

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010年12月16日(16.12.2010)

PCT

(10) 国際公開番号

WO 2010/143585 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 31/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/059492
- (22) 国際出願日: 2010年5月28日(28.05.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-139927 2009年6月11日(11.06.2009) JP
特願 2010-116874 2010年5月21日(21.05.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): DOWAホールディングス株式会社(DOWA HOLDINGS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1018617 東京都千代田区外神田4-1-4-1 Tokyo (JP). 国立大学法人東北大学(TOHOKE UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平2-1-1 Miyagi (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 佐藤 義倫(SATO, Yoshinori) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平2-1-1 国立大学法人東北大学

内 Miyagi (JP). 田路 和幸(TOHJI, Kazuyuki) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平2-1-1 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 名村 優(NAMURA, Masaru) [JP/JP]; 〒1018617 東京都千代田区外神田4-1-4-1 DOWAホールディングス株式会社内 Tokyo (JP).

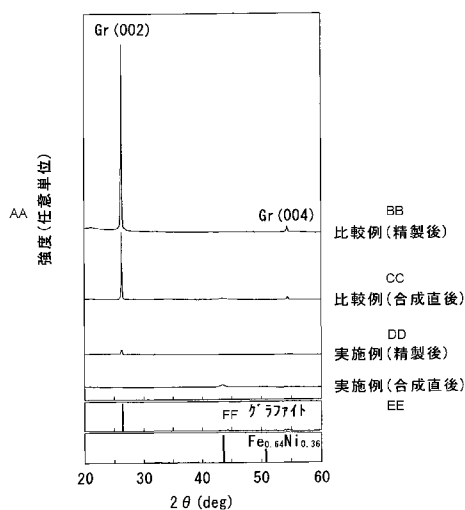
- (74) 代理人: 大川 浩一(OKAWA, Koichi); 〒1040032 東京都中央区八丁堀2-1-4-6 青柳ビル大川国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

[続葉有]

(54) Title: CARBON NANOTUBES AND PROCESS FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: カーボンナノチューブおよびその製造方法

FIG.3



AA INTENSITY (ARBITRARY UNIT)
 BB COMPARATIVE EXAMPLE (AFTER PURIFICATION)
 CC COMPARATIVE EXAMPLE (IMMEDIATELY AFTER SYNTHESIS)
 DD EXAMPLE (AFTER PURIFICATION)
 EE EXAMPLE (IMMEDIATELY AFTER SYNTHESIS)
 FF GRAPHITE

(57) Abstract: Provided are high-purity carbon nanotubes which can be produced through simple purification by conducting synthesis by arc discharge so that substantially no graphite is contained in the crude soot obtained immediately after the synthesis. Also provided is a process for producing the carbon nanotubes. Soot containing carbon nanotubes which was produced by arc discharge using an anode comprising amorphous carbon as a main component is burned and oxidized by heating the soot in the air at a temperature of 350°C or higher, thereafter treated by immersion in an acid, subsequently burned and oxidized by heating the soot in the air at a temperature which is not lower than the heating temperature used in the preceding combustion/oxidation and is 500°C or higher, and then treated by immersion in an acid again.

(57) 要約: アーク放電による合成直後の粗製煤中にグラファイトが殆ど含まれないようにして、簡易な精製により製造することができる、高純度のカーボンナノチューブおよびその製造方法を提供する。アモルファスカーボンを主成分とする陽極を使用してアーク放電により生成したカーボンナノチューブを含む煤を大気中において350°C以上の温度で加熱して燃焼酸化し、酸に浸して処理し、大気中において前の燃焼酸化における加熱温度以上且つ500°C以上の温度で加熱して燃焼酸化し、再び酸に浸して処理する。

WO 2010/143585 A1



MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

規則 4.17 に規定する申立て:

- 出願し及び特許を与えられる出願人の資格に関する申立て (規則 4.17(ii))
 - 先の出願に基づく優先権を主張する出願人の資格に関する申立て(規則 4.17(iii))
- 添付公開書類:
- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明細書

カーボンナノチューブおよびその製造方法

5

技術分野

本発明は、カーボンナノチューブおよびその製造方法に関し、特に、単層カーボンナノチューブおよびその製造方法に関する。

背景技術

- 10 カーボンナノチューブは、黒鉛結晶の薄層を円筒状に巻いた構造、すなわち、炭素分子の六員環が亀甲模様のように配列した平面状または曲面状のグラフェンシートを円筒状に巻いた構造を有し、その直径は数nm～数十nm、長さは直径の数十倍～数千倍以上である。このようなカーボンナノチューブは、円筒状に巻いたグラフェンシートが実質的に1層である単層カーボンナノチューブと、2層
- 15 以上である多層カーボンナノチューブに分類される。

- 単層カーボンナノチューブは、外径が小さく、表面エネルギーが大きいので、一本のチューブとして存在せず、複数のチューブが寄り集まってバンドルを形成することによって安定化を図っている。また、多層カーボンナノチューブは、導電性、高弾性、高強度などの特性を有しているが、単層カーボンナノチューブは、
- 20 金属性や半導体性になるという電気的特性、極めて強靱で高弾性を有するという機械的特性、ダイヤモンドより優れた熱伝導性、分子の吸着吸蔵特性など、多層カーボンナノチューブとは異なる特性を有している。このような特性により、単層カーボンナノチューブは、水素吸蔵材料、静電防止剤、導電性インク、電界効果トランジスタ、燃料電池触媒担体、二次電池負極材など、種々の技術分野に応
- 25 用することが期待されている。

 一般に、カーボンナノチューブは、アーク放電法、レーザー蒸着法、熱CVD法などの各種の方法によって製造されている。これらの方法のうち、アーク放電法は、不活性ガス中で数mmの間隔で配置された炭素電極間に電圧を印加してアーク放電により陰極にカーボンナノチューブを堆積させる方法であり（例えば、

特開 2004-210555 号公報および特開 2006-16282 号公報参照)、他の方法と比べて、構造欠陥が少ないカーボンナノチューブを安価に生成することができる。アーク放電法では、炭素棒に充填する触媒金属の有無によって単層カーボンナノチューブと多層カーボンナノチューブを作り分けることができ、また、触媒金属の種類によってチューブの直径や長さを制御することもできる。

しかし、特開 2004-210555 号公報および特開 2006-16282 号公報の方法のような従来のアーク放電によるカーボンナノチューブの製造方法では、陽極として触媒金属を充填したグラファイト(黒鉛)棒を使用しており、アーク放電による合成直後の粗製煤中に、アモルファスカーボン、金属触媒のナノ粒子(数 nm の大きさの微粒子)、グラファイト棒からスパッタリングされたグラファイトが多く含まれ、合成されたカーボンナノチューブの純度が低いという問題がある。これらのうち、アモルファスカーボンは、粗製煤を燃焼酸化させることによって容易に除去することができ、金属触媒は、粗製煤を酸処理することによって容易に除去することができる。しかし、粗製煤からグラファイトを除去するためには、粗製煤に界面活性剤を添加した遠心分離や、サイズクロマトグラフィーなどを行う必要であるため、手間と時間がかかる。また、このような精製工程を行うことによって、カーボンナノチューブの構造に欠陥を与えるという問題がある。

20

発明の開示

したがって、本発明は、上述した従来の問題点に鑑み、アーク放電による合成直後の粗製煤中にグラファイトが殆ど含まれないようにして、簡易な精製により製造することができる、高純度のカーボンナノチューブおよびその製造方法を提供することを目的とする。

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、アーク放電用の陽極として、低温で燃焼酸化するアモルファスカーボン棒(低黒鉛化度炭素棒)を使用することにより、アーク放電による合成直後の粗製煤中にグラファイトが殆ど含まれず、簡易な精製により高純度のカーボンナノチューブを製造すること

ができることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明によるカーボンナノチューブの製造方法は、アーク放電によりカーボンナノチューブを含む煤を生成した後、得られた煤を精製することによってカーボンナノチューブを製造する方法において、アーク放電の際にアモルファスカーボン

5 アスカーボンを主成分とする陽極を使用することを特徴とする。

このカーボンナノチューブの製造方法において、アモルファスカーボンを主成分とする陽極が、アモルファスカーボンを50質量%以上含むのが好ましく、また、金属触媒を含むのが好ましい。また、アモルファスカーボンを主成分とする陽極が、カーボンブラックとコールタールピッチの混合物を焼成して得られたア

10 モルファスカーボン棒に形成された穴に金属触媒が充填された陽極であるのが好ましい。さらに、金属触媒がFeとNiとSを含む混合粉末からなるのが好ましい。

また、カーボンナノチューブを含む煤の精製は、カーボンナノチューブを含む煤を大気中において350℃以上の温度で加熱して燃焼酸化する第1の燃焼酸化

15 工程を含むのが好ましく、この第1の燃焼酸化工程で得られた煤を酸に浸して処理する第1の酸処理工程を含むのが好ましく、この第1の酸処理工程で得られた煤を大気中において第1の燃焼酸化工程の加熱温度以上且つ500℃以上の温度で加熱して燃焼酸化する第2の燃焼酸化工程を含むのが好ましく、この第2の燃焼酸化工程で得られた煤を酸に浸して処理する第2の酸処理工程を含むのが好ま

20 しく、この第2の酸処理工程で得られた煤を真空中において加熱する真空加熱処理工程を含むのが好ましい。また、この真空加熱処理工程の加熱温度が1000℃以上であるのが好ましい。さらに、カーボンナノチューブが単層カーボンナノチューブであるのが好ましい。

また、本発明によるカーボンナノチューブは、ラマン散乱分光測定において、

25 カーボンナノチューブ固有のラマンバンドであるGバンドのスペクトルの強度と、アモルファスカーボン由来のDバンドのスペクトルの強度の比(G/D比)が85~115であることを特徴とする。このカーボンナノチューブは、吸着気体としてH₂またはD₂を吹き付けて吸着させた後、昇温速度0.2K/sで昇温させて測定された昇温脱離スペクトルにおいて、温度19.0~22.0Kに半値幅

1. 0 K以下のピークを有するのが好ましい。また、このカーボンナノチューブは、透過型電子顕微鏡（TEM）像において、100 nm四方に1 nm程度の欠陥が10個以下であるのが好ましい。さらに、このカーボンナノチューブは、単層カーボンナノチューブであるのが好ましい。

- 5 さらに、本発明による単層カーボンナノチューブ製造用陽極は、アモルファスカーボンを主成分とすることを特徴とする。この単層カーボンナノチューブ製造用陽極において、陽極がアモルファスカーボンを50質量%以上含むのが好ましい。また、この陽極は、金属触媒を含むのが好ましく、カーボンブラックとコールタールピッチの混合物を焼成して得られたアモルファスカーボン棒に形成された穴に金属触媒が充填された陽極であるのが好ましい。

10 本発明によれば、アーク放電による合成直後の粗製煤中にグラファイトが殆ど含まれないようにして、簡易な精製により高純度のカーボンナノチューブを製造することができる。

15 図面の簡単な説明

Fig. 1は、実施例1において陽極に使用したアモルファスカーボン棒と、比較例1において陽極に使用したグラファイト棒のX線回折測定の結果を示す図である。

- 20 Fig. 2は、実施例1において陽極に使用したアモルファスカーボン棒と、比較例1において陽極に使用したグラファイト棒を大気中において昇温速度5℃/分で昇温させたときの質量減少百分率曲線を示す図である。

- 25 Fig. 3は、実施例1において陽極にアモルファスカーボン棒を使用して製造した合成直後と精製後の単層カーボンナノチューブのX線回折（XRD）プロファイルと、比較例1において陽極にグラファイト棒を使用して製造した合成直後と精製後の単層カーボンナノチューブのXRDプロファイルを示す図である。

Fig. 4Aは、実施例1において陽極にアモルファスカーボン棒を使用して製造した精製後の単層カーボンナノチューブの走査電子顕微鏡（SEM）写真（30000倍）である。

Fig. 4Bは、Fig. 4Aの単層カーボンナノチューブの不純物の部分

を示すSEM写真（10000倍）である。

Fig. 5Aは、比較例1において陽極にグラファイト棒を使用して製造した精製後の単層カーボンナノチューブのSEM写真（30000倍）である。

Fig. 5Bは、Fig. 5Aの単層カーボンナノチューブのグラファイトの
5 部分を示すSEM写真（1000倍）である。

Fig. 6は、実施例1の単層カーボンナノチューブの試料にH₂を曝露した後の昇温脱離スペクトルを示す図である。

Fig. 7は、実施例2において陽極に使用したアモルファスカーボン棒と、
比較例2において陽極に使用したグラファイト棒と、参考例としてのグラファイト
10 粉末のX線回折測定の結果を示す図である。

Fig. 8は、実施例2において陽極に使用したアモルファスカーボン棒と、
比較例2において陽極に使用したグラファイト棒と、参考例としてのグラファイト
粉末を大気中において昇温速度5°C/分で昇温させたときの質量減少百分率曲
線を示す図である。

Fig. 9Aは、実施例2において陽極にアモルファスカーボン棒を使用して
製造した粗製煤と、比較例2において陽極にグラファイト棒を使用して製造した
粗製煤をそれぞれチャンバの天板から回収した合成直後（精製前）の煤のX線回
折測定の結果を示す図である。

Fig. 9Bは、実施例2において陽極にアモルファスカーボン棒を使用して
20 製造した粗製煤と、比較例2において陽極にグラファイト棒を使用して製造した
粗製煤をチャンバの側壁内面から回収した合成直後（精製前）の煤のX線回折測
定の結果を示す図である。

Fig. 10Aは、実施例2において陽極にアモルファスカーボン棒を使用し
て製造した粗製煤と、比較例2において陽極にグラファイト棒を使用して製造し
25 た粗製煤をチャンバの天板から回収して精製した煤のX線回折測定の結果を示す
図である。

Fig. 10Bは、実施例2において陽極にアモルファスカーボン棒を使用し
て製造した粗製煤と、比較例2において陽極にグラファイト棒を使用して製造し
た粗製煤をチャンバの側壁内面から回収して精製した煤のX線回折測定の結果を

示す図である。

発明を実施するための最良の形態

[カーボンナノチューブの製造]

- 5 本発明によるカーボンナノチューブの製造方法の実施の形態では、アーク放電によりカーボンナノチューブを含む煤を生成した後、得られた煤を精製することによってカーボンナノチューブを製造する方法において、アーク放電の際にアモルファスカーボンを主成分とする陽極を使用する。例えば、本発明によるカーボンナノチューブの製造方法の実施の形態は、アモルファスカーボンを主成分とする陽極を作製する工程と、この陽極を使用してアーク放電により単層カーボンナノチューブを含む煤を生成する工程と、生成された単層カーボンナノチューブを含む煤を大気中において350℃以上の温度で加熱して燃焼酸化する第1の燃焼酸化工程と、この第1の燃焼酸化工程で得られた煤を酸に浸して処理する第1の酸処理工程と、この第1の酸処理工程で得られた煤を大気中において第1の燃焼酸化工程の加熱温度以上且つ500℃以上の温度で加熱して燃焼酸化する第2の燃焼酸化工程と、この第2の燃焼酸化工程で得られた煤を酸に浸して処理する第2の酸処理工程とを備えている。また、第2の酸処理工程で得られた煤を真空中において加熱する真空加熱処理工程とを備えてもよい。以下、これらの工程について詳細に説明する。

20 (陽極作製工程)

- カーボンブラックにコールタールピッチを添加して混合し、粘土状の硬さになったら、固練り（硬いケーキ状の状態における混合に時間をかける操作）を行って、混合物にせん断を作用させて混ざりを良くし、この固練り終了後、円板状のモールドに詰めて、所定の温度（例えば130℃）で所定の圧力（例えば50 kg/cm²）を加えて成形する。次に、モールドを外して、窒素雰囲気下において加熱して焼成を行った後、徐冷し、円板を作製し、この円板からアモルファスカーボン棒（低黒鉛化度炭素棒）を作製し、このアモルファスカーボン棒の中心に穴を開け、この穴にFe、Ni、S（質量比10：10：1）またはC、Fe、Ni、S、CF_x（質量比30：10：10：1：1）の混合粉末からなる金属

触媒を充填して陽極を作製する。

- なお、陽極に使用するアモルファスカーボン棒は、実質的にアモルファスカーボンのみからなる炭素棒であるのが好ましいが、アモルファスカーボンを主成分とする炭素棒、好ましくはアモルファスカーボンを50質量%以上含む炭素棒であれば、不純物や結晶性カーボンを含んでもよい。

(カーボンナノチューブ生成工程)

- まず、アーク放電によりカーボンナノチューブを含む煤を生成する。アーク放電装置のチャンバに装着する一对の電極として、上記の陽極と、グラファイト棒からなる陰極を使用する。なお、アーク放電法では、放電時の電極間の温度が数千°Cに達し、陰極の炭素が高温のプラズマ中に気化し、気化した炭素がチャンバ内の不活性ガスによって冷却されて凝集し、チャンバ内に煤が堆積する。単層カーボンナノチューブは、チャンバの天板、内壁上部および陰極に堆積した煤に多く含まれており、多層カーボンナノチューブは、陰極堆積物中の柔らかい黒色部分に多く含まれている。

- 15 (第1の燃焼酸化工程)

- 次に、チャンバの天板、内壁上部および陰極に堆積した単層カーボンナノチューブを含む煤を回収する。このようにして回収された煤中には、単層カーボンナノチューブの他にアモルファスカーボンや金属を含むグラファイトカプセルなどの不純物が含まれているので、回収した煤を大気中において350°C以上、好ましくは350~550°C、さらに好ましくは450~550°C、最も好ましくは500°Cで加熱することによって不純物を燃焼させて除去する。このようにして、単層カーボンナノチューブ以外のアモルファスカーボンを燃焼させて除去することができる。また、回収した煤中には、フラーレンや、金属触媒を包含しているフラーレンが存在しており、この加熱によってフラーレンを破壊することもできる。なお、この第1の燃焼酸化工程では、回収した煤を大気中において加熱した後、その加熱温度より高い温度で加熱してもよい。

(第1の酸処理工程)

次に、この加熱後の煤を塩酸、硫酸、硝酸、シュウ酸などのいずれかの酸に浸し、室温下で放置した後、ろ過し、蒸留水で洗浄し、乾燥することによって、煤

中に残留している金属触媒を除去することができる。

(第2の燃焼酸化工程)

次に、得られた煤を大気中において500℃以上、好ましくは500～600℃、さらに好ましくは540～560℃、最も好ましくは550℃で加熱することによって、不純物を燃焼させて除去する。このようにして、単層カーボンナノチューブ以外のグラファイトカプセルを燃焼させて除去することができる。

(第2の酸処理工程)

次に、この加熱後の煤を塩酸に浸し、室温下で放置した後、ろ過し、蒸留水で洗淨し、乾燥することによって、煤中に残留している金属触媒を除去することができる。

(真空加熱処理工程)

その後、このようにして合成後に精製した単層カーボンナノチューブを真空中において1000℃以上、好ましくは1000～1500℃、さらに好ましくは1100～1300℃、最も好ましくは1200℃で加熱することによって、単層カーボンナノチューブの欠陥(酸化処理によって単層カーボンナノチューブに生じた欠陥)を修復することができる。

[カーボンナノチューブの評価]

(ラマン散乱分光法による評価)

一般に、光を物質に入射すると、光の一部が非弾性的に散乱され、散乱光には、入射光(励起光)と同じ波数の光 ν_0 の他に、波数の異なる $\nu_0 \pm \nu_R$ の光がごく僅かだけ含まれている。この現象はラマン効果と呼ばれ、励起光と分子振動や固体のフォノンまたはその他の素励起などとの相互作用による散乱はラマン散乱と呼ばれている。生じた励起光との波数のずれ ν_R は、ラマンシフトと呼ばれ、物質に固有な値となる。従って、ラマン散乱を測定すれば、物質中の素励起の状態を調べることができ、また、温度や圧力を変化させてラマン散乱を測定すれば、散乱強度やピーク位置のシフトなどの変化から物質内の状態の変化を調べることができる。

ラマン散乱分方法をカーボンナノチューブの評価に用いる場合、カーボンナノチューブの格子振動は、グラファイトの振動が基本となっているが、カーボンナ

ノチューブ特有の周期性から新たな効果が生じる。例えば、1枚のグラフェンシートを継ぎ目なく円筒状に巻くと、ブリージングモードと呼ばれる振動モードが出現する。この振動モードの振動数はチューブの直径に反比例することが知られているので、ラマン散乱によりブリージングモードの振動数を測定すると、チューブの直径の分布を知ることができる。

また、カーボンナノチューブ固有のラマンバンドであるGバンドのスペクトルの強度と、アモルファスカーボン由来のDバンドのスペクトルの強度の比（G/D比）を、合成後の単層カーボンナノチューブの純度を表す指標（不純物の混入度合いを表す尺度）とすることができる。

10 (TEM像による評価)

単層カーボンナノチューブのTEM像から、単層カーボンナノチューブがバンドルを形成していることや、単層カーボンナノチューブの壁面に欠陥が生じているか否かを確認することができる。

(昇温脱離法による評価)

15 昇温脱離スペクトル測定用の四重極質量分析計と、試料に気体を直接吹き付けるための気体曝露用のオリフィス（細孔）を有するガスドーズとを備えた装置を使用して、単層カーボンナノチューブに、吸着気体として H_2 または D_2 を吹き付けて吸着させた後、昇温させて昇温脱離スペクトル（TDS）を測定することにより、昇温脱離スペクトルのピーク温度やピーク形状から、単層カーボンナノ

20 チューブの欠陥の有無を判断することができる。

なお、単層カーボンナノチューブの試料の昇温脱離スペクトルを測定するためには、単層カーボンナノチューブの粉状の試料を金属基板に固定する必要がある。例えば、単層カーボンナノチューブを含む煤をエタノールなどの溶媒に入れた後に、超音波で分散させ、これを金属基板にエアブラシなどで吹き付けた後、液垂

25 れしない程度にドライヤーで乾燥することによって、試料を金属基板に固定することができる。あるいは、カーボンナノチューブをシートまたはフィルム状にして金属基板に固定してもよい。

上述した本発明によるカーボンナノチューブの製造方法の実施の形態に製造された単層カーボンナノチューブは、吸着気体として H_2 または D_2 を吹き付けて吸

着させた後、昇温速度 0.2 K/s で昇温させて測定された昇温脱離スペクトルにおいて、温度 $19.0 \sim 22.0 \text{ K}$ に半値幅 1.0 K 以下のピークを有する。この単層カーボンナノチューブは、透過型電子顕微鏡 (TEM) による格子像が鮮明に観察され、例えば、TEM 像で 100 nm 四方に 1 nm 程度の欠陥が 10

5 個以下しか確認されないため、欠陥が存在しないか、あるいは欠陥が殆どない単層カーボンナノチューブであると評価することができる。一方、このようなピークを有しない単層カーボンナノチューブは、格子欠陥が多い単層カーボンナノチューブであると評価することができる。

以下、本発明によるカーボンナノチューブおよびその製造方法の実施例について詳細に説明する。

10

実施例 1

60 質量%のカーボンブラック (東海カーボン株式会社製のシースト TA) に 40 質量%のコールタールピッチを添加して混合した。粘土状の硬さになったら、固練り (硬いケーキ状の状態における混合に時間をかける操作) を 3 時間行って、

15 混合物にせん断を作用させて混ざりを良くした。この固練り終了後、円板状 (直径約 100 mm 、厚さ 20 mm) のモールドに詰めて、 130°C で 50 kg/cm^2 の圧力を 3 分間加えて成形した。次に、モールドを外して、窒素雰囲気下において昇温速度 5°C/分 で 1000°C まで加熱し、この温度で 2 時間保持して焼成を行った後、徐冷し、直径 100 mm 、厚さ 20 mm の円板を作製した。この円

20 板から $6 \text{ mm} \times 6 \text{ mm} \times 70 \text{ mm}$ の角棒 (低黒鉛化度炭素棒 (アモルファスカーボン棒)) を作製し、中心に直径 3.2 mm 、深さ 50 mm の穴を開け、この穴に Fe、Ni、S (質量比 $10:10:1$) の混合粉末からなる金属触媒を充填して陽極を作製した。

次に、アーク放電装置のチャンバに装着する一対の電極として、作製した陽極と、直径 16 mm のグラファイト棒 (純度 99.9%) の陰極を使用して、以下

25 のようにアーク放電法により単層カーボンナノチューブを合成した。

まず、上記の一対の電極をアーク放電装置のチャンバに装着し、チャンバ内をロータリーポンプで排気して 10^{-2} Torr まで真空引きした後、陽極と陰極を接触させた状態で、 70 A の直流電流を流し、5 分間ベーキング処理して、充填

- した金属触媒の粉末を焼成させるとともに、炭化水素を分解させた。次に、チャンバ内を30分間冷却した後、チャンバ内にヘリウムガスを100 Torrまで満たし、再び 10^{-2} Torrまで真空引きし、その後、チャンバ内にヘリウムガスを100 Torrまで満たし、電極間距離を3 mmに保ちながら90 Aの電流
- 5 で5分間アーク放電を行った。なお、このアーク放電時間は、陽極の炭素棒の長さ依存し、また、アーク放電の電流値は、アーク電流密度（陽極の単位断面積あたりのアーク電流値）が 2.5 A/mm^2 になるように調整した。このアーク放電の終了後、30分間冷却し、チャンバの天板および内壁上部に堆積した煤と、陰極に堆積した煤を回収した。
- 10 このようにして回収された煤中には、単層カーボンナノチューブの他に不純物が含まれているので、以下のように不純物を除去した。
- まず、単層カーボンナノチューブ以外のアモルファスカーボンを燃焼によって除去するために、回収した煤を大気中において 450°C で30分間加熱して燃焼酸化した後、続けて 500°C で30分間加熱して燃焼酸化した。次に、この加熱
- 15 後の煤を6 Nの塩酸に浸して 60°C で12時間以上放置した後、ろ過し、 60°C で12時間以上乾燥した。この乾燥後の煤を再び大気中において 500°C で30分間加熱して燃焼酸化し、この加熱後の煤を6 Nの塩酸に浸して 60°C で12時間以上放置した後、ろ過し、 60°C で12時間以上乾燥した。この乾燥後の煤を
- 20 10^{-7} Torrの真空中において 1200°C で3時間加熱（アニール）し、精製された単層カーボンナノチューブを得た。

比較例 1

- アモルファスカーボン棒の代わりに、中心に直径3.2 mm、深さ85 mmの穴が形成された直径6 mm、長さ100 mmのグラファイト棒（純度99.9%）を使用した以外は、上述した実施例1と同様の方法により、単層カーボンナノ
- 25 チューブを合成し、精製した。

（実施例1および比較例1において陽極に使用した炭素棒の評価）

実施例1において陽極に使用したアモルファスカーボン棒と、比較例1において陽極に使用したグラファイト棒のX線回折（XRD）プロファイルをFig. 1に示す。

天然黒鉛またはHOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite (高配向性熱分解グラファイト)) のようなグラファイトでは、C軸方向の面間隔、すなわち(002)面の面間隔が0.335nmであり、XRDプロファイルに $2\theta = 26.4^\circ$ にピークが現れる。また、結晶子が長周期にわたって発達しているので回折強度も大きい。したがって、比較例1において陽極に使用したグラファイト棒のXRDプロファイルでは、Fig. 1に示すように、 $2\theta = 26.4^\circ$ に回折強度が大きいピークが現れている。

一方、実施例1において陽極に使用したアモルファスカーボン棒のXRDプロファイルには、Fig. 1に示すように、 $2\theta = 24.9^\circ$ に回折強度が低いブロードなピークが現れている。この結果から、(002)面の面間隔が0.357nmとグラファイトに比べて非常に大きく且つ回折強度が低いので、実施例1において陽極に使用した炭素棒が、規則正しい層構造を持たない乱層構造から構成される低黒鉛化度の炭素棒であることがわかる。

また、実施例1において陽極に使用したアモルファスカーボン棒と、比較例1において陽極に使用したグラファイト棒を大気中において昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温させたときの質量減少百分率曲線をFig. 2に示す。

炭素物質が酸素と反応するとCOやCO₂が生成するので、大気中における炭素材料の質量熱分析によって、炭素物質がどの温度で酸素と反応するかを調べることができる。一般に、グラファイトでは、酸化開始温度は 700°C であるが、低黒鉛化度の炭素材料では、その黒鉛化度にもよるが酸化開始温度は $400\sim 600^\circ\text{C}$ である。このように低黒鉛化度の炭素材料で酸化開始温度が低くなるのは、グラファイト構造ではない乱層構造の方が、酸素との反応場であるグラフィンのエッジが多数露出しており、また、数nmオーダーのグラフィンであるので、熱的に不安定な構造状態になるからである。Fig. 2に示すように、比較例1において陽極に使用したグラファイト棒では、約 700°C から質量減少が認められ、実施例1において陽極に使用したアモルファスカーボン棒では、約 500°C から質量減少が認められる。この結果からも、実施例1において陽極に使用した炭素棒が、規則正しい層構造を持たない乱層構造から構成される低黒鉛化度の炭素棒であることがわかる。

(実施例1および比較例1において製造した単層カーボンナノチューブの評価)

実施例1において陽極にアモルファスカーボン棒を使用して製造した合成直後と精製後の単層カーボンナノチューブのX線回折(XRD)プロファイルと、比較例1において陽極にグラファイト棒を使用して製造した合成直後と精製後の単層カーボンナノチューブのXRDプロファイルをFig. 3に示す。また、実施例1において陽極にアモルファスカーボン棒を使用して製造した精製後の単層カーボンナノチューブの走査電子顕微鏡(SEM)写真をFig. 4AおよびFig. 4Bに示し、比較例1において陽極にグラファイト棒を使用して製造した精製後の単層カーボンナノチューブのSEM写真をFig. 5AおよびFig. 5Bに示す。

Fig. 3に示すように、比較例1において製造した合成直後と精製後の単層カーボンナノチューブのXRDプロファイルには、 $2\theta = 26.4^\circ$ に回折強度が大きいピークが現れており、製造した単層カーボンナノチューブ中にグラファイトが含まれているのは明らかである。なお、精製後にグラファイトのピーク強度が大きくなっているのは、カーボンナノチューブの純度が高くなる一方で、大気中において 500°C で燃焼させてもグラファイトが酸化されずに残存し、体積当りに占めるグラファイトの濃度が大きくなったためである。また、比較例1において製造した精製後の単層カーボンナノチューブを走査電子顕微鏡(SEM)によって観察したところ、Fig. 5Aに示すように、単層カーボンナノチューブが観察された他、Fig. 5Bに示すように、 $10\sim 30\mu\text{m}$ の大きなグラファイトの塊が観察された。XRDプロファイルにおける強いグラファイトのピークは、このグラファイトの塊が原因であると考えられる。このようなグラファイトの塊は、アーク放電時の陽極のグラファイト棒が昇華せずに、アーク放電によるスパッタリングにより、グラファイトとして煤に散布されたことが原因であると考えられる。

一方、Fig. 3に示すように、実施例1において陽極にアモルファスカーボン棒を使用して製造した合成直後と精製後の単層カーボンナノチューブのX線回折(XRD)プロファイルには、グラファイトのピーク($2\theta = 26.4^\circ$ のピーク)は現れていない。なお、精製後の単層カーボンナノチューブのXRDプロ

- ファイルには、 $2\theta = 26.38^\circ$ のグラファイトの非常に小さいピークが現れているが、このピークは、アモルファスカーボン棒に由来するピークではなく（F i g . 1 に示すようにアモルファスカーボン棒に由来するピークは $2\theta = 24.9^\circ$ のピーク）、アーク放電により生成された（金属触媒を覆う）グラファイト
- 5 カプセルなどの僅かなグラファイトに由来するピークであると推測される。また、合成直後の単層カーボンナノチューブのXRDプロファイルに現れていたF e / N i 合金のピーク（ $2\theta = 43.6^\circ$ 付近のピークと $2\theta = 50.8^\circ$ 付近のピーク）は、精製後の単層カーボンナノチューブのXRDプロファイルには観察されず、精製によって金属触媒が取り除かれていることがわかる。また、実施例1に
- 10 において製造した精製後の単層カーボンナノチューブを走査電子顕微鏡（SEM）によって観察したところ、F i g . 4 A に示すように、単層カーボンナノチューブが万遍なく観察された。また、ごく一部に、金属触媒を覆うグラファイトカプセルと考えられる数nmの大きさのナノ粒子が凝集した $1 \sim 3 \mu\text{m}$ の凝集体が観察された。
- 15 また、実施例1において陽極にアモルファスカーボン棒を使用して製造した合成直後および精製後の単層カーボンナノチューブの単位質量当たりのX線回折（XRD）プロファイルにおける（002）面のグラファイトのピーク強度の測定をそれぞれ2回行った。その結果、合成直後および精製後の単層カーボンナノチューブの単位質量当たりのX線回折（XRD）プロファイルにおける（002）
- 20 面のグラファイトのピーク強度は、1回目の測定では、それぞれ $2.6 \text{ cps} / \text{mg}$ 、 $215 \text{ cps} / \text{gm}$ であり、2回目の測定では、それぞれ $0 \text{ cps} / \text{mg}$ 、 $80 \text{ cps} / \text{gm}$ であった。また、比較例1において製造した合成直後と精製後の単層カーボンナノチューブの単位質量当たりのX線回折（XRD）プロファイルにおける（002）面のグラファイトのピーク強度の測定をそれぞれ2回行っ
- 25 た。その結果、合成直後および精製後の単層カーボンナノチューブの単位質量当たりのX線回折（XRD）プロファイルにおける（002）面のグラファイトのピーク強度は、1回目の測定では、それぞれ $400 \text{ cps} / \text{mg}$ 、 $2062.7 \text{ cps} / \text{gm}$ であり、2回目の測定では、それぞれ $538.8 \text{ cps} / \text{mg}$ 、 $2306.4 \text{ cps} / \text{gm}$ であった。なお、「cps」は「counts per

second」である。これらの結果を表1に示す。

表1

	比較例 1	実施例 1
合成直後	400~583.8 (cps/mg)	0~2.6 (cps/mg)
精製後	2062.7~2306.4 (cps/mg)	80~215 (cps/mg)

表1からわかるように、実施例1において陽極にアモルファスカーボン棒を使用して製造した合成直後および精製後の単層カーボンナノチューブに含まれるグラファイトは、比較例1において製造した合成直後と精製後の単層カーボンナノチューブに含まれるグラファイトと比べて非常に少なくなっている。

また、実施例1において陽極にアモルファスカーボン棒を使用して製造した合成直後および精製後の単層カーボンナノチューブのラマン散乱分光測定をそれぞれ2回行った。その結果、合成直後および精製後の単層カーボンナノチューブのラマン強度比(D/G)は、1回目のラマン散乱分光測定では、それぞれ23.5、85.0であり、2回目のラマン散乱分光測定では、それぞれ40.0、100であった。また、比較例1において製造した合成直後と精製後の単層カーボンナノチューブのラマン散乱分光測定をそれぞれ2回行った。その結果、合成直後および精製後の単層カーボンナノチューブのラマン強度比(D/G)は、1回目のラマン散乱分光測定では、それぞれ34.5、76.0であり、2回目のラマン散乱分光測定では、それぞれ52.6、80.0であった。これらの結果を表2に示す。

表2

	比較例 1	実施例 1
合成直後	34.5~52.6	23.5~40.0
精製後	76.0~80.0	85.0~100

20

表2からわかるように、実施例1において陽極にアモルファスカーボン棒を使用して製造した精製後の単層カーボンナノチューブでは、ラマン強度比(D/G)が85~100と非常に高く、純度が非常に高くなっている。これは、単位体積に占めるグラファイトが非常に少なくなった分だけ、不純物が非常に少なく、カーボンナノチューブの純度が非常に高くなったことを意味している。

25

また、実施例1および比較例1で得られた単層カーボンナノチューブをTEMで観察したところ、試料の長さ（チューブの長さ）は1～3 μm程度であり、チューブの全長が比較的長いハイウェイジャンクション型と呼ばれる単層カーボンナノチューブであった。また、実施例1で得られた単層カーボンナノチューブのTEM像では、単層カーボンナノチューブがバンドルを形成し、各々の単層カーボンナノチューブの壁面が非常に鮮明に確認された。このTEM像から、実施例1で得られた単層カーボンナノチューブでは、欠陥が存在しないか、あるいは欠陥が殆どないカーボンナノチューブであることがわかる。

また、昇温脱離スペクトル測定用の四重極質量分析計と、金属基板に固定した試料に気体を直接吹き付けるための気体曝露用の直径20 μmのオリフィス（細孔）を有するガストーザーとを備えた装置を使用して、実施例1で得られた単層カーボンナノチューブの試料の温度を13 Kに保持し、それぞれの試料に、吸着気体としてH₂またはD₂を流量1 L/sで吹き付けて吸着させた後、昇温速度0.2 K/sで昇温させて昇温脱離スペクトルを測定した。

なお、単層カーボンナノチューブの粉状の試料を金属基板に固定するために、実施例1で得られた単層カーボンナノチューブを含む煤10 mgをエタノール1.00 ccに入れた後に、超音波（200 W、39 kHz）で60分間分散させ、これを銀パッドに固定された1 cm²の銅基板にエアブラシで吹き付けた後、液垂れしない程度にドライヤーで乾燥した。

実施例1の単層カーボンナノチューブの試料にそれぞれ50 L、100 L、200 L、300 L、500 LのH₂を曝露した後の昇温脱離スペクトルでは、Fig. 6に示すように、曝露量300～500 Lで試料温度20.5 Kに鋭いピークが観測され、曝露量300 Lおよび500 Lで半値幅0.9 Kであった。また、実施例1の単層カーボンナノチューブの試料に50 L、100 L、300 L、500 L、700 L、1000 LのD₂を曝露した後の昇温脱離スペクトルでは、曝露量300～1000 Lで試料温度20.3 Kに鋭いピークが観測され、曝露量700 Lおよび1000 Lで半値幅0.9 Kであった。

なお、実施例1において陽極にアモルファスカーボン棒を使用して製造した精製後の単層カーボンナノチューブの回収率は、合成直後の単層カーボンナノチュ

ープに対して5～10質量%であり、純度は99%以上（金属0.5質量%以下、カーボンナノカプセル0.5質量%以下）であった。

比較例2

粒度配合した石油系針状コークスに、バインダーとして軟化点98℃、固定炭素58%のコールタールピッチ（結合材）を30質量%の割合で配合し、ウエルナー捏合機により140℃で十分に混合して、均一なペーストを作製した。このペーストを押出成形装置のコンテナに充填し、円筒ノズルに軸芯マンドレルを装着して40kg/cm²以上の押出圧力により成形体とした。この成形体を焼成炉に入れて1000℃で焼成炭化した後、LWG炉内に配置し、3000℃で黒鉛化処理して、直径6mm、長さ100mmで、中心に直径3.2mm、深さ70mmの穴を有するロッド（グラファイト棒）を得た。

また、鉄粉（和光純薬工業株式会社製の100メッシュの鉄粉）とニッケル粉末（和光純薬株式会社製の100メッシュのニッケル粉末）と硫黄（三津和化学薬品株式会社製のHigh Purity 5-N Grade）とグラファイト粉末（和光純薬工業株式会社製）とCF_x（Poly（carbon monofluoride））（ダイキン工業株式会社製）を乳鉢で混合して、C、Fe、Ni、S、CF_x（質量比30：10：10：1：1）の混合粉末からなる金属触媒を用意し、この金属触媒をグラファイト棒の穴に充填して陽極を作製した。

次に、アーク放電装置のチャンバに装着する一対の電極として、作製した陽極と、直径16mmのグラファイト棒（純度99.9%）の陰極を使用して、以下のようにアーク放電法により単層カーボンナノチューブを合成した。

まず、上記の一対の電極をアーク放電装置のチャンバに装着し、チャンバ内をロータリーポンプで排気して10⁻²Torrまで真空引きした後、陽極と陰極を接触させた状態で、28.6A（電流密度1.01A/mm²）の電流を3分間、37.9A（電流密度1.34A/mm²）の電流を3分間、47.5A（電流密度1.68A/mm²）の電流を3分間、56.8A（電流密度2.01A/mm²）の電流を3分間、66.4A（電流密度2.35A/mm²）の電流を5分間流してアニール処理を行った。なお、電流密度は、陽極の単位断面積当りの電流

値であり、電流値をロッドの断面積 28.26 mm^2 で割った値である。

次に、チャンバ内にヘリウムガスを 100 Torr まで満たし、電極間距離を 3 mm に保ちながら 75.8 A （電流密度 2.68 A/mm^2 ）の電流を流してアーク放電を行った。このアーク放電は、陽極がある程度消費されたところで終了した。このアーク放電の終了後、チャンバの天板および側壁内面に堆積した煤を回収した。

このようにして回収された煤中には、単層カーボンナノチューブの他に不純物が含まれているので、以下のように不純物を除去した。

まず、単層カーボンナノチューブ以外のアモルファスカーボンを燃焼によって除去するために、回収した煤を通気性のよいSUS容器に入れ、マッフル炉（ヤマト科学株式会社製のFM37）に設置し、大気中において 450°C で30分間加熱して燃焼酸化した後、続けて 500°C で30分間加熱して燃焼酸化した。次に、ねじロビンに燃焼酸化後の煤を入れ、6Nの塩酸溶液（和光純薬工業株式会社製の試薬特級塩酸 $35.0\sim 37.0$ 質量%と精製水を容量 $1:1$ で混合して調製した溶液） 100 mL に浸して、 60°C に保温して一昼夜静置（一次酸処理）した後、メンブランフィルタ（ADVANTEC製のPTFE T300A047A）を用いて、廃液が酸を示さなくなるまで溶液を精製水でろ過し、洗浄した。このようにして洗浄した煤を大気中において 60°C で一昼夜乾燥させた。この乾燥後の煤を再び大気中において 500°C で30分間加熱して燃焼酸化した。この燃焼酸化後の煤を上記と同じ6Nの塩酸溶液に浸して、 60°C に保温して一昼夜静置（二次酸処理）した後、上記と同じメンブランフィルタを用いて、廃液が酸を示さなくなるまで溶液を精製水でろ過し、洗浄した。このようにして洗浄した煤を大気中において 60°C で一昼夜乾燥させて、精製された単層カーボンナノチューブを得た。

25 実施例 2

60 質量%のカーボンブラック（東海カーボン株式会社製のシーストTA）に 40 質量%のコールタールピッチを添加して混合した。粘土状の硬さになったら、固練り（硬いケーキ状の状態における混合に時間をかける操作）を3時間行って、混合物にせん断を作用させて混ざりを良くした。この固練り終了後、円板状（直

径約100 mm、厚さ20 mm)のモールドに詰めて、130°Cで50 kg/cm²の圧力を3分間加えて成形した。次に、モールドを外して、窒素雰囲気下において昇温速度5°C/分で1000°Cまで加熱し、この温度で2時間保持して焼成を行った後、徐冷し、直径100 mm、厚さ20 mmの円板を作製した。この円板から6 mm×6 mm×70 mmの角棒(低黒鉛化度炭素棒(アモルファスカーボン棒))を作製し、中心に直径3.2 mm、深さ50 mmの穴を開けた。この角棒の角をサンドペーパーで落として、断面を八角形にした。

また、グラファイト粉末(和光純薬工業株式会社製)に代えて、アモルファスカーボン棒に穴を開けるとともに角を落として八角形の棒に加工する際に生じた粉末を使用した以外は、比較例2と同様の混合粉末からなる金属触媒をアモルファスカーボン棒の穴に充填して陽極を作製した。

次に、作製した陽極を使用して、30.0 A(電流密度1.01 A/mm²)の電流を3分間、40.0 A(電流密度1.34 A/mm²)の電流を3分間、50.0 A(電流密度1.68 A/mm²)の電流を3分間、60.0 A(電流密度2.01 A/mm²)の電流を3分間、70.0 A(電流密度2.35 A/mm²)の電流を5分間流してアニール処理を行い、陽極と陰極を接触させた状態で80.0 A(電流密度2.68 A/mm²)の電流を流してアーク放電を行った以外は、比較例2と同様の方法により、合成した単層カーボンナノチューブを含む煤を回収した。なお、本実施例では、電流密度は電流値をロッドの断面積29.82 mm²で割った値である。

このようにして回収された煤中には、単層カーボンナノチューブの他に不純物が含まれているので、比較例2と同様の方法により、不純物を除去して、精製された単層カーボンナノチューブを得た。

(実施例2および比較例2において陽極に使用した炭素棒の評価)

実施例2において陽極に使用したアモルファスカーボン棒と、比較例2において陽極に使用したグラファイト棒と、参考例としてのグラファイト粉末(和光純薬工業株式会社製)のX線回折(XRD)プロファイルをFig. 7に示す。

理論的なグラファイトのXRDプロファイルでは、回折角度 $2\theta = 26.38^\circ$ 付近にピークが現れ、このピークは六方晶系グラファイトの(002)面に由来

する。六方晶系グラファイトのC軸方向の平均面間隔、すなわち(002)面の平均面間隔dは、波長 λ をX線源として用いたCuK α 線の0.1541nmとすると、Braggの式($d = \lambda / 2 \sin \theta$)より0.3379nmになる。

Fig. 7に示すように、参考例としてのグラファイト粉末および比較例2において陽極に使用したグラファイト棒のXRDプロファイルでは、それぞれ回折角度 $2\theta = 26.55^\circ$ および $2\theta = 26.48^\circ$ にピークが現れている。また、結晶子が長周期にわたって発達しているため回折強度も大きい。そのため、Fig. 7に示すように、それぞれ回折角度 $2\theta = 26.55^\circ$ および $2\theta = 26.48^\circ$ に回折強度が大きいピークが現れている。これらの(002)面の平均面間隔dは、それぞれ0.3357nmおよび0.3366nmになり、理論的なグラファイトのXRDプロファイルの回折角度および(002)面の平均面間隔dと良く一致していることから、いずれもグラファイト結晶構造が高度に発達しているといえる。六方晶系グラファイトの(002)面の平均面間隔dよりも小さな値になっているのは、菱面体晶系グラファイトの回折角度が 26.60° であり、(002)面の平均面間隔dが0.3349nmであることから、菱面体晶系グラファイトが存在するためであると考えられる。これは、高度に黒鉛構造が発達したグラファイト粉末が微細化された際に、応力が作用して菱面体晶系グラファイトに構造が転移するためであると考えられる。

一方、実施例2において陽極に使用したアモルファスカーボン棒のXRDプロファイルでは、Fig. 7に示すように、それぞれ回折角度 $2\theta = 24.99^\circ$ および 24.55° に回折強度が低いブロードなピークが現れている。これらの(002)面の平均面間隔dは、それぞれ0.3563nmおよび0.3626nmになる。実施例2において陽極に使用したアモルファスカーボン棒では、グラファイト粉末および比較例2において陽極に使用したグラファイト棒と比べて、ピークの回折角度が低角側にシフトし、(002)面の平均面間隔dが大きな値になっている。このように回折強度が低いブロードなピークになり、ピークの回折角度が低角側にシフトするのは、平行に積層した炭素六角網平面の枚数が少なく、その積層に乱れが大きいためである。また、(002)面の平均面間隔dが大きな値になっているのは、アモルファスカーボンでは炭素六角網平面が規則正

しい層構造を持たない乱層構造をとっているためである。

- また、実施例2において陽極に使用したアモルファスカーボン棒と、比較例2において陽極に使用したグラファイト棒と、参考例としてのグラファイト粉末(和光純薬工業株式会社製)を大気中において昇温速度5℃/分で昇温させたときの質量減少百分率曲線をFig. 8に示す。

- 炭素物質が酸素と反応するとCOやCO₂が生成するので、大気中における炭素材料の質量熱分析によって、炭素物質がどの温度で酸素と反応するかを調べることができる。一般に、グラファイトでは、酸化開始温度は700℃であるが、低黒鉛化度の炭素材料では、その黒鉛化度にもよるが酸化開始温度は400~600℃である。このように低黒鉛化度の炭素材料で酸化開始温度が低くなるのは、グラファイト構造ではない乱層構造の方が、酸素との反応場であるグラフィンのエッジが多数露出しており、また、数nmオーダーのグラフィンであるので、熱的に不安定な構造状態になるからである。

- Fig. 8に示すように、参考例としてのグラファイト粉末および比較例2において陽極に使用したグラファイト棒では、約600℃から質量減少が認められる。一方、実施例2において陽極に使用したアモルファスカーボン棒では、約500℃から質量減少が認められる。これらの結果からも、実施例2において陽極に使用したアモルファスカーボン棒が、規則正しい層構造を持たない乱層構造から構成される低黒鉛化度の炭素棒であることがわかる。

- 20 (実施例2および比較例2において製造した単層カーボンナノチューブの評価)

- 実施例2において陽極にアモルファスカーボン棒を使用して製造した粗製煤と、比較例2において陽極にグラファイト棒を使用して製造した粗製煤をそれぞれチャンバの天板から回収した合成直後(精製前)の煤のX線回折(XRD)プロファイルをFig. 9Aに示し、これらのアモルファスカーボン棒およびグラファイト棒を使用して製造した粗製煤をそれぞれチャンバの側壁内面から回収した合成直後(精製前)の煤のX線回折(XRD)プロファイルをFig. 9Bに示す。また、実施例2において陽極にアモルファスカーボン棒を使用して製造した粗製煤と、比較例2において陽極にグラファイト棒を使用して製造した粗製煤をチャンバの天板から回収して精製した煤のX線回折(XRD)プロファイルをFig.

10 Aに示し、これらのアモルファスカーボン棒およびグラファイト棒を使用して製造した粗製煤をそれぞれチャンバの側壁内面から回収して精製した煤のX線回折 (XRD) プロファイルをF i g. 10 Bに示す。

これらの図に示すように、比較例2において製造した粗製煤をチャンバの天板
5 および側壁内面から回収した合成直後と精製後の煤のXRDプロファイルには、
 $2\theta = 26.38^\circ$ 付近に六方晶系グラファイトの(002)面に由来する回折強度が大きいピークが現れており、回収した煤中にグラファイトが含まれているのは明らかである。なお、精製後にグラファイトのピーク強度が大きくなっているのは、カーボンナノチューブの純度が高くなる一方で、大気中において500℃
10 で燃焼させてもグラファイトが酸化されずに残存し、体積当りに占めるグラファイトの濃度が大きくなったためである。

一方、これらの図に示すように、実施例2において陽極にアモルファスカーボン棒を使用して製造した粗製煤をチャンバの天板および側壁内面から回収した合成直後と精製後の煤のXRDプロファイルには、グラファイトのピーク ($2\theta =$
15 26.38° 付近のピーク) が現れていない。なお、チャンバの天板および側壁内面から回収して精製した煤のXRDプロファイルには、 $2\theta = 26.19^\circ$ 付近と $2\theta = 26.68^\circ$ 付近のピークが現れている。これらのピークは、アーク放電により生成された(金属触媒を覆う)グラファイトカプセルなどの僅かなグラファイトに由来するピークであると推測され、チャンバの天板および側壁内面
20 から回収して精製した煤には、面間隔の異なる結晶子が混在していること、すなわち乱層構造のグラファイト系不純物と規則的積層構造のグラファイト系不純物が混在していることを示している。

また、チャンバの天板および側壁内面から回収した合成直後の煤のXRDプロファイルに現れていた金属触媒 (FeとNi) 由来のピーク ($2\theta = 43.6^\circ$ 付近のピークと $2\theta = 50.8^\circ$ 付近のピーク) は、精製後の煤のXRDプロファイルには観察されず、精製によって金属触媒が取り除かれていることがわかる。
25

また、実施例2において陽極にアモルファスカーボン棒を使用して製造した粗製煤と、比較例2において陽極にグラファイト棒を使用して製造した粗製煤をチャンバの側壁内面から回収した合成直後(精製前)の煤を走査電子顕微鏡 (SE

M) によって観察したところ、いずれのSEMでも約10～15nmの小さな金属触媒粒子と、その周りを覆うアモルファスカーボンと、繊維状の単層カーボンナノチューブが観察された。

- 5 また、実施例2において陽極にアモルファスカーボン棒を使用して製造した粗製煤と、比較例2において陽極にグラファイト棒を使用して製造した粗製煤をそれぞれチャンバの側壁内面から回収して精製した煤を走査電子顕微鏡（SEM）によって観察したところ、金属触媒粒子とアモルファスカーボンが除去されることが観察され、単層カーボンナノチューブが高純度化されていることが確認された。比較例2において陽極にグラファイト棒を使用して製造した粗製煤をチャンバの側壁内面から回収して精製した煤のSEM写真では、グラファイト棒またはグラファイト粉末のSEM写真と良く似た形状の塊が観察された。この塊はスパッタにより混入した陽極の一部（グラファイトの塊）であると考えられる。
- 10 また、実施例2において陽極にアモルファスカーボン棒を使用して製造した粗製煤をチャンバの側壁内面から回収して精製した煤のSEM写真では、その陽極に使用したアモルファスカーボン棒のSEM写真と良く似た形状の直径約30～150nmの粒子と直径約10nmの小さい粒子が観察された。直径約30～150nmの粒子は、陽極からのスパッタにより混入した粒子であると考えられ、直径約10nmの小さい粒子は、アーク放電により蒸発、昇華した原子状の炭素から生成したグラファイトであると考えられる。
- 15 また、実施例2において陽極にアモルファスカーボン棒を使用して製造した粗製煤と、比較例2において陽極にグラファイト棒を使用して製造した粗製煤をそれぞれチャンバの側壁内面から回収した合成直後（精製前）および精製後の煤のラマン散乱分光測定を行った。その結果、実施例2では、合成直後（精製前）および精製後の煤のラマン強度比（D/G）が、それぞれ13.8～14.1および92.7～113.2であり、比較例2では、合成直後（精製前）および精製後の煤のラマン強度比（D/G）が、それぞれ28.6～41.2および76.0～80.0であった。これらの結果を表3に示す。
- 20
- 25

表 3

	比較例 2	実施例 2
合成直後	28.6~41.2	13.8~14.1
精製後	76.0~80.0	92.7~113.2

表 3 からわかるように、実施例 2 において陽極にアモルファスカーボン棒を使用して製造した粗製煤をチャンバの側壁内面から回収して精製した煤では、ラマン強度比 (D/G) が 92.7~113.2 と非常に高く、純度が非常に高くなっている。これは、単位体積に占めるグラファイトが非常に少なくなった分だけ、不純物が非常に少なく、カーボンナノチューブの純度が非常に高くなったことを意味している。

請求の範囲

1. アーク放電によりカーボンナノチューブを含む煤を生成した後、得られた煤を精製することによってカーボンナノチューブを製造する方法において、アーク放電の際にアモルファスカーボンを主成分とする陽極を使用することを特徴とする、カーボンナノチューブの製造方法。
5
2. 前記アモルファスカーボンを主成分とする陽極が、アモルファスカーボンを50質量%以上含むことを特徴とする、請求項1に記載のカーボンナノチューブの製造方法。
10
3. 前記アモルファスカーボンを主成分とする陽極が金属触媒を含むことを特徴とする、請求項1または2に記載のカーボンナノチューブの製造方法。
4. 前記アモルファスカーボンを主成分とする陽極が、カーボンブラックとコールタールピッチの混合物を焼成して得られたアモルファスカーボン棒に形成された穴に金属触媒が充填された陽極であることを特徴とする、請求項1または2に記載のカーボンナノチューブの製造方法。
15
5. 前記金属触媒がFeとNiとSを含む混合粉末からなることを特徴とする、請求項3または4に記載のカーボンナノチューブの製造方法。
20
6. 前記精製が、前記カーボンナノチューブを含む煤を大気中において350℃以上の温度で加熱して燃焼酸化する第1の燃焼酸化工程を含むことを特徴とする、請求項1乃至5のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。
25
7. 前記精製が、前記第1の燃焼酸化工程で得られた煤を酸に浸して処理する第1の酸処理工程を含むことを特徴とする、請求項6に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

8. 前記精製が、前記第1の酸処理工程で得られた煤を大気中において前記第1の燃焼酸化工程の加熱温度以上且つ500℃以上の温度で加熱して燃焼酸化する第2の燃焼酸化工程を含むことを特徴とする、請求項7に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

5

9. 前記精製が、前記第2の燃焼酸化工程で得られた煤を酸に浸して処理する第2の酸処理工程を含むことを特徴とする、請求項8に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

10

10. 前記精製が、前記第2の酸処理工程で得られた煤を真空中において加熱する真空加熱処理工程を含むことを特徴とする、請求項9に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

11. 前記真空加熱処理工程の加熱温度が1000℃以上であることを特徴とする、請求項10に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

15

12. 前記カーボンナノチューブが単層カーボンナノチューブであることを特徴とする、請求項1乃至11のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

20

13. ラマン散乱分光測定において、カーボンナノチューブ固有のラマンバンドであるGバンドのスペクトルの強度と、アモルファスカーボン由来のDバンドのスペクトルの強度の比(G/D比)が85~115であることを特徴とする、カーボンナノチューブ。

25

14. 吸着気体としてH₂またはD₂を吹き付けて吸着させた後、昇温速度0.2 K/sで昇温させて測定された昇温脱離スペクトルにおいて、温度19.0~22.0 Kに半値幅1.0 K以下のピークを有することを特徴とする、請求項13に記載のカーボンナノチューブ。

15. 透過型電子顕微鏡 (TEM) 像において、100 nm 四方に 1 nm 程度の欠陥が 10 個以下であることを特徴とする、請求項 13 または 14 に記載のカーボンナノチューブ。

5

16. 前記カーボンナノチューブが単層カーボンナノチューブであることを特徴とする、請求項 13 乃至 15 のいずれかに記載のカーボンナノチューブ。

10 17. アモルファスカーボンを主成分とすることを特徴とする、単層カーボンナノチューブ製造用陽極。

18. 前記陽極がアモルファスカーボンを 50 質量%以上含むことを特徴とする、請求項 17 に記載の単層カーボンナノチューブ製造用陽極。

15 19. 前記陽極が金属触媒を含むことを特徴とする、請求項 17 または 18 に記載の単層カーボンナノチューブ製造用陽極。

20 20. 前記陽極がカーボンブラックとコールタールピッチの混合物を焼成して得られたアモルファスカーボン棒に形成された穴に金属触媒が充填された陽極であることを特徴とする、請求項 17 または 18 に記載の単層カーボンナノチューブ製造用陽極。

FIG.1

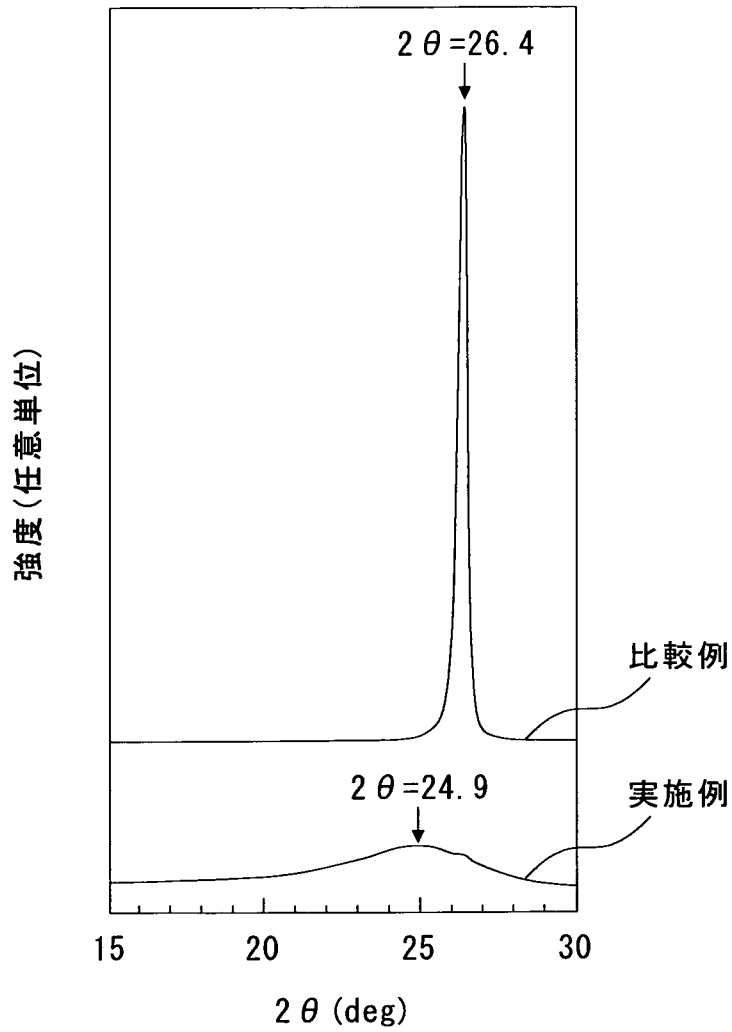


FIG.2

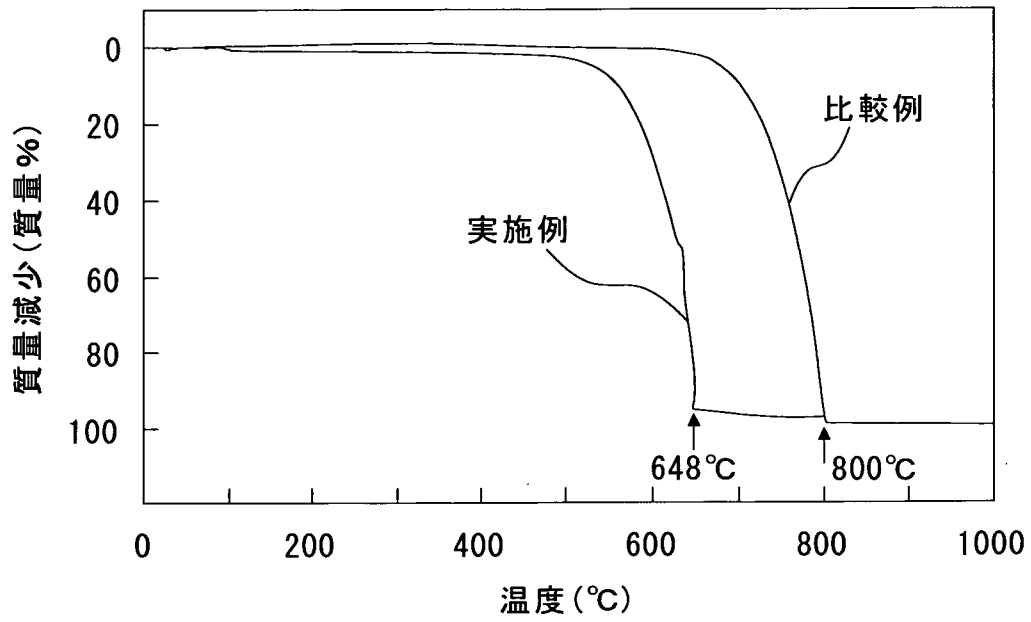
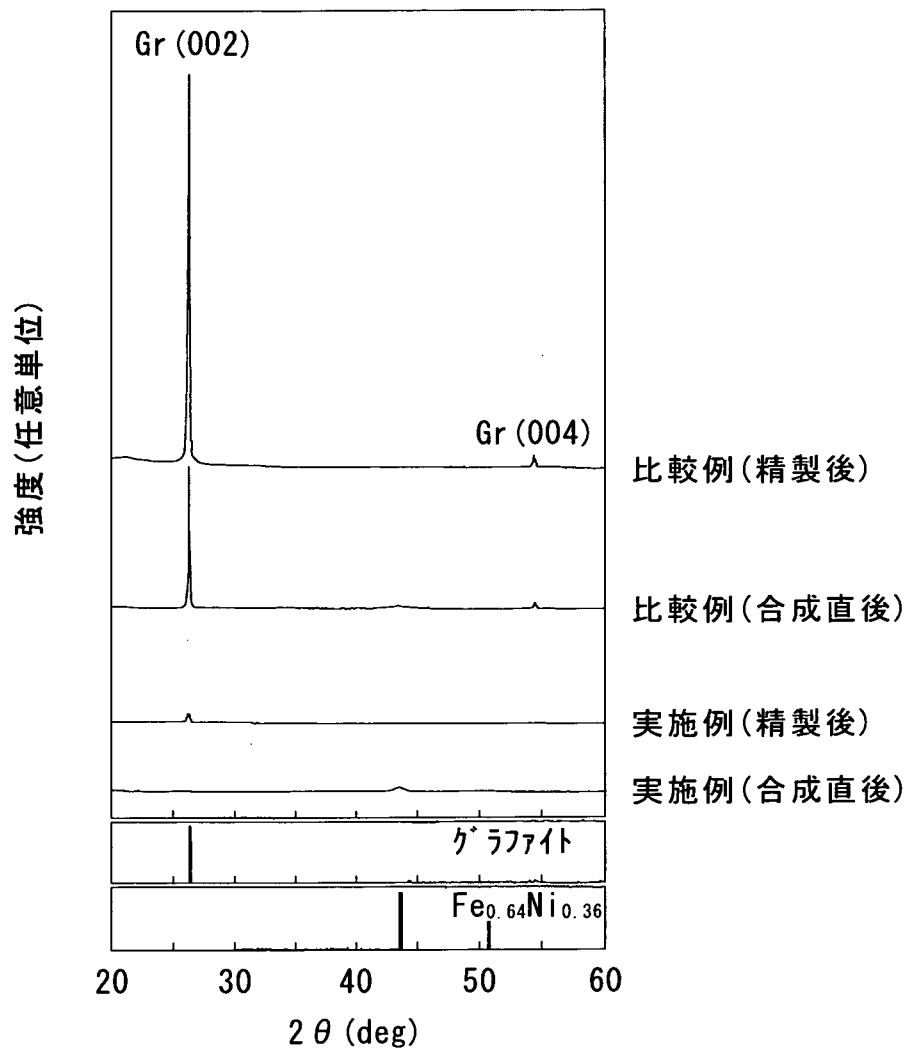


FIG.3



4/10

FIG.4A

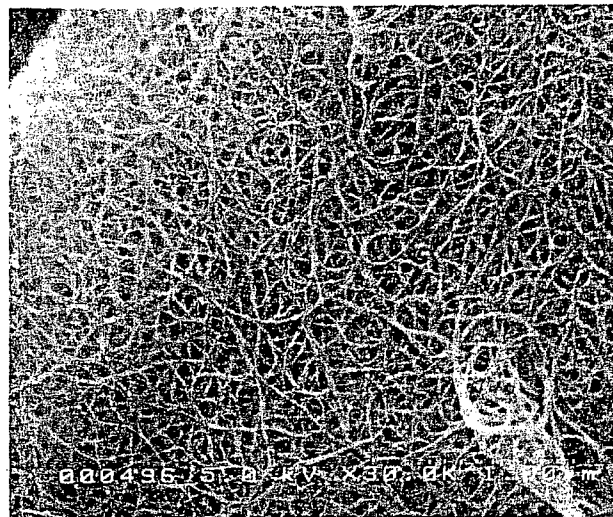


FIG.4B

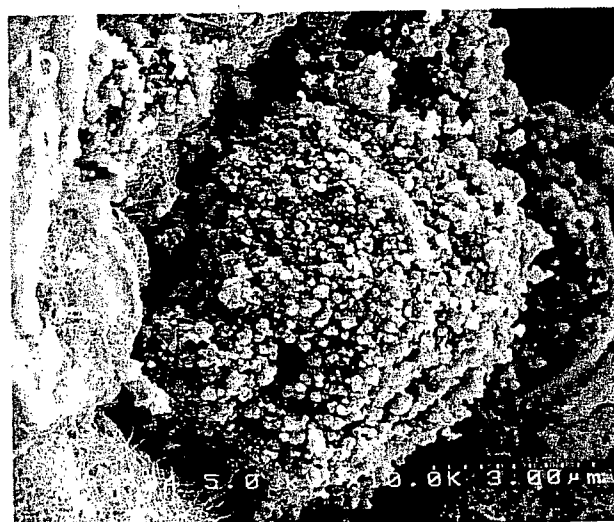


FIG.5A

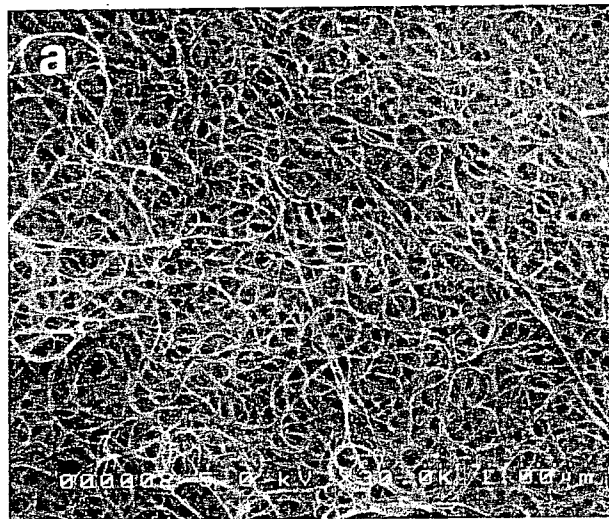


FIG.5B

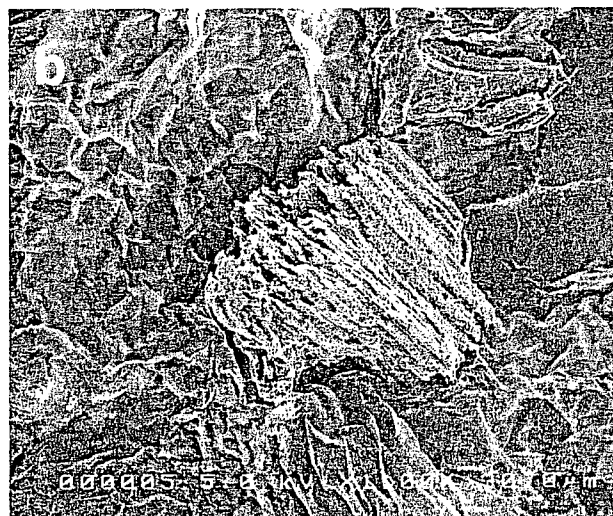
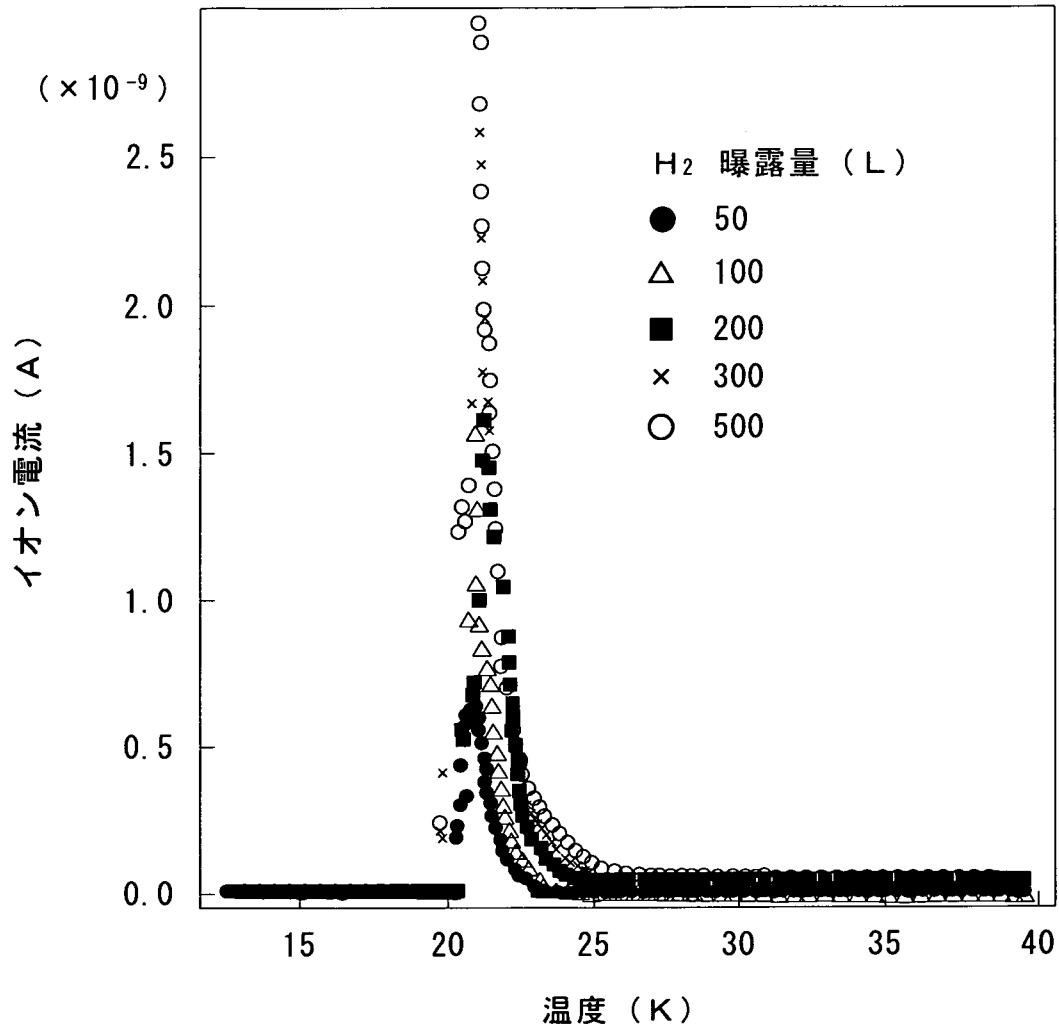


FIG.6



7/10

FIG.7

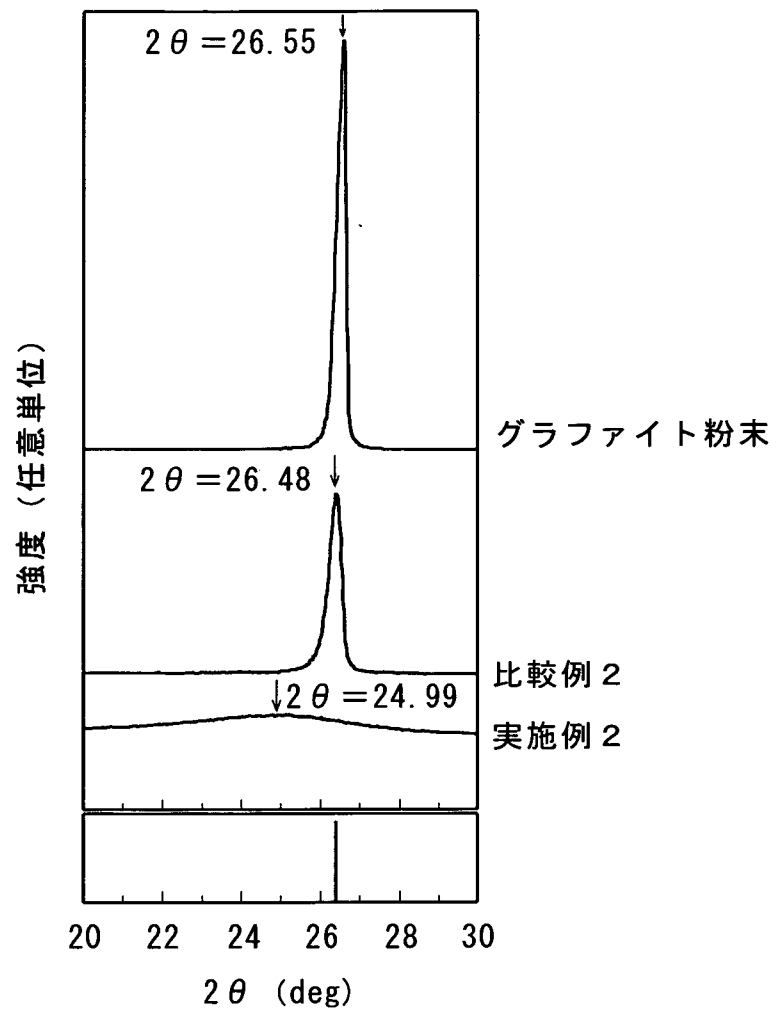


FIG.8

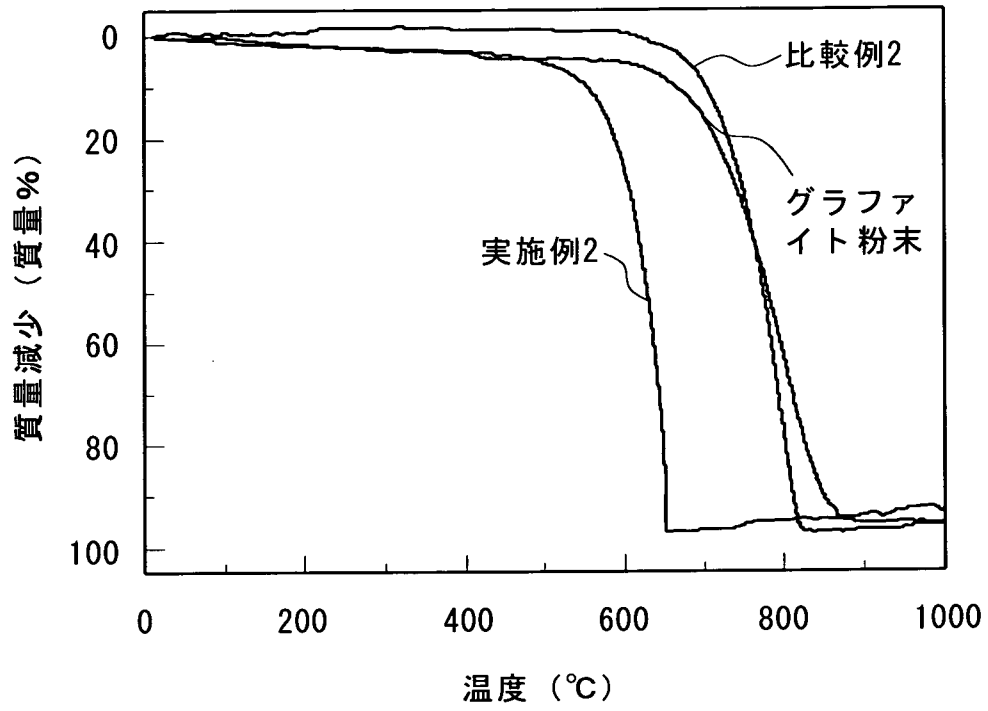


FIG.9A

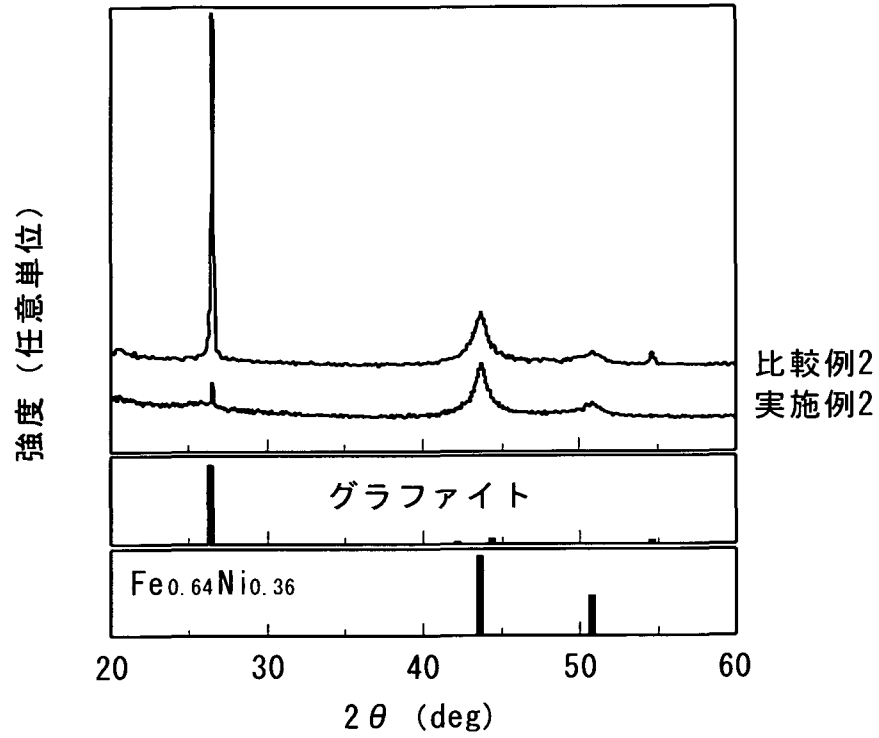
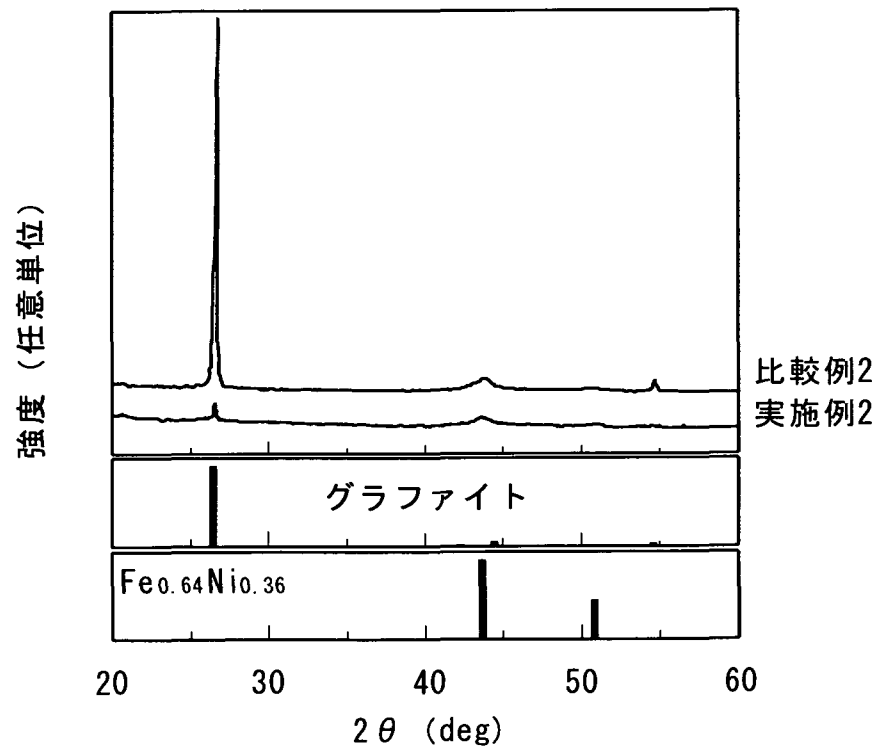


FIG.9B



10/10

FIG.10A

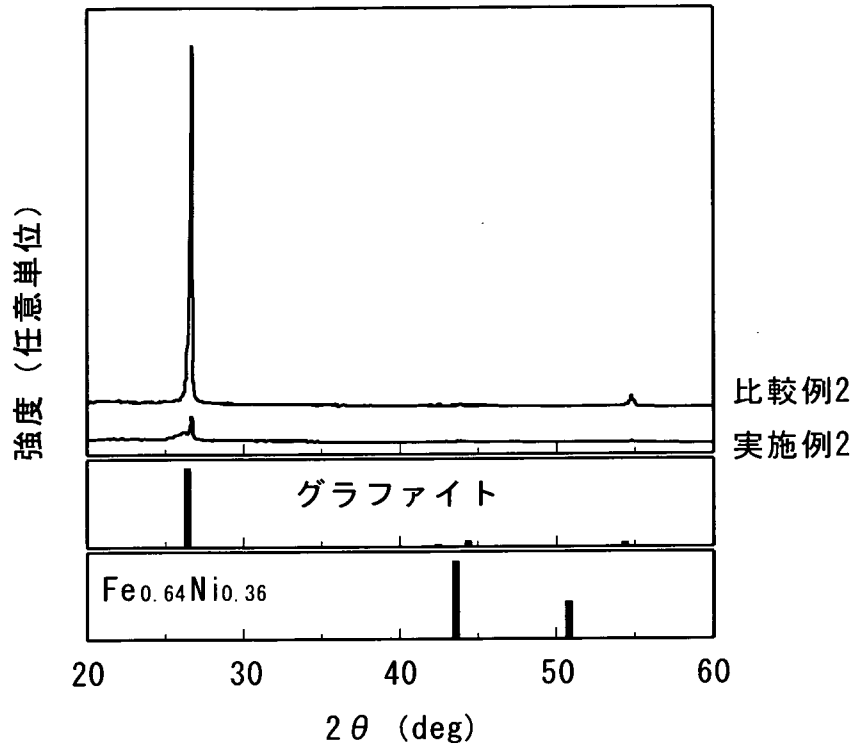
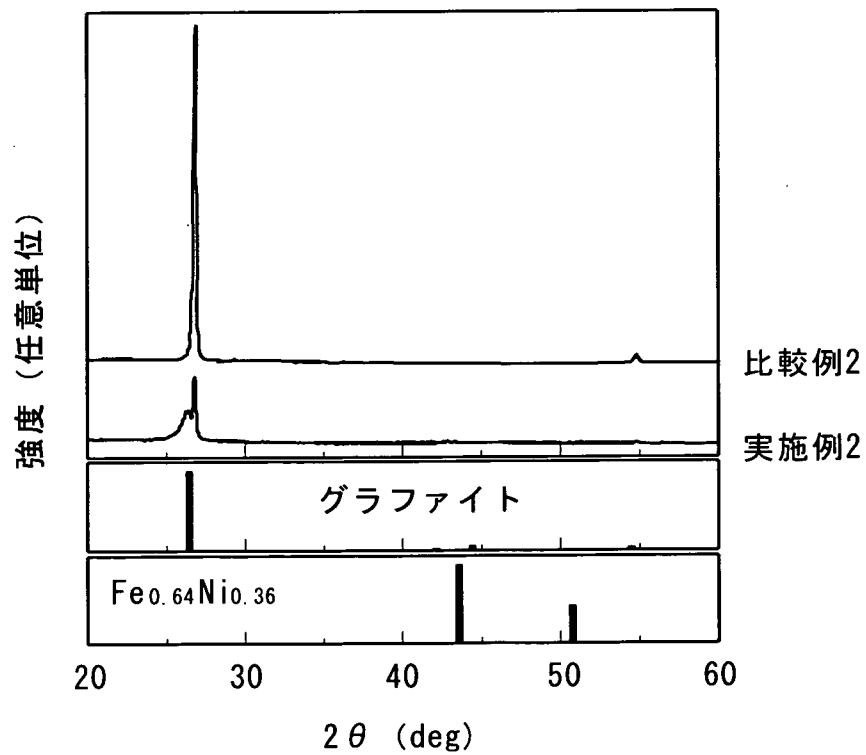


FIG.10B



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/059492

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C01B31/02(2006.01) i									
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC									
B. FIELDS SEARCHED									
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01B31/02									
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <table border="0"> <tr> <td>Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1922-1996</td> <td>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td>1996-2010</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-2010</td> <td>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1994-2010</td> </tr> </table>		Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010
Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010						
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010						
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Science Direct, JSTPlus (JDreamII), Science Citation Index Expanded (Web of Science)									
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT									
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.							
X Y	JP 2005-022902 A (Toyo Tanso Co., Ltd.), 27 January 2005 (27.01.2005), claims; paragraphs [0002] to [0005], [0010] to [0014] (Family: none)	1-4, 12 5-11							
Y	PARK Y S, KIM K S, JEONG H J, KIM W S, MOON J M, An K H, BAE D J, LEE Y S, PARK G-S, LEE Y H, Low pressure synthesis of single-walled carbon nanotubes by arc discharge, Synth Met, 2002.02. 14, Vol.126, No.2/3, Page.245-251	5							
Y	JP 2003-081616 A (Honda Motor Co., Ltd.), 19 March 2003 (19.03.2003), paragraphs [0023] to [0036] & US 2003/0007924 A1	6-9							
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input type="checkbox"/> See patent family annex.							
* Special categories of cited documents:									
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention							
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone							
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art							
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family							
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed								
Date of the actual completion of the international search 20 August, 2010 (20.08.10)	Date of mailing of the international search report 31 August, 2010 (31.08.10)								
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer								
Facsimile No.	Telephone No.								

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/059492

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	S. IWATA, et al., Novel Method to Evaluate the Carbon Network of Single-Walled Carbon Nanotubes by Hydrogen Physisorption, The journal of physical chemistry C letters, 2007.09.22, Vol.111, p.14937-14941	10,11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/059492

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Main invention: claims 1 - 12

Second invention: claims 13 - 16

Third invention: claims 17 - 20

(continued to extra sheet)

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
1 - 12

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/059492

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

The search, which has been carried out on assumption that claims 1 - 12 are deemed to be a "firstly described invention (main invention)", revealed that the technical feature of the invention in claim 1 is not novel, since the technical feature is disclosed in the document 1 (JP 2005-022902A (ToyoTansoCo., Ltd.), 27 January 2005 (27.01.2005), claims, and paragraph [0011]). Therefore, the above-said technical feature cannot be considered to be a "special technical feature" in the meaning of the second sentence of PCT Rule 13.2. Consequently, it is not recognized that there is a technical relationship involving one or more same or corresponding special technical feature between the above-said main invention and the inventions in other claims.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01B31/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01B31/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2010年
日本国実用新案登録公報	1996-2010年
日本国登録実用新案公報	1994-2010年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

Science Direct, JSTPlus(JDreamII), Science Citation Index Expanded(Web of Science)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2005-022902 A (東洋炭素株式会社) 2005.01.27, 【特許請求の範囲】、【0002】 - 【0005】、【0010】 - 【0014】 (ファミリーなし)	1-4, 12 5-11
Y	PARK Y S, KIM K S, JEONG H J, KIM W S, MOON J M, An K H, BAE D J, LEE Y S, PARK G-S, LEE Y H, Low pressure synthesis of single-walled carbon nanotubes by arc discharge, Synth Met, 2002.02.14, Vol.126, No.2/3, Page.245-251	5

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
20.08.2010

国際調査報告の発送日
31.08.2010

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 吉田 直裕
 電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2003-081616 A (本田技研工業株式会社) 2003. 03. 19, 【0023】 - 【0036】 & US 2003/0007924 A1	6-9
Y	S. IWATA, et al., Novel Method to Evaluate the Carbon Network of Single-Walled Carbon Nanotubes by Hydrogen Physisorption, The journal of physical chemistry C letters, 2007. 09. 22, Vol. 111, p. 14937-14941	10, 11

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

主発明 : 請求項 1-12

第2発明 : 請求項 13-16

第3発明 : 請求項 17-20

請求項 1-12を「最初に記載されている発明(主発明)」として調査した結果、請求項1に係る発明の技術的特徴は、文献1 (JP 2005-022902 A (東洋炭素株式会社)2005.01.27, 特許請求の範囲及び【0011】)に開示されているから新規でないことが明らかとなったため、上記技術的特徴は、PCT規則13.2の第2文の意味において「特別な技術的特徴」と認められない。したがって、これら主発明と、他の請求項に係る発明の間に一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係が存在すると認められない。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

請求項 1-12

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。