7】

官能基が、 $\text{COOH}^-$  基である酸性基である請求項 5 に記載のナノファイバー。

## 【請求項 8】

官能基が、水酸基、過酸化物、エーテル、ケト、およびアルデヒドからなる群から選択される酸素含有基である請求項 5 に記載のナノファイバー。

## 【請求項 9】

ナノファイバーの縦軸に実質的に平行な、非連続的な実質的なグラファイト・シートからなる、実質的に結晶質のグラファイト・カーボン・ナノファイバーであって、グラファイト・シート間の距離が約 0.335 ~ 約 0.67 nm であり、約 95% 以上の結晶度を有するナノファイバー。

## 【請求項 10】

グラファイト・シート間の距離が、約 0.335 ~ 0.40 nm である請求項 9 に記載のナノファイバー。

## 【請求項 11】

ナノファイバーの少なくとも一部の端部領域が、塩基性基、酸性基、および酸素含有基からなる群から選択される官能基を含む請求項 9 に記載のナノファイバー。

## 【請求項 12】

官能基が、 $\text{NH}_4^+$  基である塩基性基である請求項 11 に記載のナノファイバー。

## 【請求項 13】

官能基が、 $\text{COOH}^-$  基である酸性基である請求項 11 に記載のナノファイバー。

## 【請求項 14】

官能基が、水酸基、過酸化物、エーテル、ケト、およびアルデヒドからなる群から選択される酸素含有基である請求項 11 に記載のナノファイバー。

## 【請求項 15】

ナノファイバーの縦軸に実質的に平行な、連続的な実質的なグラファイト・シートからなり、実質的に非円筒形の多面体管状構造を有する、実質的に結晶質のグラファイト・カーボン・ナノファイバーであって、グラファイト・シート間の距離が、約 0.335 ~ 約 0.67 nm であり、約 95% 以上の結晶度を有するナノファイバー。

## 【請求項 16】

グラファイト・シート間の距離が、約 0.335 ~ 0.40 nm である請求項 15 に記載

10

20

30

40

50

のナノファイバー。

【請求項 17】

ナノファイバーの少なくとも一部の端部領域が、塩基性基、酸性基、および酸素含有基からなる群から選択される官能基を含む請求項 15 に記載のナノファイバー。

【請求項 18】

官能基が、 $\text{NH}_4^+$  基である塩基性基である請求項 17 に記載のナノファイバー。

【請求項 19】

官能基が、 $\text{COOH}^-$  基である酸性基である請求項 17 に記載のナノファイバー。

【請求項 20】

官能基が、水酸基、過酸化物、エーテル、ケト、およびアルデヒドからなる群から選択される酸素含有基である請求項 17 に記載のナノファイバー。 10

【請求項 21】

実質的に結晶質のグラファイト性ナノファイバーを製造する方法であって、その少なくとも一部がナノファイバーの縦軸に実質的に平行なグラファイト・シートからなり、その方法が、 $\text{CO}/\text{H}_2$  混合物を、 $\text{Fe}$  粉状触媒、 $\text{Fe}:\text{Cu}$  のバイメタリック粉状触媒、および  $\text{Fe}:\text{Ni}$  のバイメタリック粉状触媒からなる群から選択される触媒の存在下で、約 625 ~ 約 725 の温度で有効な時間反応させることを含む方法。

【請求項 22】

前記ナノファイバーが、分離した非連続的な実質的なグラファイト・シートを有することを特徴とする請求項 21 に記載の方法。 20

【請求項 23】

前記ナノファイバーが、非円筒形の多面体管状構造を形成する連続的な実質的なグラファイト・シートを有することを特徴とする請求項 21 に記載の方法。

【請求項 24】

触媒が、 $\text{Fe}$  対  $\text{Cu}$  の比が約 1 : 99 ~ 約 99 : 1 である  $\text{Fe}:\text{Cu}$  バイメタリックである請求項 21 に記載の方法。

【請求項 25】

$\text{Fe}$  対  $\text{Cu}$  の比が、約 3 : 7 ~ 約 7 : 3 である請求項 24 に記載の方法。

【請求項 26】

触媒が、 $\text{Fe}$  対  $\text{Ni}$  の比が約 1 : 99 ~ 約 99 : 1 である  $\text{Fe}:\text{Ni}$  バイメタリックである請求項 21 に記載の方法。 30

【請求項 27】

$\text{Fe}$  対  $\text{Ni}$  の比が、約 3 : 7 ~ 約 7 : 3 である請求項 26 に記載の方法。

【請求項 28】

$\text{CO}$  対  $\text{H}_2$  の比が、約 95 : 5 ~ 約 5 : 95 である請求項 21 に記載の方法。

【請求項 29】

$\text{CO}$  対  $\text{H}_2$  の比が、約 80 : 20 ~ 約 20 : 80 である請求項 28 に記載の方法。

【請求項 30】

$\text{CO}$  対  $\text{H}_2$  の比が、約 80 : 20 ~ 約 20 : 80 である請求項 25 に記載の方法。

【請求項 31】 40

ナノファイバーの結晶度が、約 98% 以上である請求項 21 に記載の方法。

【請求項 32】

ナノファイバーの結晶度が、約 98% 以上である請求項 25 に記載の方法。

【請求項 33】

バイメタリック粉の粒径が、約 0.25 ナノメートル ~ 約 5 マイクロメートルである請求項 21 に記載の方法。

【請求項 34】

バイメタリック粉の粒径が、約 2.5 ナノメートル ~ 約 1 マイクロメートルである請求項 33 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】 50

## 【関連出願】

## 【0001】

(関連出願の相互引用)

本出願は2000年9月8日出願の米国特許出願第09/659,441号の一部継続出願である。

## 【技術分野】

## 【0002】

本発明はグラファイト・シートからなる実質的に結晶質のグラファイト・カーボン・ナノファイバーを製造する方法に関する。グラファイト・シートはカーボン・ナノファイバーの縦軸に実質的に平行である。これらのカーボン・ナノファイバーは、バルク鉄触媒または鉄：銅のバイメタリック触媒若しくは鉄：ニッケルのバイメタリック触媒を一酸化炭素と水素の混合物と約625～約725の温度で有効な時間接触させることによって製造される。

10

## 【背景技術】

## 【0003】

ナノ構造材料、特にカーボン・ナノ構造材料は、多くの潜在的な商業的な用途において急速に重要性を増している。その用途は、水素分子の貯蔵、触媒の支持体としての使用、ポリマー複合体の強化成分としての使用、および様々な種類のバッテリーの用途のためにそれらを使用することを含む。カーボン・ナノ構造材料は、一般に炭素を含有するガスを、選択した触媒金属表面上で約500～約1,200の範囲の温度で分解することによって調製する。

20

## 【0004】

Bakerらの米国特許第5,149,584号および5,618,875号は、ポリマー強化複合体の強化成分としてのカーボン・ナノファイバーを教示している。カーボン・ナノファイバーは、そのまま使用することも、あるいはそこから伸びているカーボン・ナノファイバーを有するカーボン・ファイバーからなるカーボン-カーボン構造の一部として使用することもできる。これらの特許の例は、エチレンと水素の混合物を、鉄、ニッケル、ニッケル：銅合金、鉄：銅合金などの金属触媒の存在下で分解することによる、種々のカーボン・ナノ構造の調製を示している。

## 【0005】

また、Bakerらの米国特許第5,413,866号は、分岐、スパイラル、およびヘリカルからなる群から選択される形状を有することを特徴とするカーボン・ナノ構造を教示している。これらのカーボン・ナノ構造は、少なくとも1つのIB族金属および少なくとも1つの他の金属を含む触媒を適切な耐火支持体上に堆積させ、次いで触媒処理した支持体を、炭素含有ガスの分解温度から触媒の不活性化温度までの温度で炭素含有ガスに触れさせることによって調製することを教示している。

30

## 【0006】

また、Bakerらの米国特許第5,458,784号は、水性およびガス状の流れから汚染物を除去するために、米国特許第5,413,866号のカーボン・ナノ構造を用いることを教示しており、Rodriguezらの米国特許第5,653,951号は、特定の層間距離を有する層状カーボン・ナノ構造材料に水素分子を貯蔵できることを開示し特許請求している。これらの特許の例は、前述の調製方法を教示すると共に、一酸化炭素と水素の混合物を鉄粉触媒の存在下、600で分解することを教示している。上に参照した米国特許のすべては参照として本明細書に組み込まれている。

40

## 【特許文献1】

米国特許第5,149,584号

## 【特許文献2】

米国特許第5,618,875号

## 【特許文献3】

米国特許第5,413,866号

50

## 【特許文献4】

米国特許第5,458,784号

## 【特許文献5】

米国特許第5,653,951号

## 【非特許文献1】

Journal of Material Research, Vol 4, No. 6, Nov/Dec 1989 "Applications of Graphite Intercalation Compounds" M. Inagaki

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

10

## 【0007】

種々のカーボン・ナノ構造およびそれらの用途が当技術分野で教示されているが、それらのナノ構造材料が完全に商業的な、また技術的な潜在能力に到達するまでには改善の必要がある。例えば、当技術分野には約5～95%の結晶度を有するカーボン・ナノ構造が広範囲に開示されているが、今までのところ、約95%以上の結晶度を有するカーボン・ナノ構造を製造することは不可能であった。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

本発明によれば、ナノファイバーの縦軸に実質的に平行なグラファイト・シートからなる実質的に結晶質のグラファイト・カーボン・ナノファイバーが提供され、そのグラファイト・シート間の距離は、約0.335～約0.67nmであり、約95%を超える結晶度を有する。

20

## 【0009】

好ましい実施態様では、グラファイト・シート間の距離は約0.335～0.40nmである。

## 【0010】

また、本発明によれば、実質的に結晶質のグラファイト・カーボン・ナノファイバーを製造するための方法が提供され、この方法は、CO/H<sub>2</sub>混合物を、鉄、鉄：銅のバイメタリック、または鉄：ニッケルのバイメタリックなどからなる触媒のバルク粉末の存在下で、約625～約725の温度で有効な時間反応させることを含む。

30

## 【0011】

好ましい実施態様では、触媒は鉄：銅のバイメタリック触媒であり、鉄と銅の比率は、約1：99～約99：1であり、COとH<sub>2</sub>の比率は約95：5～約5：95であり、好ましくは約80：20～約20：80である。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0012】

図1aは、ナノファイバーの縦軸または成長軸に実質的に垂直な、実質的にグラファイト性のシートからなる小板状カーボン・ナノファイバーを表す図である。

## 【0013】

図1bは、連続したカーボン・シートからなり、管内管の管形状をしており、実質的に中空の中心を有する円筒状カーボン・ナノ構造を表す図である。

40

## 【0014】

図1cは、ナノファイバーの縦軸に実質的に平行なグラファイト性シートからなる本発明のリボン・カーボン・ナノファイバーを表す図である。

## 【0015】

図1dは、本発明の多面体管状カーボン・ナノファイバーを表す図であり、グラファイト・カーボンの連続シートからなるが、多面体状の平坦面を有する。また、グラファイト性シートはナノファイバーの縦軸に実質的に平行である。

## 【0016】

図1eは、グラファイト性小板またはシートがナノファイバーの縦軸に対して角度のある

50

ヘリンボーン状カーボン・ナノファイバーを表す図である。

【0017】

本発明のカーボン・ナノファイバーは、ナノ構造を構成するグラファイト・シートがナノファイバーの成長軸（縦軸）に実質的に平行な方向に配列された新規な構造を有する。カーボン・ナノファイバーは、本明細書では時には「リボン」ナノファイバーおよび多面体管状ナノファイバーと呼ばれる。本発明のカーボン・ナノ構造は、いわゆる「少繊維(fibril)」または円筒状カーボン・ナノ構造からは区別される。用語「カーボン・ナノファイバー」と「カーボン・ナノ構造」は、本明細書中では時には互換性をもって用いられる。本発明のナノ構造を構成するグラファイト・シートは、不連続シートまたは多面体平坦面管状構造のいずれかである。他方、円筒状カーボン・ナノ構造または「少繊維」は、連続的な円形のグラファイト・シートから構成され、実質的に中空の中心を有する管内管構造によって表すことができる。さらに、本発明のカーボン・ナノファイバーは、(i) 窒素表面積が約  $40 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ 、(ii) 電気抵抗が  $0.4 \text{ オーム} \cdot \text{cm} \sim 0.1 \text{ オーム} \cdot \text{cm}$ 、(iii) 結晶度が約  $95\% \sim 100\%$ 、および(iv) 隣接するグラファイト・シート間の間隔が  $0.335 \text{ nm} \sim$  約  $1.1 \text{ nm}$ 、好ましくは約  $0.335 \text{ nm} \sim$  約  $0.67 \text{ nm}$ 、より好ましくは約  $0.335 \text{ nm} \sim$  約  $0.40 \text{ nm}$ であることを含む独特な特性の組み合わせを有する。

10

【0018】

本発明のカーボン・ナノファイバーを調製するために使用する触媒は、金属が鉄、鉄：銅のバイメタリックス、および鉄：ニッケルのバイメタリックスからなる群から選択される粉状のバルク金属である。強磁性体金属、鉄、コバルト、およびニッケルが、ある種の炭化水素または一酸化炭素を分解する間、カーボン・ナノファイバーを成長させるための活性触媒であることはよく知られている。ナノファイバーの成長に関して、系に他の金属および非金属を導入することによって、これらの金属の触媒挙動を変更する努力が払われている。この点に関し、銅についてはよく判っていないが、 $\text{CO}/\text{H}_2$ 反応の間、炭素の堆積に対して比較的不活性と思われる。したがって、Fe、またはFeとCu、またはNiとの混合物が、約  $625 \sim 725$  の温度範囲で、 $\text{CO}/\text{H}_2$ 系におけるカーボン・ナノファイバーの成長にその劇的な効果を有することは予測されない。好ましくは約  $650 \sim 725$ 、より好ましくは約  $670 \sim 725$  である。鉄：銅触媒は本発明のカーボン・ナノ構造を調製する上で好ましい。

20

30

【0019】

金属触媒の平均粉粒径は、約  $0.25 \text{ ナノメートル} \sim$  約  $5 \text{ マイクロメートル}$ 、好ましくは約  $1 \text{ ナノメートル} \sim$  約  $3 \text{ マイクロメートル}$ 、より好ましくは約  $2.5 \text{ ナノメートル} \sim$  約  $1 \text{ マイクロメートル}$ の範囲であろう。触媒がバイメタリック触媒である場合、2つの金属の比率は、グラファイト・シートが $\text{CO}/\text{H}_2$ 混合物の存在下、約  $625 \sim 725$  の温度でナノファイバーの縦軸に実質的に平行となる、実質的に結晶質のカーボン・ナノファイバーを製造するのに有効な任意の比率とすることができる。鉄と、銅またはニッケルのいずれかとの比は、一般に約  $1:99 \sim 99:1$ 、好ましくは約  $5:95 \sim 95:5$ 、より好ましくは約  $3:7 \sim 7:3$ 、最も好ましくは約  $6:4 \sim 7:3$ である。バイメタリック触媒は任意の適切な技術で調製することができる。1つの好ましい技術は、2つの金属の可溶性塩を含有する水溶液の共沈殿によるものである。好ましい塩には、鉄、銅、およびニッケルの硝酸塩、硫酸塩、および塩酸塩が含まれ、特に硝酸塩が好ましい。得られた沈殿物は、乾燥およびか焼して(calcine)、塩を金属酸化物の混合物に転換する。次いで、か焼した金属粉を有効な温度および有効な時間で還元する。

40

【0020】

本発明に使用される触媒粉は、適切な量の鉄やニッケル、銅の硝酸塩を含有する水溶液を重炭酸アンモニウムを用いて共沈殿させることによって調製することが好ましい。沈殿物は、約  $110$  で一夜乾燥した後、空气中で  $400$  でか焼して、炭酸塩を金属酸化物に転換した。か焼した粉を次いで水素中で20時間  $400$  で還元する。この処理に続き、還元した触媒をヘリウム環境中で室温まで冷却した後、約室温 ( $24$ ) で1時間、酸素

50

2% / ヘリウムの混合気中で不動態化する。

【0021】

カーボン・ナノ構造は、触媒を適切なカーボン含有化合物の蒸気と加熱ゾーンで反応させることによって調製できることが知られている。当分野の技術は広範囲のカーボン含有化合物が適切であると教示しているが、本発明者はCOとH<sub>2</sub>の混合物のみが、約625 ~ 約725 の温度範囲で、本発明のナノファイバー独特の構造をもち、期待以上の高い結晶度を有するカーボン・ナノファイバーを生成することを見出した。すなわち、結晶度は約95%以上、好ましくは97%以上、より好ましくは98%以上、最も好ましくは実質的に100%である。

【0022】

ナノファイバーが成長した後、それらが無機酸などの非有機酸の水溶液で処理し、過剰の触媒粒子を全て除去することが必要であろう。非制限的な適切な無機酸の例には、硫酸が硝酸、塩酸が含まれる。塩酸が好ましい。

【0023】

インターカレーション (intercalation) などの任意の適切な手段によってグラファイト・シート間の間隔を広げることが、本発明の範囲内である。インターカレーションは小板 (platelet) の間に適切な層間化合物を組み込むことを含む。グラファイト構造に適切な層間化合物は、M. Inagaki による「グラファイト層間化合物の応用 (Applications of Graphite Intercalation Compounds)」、Journal of Material Research, Vol. 4, No. 6, Nov/Dec 1989 に包括的に論じられており、本明細書に参照として組み込まれている。本発明のナノファイバーに使用する好ましい層間化合物は、アルカリおよびアルカリ土類金属である。本発明の目的のためにグラファイト・シートの間隔を増加する限界は、カーボン・ナノファイバーがもはやグラファイトとしての特徴をなくす点であろう。すなわち、間隔は、カーボンがグラファイトの特性と異なる特性になるまで大きくすることができる。多くの場合、導電性は高くなる。カーボン・ナノファイバーがグラファイトの典型的な基底面構造を維持することは本発明の実施において重要である。

【0024】

本発明のグラファイト・ナノファイバーが他のグラファイト材料を超える主な利点は、それらが、表面の化学的性質の改変に関して柔軟性があることである。例えば、本発明のカーボン・ナノ構造は、端部領域とも呼ばれる、かなり多くの端部を含む。本発明のナノ構造の端部領域は、適切な方法を用いて、塩基性 (NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 基の導入)、または酸性 (COOH<sup>-</sup> 基の導入) のいずれかにすることができる。さらに、酸性でも塩基性でもない性質の酸素含有基 (水酸基、過酸化物、エーテル、ケト、またはアルデヒド) が存在することによって、グラファイト構造に極性を付与することができる。これらの基もまた有機化合物と反応して、分離のための独特の構造に場を与えることができる。極性基は、水など他の極性基とのカーボン端部原子の相互作用を促進するであろう。結果として、酸、塩基、または中性官能基の存在によって、グラファイト性材料の水溶液との相互作用を大きく高めることができる。

【0025】

活性炭 (非グラファイト性) の極性基の分布は無作為に起きるが、本発明のグラファイト性ナノファイバーでは、その部位はグラフェン層 (graphene layer) の端部に位置している。酸素含有基の添加は、過酸化物、硝酸、過マンガン酸カリなどによる処理を含めて、選択的な酸化処理によって達成することができる。官能性もまた、例えば2.3Vで種々の時間の電気化学的酸化によって組み込むことができる。基の性質は酸化時間および電圧に依存する。極性部もまた還元、真空中1000 でのガス放出、または約35 のヒドレンジン処理によって除去することができる。この手順によって、グラファイト・ナノファイバーは疎水性になる。Theodoridou および共同研究者は、(Met. 14, 125 (1986))、酸性、アルカリ性、または中性の水性媒体中で、材料をd.c. 酸化または陽極酸化と陰極還元を反復することによって、カーボン・ファイバーの表面酸化

10

20

30

40

50

が非常に効率的に達成できることを立証した。この方法は、ファイバー構造を損傷することなく、厚い表面酸化層を生成できることで他の手順よりも利点があると信じられた。また、これらの研究者たちは、グラファイト化したカーボン・ファイバーの導電性の特性を利用し、電気化学的な手順を用いることによって、それらの材料に種々の貴金属を導入した。グラファイト表面の官能性が制御可能であることで、支持された金属粒子の化学反応およびそれらの形態的な特性の両方に直接影響を与えることができた。

【0026】

本発明を以下の実施例を参照して説明するが、これは本発明の範囲を制限するものと解釈すべきではない。

【0027】

ガス・フロー反応器実験を、リンドバーク管炉の中に收容された水平石英管（内径40mm、および長さ90cm）中で、約450～700の範囲にわたる温度で実施した。反応器へのガス流速はMKS質量流量制御装置によって調節した。一般的な実験では、所定の触媒粉50mgが反応器管の実質的に中心に置いたセラミック容器の底に沿って、実質的に均一に分散された。サンプルを600で2時間還元した後、系をヘリウムで置換し、所望の温度レベルにしてから、CO/H<sub>2</sub>混合物の中で2時間反応させた。所定の実験で形成された固体カーボンの総量は、いずれも反応の完了時の重量差で求めた。ガス相の組成は、入り口と出口の流れのサンプルを一定時間ごとに採取し、次いでVarian 3400 GCユニットの30mメガボア（megabore）（CS-Q）・キャピラリ・カラムを用いて、ガスクロマトグラフィによる分析で測定した。カーボンと水素原子の収支を、それぞれの成分の比濃度とともに用いて、種々の製品収率を得た。再現性のあるカーボン堆積データを得るために、各実験について個々の実験計画に従う必要があった。

【0028】

CO/H<sub>2</sub>混合物と種々の粉状バイメタリック触媒との相互作用から得られたカーボン材料の構造の詳細を、0.18nmの格子解像度を提供することのできる高解像度極を備えたJEOL 2000 EX II透過電子顕微鏡で検査した。種々のカーボン材料の温度プログラム酸化についての研究（TPO）を、CO<sub>2</sub>/Ar（1：1）混合物の存在下、加熱速度5°/分でCahn 2000微量天秤にて実施した。所定の種類のカーボン・ナノ構造の結晶化度を、非晶質カーボンおよびグラファイト単結晶の2つの標準材料を同じ条件で処理したときの酸化プロファイル比較から求めた。

【実施例1】

【0029】

第1組の実験では、CO/H<sub>2</sub>（4：1）混合物の存在下、約450～700の範囲の温度で選択したFe：Cu触媒を加熱した。下の表Iは、各温度で2時間後に生成した触媒重量当たりのカーボン・ナノファイバーのグラム数を示している。いずれの場合も、約550～600の温度において、カーボン・ナノファイバーの最適収率が生じている。最も活性のある触媒は、銅よりも鉄フラクションの多い触媒であった。

【0030】

【表1】

10

20

30

**Table I**

選択された Fe : Cu 粉上での CO / H<sub>2</sub> 分解によるカーボン・ナノファイバー量  
(グラム / 触媒のグラム) に及ぼす温度の影響

温度 (°C)	Fe:Cu (1:9)	Fe:Cu (3:7)	Fe:Cu (7:3)
450	1.10	1.15	1.31
500	2.55	4.15	10.83
525	4.48		
550	6.14	9.81	12.02
600	7.86	10.15	11.55
625	5.07		
650	3.72	4.21	4.40
700	1.24	1.15	1.31

10

【実施例 2】

【0031】

実験の第 2 シリーズは、H<sub>2</sub> の百分率を段階的に増加させた CO / H<sub>2</sub> 混合物中で、選択した Fe : Cu 触媒を加熱した条件下、550 で実施した。下の表 II に示すデータは、2.5 時間後に生成した触媒重量当たりのカーボン・ナノファイバーのグラム数が、各系において反応ガスが 20 ~ 50 % の水素を含むとき最大に達したことを示している。

20

【0032】

【表 2】

**Table II**

Fe : Cu 触媒上で、550°C で生成されるカーボン・ナノファイバーの量  
(グラム / 触媒のグラム) に及ぼす、CO / H<sub>2</sub> 反応混合物中の H<sub>2</sub> の百分率の影響

触媒	20 % H <sub>2</sub>	50 % H <sub>2</sub>	80 % H <sub>2</sub>
純 Fe	17.53	16.86	14.16
Fe-Cu (7:3)	16.63	17.23	12.96
Fe-Cu (5:5)	16.41	15.74	12.14
Fe-Cu (3:7)	13.78	13.71	12.51
Fe-Cu (1:9)	8.7	10.41	10.79

30

【実施例 3】

【0033】

実験の他のシリーズは、H<sub>2</sub> の百分率を段階的に増加させた CO / H<sub>2</sub> 混合物中で、選択した Fe : Cu 触媒を加熱した条件下、600 で実施した。下の表 III に示すデータは、この場合、2.5 時間後に生成した触媒重量当たりのカーボン・ナノファイバーのグラム数が、各系において反応ガスが 20 % の水素を含むとき最大に達したことを示している。

40

【0034】

【表 3】

Table III

Fe : Cu触媒上で、600℃で形成されるカーボン・ナノファイバーの量  
(グラム/触媒のグラム) に及ぼす、CO/H<sub>2</sub>反応混合物中のH<sub>2</sub>の百分率の影響

触媒	20% H <sub>2</sub>	33% H <sub>2</sub>	50% H <sub>2</sub>	67% H <sub>2</sub>	80% H <sub>2</sub>
Fe-Cu (1:9)	7.86	7.37	7.11	5.26	3.96
Fe-Cu (3:7)	10.15	8.91	7.44	6.35	4.05
Fe-Cu (7:3)	11.85	9.33	8.99	4.77	3.23

10

## 【実施例4】

## 【0035】

600、2時間で実施した1組の実験では、CO/H<sub>2</sub>混合物で2.5時間後に生成した触媒重量当たりのカーボン・ナノファイバーのグラム数が、Fe : Cuバイメタリック触媒中の銅の百分率に依存したことが見出された。下の表IVから、銅のフラクションが40%を超えると、カーボン・ナノファイバーの収率が徐々に落ちることが判る。また、純銅を含む触媒は、カーボン・ナノファイバーを生成しないことも判る。

## 【0036】

20

## 【表4】

Table IV

CO/H<sub>2</sub> (4 : 1) のFe-Cu触媒分解による、600℃、1.0時間後のカーボン・ナノファイバー生成に及ぼす触媒組成の影響

触媒中の銅%	カーボン・ナノファイバーのグラム/ 触媒のグラム
0	8.8
30	11.65
50	11.60
70	10.25
80	9.10
90	7.35
95	4.70
100	0

30

## 【実施例5】

## 【0037】

さらに他の組の実験では、選択したFe : Cu触媒が600で2.0時間CO/H<sub>2</sub> (4 : 1) 混合物と相互作用することによって生成したカーボン・ナノファイバーの全体の結晶度を、CO<sub>2</sub>中のナノファイバーの温度プログラム酸化から求めた。CO<sub>2</sub>中でのカーボン性固体の制御されたガス化の特性は、それらの材料の構造的な完成度を求める感度の高い方法を提供する。下の表Vに示したデータは、Fe-Cu (7 : 3) 触媒から生成したカーボン・ナノファイバーの結晶質の程度が、純鉄触媒上で同一の反応条件下成長した同じ種類のナノファイバーのそれよりもかなり高いことを示している。

## 【0038】

40

## 【表5】

Table V

反応温度の関数としての、CO<sub>2</sub>中のカーボン・ナノファイバーの反応率

カーボン材料	805°C	900°C	950°C	1000°C	1050°C	
Feによる ナノファイバー	29.1%	52.0%	72.8%	86.2%	100.0%	
Fe-Cu (7:3) による ナノファイバー	5.2%	12.8%	30.6%	57.0%	100.0%	10

## 【実施例6】

## 【0039】

高解像度の透過電子顕微鏡で実施した一連の特性調査では、600 で、種々の金属およびバイメタリック触媒系上のCO/H<sub>2</sub>混合物の分解から成長したカーボン・ナノファイバーの小さな切片を調査し、各サンプルの代表的な顕微鏡写真を撮影した。各サンプルのいくつかの顕微鏡写真の検査から、観察を編集したものを下の表VIに示す。また、比較する目的で、同じシリーズの触媒の600におけるC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>との相互作用によって成長したナノファイバーについて、対応するデータも含まれている。

20

## 【0040】

## 【表6】

表VI

600°Cでの、種々の金属および2種金属触媒上のCO/H<sub>2</sub> (4:1) およびC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> (4:1) の分解によるカーボン・ナノファイバーの構造的特徴の比較

触媒	ナノファイバー構造		
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	CO/H <sub>2</sub>	
Fe	ナノファイバー成長なし	小板	
Ni	直線の非晶質 ナノファイバー	ナノファイバー成長なし	
Co	直線の非晶質 ナノファイバー	ナノファイバー成長なし	
Fe-Ni	直線の螺旋状、および分岐 状「ヘリンボーン」	多面体管状/リボン	
Ni-Cu	直線の螺旋状、および分岐 状「ヘリンボーン」	ナノファイバー成長なし	40
Co-Cu	直線状、螺旋状および分岐 状の非晶質	ナノファイバー成長なし	
Fe-Cu	直線の螺旋状および分岐状 「ヘリンボーン」	小板	

30

40

## 【0041】

ナノファイバーの縦軸に対して角度のついたグラファイト・シートを有するカーボン・ナノファイバーは「ヘリンボーン構造(herringbone structure)」と呼ばれる。

50

## 【実施例 7】

## 【0042】

高解像度の透過電子顕微鏡で実施した他の一連の特性調査では、550 ~ 670 の範囲にわたる温度で、粉状鉄触媒上のCO/H<sub>2</sub>混合物の分解から成長したカーボン・ナノファイバーのサンプルを調査した。下の表V I Iに示したデータは、ナノファイバーの構造が全て小板構造の形で生成される、600 ~ 625 の非常に狭い温度範囲が存在することを示している。この温度以下では、固体カーボン製品がヘリンボーンと小板形態の混合物からなることが見出され、650 の温度で構造に多面体管状またはリボン配列が加わる傾向があり、670 で、多面体管状またはリボン配列の形状だけになる。

## 【0043】

## 【表 7】

10

表V I I

反応温度の関数として、CO/H<sub>2</sub> (4 : 1) 混合物の鉄触媒分解によって生成するカーボン・ナノファイバーの特性

触媒	温度 (°C)	ナノファイバー構造
Fe	550	ヘリンボーンおよび小板
Fe	580	ヘリンボーンおよび小板
Fe	600	小板
Fe	625	小板
Fe	650	小板および多面体管状/ リボン
Fe	670	多面体管状/ リボン

20

## 【実施例 8】

## 【0044】

高解像度の透過電子顕微鏡で実施した他の一連の特性調査では、550 ~ 670 の範囲にわたる温度で、鉄 - 銅 (7 : 3) の粉状触媒上のCO/H<sub>2</sub>混合物の分解から成長したカーボン・ナノファイバーのサンプルを調査した。これらの実験からの観察は下の表V I I Iに示してある。

30

## 【0045】

## 【表 8】

表V I I I

反応温度の関数として、CO/H<sub>2</sub> (4 : 1) 混合物の鉄-銅 (7 : 3) 触媒分解  
によって生成するカーボン・ナノファイバーの特性

触媒	温度 (°C)	ナノファイバー構造	
Fe-Cu (7:3)	550	ヘリンボーンおよび小板	
Fe-Cu (7:3)	575	小板	10
Fe-Cu (7:3)	600	小板	
Fe-Cu (7:3)	625	小板	
Fe-Cu (7:3)	650	小板および多面体管状/ リボン	
Fe-Cu (7:3)	670	多面体管状	

【図面の簡単な説明】

20

【0046】

【図1】 a : ナノファイバーの縦軸または成長軸に実質的に垂直な、実質的にグラファイト性のシートからなる小板状カーボン・ナノファイバーを表す図である。

b : 連続したカーボン・シートからなり、管内管の管形状をしており、実質的に中空の中心を有する円筒状カーボン・ナノ構造を表す図である。

c : ナノファイバーの縦軸に実質的に平行なグラファイト性シートからなる本発明のリボン・カーボン・ナノファイバーを表す図である。

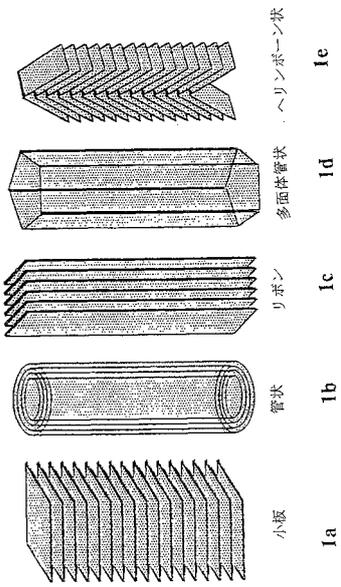
d : 本発明の多面体管状カーボン・ナノファイバーを表す図であり、グラファイト・カーボンの連続シートからなるが、多面体状の平坦面を有する。また、グラファイト性シートはナノファイバーの縦軸に実質的に平行である。

30

e : グラファイト性小板またはシートがナノファイバーの縦軸に対して角度のあるヘリンボーン状カーボン・ナノファイバーを表す図である。

【図 1】

様々な種類のグラファイト・ナノファイバーの概念図



## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
23 January 2003 (23.01.2003)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 03/006726 A1

- (51) International Patent Classification: **D01F 9/12** (74) Agent: **NAVLOP, Henry, E.**; Henry E. Naylor & Associates, 11750A S. Harrell's Terry Rd, Baton Rouge, LA 70816 (US).
- (21) International Application Number: PCT/US02/21497 (81) Designated States (national): CA, JP.
- (22) International Filing Date: 9 July 2002 (09.07.2002) (84) Designated States (regional): European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 10 July 2001 (10.07.2001) US — with international search report  
09/902,113
- (71) Applicant: **CATALYTIC MATERIALS LTD.** [US/US]; West Holliston Professional Park, 1750 Washington St., Holliston, MA 01746 (US).  
*For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.*
- (72) Inventors: **BAKER, R., Terry, K.**; 6 Emerson Way, Hopkinton, MA 01748 (US); **RODRIGUEZ, Nelly, M.**; 6 Emerson Way, Hopkinton, MA 01748 (US).



WO 03/006726 A1

(54) Title: CRYSTALLINE GRAPHITE NANOFIBERS AND A PROCESS FOR PRODUCING SAME

(57) Abstract: A carbon nanofiber having substantially graphite sheets that are substantially parallel to the longitudinal axis of the nanofiber and a process for producing same. The carbon nanofibers are produced by contacting an iron, or an iron-copper bimetallic, or an iron-nickel bimetallic bulk catalyst with a mixture of carbon monoxide and hydrogen at temperatures from about 625 °C to about 725 °C for an effective amount of time.

WO 03/006726

PCT/US02/21497

**CRYSTALLINE GRAPHITE NANOFIBERS AND A PROCESS FOR  
PRODUCING SAME**

5 **Cross-Reference to Related Applications**

[0001]

This application is a continuation-in-part of USSN 09/659,441 filed September 8, 2000.

10 **Background of the Invention**

**Field of the Invention**

[0002]

This invention relates to a process for producing substantially crystalline graphitic carbon nanofibers comprised of graphite sheets. The graphite sheets are substantially parallel to the longitudinal axis of the carbon nanofiber. These carbon nanofibers are produced by contacting a bulk iron, or an iron:copper bimetallic, or an iron:nickel bimetallic catalyst with a mixture of carbon monoxide and hydrogen at temperatures from about 625°C to about 725°C for an effective amount of time.

20 **Description of Related Art**

[0003]

Nanostructure materials, particularly carbon nanostructure materials, are quickly gaining importance for various potential commercial applications. Such applications include their use to store molecular hydrogen, to serve as catalyst supports, as reinforcing components for polymeric composites, and for use in various types of batteries. Carbon nanostructure materials are generally prepared from the decomposition of carbon-containing gases over selected catalytic metal surfaces at temperatures ranging from about 500°C to about 1,200°C.

30

WO 03/006726

PCT/US02/21497

**[0004]**

U.S. Patent Nos. 5,149,584 and 5,618,875 to Baker et al. teach carbon nanofibers as reinforcing components in polymer reinforced composites. The carbon nanofibers can either be used as is, or as part of a carbon-carbon structure comprised of carbon fibers having carbon nanofibers grown therefrom. The examples in these patents show the preparation of various carbon nanostructures by the decomposition of a mixture of ethylene and hydrogen in the presence of metal catalysts, such as iron, nickel, a nickel:copper alloy, an iron:copper alloy, etc.

**[0005]**

Also, U.S. Patent No. 5,413,866 to Baker et al. teaches carbon nanostructures characterized as having a shape that is selected from the group consisting of branched, spiral, and helical. These carbon nanostructures are taught as being prepared by depositing a catalyst containing at least one Group IB metal and at least one other metal, on a suitable refractory support, then subjecting the catalyst-treated support to a carbon-containing gas at a temperature from the decomposition temperature of the carbon-containing gas to the deactivation temperature of the catalyst.

**[0006]**

U.S. Patent No. 5,458,784 also to Baker et al. teaches the use of the carbon nanostructures of U.S. Patent No. 5,413,866 for removing contaminants from aqueous and gaseous streams; and U.S. Patent No. 5,653,951 to Rodriguez et al. discloses and claims that molecular hydrogen can be stored in layered carbon nanostructure materials having specific distances between layers. The examples in these patents teach the aforementioned preparation methods, as well as the decomposition of a mixture of carbon monoxide and hydrogen in the presence of an iron powder catalyst at 600°C. All of the above referenced US patents are incorporated herein by reference.

WO 03/006726

PCT/US02/21497

[0007]

While various carbon nanostructures and their uses are taught in the art, there is still a need for improvements before such nanostructure materials can reach their full commercial and technical potential. For example, while the art broadly discloses carbon nanostructures having crystallinities from about 5 to 95%, it has heretofore not been possible to produce carbon nanostructures with crystallinities greater than about 95%.

#### Summary of the Invention

10 [0008]

In accordance with the present invention, there is provided substantially crystalline graphitic carbon nanofibers comprised of graphite sheets that are substantially parallel to the longitudinal axis of the nanofibers, wherein the distance between the graphite sheets is from about 0.335 nm to about 0.67 nm, and having a crystallinity greater than about 95%.

[0009]

In a preferred embodiment, the distance between the graphite sheets is from about 0.335 and 0.40 nm.

[0010]

Also in accordance with the present invention, there is provided a process for producing substantially crystalline graphitic carbon nanofibers which process comprises reacting a mixture of CO/H<sub>2</sub> in the presence of a bulk powder catalyst comprised of iron, iron:copper bimetallic, or iron:nickel bimetallic for an effective amount of time at a temperature from about 625°C to about 725°C.

[0011]

In a preferred embodiment, the catalyst is an iron:copper bimetallic catalyst wherein the ratio of iron to copper is from about 1:99 to about 99:1 and

WO 03/006726

PCT/US02/21497

the ratio of CO to H<sub>2</sub> is from about 95:5 to about 5:95, preferably from about 80:20 to about 20:80.

**Brief Description of the Drawings**

[0012]

- 5 Figure 1a is a representation of a platelet carbon nanofiber, which is comprised of substantially graphite sheets that are substantially perpendicular to the longitudinal axis, or growth axis, of the nanofiber.

[0013]

- 10 Figure 1b is a representation of a cylindrical carbon nanostructure that is comprised of continuous carbon sheets and is in the form of tube within a tube within a tube and having a substantially hollow center.

[0014]

- 15 Figure 1c is a representation of a ribbon carbon nanofiber of the present invention that is comprised of graphitic sheets that are substantially parallel to the longitudinal axis of the nanofiber.

[0015]

- 20 Figure 1d is a representation of a faceted tubular carbon nanofiber of the present invention and is comprised of continuous sheets of graphitic carbon but having multifaceted flat faces. The graphitic sheets are also substantially parallel to the longitudinal axis of the nanofiber.

[0016]

- 25 Figure 1e is a representation of a herringbone carbon nanofiber wherein the graphitic platelets or sheets are at an angle to the longitudinal axis of the nanofiber.

WO 03/006726

PCT/US02/21497

**Detailed Description of the Invention**

[0017]

The carbon nanofibers of the present invention possess novel structures in which graphite sheets, constituting the nanostructure, are aligned in a direction that is substantially parallel to the growth axis (longitudinal axis) of the nanofiber. The carbon nanofibers are sometimes referred to herein as "ribbon" nanofibers and multifaceted tubular nanofibers. The carbon nanostructures of the present invention are distinguished from the so-called "fibrils" or cylindrical carbon nanostructures. The terms "carbon nanofibers" and "carbon nanostructures" are sometimes used interchangeably herein. The graphite sheets that compose the nanostructures of the present invention are either discontinuous sheets or faceted flat-faced tubular structures. On the other hand, cylindrical carbon nanostructures, or "fibrils" are composed of continuous circular graphite sheets and can be represented by tube within a tube structure having a substantially hollow center. In addition, the carbon nanofibers of the present invention have a unique set of properties, that includes: (i) a nitrogen surface area from about 40 to 300 m<sup>2</sup>/g; (ii) an electrical resistivity of 0.4 ohm•cm to 0.1 ohm•cm; (iii) a crystallinity from about 95% to 100%; and (iv) a spacing between adjacent graphite sheets of 0.335 nm to about 1.1 nm, preferably from about 0.335 nm to about 0.67 nm, and more preferably from about 0.335 to about 0.40 nm.

[0018]

The catalysts used to prepare the carbon nanofibers of the present invention are bulk metals in powder form wherein the metal is selected from the group consisting of iron, iron:copper bimetals, and iron:nickel bimetals. It is well established that the ferromagnetic metals, iron, cobalt, and nickel, are active catalysts for the growth of carbon nanofibers during decomposition of certain hydrocarbons or carbon monoxide. Efforts are now

WO 03/006726

PCT/US02/21497

being directed at modifying the catalytic behavior of these metals, with respect to nanofiber growth, by introducing other metals and non-metals into the system. In this respect, copper is an enigma, appearing to be relatively inert towards carbon deposition during the CO/H<sub>2</sub> reaction. Thus, it is unexpected that Fe or the combination of Cu or Ni with Fe has such a dramatic effect on carbon nanofiber growth in the CO/H<sub>2</sub> system in the temperature range of about 625°C to about 725°C. Preferably from about 650°C to about 725°C, and more preferably from about 670°C to about 725°C. Iron:copper catalysts are preferred for preparing the carbon nanostructures of the present invention.

10 [0019]

The average powder particle size of the metal catalyst will range from about 0.25 nanometers to about 5 micrometer, preferably from about 1 nanometers to about 3 micrometer and more preferably from about 2.5 nanometers to about 1 micrometer. When the catalyst is a bimetallic catalyst, the ratio of the two metals can be any effective ratio that will produce substantially crystalline carbon nanofibers in which the graphite sheets are substantially parallel to the longitudinal axis of the nanofiber, at temperatures from about 625°C to about 725°C in the presence of a mixture of CO/H<sub>2</sub>. The ratio of iron to either copper or nickel will typically be from about 1:99 to about 99:1, preferably from about 5:95 to about 95:5, more preferably from about 3:7 to about 7:3; and most preferably from about 6:4 to about 7:3. The bimetallic catalyst can be prepared by any suitable technique. One preferred technique is by co-precipitation of aqueous solutions containing soluble salts of the two metals. Preferred salts include the nitrates, sulfates, and chlorides of iron, copper, and nickel particularly the nitrates. The resulting precipitates are dried and calcined to convert the salts to the mixed metal oxides. The calcined metal powders are then reduced at an effective temperature and for an effective time.

WO 03/006726

PCT/US02/21497

## [0020]

The catalyst powders used in the present invention are preferably prepared by the co-precipitation of aqueous solutions containing appropriate amounts of iron, nickel and copper nitrates using ammonium bicarbonate. The precipitates were dried overnight at about 110°C before being calcined in air at 400°C to convert the carbonates into mixed metal oxides. The calcined powders are then reduced in hydrogen for 20 hours at 400°C. Following this treatment the reduced catalyst is cooled to room temperature in a helium environment before being passivated in a 2% oxygen/helium mixture for 1 hour at about room temperature (24°C).

## [0021]

It is known that carbon nanostructures can be prepared by reacting a catalyst in a heating zone with the vapor of a suitable carbon-containing compound. While the art teaches a wide variety of carbon-containing compounds as being suitable, the inventors hereof have found that only a mixture of CO and H<sub>2</sub> will yield carbon nanofibers with unexpected high crystallinities in the unique structures of nanofibers of the present invention in the temperature range of about 625°C to about 725°C. That is, crystallinities greater than about 95%, preferably greater than 97% more preferably greater than 98%, and most preferably substantially 100%.

## [0022]

After the nanofibers are grown, it may be desirable to treat them with an aqueous solution of an inorganic acid, such as a mineral acid, to remove any excess catalyst particles. Non-limiting examples of suitable mineral acids include sulfuric acid, nitric acid, and hydrochloric acid. Preferred is hydrochloric acid.

WO 03/006726

PCT/US02/21497

[0023]

It is within the scope of this invention to increase the spacing between the graphite sheets by any suitable means, such as by intercalation. Intercalation involves incorporating an appropriate intercalation compound between platelets. Intercalation compounds suitable for graphite structures are comprehensively discussed in *Applications of Graphite Intercalation Compounds*, by M.Inagaki, Journal of Material Research, Vol 4, No.6, Nov/Dec 1989, which is incorporated herein by reference. The preferred intercalation compounds for use with the nanofibers of the present invention are alkali and alkaline-earth metals. The limit to which the spacing of the graphite sheets will be increased for purposes of the present invention will be that point wherein the carbon nanofibers no longer can be characterized as graphitic. That is, the spacing can become so large that the carbon now has properties different than those of graphite. In most cases the electro-conductivity is enhanced. It is important for the practice of the present invention that the carbon nanofibers maintain the basal plane structure representative of graphite.

[0024]

A major advantage of the graphite nanofibers of the present invention over other graphitic materials is their flexibility with regard to modification of surface chemistry. For example, the carbon nanostructures of the present invention contain a substantial number of edge sites, which are also referred to as edge regions. The edge regions of the nanostructures of the present invention can be made either basic (introduction of  $\text{NH}_4^+$  groups) or acidic (addition of  $\text{COOH}$  groups) by use of appropriate methods. Furthermore, the presence of oxygenated groups (hydroxyl, peroxide, ether, keto or aldehyde) that are neither acidic nor basic in nature can impart polarity to the graphite structure. These groups in turn can react with organic compounds to house unique structures for separations. Polar groups will promote the interaction of carbon edge atoms with other polar groups such as water. As a consequence,

WO 03/006726

PCT/US02/21497

the interaction of graphitic materials with aqueous solutions can be greatly enhanced due to the presence of acid, basic or neutral functionality.

[0025]

The distribution of polar groups in active carbon (non-graphitic) occurs in a random fashion, whereas the graphitic nanofibers of the present invention, such sites are located at the edges of the graphene layers. Addition of oxygenated groups can be achieved by selected oxidation treatments including treatment with peroxides, nitric acid, potassium permanganate, etc. Functionality can also be incorporated by electrochemical oxidation, at for example 2.3 volts for various periods of time. The nature of the groups will be dependent upon the oxidation time and the voltage. Polar sites can also be eliminated by reduction, out-gassing in vacuum at 1000°C or treatment in hydrazine at about 35°C. Following this procedure, the graphite nanofiber will become hydrophobic. Theodoridou and coworkers, (Met. 14, 125 (1986)), demonstrated that very efficient surface oxidation of carbon fibers can be achieved by d.c. oxidation or repetitive anodic oxidation and cathodic reduction of the material in acidic, alkaline or neutral aqueous media. It was believed that this method had the advantage over other procedures in that thick layers of surface oxides could be produced without damaging the fiber structure. These workers also capitalized on the conductive properties of graphitized carbon fibers to introduce various noble metals onto such materials via the use of electrochemical procedures. The possibility of controlling the functionality of the graphite surface could have a direct impact on both the chemistry of the supported metal particles and their morphological characteristics.

25 [0026]

The present invention will be illustrated in more detail with reference to the following examples, which should not be construed to be limiting in scope of the present invention.

WO 03/006726

PCT/US02/21497

[0027]

Gas flow reactor experiments were carried out in a horizontal quartz tube (40 mm i.d. and 90 cm long) contained in a Lindberg tube furnace, at temperatures over the range of about 450°C to 700°C. Gas flow rates to the reactor were regulated by MKS mass flow controllers. In a typical experiment, 50 mg of given catalyst powder was dispersed in a substantially uniform manner along the base of a ceramic boat, which was subsequently placed at the center of the reactor tube. After reduction of the sample at 600°C for 2 hours, the system was flushed with helium and brought to the desired temperature level before being reacted with in the CO/H<sub>2</sub> mixture for a period of 2 hours. The total amount of solid carbon formed in any given experiment was determined at the completion of the reaction by weight difference. The composition of the gas phase was measured at regular intervals by taking samples of the inlet and outlet streams, which were then analyzed by gas chromatography using a 30m megabore (CS-Q) capillary column in a Varian 3400 GC unit. Carbon and hydrogen atom balances, in combination with the relative concentrations of the respective components, were applied to obtain the various product yields. In order to obtain reproducible carbon deposition data it was necessary to follow an identical protocol for each experiment.

20 [0028]

The structural details of the carbon materials resulting from the interaction of the CO/H<sub>2</sub> mixtures with the various powdered bimetallic catalysts were examined in a JEOL 2000 EX II transmission electron microscope that was fitted with a high resolution pole piece capable of providing a lattice resolution of 0.18 nm. Temperature programmed oxidation studies (TPO) of the various carbon materials were carried out in a Cahn 2000 microbalance in the presence of a CO<sub>2</sub>/Ar (1:1) mixture at a heating rate of 5°/min. The degree of crystallization of a given type of carbon nanostructure was determined from a comparison of the oxidation profile of two standard

WO 03/006726

PCT/US02/21497

materials, amorphous carbon and single crystal graphite when treated under the same conditions.

### Example 1

[0029]

5 In the first set of experiments selected Fe:Cu catalysts were heated in the presence of a CO/H<sub>2</sub> (4:1) mixture at temperatures ranging from 450°C to 700°C. Table I below shows the number of grams of carbon nanofibers per weight of catalyst produced after a period of 2 hours at each temperature. In each case the optimum yield of carbon nanofibers was generated at temperatures between 550°C and 600°C.  
10 The most active catalysts were those that contained a larger fraction of iron than copper.

Table I

Effect of Temperature on the amount of Carbon Nanofibers (grams/grams of Catalyst) from the Decomposition of CO/H<sub>2</sub> over selected Fe:Cu Powders

Temperature (°C)	Fe:Cu (1:9)	Fe:Cu (3:7)	Fe:Cu (7:3)
450	1.10	1.15	1.31
500	2.55	4.15	10.83
525	4.48		
550	6.14	9.81	12.02
600	7.86	10.15	11.55
625	5.07		
650	3.72	4.21	4.40
700	1.24	1.15	1.31

### Example 2

[0030]

A second series of experiments was carried out at 550°C under conditions where selected Fe:Cu catalysts were heated in CO/H<sub>2</sub> mixtures in which the percent of H<sub>2</sub> was progressively increased. The data presented in Table II below shows that the number of grams of carbon nanofibers per weight of catalyst produced after 2.5 hours reached a maximum for each system when the reactant gas contained between 20 to 50% of hydrogen.

35

WO 03/006726

PCT/US02/21497

Table II  
Effect of Percent H<sub>2</sub> in the CO/H<sub>2</sub> reactant mixture on the amount of  
Carbon Nanofibers (grams/grams of Catalyst) formed over Fe:Cu  
Catalysts at 550°C

Catalyst	20 % H <sub>2</sub>	50 % H <sub>2</sub>	80 % H <sub>2</sub>
Pure Fe	17.53	16.86	14.16
Fe-Cu (7:3)	16.63	17.23	12.96
Fe-Cu (5:5)	16.41	15.74	12.14
Fe-Cu (3:7)	13.78	13.71	12.51
Fe-Cu (1:9)	8.7	10.41	10.79

**Example 3**

[0031] Another set of experiments was performed at 600°C under conditions where selected Fe:Cu catalysts were heated in CO/H<sub>2</sub> mixtures in which the percent of H<sub>2</sub> was progressively increased. The data presented in Table III below shows that in this case the number of grams of carbon nanofibers per weight of catalyst produced after 2.5 hours reached a maximum for each system when the reactant gas contained 20% of hydrogen.

Table III  
Effect of Percent H<sub>2</sub> in the CO/H<sub>2</sub> reactant mixture on the amount of  
Carbon Nanofibers (grams/grams of Catalyst) formed over Fe:Cu  
Catalysts at 600°C

Catalyst	20% H <sub>2</sub>	33% H <sub>2</sub>	50% H <sub>2</sub>	67% H <sub>2</sub>	80% H <sub>2</sub>
Fe-Cu (1:9)	7.86	7.37	7.11	5.26	3.96
Fe-Cu (3:7)	10.15	8.91	7.44	6.35	4.05
Fe-Cu (7:3)	11.85	9.33	8.99	4.77	3.23

**Example 4**

[0032] In a set of experiments carried out at 600°C for 2 hours it was found that the number of grams of carbon nanofibers per weight of catalyst produced after

WO 03/006726

PCT/US02/21497

2.5 hours with a CO/H<sub>2</sub> mixture was dependent upon the percentage of copper in the Fe:Cu bimetallic catalyst. It can be seen from Table IV below that as the fraction of copper exceeds 40% there is a gradual decrease in carbon nanofiber yield. It can also be seen that a catalyst containing pure copper does not  
 5 produce carbon nanofibers.

**Table IV**

**The effect of catalyst composition on carbon nanofiber formation from the Fe-Cu catalyzed decomposition of CO/H<sub>2</sub> (4:1) after 1.0 hours at 600°C**

	% Copper in catalyst	Grams of carbon nanofibers/grams catalyst
	0	8.8
	30	11.65
10	50	11.60
	70	10.25
	80	9.10
	90	7.35
	95	4.70
15	100	0
20		

**Example 5****[0033]**

25 In a further set of experiments the overall degree of crystallinity of the carbon nanofibers produced from the interaction of selected Fe:Cu catalysts with a CO/H<sub>2</sub> (4:1) mixture at 600°C for 2.0 hours was determined from temperature programmed oxidation of the nanofibers in CO<sub>2</sub>. The characteristics of the controlled gasification of carbonaceous solids in CO<sub>2</sub>  
 30 provides a sensitive method of determining the structural perfection of such materials. The data shown in Table V below indicates that the degree of crystallinity of carbon nanofibers generated from an Fe-Cu (7:3) catalyst is significantly higher than that of the same type of nanofibers grown under identical reaction conditions on a pure iron catalyst.

WO 03/006726

PCT/US02/21497

Table V  
Percent reactivity of carbon nanofibers  
in CO<sub>2</sub> as a function of reaction temperatures

Carbon Material	805°C	900°C	950°C	1000°C	1050°C
Nanofibers from Fe	29.1%	52.0%	72.8%	86.2%	100.0%
Nanofibers from Fe-Cu (7:3)	5.2%	12.8%	30.6%	57.0%	100.0%

**Example 6**

[0034]

In a series of characterization studies performed in a high resolution transmission electron microscope, small sections of carbon nanofibers grown from the decomposition of CO/H<sub>2</sub> mixtures at 600°C over various metal and bimetallic catalyst systems were examined and representative micrographs taken of each sample. A compilation of the observations made from inspection of several micrographs from each sample is given in Table VI below. Also included for comparison purposes are corresponding data for nanofibers grown from the interaction of the same series of catalysts with C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> at 600°C.

25

30

WO 03/006726

PCT/US02/21497

Table VI  
 Comparison of structural features of carbon nanofibers from the  
 decomposition of  $\text{CO}/\text{H}_2$  (4:1) and  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{H}_2$  (4:1) over various metal and  
 bimetallic catalysts at 600°C

Catalyst	Nanofiber Structure	
	$\text{C}_2\text{H}_4/\text{H}_2$	$\text{CO}/\text{H}_2$
Fe	No nanofiber growth	Platelet
Ni	Straight amorphous nanofibers	No nanofiber growth
Co	Straight amorphous nanofibers	No nanofiber growth
Fe-Ni	Straight coiled & branched "herring-bone"	Faceted Tubular/Ribbon
Ni-Cu	Straight coiled & branched "herring-bone"	No nanofiber growth
Co-Cu	Amorphous straight, Coiled & branched	No nanofiber growth
Fe-Cu	Straight coiled & branched "herring-bone"	Platelet

[0035]

A carbon nanofiber having graphite sheets at an angle to the longitudinal axis of the nanofiber is referred to as a "herringbone structure".

**Example 7**

[0036]

In another series of characterization studies, performed in a high resolution transmission electron microscope, samples of carbon nanofibers grown from the decomposition of  $\text{CO}/\text{H}_2$  mixtures over a powdered iron catalyst at temperatures over the range 550 to 670°C were examined. The data

WO 03/006726

PCT/US02/21497

presented in Table VII below indicates that there is a very narrow temperature window, 600 to 625°C, where the structures of the nanofibers are produced exclusively in the form of platelet structures. Below this temperature the solid carbon product is found to consist of a mixture of herring-bone and platelet conformations, whereas at temperatures of 650°C there is a tendency for the structures to acquire a faceted tubular or ribbon arrangement, which becomes the only form at 670°C.

Table VII

10 **Characteristics of carbon nanofibers produced from the iron catalyzed decomposition of a CO/H<sub>2</sub> (4:1) mixture as a function of reaction temperature**

	<u>Catalyst</u>	<u>Temperature (°C)</u>	<u>Nanofiber Structure</u>
15	Fe	550	Herring-bone & Platelet
	Fe	580	Herring-bone & Platelet
	Fe	600	Platelet
	Fe	625	Platelet
	Fe	650	Platelet & Faceted Tubular/Ribbon
20	Fe	670	Faceted Tubular/Ribbon

**Example 8**

[0037]

In another series of characterization studies, performed in a high resolution transmission electron microscope, samples of carbon nanofibers grown from the decomposition of CO/H<sub>2</sub> mixtures over a powdered iron-copper (7:3) catalyst at temperatures over the range 550 to 670°C were examined. The observations from these experiments are presented in Table VIII below.

30

WO 03/006726

PCT/US02/21497

Table VIII

Characteristics of carbon nanofibers produced from the iron-copper (7:3) catalyzed decomposition of a  $\text{CO}/\text{H}_2$  (4:1) mixture as a function of reaction temperature

	<u>Catalyst</u>	<u>Temperature (°C)</u>	<u>Nanofiber Structure</u>
5	Fe-Cu (7:3)	550	Herring-bone & Platelet
	Fe-Cu (7:3)	575	Platelet
	Fe-Cu (7:3)	600	Platelet
10	Fe-Cu (7:3)	625	Platelet
	Fe-Cu (7:3)	650	Platelet & Faceted Tubular/Ribbon
	Fe-Cu (7:3)	670	Faceted Tubular

15

20

25

30

WO 03/006726

PCT/US02/21497

**What is Claimed is:**

1. A substantially crystalline graphitic carbon nanofiber comprised of substantially graphite sheets that are substantially parallel to the longitudinal axis of the nanofibers, wherein the distance between graphite sheets is from about 0.335 nm to about 0.67 nm, and having a crystallinity greater than about 95%.
2. The nanofiber of claim 1 wherein said substantially graphite sheets are separate and non-continuous sheets.
3. The nanofiber of claim 1 which is characterized as having continuous substantially graphite sheets forming a non-cylindrical multifaceted tubular structure.
4. The nanofiber of the claim 1 wherein the distance between the graphite sheets is from about 0.335 and 0.40 nm.
5. The nanofiber of claim 1 wherein at least a portion of the edge regions of the nanofiber contain a functional group selected from the group consisting of basic groups, acidic groups, and oxygenated groups.
6. The nanofiber of claim 5 wherein the functional group is a basic group that is a  $\text{NH}_4^+$  group.
7. The nanofiber of claim 5 wherein the functional group is an acid group which is a  $\text{COOH}$  group.
8. The nanofiber of claim 5 wherein the functional group is an oxygenated group selected from the group consisting of hydroxyl, peroxide, ether, keto, and aldehyde.
9. A substantially crystalline graphitic carbon nanofiber comprised of substantially graphite discontinuous sheets that are substantially parallel to the longitudinal axis of the nanofibers, wherein the distance between

WO 03/006726

PCT/US02/21497

graphite sheets is from about 0.335 nm to about 0.67 nm, and having a crystallinity greater than about 95%.

10. The nanofiber of the claim 9 wherein the distance between the graphite sheets is from about 0.335 and 0.40 nm.
11. The nanofiber of claim 9 wherein at least a portion of the edge regions of the nanofiber contain a functional group selected from the group consisting of basic groups, acidic groups, and oxygenated groups.
12. The nanofiber of claim 11 wherein the functional group is a basic group that is a  $\text{NH}_4^+$  group.
13. The nanofiber of claim 11 wherein the functional group is an acid group which is a  $\text{COOH}$  group.
14. The nanofiber of claim 11 wherein the functional group is an oxygenated group selected from the group consisting of hydroxyl, peroxide, ether, keto, and aldehyde.
15. A substantially crystalline graphitic carbon nanofiber comprised of continuous substantially graphite sheets that are substantially parallel to the longitudinal axis of the nanofibers and which has a substantially non-cylindrical multifaceted tubular structure, wherein the distance between graphite sheets is from about 0.335 nm to about 0.67 nm, and having a crystallinity greater than about 95%.
16. The nanofiber of the claim 15 wherein the distance between the graphite sheets is from about 0.335 and 0.40 nm.
17. The nanofiber of claim 15 wherein at least a portion of the edge regions of the nanofiber contain a functional group selected from the group consisting of basic groups, acidic groups, and oxygenated groups.

WO 03/006726

PCT/US02/21497

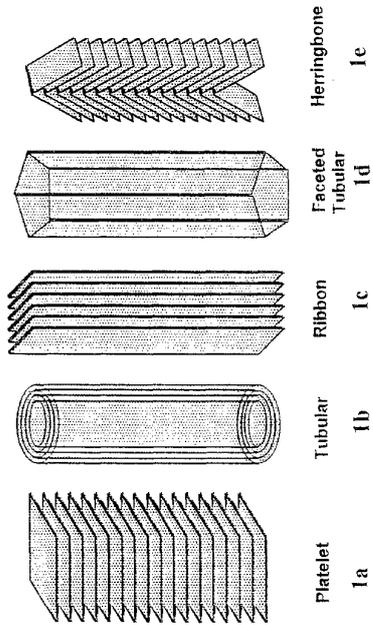
18. The nanofiber of claim 17 wherein the functional group is a basic group that is a  $\text{NH}_4^+$  group.
19. The nanofiber of claim 17 wherein the functional group is an acid group which is a  $\text{COOH}$  group.
20. The nanofiber of claim 17 wherein the functional group is an oxygenated group selected from the group consisting of hydroxyl, peroxide, ether, keto, and aldehyde.
21. A process for producing a substantially crystalline graphitic nanofiber wherein at least a portion of which are comprised of graphite sheets that are substantially parallel to the longitudinal axis of the nanofiber, which process comprises reacting a mixture of  $\text{CO}/\text{H}_2$  in the presence of a catalyst selected from the group consisting of Fe, Fe:Cu bimetallic, and Fe:Ni bimetallic powder catalysts for an effective amount of time at a temperature from about  $625^\circ\text{C}$  to about  $725^\circ\text{C}$ .
22. The process of claim 21 wherein said nanofibers are characterized as having separate and non-continuous substantially graphite sheets.
23. The process of claim 21 wherein said nanofibers are characterized as having continuous substantially graphite sheets forming a non-cylindrical multifaceted tubular structure.
24. The process of claim 21 wherein the catalyst is an Fe:Cu bimetallic wherein the ratio of Fe to Cu is from about 1:99 to about 99:1.
25. The process of claim 24 wherein the ratio of Fe to Cu is from about 3:7 to about 7:3
26. The process of claim 21 wherein the catalyst is an Fe:Ni bimetallic wherein the ratio of Fe to Ni is from about 1:99 to about 99:1.

WO 03/006726

PCT/US02/21497

27. The process of claim 26 wherein the ratio of Fe to Ni is from about 3:7 to about 7:3
28. The process of claim 21 wherein the ratio of CO to H<sub>2</sub> is from about 95:5 to about 5:95.
29. The process of claim 28 wherein the ratio of CO to H<sub>2</sub> is from about 80:20 to about 20:80.
30. The process of claim 25 wherein the ratio of CO to H<sub>2</sub> is from about 80:20 to about 20:80.
31. The process of claim 21 wherein the crystallinity of the nanofiber is greater than about 98%.
32. The process of claim 25 wherein the crystallinity of the nanofiber is greater than about 98%.
33. The process of claim 21 wherein the particle size of the bimetallic powder is from about 0.25 nanometer to about 5 micrometer.
34. The process of claim 33 wherein the particle size of the bimetallic powder is from about 2.5 nanometers to about 1 micrometer.

Schematic Rendition of Various Types of Graphite Nanofibers



## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US02/21497										
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>												
IPC(7) : D01F 9/12 US CL : 423/447.2, 447.3 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC												
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>												
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 423/447.2, 447.3												
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 practicable, search terms used)												
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>												
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.										
X	JOSE-YACAMAN, M. et al., 'Catalytic Growth of Carbon Microtubules With Fullerene Structure' in Applied Phys. Lett. volume 62 number 6, 08 February 1993 pgs. 657-659, esp. pg. 659.	1-5, 7-11, 13-17, 19, 20										
X	US 5,618,875 A (BAKER et al.) 08 April 1997, column 6.	1-5, 7-11, 13-17, 19-34										
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.												
* Special categories of cited documents: <table border="0"> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier application or patent published on or after the international filing date</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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)</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>"&amp;" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	"E" earlier application or patent published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention											
"E" earlier application or patent published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone											
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art											
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family											
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed												
Date of the actual completion of the international search 24 September 2002 (24.09.2002)		Date of mailing of the international search report 07 NOV 2002										
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703)305-3230		Authorized official S. Hendrickson Telephone No. 703-308-0661										

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

フロントページの続き

(72)発明者 ロドリゲス, ネリー・エム

アメリカ合衆国・01748・マサチューセッツ州・ホプキントン・エマーソン ウエイ・6

Fターム(参考) 4L037 CS03 CS04 FA02 FA05 FA20 PA05 PA18