

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C01B 31/02 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410035253.9

[45] 授权公告日 2006 年 9 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1273377C

[22] 申请日 2004.3.26

[21] 申请号 200410035253.9

[30] 优先权

[32] 2003.3.26 [33] JP [31] 086005/2003

[71] 专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 川上综一郎 井上胜彦 佐野瞳

铃木伸幸

审查员 李应会

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 陈 昕

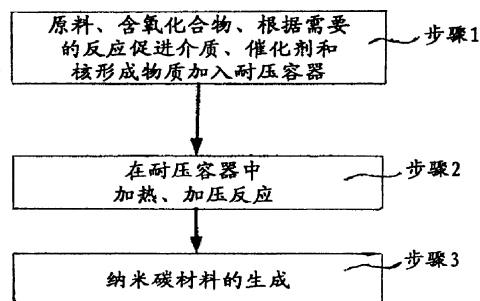
权利要求书 2 页 说明书 19 页 附图 3 页

[54] 发明名称

纳米碳材料的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及纳米碳材料的廉价制备方法，该方法是通过将选自由链状饱和烃、链状不饱和烃、环状饱和烃、芳香族烃、醇、醚组成的组中的一种以上的原料，与选自由甲醇、乙醇、丙酮、乙醛、环氧乙烷、乙二醇、甲醛、水、过氧化氢、氧、一氧化氮组成的组中的一种以上的含氧化合物进行混合，在 300 ~ 800℃ 的温度范围内，而且在 2MPa ~ 60MPa 的压力下，与超临界流体或亚临界流体共存。由此制备以碳纳米管、金刚石、富勒烯为代表的纳米碳材料。



1. 纳米碳材料的制备方法, 其特征在于, 包括将选自链状饱和烃、链状不饱和烃、环状饱和烃、芳香族烃、醇、醚组成的 A 组中的一种以上的由碳元素和氢元素构成的化合物, 与选自自由甲醇、乙醇、丙酮、乙醛、环氧乙烷、乙二醇、甲醛、水、过氧化氢、氧、一氧化氮组成的 B 组中的一种以上的含氧元素的物质进行混合, 且从前述 B 组选择的物质相对于从前述 A 组选择的化合物的摩尔比在 0.1~6.0 的范围,

在 300~800℃ 的温度范围, 而且在 2MPa~60MPa 的压力下, 与超临界流体或亚临界流体共存的步骤, 其中, 形成前述超临界流体或亚临界流体的物质是选自自由链状饱和烃、链状不饱和烃、环状饱和烃、芳香族烃、醇、醚、丙酮、乙醛、环氧乙烷、乙二醇、甲醛、水、过氧化氢、氧、一氧化氮、氮、氢、氦、氖、一氧化碳、二氧化碳组成的组中的至少一种以上, 在前述温度和压力范围是超临界流体或亚临界流体。

2. 按权利要求 1 记载的纳米碳材料的制备方法, 其特征在于, 前述纳米碳材料是选自富勒烯、碳纳米管、金刚石的纳米碳材料。

3. 按权利要求 1 记载的纳米碳材料的制备方法, 其特征在于, 在过渡金属或过渡金属化合物的共存下,

在 300~800℃ 的温度范围, 而且在 2MPa~60MPa 的压力下, 与超临界流体或亚临界流体共存的步骤, 制备碳纳米管。

4. 按权利要求 3 记载的纳米碳材料的制备方法, 其特征在于, 前述的过渡金属化合物是选自自由过渡金属硫化物、过渡金属碳化物、有机过渡金属化合物、过渡金属氮化物、过渡金属盐和过渡金属氧化物组成的组中的至少一种以上。

5. 按权利要求 3 记载的纳米碳材料的制备方法, 其特征在于, 前述过渡金属或过渡金属化合物的过渡金属元素选自自由镍、钴、铁、铜、银、铬、钨、钼、钛、钽、铌和钡组成的组中的一种以上的元素。

6. 按权利要求 3 记载的纳米碳材料的制备方法, 其特征在于, 前述碳纳米管是单层碳纳米管。

7. 按权利要求 1 记载的纳米碳材料的制备方法, 其特征在于, 在选自自由硅、碳化硅、立方晶氮化硼、锗、闪锌矿结构化合物、黄铜矿结

构化合物、纤锌矿结构化合物、钼、钨、铜组成的组的物质的共存下、

在 400~800℃ 的温度范围, 而且在 2MPa~60MPa 的压力下, 与超临界流体或亚临界流体共存的步骤, 制备金刚石。

8. 按权利要求 1 记载的纳米碳材料的制备方法, 其特征在于,

5 在 300~600℃ 的温度范围, 而且在 2MPa~60MPa 的压力下, 与超临界流体或亚临界流体共存的步骤, 制备富勒烯。

9. 按权利要求 1~8 中的任一项记载的纳米碳材料的制备方法, 其特征在于, 在 4MPa~40MPa 的压力下, 使前述原料和超临界流体或亚临界流体接触。

10 10. 按权利要求 1~8 中的任一项记载的纳米碳材料的制备方法, 其特征在于, 控制纳米碳合成反应中监视气体的浓度, 使其在一定范围内。

11. 按权利要求 1~8 中的任一项记载的纳米碳材料的制备方法, 其特征在于, 从前述 A 组选择的化合物和从前述 B 组选择的物质的混合物中的、氧元素相对于碳元素的比率在 0.1~1.0 的范围。

15 12. 按权利要求 1~8 中的任一项记载的纳米碳材料的制备方法, 其特征在于, 控制纳米碳合成反应中全体气体中的氧元素相对于碳元素的比率在 0.1~1.0 的范围。

纳米碳材料的制备方法

5 技术领域

本发明涉及纳米碳材料的制备方法。更详细地说,本发明涉及使用廉价的原料和简单的制备装置,可以大量生产纳米碳材料的代表例即富勒烯(fullerene)、碳纳米管、金刚石的制备方法。

背景技术

- 10 1985年, H. W. Kroto, R. E. Smalley, R. F. Curl发现由60个碳原子构成的足球状(soccer ball-like)分子的富勒烯;另外,在1991年,饭岛发现石墨层(graphene sheet)卷成管状的碳纳米管以来,许多纳米碳材料的合成方法的研究和应用的研究越来越活跃。

- 15 上述碳纳米管,由于电场放出性能优良,电化学反应中吸藏放出锂、电场放出性能优良,并且氢吸藏能优良,因此一直对在FED(场致发射显示)等显示设备的电极材料、锂二次电池的电极材料、氢吸藏系统的氢吸藏材料等中的应用进行研究。

- 20 过去,作为碳纳米管的制备方法,已知的有通过在含烃类等碳原料的气体气氛下的电弧放电方法、通过激光照射靶子蒸发形成石墨的激光蒸发法的方法、在配置钴金属或镍金属的催化剂的基板上,通过热分解乙炔等碳原料构成的气体的方法等。

- 25 例如,分别在特开平6-157016号公报和特开2000-95509号公报中,公开了采用电弧放电的制备方法;在特开平9-188509号公报中公开了采用高频等离子体的制备方法;在特开平10-273308号公报中公开了采用激光蒸发法的制备方法;在特开2000-86217号公报中公开了采用热分解的制备方法。

但是,在上述现有的以碳纳米管、碳纳米纤维等为代表的纳米碳材料的制备方法中,由于原料和制备装置的费用高,因此存在纳米碳材料的制造成本就高,而且大量合成也困难的问题。

- 30 另外,《碳》36卷,7-8号,937-942页,1998年,报告了在作为原料的多聚甲醛中,于700℃,在100MPa,150小时的水热合成反应中生成丝状碳。

材料研究协会杂志, 15 卷, 12 号, 2591 - 2594 页, 2000 年, 报告了在聚乙烯原料中, 在镍的存在下, 于 700~800℃, 在 60~100MPa 的水热反应条件下, 得到多层碳纳米管。美国化学协会杂志 123 卷, 4 号, 741 - 742 页, 2001 年, 报告了在作为原料的非晶质碳中, 于 800℃, 在 100MPa, 48 小时的水热反应条件下, 得到多层碳纳米管。

但是, 上述的 3 篇文献是在金的密封容器中发生反应, 另外, 上述 3 篇文献中的任何一篇没有报告在 90MPa 以下的条件下生成纳米碳材料。

因此, 为了大量并且更廉价地制备纳米碳材料, 在更低温度和更低压力的条件下, 用更廉价原料进行合成的方法是非常希望的。

10 《碳》 40 卷 2961 - 2973 页, 2002 年中报告了将作为原料的苯和作为催化剂的镍 - 铁合金加入到高压釜中, 在 480℃, 15 MPa 的压力下进行反应, 得到多层结构的碳纳米管。

但是, 在 12 小时的反应中, 纳米碳材料的生成重量与催化剂重量的比少至 4.2, 并生成需要长时间。另外, 得到的纳米碳材料的喇曼光谱测定结果是, 碳原子的六员环网络内的晶格振动引起的 1590cm^{-1} 附近的被称为 G 带的峰与 1350cm^{-1} 附近的碳的晶格缺陷引起的被称为 D 带的峰的相对强度, 1350cm^{-1} 附近的峰强度大, 晶格缺陷也多。因此, 需要合成反应时间短, 并且晶格缺陷少的优质纳米碳材料的合成方法。

在工业材料 (2003) 51 卷 38 - 41 页, 报告了通过 CVD 法, 在作为原料的乙醇中, 在铁 - 钴系催化剂上, 于 600~900℃ 的温度下, 得到单层碳纳米管。在该方法中, 产量少, 得到高纯度碳纳米管必须在 800℃ 以上, 即使在 800℃ 的温度下, 如果供给的乙醇量增多, 就会存在非晶质碳的成长增加的问题。因此, 更加需要以高收量得到高纯度碳纳米管的制备方法。

如上所述, 由于希望纳米碳材料作为二次电池的电极材料、FED 等设备的电场电子放出源、燃料电池的催化剂担载用碳材料、氢吸藏体系的氢贮藏材料等的广泛用途, 所以对这种纳米碳材料的廉价制备技术的开发的期待很高。

金刚石, 除了作为宝石的价值, 而且硬度高, 因此作为研削材料等的工业价值也非常高, 目前正在尝试各种合成方法。

《自然》, 176, 51 (1955) 中记载了在 3 万大气压、2000℃ 的高温高压条件下, 用石墨和金属催化剂合成粉末金刚石。US 专利 3030187 号和 US 专利

3030188 号公开了从气相合成金刚石的方法。晶体生长杂志 (J. Cryst. Growth) 52, 219(1981)报道了在通过甲烷分解的 CVD 法(化学气相沉积法)中, 金刚石在金刚石以外的基体上成长。另外, 日本应用物理杂志 21, L183 (1982) 中报道了甲烷和氢气的混合气用热灯丝发现形成金刚石薄膜。上述发现以后, 正
5 研究通过甲烷以外的原料, 分解方法为 RF (无线电波)、微波、DC (直流) 放电的等离子体分解的方法。

但是, 上述高温高压下的金刚石合成方法需要大型的装置。而且, 由于上述气相分解方法是在大气压下、优选减压的压力下进行分解反应, 因此适合金刚石薄膜的合成, 但是不适合作为在工业上利用价值高的金刚石粉末的制备方法。
10 法。

因此, 希望开发廉价合成金刚石粉末的方法。

富勒烯发现 C_{60} 之后, 相继发现了碳原子 70 个的 C_{70} 、碳原子 76 个的 C_{76} 、碳原子 78 个的 C_{78} 、碳原子 82 个的 C_{82} 、碳原子 84 个的 C_{84} 、碳原子 86 个的 C_{86} 、碳原子 88 个的 C_{88} 、碳原子 90 个的 C_{90} 、碳原子 94 个的 C_{94} 、碳原子 96
15 个的 C_{96} 等, 而且也发现内包金属元素的富勒烯, 对功能设备或医药品等的各种应用研究变得活跃了。

作为富勒烯的制备方法, 开发出了在 1200°C 左右的高温下加热的氩气或氦气流中, 从对石墨照射激光得到的煤烟中提取的加热气流中的激光蒸发法、在氦气流中, 从对石墨棒通电加热得到的煤烟中提取的电阻加热法、从在 2 根石墨电极间产生电弧放电得到的碳介质中提取的电弧放电法、从通过高频感应在原料石墨中流过涡电流并加热蒸发得到的煤烟中提取的高频感应加热法、从将苯和氧的混合气用氩气稀释并燃烧得到的煤烟中提取的燃烧法等。
20 法。

特开平 5-186865 号公报揭示了对在用惰性气体充填的容器中配置的碳棒和金属棒组成的一对电极进行电弧放电或电阻加热来制备碳簇的方法。特开平 6-56414 号公报或特开平 6-32606 号公报披露了从向发生的等离子体中供给芳香族化合物得到的固形成分分离富勒烯的制备方法。
25 法。

但是, 在上述现有富勒烯的制备方法中, 由于产量低, 并且含大量杂质, 所以希望开发能够制备高纯度富勒烯的制备方法。

发明内容

30 本发明的目的是鉴于上述的问题, 提供可廉价制备被期待在各种产业领域

应用的碳纳米管、金刚石、富勒烯等纳米碳材料。

本发明的第一特征是纳米碳的制备方法,该方法包括在选自链状饱和烃、链状不饱和烃、环状饱和烃、芳香族烃、醇、醚组成的A组中的一种以上的由碳元素和氢元素构成的化合物中,混合一种以上选自自由甲醇、乙醇、丙酮、乙醛、环氧乙烷、乙二醇、甲醛、水、过氧化氢、氧、一氧化氮组成的B组中的含氧元素的物质,在300~800℃的温度范围内,而且在2MPa~60MPa的压力下,与超临界流体或亚临界流体共存的步骤。

上述制备方法的特征是进一步在过渡金属或过渡金属化合物的共存下,在300~800℃的温度范围内,而且在2MPa~60MPa的压力下,制备碳纳米管。

上述制备方法的特征是进一步在选自自由硅、碳化硅、立方晶氮化硼、锗、闪锌矿结构化合物(zinc blende structure compounds)、黄铜矿结构化合物(chalcopyrite structure compounds)、纤锌矿结构化合物(wurtzite structure compounds)、钼、钨、铜等组成的组的物质的共存下,在400~800℃的温度范围内,而且在2MPa~60MPa的压力下,制备金刚石。

上述制备方法的特征是在300~600℃的温度范围内,而且在2MPa~60MPa的压力下,制备富勒烯。

上述制备方法的特征在于,形成前述超临界流体或亚临界流体的物质是选自链状饱和烃、链状不饱和烃、环状饱和烃、芳香族烃、醇、醚、丙酮、乙醛、环氧乙烷、乙二醇、甲醛、水、过氧化氢、氧、一氧化氮、氨、氢、氮、氢、一氧化碳、二氧化碳的至少一种以上,在所述温度和压力范围是超临界流体或亚临界流体。

本发明中的前述过渡金属化合物,其特征是选自过渡金属硫化物、过渡金属碳化物、有机过渡金属化合物、过渡金属氮化物、过渡金属盐和过渡金属氧化物中的至少一种以上;前述的过渡金属或过渡金属化合物的过渡金属元素是选自镍、钴、铁、铜、银、铬、钨、钼、钛、钽、铪和钇中的一种以上的元素。

作为本发明的其它特征,是将纳米碳合成反应中的监视气体的浓度控制在一定的范围内。

另外,从前述组A选择的化合物和从前述组B选择的物质的混合物中的,氧元素相对于碳元素的比率在0.1~1.0的范围。

附图的简单说明

图1是表示一例本发明纳米碳材料的制备方法的方框图。

图2是表示在本发明纳米碳材料的制备中使用的制备装置的示意图的一个例子。

图3是表示在本发明纳米碳材料的制备中使用的连续制备装置的示意图的一个例子。

具体实施方式

在通过以前的CVD法合成的金刚石、富勒烯、碳纳米管等纳米碳材料的合成中，由于下述理由，不能大量且有选择地得到所需种类的纳米碳材料。

例如，上述纳米碳的制备方法，有激光蒸发法、电弧放电法、高频放电法、燃烧法等。在采用激光蒸发法、电弧放电法、高频放电法的富勒烯的合成方法中，在减压下蒸发碳，或分解构成碳的原料的烃，形成原子状碳或等离子体状烃的气体状反应中间体飞行，与反应容器内壁或与设置在反应容器内的基板碰撞堆积成煤烟，煤烟中生成富勒烯。上述原子状碳或形成等离子体化烃的反应中间体具有的能量不均匀，或具有一定的能量范围分布。另外，作为等离子化烃的反应中间体，生成伴随碳数的许多种类的活性种。例如，从甲烷分解生成 CH_3 、 CH_2 、 CH 、 H 、 C 。

上述反应中间体因周围气氛的压力而改变平均自由程，在与反应容器内壁或基板碰撞之前，相互碰撞，因此进一步生成各种的反应中间体。但是，由于反应中间体的种类及各自具有的能量、密度和飞行距离及堆积时的温度，使堆积物中的生成物的种类和量不同。

在根据燃烧法的富勒烯的合成方法中，在通过作为原料的苯等化合物与氧的混合气的不完全燃烧得到的煤烟中，生成富勒烯。上述燃烧反应在瞬时完成，但是，在燃烧时放热，不能均匀地控制反应温度。因此，由于反应温度的分布，所以以混合状态得到不同种类的生成物。

在采用CVD法的碳纳米管的合成中和金刚石的合成中，由于与上述富勒烯同样的理由，也存在得到的堆积物的纯度不高的问题。

为了解决上述的问题，本发明人发现，通过在密闭的反应容器内使反应容器内存在超临界流体，并控制温度，可以使在反应容器内的原料和由原料产生的反应中间体等的温度均匀一致，可合成高纯度纳米碳材料。另外，在原料变成超临界状态条件下，原料变成活性状态，但是，也没有过去的等离子体CVD

法中生成的反应中间体的活性种那样地活性，也不生成许多的种类。这大概是得到高纯度纳米碳材料的理由。

另外，还发现将反应容器内的内容物取出一部分，进行成分监测，通过控制供给和排出以使反应容器内的监视成分的浓度一定，能够使平衡反应向纳米碳的析出方向偏移。

而且还发现通过发生使生成的纳米碳材料保留强碳-碳键、切断弱碳-碳键的反应，并混合产生氧、原子状态氧、原子状态氢那样的甲醇等化合物，并进行反应可得到所要求的纳米碳材料。再者，通过设定温度条件、压力条件以及氧元素、氢元素和构成原料的化合物的比率等以保留下来所需的碳-碳键，可高纯度合成所需的富勒烯、碳纳米管、金刚石。

本发明涉及纳米碳材料的制备方法，其特征是包括将选自由链状饱和烃、链状不饱和烃、环状饱和烃、芳香族烃、醇、醚组成的 A 组中的一种以上的由碳元素和氢元素构成的化合物，与选自由甲醇、乙醇、丙酮、乙醛、环氧乙烷、乙二醇、甲醛、过氧化氢、氧、一氧化氮组成的 B 组中的一种以上的含氧元素的物质进行混合，在 300~800℃ 的温度范围内，而且在 2MPa~60MPa 的压力下，与超临界流体或亚临界流体共存的步骤。

图 1 表示一例本发明的制备方法的方框图。在图 1 中，步骤 1 是将原料与含氧元素的化合物混合，根据要求，将催化剂、构成纳米碳结晶成长成核的物质（核形成物质）、（反应促进介质的）反应促进介质加入到耐压反应容器中的准备步骤。耐压反应容器，根据要求，希望进行排气脱氧成真空。步骤 2 是在耐压反应容器内将其加热加压，使原料和 / 或含氧元素的化合物、反应促进介质成为超临界流体或亚临界流体，将原料进行所定时间的反应的步骤，步骤 3 是分离经过步骤 2 的未反应原料得到纳米碳材料的步骤。此后，根据要求，在步骤 3 中得到的纳米碳材料在惰性气体气氛下在 400~2000℃ 下进行加热处理，或者也可以除去残留的催化剂等进行精制。

前述的原料，是选自由链状饱和烃、链状不饱和烃、环状饱和烃、芳香族烃、醇、醚组成的 A 组中的一种以上的至少由碳元素和氢元素构成的化合物。在上述的原料中，醇类、醚类由于在分子中有氧元素，在纳米碳合成反应中，这种氧元素切断弱的碳-碳键，生成二氧化碳等，因此就容易选择性地形成纳米碳材料而言，是优选的原料，但是，相反是收量不高的原料。另外，所谓含

氧元素的化合物,是选自甲醇、乙醇、丙酮、乙醛、环氧乙烷、乙二醇、甲醛、水、过氧化氢、氧、一氧化氮组成的B组中的物质,选择性地成长所要求的纳米碳材料的碳-碳键,起到以二氧化碳或烃的形成除去副产的非晶质碳等杂质的作用。

- 5 另外,作为促进或均匀上述反应的反应促进介质,可使用选自氮、氩、氮、氢、一氧化碳、二氧化碳组成的组中的至少一种以上。根据上述含氧元素化合物和反应促进介质,也有成为纳米碳材料的原料一部分的情况。合成的纳米碳材料是碳纳米管的情况下,催化剂使用过渡金属、或过渡金属化合物。另外,合成纳米碳材料是金刚石的情况时,使用硅等作为形成金刚石结晶核的核
- 10 形成物质。作为加热温度,在合成纳米碳材料是富勒烯时,优选在300~600℃范围;是碳纳米管时,优选在300~800℃范围;是金刚石时,优选在400~800℃范围。更优选的加热温度范围,合成纳米碳材料是富勒烯时,在300~500℃范围;是碳纳米管时,在400~800℃范围;是金刚石时,在600~800℃范围。另外,根据原料以及含氧元素的化合物、反应温度、反应压力、反应分压、合成的纳
- 15 米碳材料等,最佳条件有所不同,所以氧元素相对于上述原料与含氧元素的化合物的混合物中碳元素的比率优选在0.1~1.0范围,或者含氧元素化合物相对于原料的摩尔比在0.1~6.0范围。

根据上述制备方法制备纳米碳材料的反应装置的一例如图2所示,使用设置压力计206、加热装置203、安全阀207的高温高压反应容器200。在图2中,

20 201表示原料和含氧元素的化合物以及二氧化碳等反应促进介质、202表示催化剂或核形成物质、204表示原料贮藏容器、205表示含氧元素化合物的贮藏容器、208表示排气装置、209表示原料或含氧元素化合物的供应管、210表示排气管、211表示搅拌机构。

至少耐高温高压反应容器200的内壁材质,从耐蚀性的观点考虑,优选不

25 锈钢,更优选镍-钼合金制成。另外,为了提高原料的收率,从含未反应原料的反应生成物分离所希望的反应生成物(纳米碳材料),再者,更优选使用原料返回反应器的循环型反应装置(无图示)。

在本发明中,通过排气装置208进行加入了催化剂或核形成物质202的高温高压反应器200内的排气脱氧,原料201和含氧元素的化合物分别从原料贮藏容器204和含氧元素化合物贮藏容器205定量供给到高温高压反应容器,另

30

外, 根据要求从反应促进介质贮藏容器(无图示)供给所定量的二氧化碳等反应促进介质。此后, 用加热装置 203 将原料或含氧元素的化合物或反应促进介质, 加热直到超过变成超临界流体的临界点的所定温度和所定压力为止, 根据要求, 在催化剂或核形成物质的存在下, 搅拌机构 211 进行搅拌使原料 201 与
5 催化剂或核形成物质 202 均匀接触, 从原料合成纳米碳材料。

图 3 是表示采用本发明方法连续制备纳米碳材料所使用的制备装置的一例示意图。在图 3 中, 300 表示高温高压反应器、301 表示生成物(生成的纳米碳材料)分离器、302 表示原料回收精制塔、303 表示压缩机、304 表示供给原料、305 表示供给催化剂或核形成物质、306 表示供给的含氧元素化合物、307 表示
10 生成物的纳米碳材料、308 是反应容器内气体组成的监视器。在本发明中, 首先, 将原料 304、含氧元素化合物 306、催化剂或核形成物质 305、根据要求的二氧化碳等反应促进介质(未图示)供给到充分脱氧的高温高压反应器 300 中, 原料或含氧元素的化合物或反应促进介质在形成超临界流体的温度和压力下进行所定时间的反应后, 将生成物和未反应的原料的混合物输送到生成物分离器,
15 分离生成物的纳米碳材料 307 和未反应的原料 304, 未反应的原料送往原料回收精制塔 302, 回收的未反应原料 304 通过压缩机 303 送往高温高压反应器 300。接着, 用监视器 308 监视反应器内的气体组成, 调整原料 304、催化剂或核形成物质 305、含氧元素的化合物 306、根据要求的二氧化碳等反应促进介质的供给, 在所定条件下进行反应, 制备纳米碳材料。

20 [作为原料的烃]

在上述的本发明中, 优选的具体链状饱和烃是选自甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、十三烷、十四烷、十五烷、十六烷、十七烷、十八烷、十九烷、二十烷、异丁烷、异戊烷、二甲基丁烷、三甲基戊烷、甲基辛烷、甲基庚烷和甲基戊烷中的至少一种或二
25 种以上的混合物。在这些化合物中, 戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、十三烷、十四烷、十五烷、十六烷、十七烷、十八烷、十九烷是液体或固体, 从操作容易的观点考虑是更优选的原料。从廉价的观点考虑正己烷是优选的原料。

前述优选的具体链状不饱和烃, 可列举乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯、
30 庚烯、辛烯、壬烯、癸烯、甲基丙烯、环己烯、环戊烯、丁二烯、丙二烯、乙

炔、丙炔。

前述优选的具体链状不饱和烃，从廉价和对纳米碳材料的转化率高方面考虑，可列举丙烯、乙烯、丁二烯。前述优选的具体环状饱和烃，可列举环丙烷、环丁烷、环戊烷、环己烷、环庚烷、环辛烷、环壬烷、环癸烷、甲基环己烷、

5 甲基环戊烷、二甲基环戊烷、萘烷。

以甲烷作为主要成分并含乙烷、丙烷、丁烷、氮、二氧化碳、硫化物的天然气（液化天然气），或丙烷、丙烯、正丁烷、异丁烷、丁烯、异丁烯等的混合物的液化石油气（液化石油气）作为纳米碳材料的原料，从廉价考虑也是优选的原料。

10 [作为原料的醇]

前述优选的具体醇可列举甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、壬醇、癸醇、十一烷醇、十二烷醇、十三烷醇、十四烷醇、十五烷醇、十六烷醇、十七烷醇、十八烷醇、异丁醇、叔丁醇、甲基丁醇、环己醇、烯丙醇。上述的醇中，含碳相对于含氧的原子比在 2.0 以上时收量高，更为优选。作

15 为价廉并且对纳米碳材料的转化率高的醇的实例，可列举丁醇。

[作为原料的芳香族化合物]

前述优选的芳香族化合物的更具体的实例，可列举苯、甲苯、二甲苯、苯、乙基苯、丁基苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯、联苯、苯乙炔、苯酚、乙基苯酚、沥青、沥青焦碳、石油焦碳、煤焦油、萤葱、茈、甘油、菲、葱、萘、甲基萘、

20 茈、联苯和茈。这些当中，从廉价方面考虑，苯、甲苯、萘、甲基萘、沥青、沥青焦碳、石油焦碳、煤焦油是更优选的原料。由于沥青、沥青焦碳、石油焦碳、煤焦油是混合物，因此不优选用于制备高纯度的纳米碳材料。

[作为原料的醚]

前述优选的醚可列举脂肪族醚、脂肪族不饱和醚、芳香族醚、环状醚，具

25 体的醚可列举二甲醚、二乙醚、二正丙醚、二异丙醚、二正丁醚、二叔丁醚、甲基乙基醚、乙基-正丁基醚、甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、二乙烯基醚、二烯丙醚、茴香醚、苯乙醚、二苯醚、二 α -萘基醚、氧化乙烯、氧化丙烯、四氢呋喃、四氢吡喃、1,4-二噁烷等。

30 从对纳米碳材料转化率高的方面考虑，上述各种原料中，不饱和烃，特别是链状不饱和烃是最优选的。据推测不饱和烃易进行聚合反应，易形成纳米碳

的碳-碳键。从操作容易、生成物与未反应物原料分离容易方面考虑,上述原料的形态更优选在常温常压下为液体或气体。

上述原料优选两种以上组合使用。

上述原料优选在 300~800℃ 的温度范围,且在比大气压高的 2MPa~60MPa 5 的压力下,形成超临界流体或亚临界流体。

[含氧元素的化合物]

作为在本发明纳米碳的制备方法中使用的含氧元素化合物的具体实例,可列举甲醇、乙醇、丙酮、乙醛、环氧乙烷、乙二醇、甲醛、水、过氧化氢、氧、一氧化氮。更优选甲醇、丙酮、乙醛、环氧乙烷、乙二醇、甲醛。

10 上述含氧元素化合物,在本发明制备方法的高温高压反应中,生成氧、氢、氢氧化物和一氧化碳等,在反应中生成的弱碳-碳键断裂,保留下来强的碳-碳键,结果起到了选择成长富勒烯、碳纳米管、金刚石等的纳米碳材料的作用。另外,甲醇、乙醇、丙酮、乙醛、环氧乙烷、乙二醇、甲醛也成为形成纳米碳材料的一部分的原料。

15 [反应促进介质]

作为在本发明纳米碳的制备方法中使用的反应促进介质的具体实例,可列举氨、氩、氮、氢、一氧化碳、二氧化碳。上述反应促进介质,使反应体系内的温度均匀一致,降低前述原料自身的分子之间的碰撞率,起到控制副反应的作用。还起到成使原料均匀使反应均一的作用。另外,一氧化碳、二氧化碳 20 也可以成为纳米碳材料的原料的一部分,起到平衡反应向纳米碳材料析出的反应方向偏移的作用。氢气由于其还原作用和浸蚀作用,保持催化剂表面呈活性状态,在抑制结构不稳定的非晶质碳等生成的副反应的同时,具有促进仅纳米碳牢固稳定结合的成长的效果。氢气也可由上述原料的分解反应生成。

[临界温度和临界压力]

25 上述饱和烃的实例的苯成为超临界流体的临界温度和临界压力是 234.4℃、2.97MPa。

上述不饱和烃的实例的乙烯的临界温度和临界压力是 9.65℃、5.076MPa;丙烯的临界温度和临界压力是 92℃、4.62MPa;乙炔的临界温度和临界压力是 35.33℃、6.139MPa。

30 醇的实例的 1-丁醇的临界温度和临界压力是 289.93℃、4.413MPa。

作为含氧元素的化合物的代表例，甲醇的临界温度和临界压力是 239.58℃、8.10MPa。

作为反应促进介质的代表例，二氧化碳的临界温度和临界压力是 31.2℃、7.38MPa。

- 5 另外，在本发明中，所谓超临界流体，是指超过气体和液体可共存的限界的温度·压力（临界点）的温度·压力状态的、同时具有液体性质和气体性质的流体，所谓亚临界流体是指以超临界流体为基准的流体，具体地说，是指以上述临界点的温度（临界温度）和压力（临界压力）为 T_0 （绝对温度）和 P_0 （MPa）时，处于在满足下式的温度 T （绝对温度）和压力 P （MPa）下不超过临界点的状态
- 10 的流体。

$$T \geq 0.8 T_0$$

$$P \geq 0.8 P_0$$

- 本发明中的前述原料和超临界流体或亚临界流体共存下的反应可以通过将原料和含氧元素的化合物、根据需要的催化剂或核形成物质、进一步根据需要的反应促进介质加入耐压密闭容器，在形成超临界流体或亚临界流体的温度和压力
- 15 下加热加压，形成超临界流体和亚临界流体，在耐压密闭容器内，使原料和催化剂及超临界流体或亚临界流体共存的状态进行。当然，此时前述原料本身和/或含氧元素的化合物可以形成超临界流体或亚临界流体，此时，除了原料、含氧元素的化合物之外，使形成超临界流体或亚临界流体的物质在反应中共存也不一定是必需的。上述加热温度和加压压力，可以根据形成超临界流体或亚临界流体的物质不同而不同，但是从反应易进行、控制使用装置的费用和运行节能等方面考虑，优选在 300~800℃ 的温度，且在 2MPa~60MPa 的压力下进行。从纳米碳材料的收量、装置的成本和装置的运行费用的考虑，可在 300~800℃ 的温度，且优选在 2MPa~40MPa、更优选在 4MPa~40MPa 的压力下
- 20 进行，但是，从纳米碳材料的收量、装置的成本、装置的运行费用的观点考虑更优选。上述纳米碳材料的原料在反应条件下形成超临界流体状态，合成反应的反应速度就高，从这一点来说是优选的。在本发明中形成超临界流体或亚临界流体的物质，优选是在 300~800℃ 的温度范围，且在 2MPa~60MPa 的压力下形成超临界流体的物质。

30 [富勒烯的合成]

只由碳元素构成的富勒烯是由碳原子的五员环和六员环构成的三维封闭的

球形分子。如果以富勒烯的由碳原子构成的多面体的顶点数为 V 、边数为 E 、面数为 F ，则 Euler 定理的 $E + 2 = V + F$ 和 $2E = 3V$ 的关系成立。上述富勒烯，可列举碳原子 60 个的 C_{60} 、碳原子 70 个的 C_{70} 、碳原子 76 个的 C_{76} 、碳原子 78 个的 C_{78} 、碳原子 82 个的 C_{82} 、碳原子 84 个的 C_{84} 、碳原子 86 个的 C_{86} 、碳原子 88 个的 C_{88} 、碳原子 90 个的 C_{90} 、碳原子 94 个的 C_{94} 、碳原子 96 个的 C_{96} 等。

本发明中富勒烯的合成是通过以在选自链状饱和烃、链状不饱和烃、环状饱和烃、芳香族烃、醇、醚组成的组中的一种以上的由碳元素和氢元素构成的化合物为原料，与选自甲醇、丙酮、乙醛、环氧乙烷、乙二醇、甲醛、水、过氧化氢、氧、一氧化氮组成的组中的一种以上的含氧元素的物质进行混合，在 $300\sim 600^{\circ}\text{C}$ 的温度范围，而且在 $2\text{MPa}\sim 60\text{MPa}$ 的压力下，通过与超临界流体或亚临界流体共存进行。更优选的上述反应温度和压力是 $300\sim 500^{\circ}\text{C}$ 和 $2\text{MPa}\sim 40\text{MPa}$ 。通过将相对于原料与含氧元素的化合物的混合物中的碳元素的氧元素的比率在 $0.1\sim 1.0$ 的范围，或含氧元素的化合物相对于原料的摩尔比设定在 $0.1\sim 6.0$ 的范围，促进从原料脱氢的反应，形成富勒烯，同时浸蚀除去在副反应中形成的非晶质碳，可形成高纯度的富勒烯。

富勒烯的分离和分析

富勒烯的提取，将本发明的反应生成物分散在溶剂中，提取溶解成分后的固形成分的分离可通过过滤或离心分离进行。另外，分离后进一步的溶剂除去可通过在加热或减压下蒸发除去残留的溶剂进行。在这种分离精制中，使用高效液相色谱也有用。上述富勒烯的溶剂，优选使用选自甲苯、二甲苯、苯、氯代苯、二氯代苯、1, 2, 4-三氯代苯、1-甲基萘、1-氯萘、四氢化萘、茴香醚、1, 1, 2, 2-四氯乙烷、萘烷、2-甲基噻吩、二硫化碳和环己烷组成的组中的至少 1 种以上的无极性溶剂。

富勒烯通过激光蒸发束分子射线质量分析(激光蒸发束质谱)、红外吸收光谱分析、可见紫外吸收光谱分析、高效液相色谱分析、喇曼散射光谱分析、 ^{13}C -NMR 光谱分析、电子线衍射分析、X 射线衍射分析、中子线衍射分析等的分析鉴定。

[碳纳米管的合成]

本发明中碳纳米管的合成。可通过可在选自链状饱和烃、链状不饱和烃、

环状饱和烃、芳香族烃、醇、醚组成的组中的一种以上的由碳元素和氢元素构成的化合物中混合选自由甲醇、乙醇、丙酮、乙醛、环氧乙烷、乙二醇、甲醛、水、过氧化氢、氧、一氧化氮组成的组中的一种以上的含氧元素的物质，在过渡金属或过渡金属化合物的存在下、在 300~800℃ 的温度范围，而且在 2MPa~60MPa 的压力下，通过与超临界流体或亚临界流体共存进行。更优选的反应温度和压力是 400~800℃ 的温度范围，而且在 2MPa~40MPa。据推测，在上述的反应条件下，在过渡金属元素表面形成石墨层（石墨的单层），石墨层可卷成成长为管结构。另外，同时在垂直于管的转变轴的方向使石墨层多层化，也成长为多层管结构。其中通过石墨层内的碳-碳键，由于沿多层结构的石墨层间的结合弱，所以将相对于原料和含氧元素化合物的混合物中的碳元素的氧元素的比率设定在 0.1~1.0 的范围，或者含氧元素化合物相对于原料的摩尔比在 0.1~6.0 的范围，抑制多层结构的成长，可进行管的转变轴方向（纵向方向）的成长。因此，通过设定抑制多层结构成长的条件，可形成单层的碳纳米管。上述单层碳纳米管形成的条件，根据原料的种类、含氧元素化合物的种类、反应促进介质的种类、各自分压、总反应压力、反应温度、催化剂的种类等，最佳条件会有所不同。

碳纳米管材，根据其用途，在构成纳米碳材料的部件内部或其先端部，优选具有来自于前述催化剂的残留物。在这种情况下，没有必要特意用酸（例如，硝酸、盐酸、硫酸、氟氢酸等）或碱（例如，氢氧化钠、氢氧化钾等）进行精制。但是，在用于来自于前述催化剂的过渡金属、过渡金属化合物的残留有可能产生恶劣影响的用途的情况下，进行上述精制步骤是优选的。

碳纳米管合成用的催化剂

在上述碳纳米管的合成反应中，以过渡金属或过渡金属化合物为基点，从原料形成、成长纳米碳材料。据推测，这是由于过渡金属或过渡金属化合物起了催化剂的作用。

在碳纳米管的合成中，使用过渡金属催化剂的情况下，过渡金属表面由于在空气中的操作等，在反应容器内含的氧等在其表面易形成过渡金属氧化物，必须用在反应中产生的氢或一氧化碳还原，露出新鲜的过渡金属表面，由于氧化镍、氧化钴和氧化铁的还原开始温度在 200℃ 左右，所以优选在 300℃ 以上进行纳米碳合成反应。

合成纳米碳材料的尺寸与前述催化剂粒子的尺寸有很大关系，为了得到均匀的纳米碳材料，在前述催化剂粒子微细化的同时，必须均匀地与前述原料接触。过渡金属担载并细分散在比表面积大的氧化硅、沸石、氧化铝、二氧化钛（氧化钛）、氧化镁《氧化镁》之类的氧化物或活性碳上，可作为上述催化剂使用。

上述催化剂与前述原料和含氧元素的化合物及形成超临界流体或亚临界流体的物质一起加入到耐压密闭容器中，前述原料和含氧元素的化合物、超临界流体或亚临界流体与催化剂成接触状态，但是，这种催化剂的过渡金属或过渡金属化合物，不仅可外添，而且也可由前述原料中当初含的物质，或通过原料与超临界流体或亚临界流体接触生成的物质也可以。另外，构成反应容器的材料作为催化剂也可以。前述催化剂使用几种催化剂也可以。上述担载的过渡金属元素在两种以上也可以。

上述过渡金属、构成上过渡金属化合物的过渡金属元素可列举钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、钇、锆、铌、钼、铈、钨、钽、钨、铂、金。其中，镍、钴、铁、铜、铬、钨、钼、钛、钒、锰、铈、钨、钽、银是更优选的元素，最优选镍、钴、铁、铬、钨、钼、钛。

上述过渡金属化合物，优选过渡金属氧化物、过渡金属氢氧化物、有机过渡金属化合物、过渡金属硫化物、过渡金属碳化物、过渡金属氮化物、过渡金属的盐。其中，有机过渡金属化合物容易分解，易形成比表面积大的微细过渡金属粉末，除价高外是优选的催化剂。上述过渡金属氧化物、过渡金属氢氧化物或过渡金属的盐，被高温高压下前述原料的分解反应中发生的氢还原，变成微细的过渡金属粉末，因此具有作为催化剂的功能。上述过渡金属的盐，在本发明的制备方法的反应中，还原或氧化，由于成为过渡金属或过渡金属氧化物，并且由于可用酸进行溶解以过渡金属的盐的形式进行回收，由于可作为催化剂再使用，因而是优选的。只是，上述过渡金属的盐，由于容易产生硝酸盐、硫酸盐和氧，不优选单独使用。

上述有机过渡金属化合物的优选实例可列举二茂铁、二茂镍、甲酸镍、草酸镍、环烷酸镍、镍酞青、钴酞青、铜酞青、乙酰丙酮镍、乙酰丙酮钴、乙酰丙酮铁、乙酰丙酮铜、羧基镍、羧基钴、羧基铁、双（三苯基膦）二羧基镍、二溴双（三苯基膦）镍和氯三（三苯基膦）铈。而且，上述有机过渡金属化合

物中所含的碳元素有时转换成在合成反应中使用并生成的纳米碳材料的一部分。

[碳纳米管的分析]

- 用扫描型电子显微镜和透过型电子显微镜 (TEM) 观察, 可分别确认上述
5 碳纳米管材的形态和微细结构。用高分辨率的透过型电子显微镜观察, 可确认是单层的碳纳米管还是多层的碳纳米管。

- 纳米碳材料中所含的非晶质成分的含有比率, 可通过 X 射线衍射、激光喇曼光谱分析的分析方法进行分析。碳纳米管的喇曼散射光谱是在 $1528\sim 1606\text{ cm}^{-1}$ 附近, 而且在 1353 cm^{-1} 附近也观察到喇曼光谱线。X 射线衍射峰, 如果纯度
10 高, 峰锐利, 如果大量含非晶质则平滑。另外, 如果大量含非晶质碳, 观察到喇曼光谱的 1353 cm^{-1} 附近的峰大。但是, 纳米碳材料的纯度, 主要通过扫描显微镜确认形状进行评价, 其它则通过 TEM 观察、X 射线衍射的半峰宽度、喇曼光谱的 1353 cm^{-1} 附近的峰强度相对于 $1528\sim 1606\text{ cm}^{-1}$ 附近的峰强度的比等进行评价。

15 [金刚石的合成]

- 本发明金刚石的合成, 可通过在选自由链状饱和烃、链状不饱和烃、环状饱和烃、芳香族烃、醇、醚组成的组中的一种以上的由碳元素和氢元素构成的化合物中混合选自由甲醇、乙醇、丙酮、乙醛、环氧乙烷、乙二醇、甲醛、过氧化氢、氧、一氧化氮组成的组中的一种以上的含氧元素的物质, 在选自由硅、
20 碳化硅、立方晶氮化硼、锗、闪锌矿结构化合物、黄铜矿结构化合物、纤锌矿结构化合物、钼、钨、铜等组成的组的物质的共存下, 在 $400\sim 800^\circ\text{C}$ 的温度范围内, 而且在 $2\text{MPa}\sim 60\text{MPa}$ 的压力下, 与超临界流体或亚临界流体共存进行。更优选上述反应温度和压力是 $600\sim 800^\circ\text{C}$ 和 $2\text{MPa}\sim 40\text{MPa}$ 。在上述温度和压力条件下, 通过将相对于原料与含氧化合物的混合物中碳元素的氧元素的比率在
25 $0.1\sim 1.0$ 的范围, 或含氧元素化合物相对于原料的摩尔比设定在 $0.1\sim 6.0$ 的范围, 促进从原料脱氢的反应, 形成金刚石, 同时浸蚀除去在副反应中生成的非晶质碳, 可形成高纯度的金刚石。

核形成物质

- 在本发明金刚石的合成中, 作为金刚石成长核的物质, 优选具有金刚石结构或类似金刚石结构或与金刚石的晶格常数相近的物质。在本发明中可使用的
30

- 具有上述金刚石结构的物质, 优选硅、碳化硅、立方晶氮化硼、锗。具有上述金刚石类似结构的物质, 优选闪锌矿结构化合物、黄铜矿结构化合物、纤锌矿结构化合物。闪锌矿结构化合物, 可列举硫化锌 (ZnS) 和砷化镓 (GaAs)。黄铜矿结构化合物, 可列举 CuGaS_2 。上述晶格常数近似的物质, 可列举体心立方晶格结构的钼、钨; 面心立方晶格结构的铜。作为上述核形成物质, 硅和立方晶的氮化硼, 是最优选的材料。核形成物质的形状, 可使用板状或粉末状。

5 金刚石的析

- 金刚石的结晶形态, 可用扫描电子显微镜确认。结晶性的评价, 可用电子线衍射、X 射线衍射、喇曼散射光谱分析、X 射线光电分光 (XPS) 进行。
- 10 金刚石的喇曼光谱在 1332cm^{-1} 处观察到峰。

实施例

下面, 根据实施例详细地说明本发明。而且, 本发明不受这些实施例的限制。

实施例 1

- 15 使用图 2 所示的反应装置进行纳米碳的合成。

首先, 将 0.2 克担载 70 重量%镍金属的氧化硅粉末作为催化剂装入内容积为 95 毫升的哈斯特洛依 (镍-钼合金) 制的高温高压反应容器内, 用排气装置排气使反应容器内成真空后, 向反应容器加入作为原料的 4.2 克丙烯和 3.2 克作为含氧元素化合物的甲醇。

- 20 此后, 将反应容器加热到 800°C 为止, 使反应容器内的压力为 25MPa 的压力, 反应进行 3 小时。接着, 冷却至室温, 开启反应容器, 取出固形成分进行干燥, 得到反应生成物。

前述担载镍金属的氧化硅粉末中的镍担载量为 70 重量%, 一次粒径为 $0.01\sim 0.02$ 微米, 二次粒径为 20 微米, 比表面积为 $30\sim 40$ 米²/克。

- 25 实施例 2

除分别用 4.2 克 1-戊烯和 5.2 克丙酮代替在实施例 1 中的 4.2 克丙烯和 3.2 克甲醇外, 其它与实施例 1 中同样操作, 进行碳材料的合成。

实施例 3

- 除分别用 4.2 克正己烷和 4.7 克环氧乙烷代替在实施例 1 中的 4.2 克丙烯和 30 3.2 克甲醇外, 其它与实施例 1 中同样操作, 进行碳材料的合成。

上述操作得到的实施例1~3的反应生成物,用扫描电子显微镜、透过电子显微镜进行观察,进行喇曼光谱测定。

实施例1~3的生成物的透过电子显微镜观察,确认任何一种生成物都是单层的碳纳米管。直径为0.7~10纳米。由于原料的添加率任何一种都超过40%,
5 确认得到了高的收率。

从上述的生成物的喇曼光谱测定,观察到在 1590cm^{-1} 附近的被称为G带的峰,但是在 1350cm^{-1} 附近几乎观察不到被称为D带的峰。

实施例4

除分别用2.0克乙醇和1.4克甲醇代替在实施例1中的4.2克丙烯和3.2克
10 甲醇,加入10g干冰,使反应温度为 600°C ,压力为19MPa之外,其它与实施例1中同样操作,进行碳材料的合成。

得到的生成物从透过电子显微镜观察的结果,观察到了单层的碳纳米管,但是,比实施例1、2、3得到的生成物的重量低,收率也低。

参考例1

15 在实施例4中,不添加甲醇,其它与实施例4同样操作,进行碳材料的合成反应。

得到的生成物从透过电子显微镜观察的结果观察到了单层碳纳米管。

比较例1

将加入了0.2克担载70重量%的镍金属的氧化硅粉末的石英舟置入石英玻
20 璃制的反应容器内后,对系统内排气成真空,通入氩气,在 600°C 加热。接着,将氩气吹入2.0克乙醇中,在反应容器内以200sccm的流量加入乙醇,进行碳材料的合成反应。

得到的生成物从透过电子显微镜观察的结果观察到了单层碳纳米管。

在实施例4、参考例1、比较例1中得到的碳材料通过喇曼光谱的测定并进
25 行比较,在 1350cm^{-1} 附近的被称为D带的峰的强度与在 1590cm^{-1} 附近的被称为G带的峰的强度相比,是按比较例1>参考例1>实施例4的顺序的大小。从这种结果表明,在实施例4中得到的碳材料的碳纳米管的纯度高。

另外,收量可知,甲醇以全部添加到碳材料中的计算,实施例4与比较例1相比,得到的碳材料的重量大,收率高。

30 实施例5

用图2所示的反应装置,进行纳米碳的合成。

将4.6克甲苯和1.6克甲醇在内容积为95毫升的哈斯特洛依(镍-钼合金)制的耐压反应容器内混合后,添加30克干冰并进行密封,在室温下稍稍排出气化的二氧化碳来调整压力,在500℃温度、压力20MPa下反应3小时。接着,
5 冷却至室温,开启反应容器,取出生成物进行蒸发固化,得到反应生成物。

接着,将得到的反应生成物溶解在甲苯中,高效液相色谱分析的结果是,在相当于富勒烯的峰位置的保持时间内观察到峰。

另外,得到的反应生成物的红外吸收光谱分析、可见紫外线吸收光谱分析的结果是,以既存的富勒烯为基准,观测到吸收峰。

10 实施例6

用图2所示的反应装置,进行纳米碳的合成。

首先,以用金刚石尖刺伤表面的硅膜作为核形成物质插入内容积为95毫升的哈斯特洛依(镍-钼合金)制的高温高压反应容器内,用排气装置将反应容器内排气成真空后,向反应容器内加入作为原料的2.0克叔丁醇和作为含氧元素化合物的2.3克甲醇。此后,将反应容器加热到800℃为止,使反应容器内的压力为
15 25MPa,反应3小时。此后冷却到室温,开启反应容器,取出固形成分进行干燥,得到反应生成物。

实施例7

分别用4.0克二异丙基醚代替实施例6中的2.0克叔丁醇,用1.1克35重量%的过氧化氢代替实施例6中的2.3克甲醇,其它与实施例6同样操作,进行
20 碳材料的合成。

实施例8

分别用2.0克甲烷代替实施例6中的2.0克叔丁醇,用4.0克甲醇代替实施例6中的2.3克甲醇,其它与实施例6同样操作,进行碳材料的合成。

在上述实施例6~8的操作中得到的反应生成物,进行了扫描电子显微镜观察、喇曼光谱测定、电子射线衍射像观察、X射线衍射分析。
25

喇曼光谱分析确认,任何一种生成物在 1332cm^{-1} 都有峰,电子衍射谱图显示与金刚石相同的谱图,X射线衍射分析在 $2\theta = 45.1^\circ$ 附近有一主峰与金刚石的衍射谱图相一致。扫描电子显微镜观察,以硅膜的刺伤部分为中心观察到粒状
30 物质。

发明效果

如上所述，本发明提供碳纳米管、富勒烯、金刚石等的纳米碳材料可从廉价原料制造并且大量合成的规模扩大化也容易的制备方法。

图1

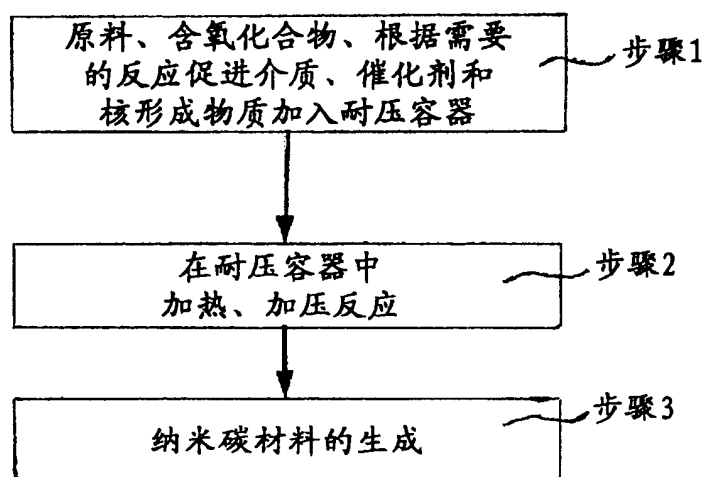


图 3

