

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5594961号
(P5594961)

(45) 発行日 平成26年9月24日(2014.9.24)

(24) 登録日 平成26年8月15日(2014.8.15)

(51) Int.Cl. F I
C O 1 B 31/02 (2006.01) C O 1 B 31/02 I O 1 F

請求項の数 14 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2008-510247 (P2008-510247)	(73) 特許権者	000005326 本田技研工業株式会社 東京都港区南青山二丁目1番1号
(86) (22) 出願日	平成18年5月5日(2006.5.5)	(74) 代理人	100064414 弁理士 磯野 道造
(65) 公表番号	特表2009-507744 (P2009-507744A)	(74) 代理人	100111545 弁理士 多田 悦夫
(43) 公表日	平成21年2月26日(2009.2.26)	(72) 発明者	ハルチュンヤン、アヴェティック アメリカ合衆国、オハイオ州 43067 -9705、レイモンド、ステート ルー ト 739 21001、ホンダ アール アンド ディ アメリカズ インコーポ レーテッド、リーガル デパートメント気 付
(86) 国際出願番号	PCT/US2006/017382		
(87) 国際公開番号	W02007/084176		
(87) 国際公開日	平成19年7月26日(2007.7.26)		
審査請求日	平成21年3月19日(2009.3.19)		
(31) 優先権主張番号	60/678,668		
(32) 優先日	平成17年5月5日(2005.5.5)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	11/418,898		
(32) 優先日	平成18年5月4日(2006.5.4)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 狭小な直径のカーボン単層ナノチューブの合成

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

単層カーボンナノチューブ(SWNT)の生成のための化学気相成長方法であって、
反応容器内で螺旋流が生成するようにアルゴンガスを前記反応容器内に流しながら、前記反応容器内の炭素前駆体ガスを、気体によって輸送され、1nmから10nmの間の粒径を有し、担体によって担持された前記反応容器内の鉄(Fe)-モリブデン(Mo)触媒と、反応温度で接触させることにより、0.8nmから2nmの直径のSWNTが形成される

ことを特徴とする方法。

【請求項2】

前記炭素前駆体ガスは、メタンを含む
ことを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記炭素前駆体ガスは、不活性ガスをさらに含む
ことを特徴とする請求項2に記載の方法。

【請求項4】

前記不活性ガスは、アルゴン、ヘリウム、窒素、水素又はこれらの組み合わせである
ことを特徴とする請求項3に記載の方法。

【請求項5】

前記触媒は、5nmの粒径を有する

10

20

ことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記触媒は、3 nm の粒径を有することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記触媒は、1 nm の粒径を有することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記触媒が担持される担体は、粉末状酸化物であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 9】

前記粉末状酸化物は、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 及びゼオライトからなるグループから選択される

ことを特徴とする請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記粉末状酸化物は、 Al_2O_3 であることを特徴とする請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記触媒と当該触媒が担持される担体とは、1 : 1 から 1 : 50 のモル比率であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 12】

前記炭素前駆体ガスは、500 sccm から 3000 sccm の流速を有することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

前記炭素前駆体ガスは、前記反応容器内において 20 g h^{-1} から 60 g h^{-1} の流速を有する

ことを特徴とする請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

前記反応温度は、800 から 900 であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2005年5月5日に提出された米国仮特許出願番号60/678,668と、2006年5月4日に提出された米国特許出願(番号未定)と、に基づいて優先権を主張するものであり、これらを参照により本明細書中に組み込むものとする。

【0002】

本発明は、狭小な直径と炭素ナノ構造体とを有するカーボンナノチューブの合成のための方法に関する。

【背景技術】

40

【0003】

カーボンナノチューブは、各端部がフラーレン分子の半分で覆われたシームレスなチューブを形成する炭素原子の六角形網状構造である。カーボンナノチューブは、最初、アーク放電内で炭素を蒸着することによって最大で七つまでの壁を有する複層同心チューブすなわち複層カーボンナノチューブを製造したSumio Iijimaによって1991年に報告された。1993年には、Iijimaのグループ及びDonald Bethuneにより統率されたIBMチームが、単層ナノチューブがアーク生成器内で鉄、コバルト等の遷移金属とともに炭素を蒸着することにより生成可能であることを、それぞれ独立して発見した(Iijima et al. Nature 363:603 (1993); Bethune et al., Nature 363:605 (1993) and U.S. patent No. 5,424,054 を参照)。当初の合成は、大量の煤及び金属粒子が混合された少量の不定形ナノ

50

チューブを製造するものであった。

【0004】

現在、単層カーボンナノチューブ及び複層カーボンナノチューブを合成するための、三つの主要なアプローチが存在する。これらは、カーボンロッドの電気アーク放電 (Journe t et al. Nature 388:756 (1997))、炭素のレーザ切断 (Thess et al. Science 273:483 (1996)) 及び炭化水素の化学気相成長 (Ivanov et al. Chem.Phys.Lett 223:329 (1994) ; Li et al. Science 274:1701 (1996)) である。単層カーボンナノチューブが未だにグラム規模で製造されるのに対し、複層カーボンナノチューブは、触媒による炭化水素の熱分解により商業規模で製造可能である。

【0005】

一般的に、単層カーボンナノチューブは、欠陥がほとんど無く、それゆえに同一直径の複層カーボンナノチューブよりも丈夫で高い導電性を有するので、複層カーボンナノチューブよりも好ましい。複層カーボンナノチューブは不飽和炭素結合価間で架橋を形成することにより偶発的な欠陥を補償したものが残ってしまうのに対し、単層カーボンナノチューブは欠陥を補償するための隣接した壁を有していないので、単層カーボンナノチューブにおいて、欠陥が発生する可能性は低い。欠陥の無い単層ナノチューブは、チューブの直径及びキラリティを変化させることにより調節可能な、顕著な機械的特性、電子特性及び磁気特性を有することが期待される。

【0006】

現在、カーボン単層ナノチューブの合成のための化学気相成長は二種類あり、供給される触媒の形態によって区別される。一種類目において、触媒は、多孔質材料に埋め込まれるか基板に担持され、炉の定位置に配置され、炭化水素前駆体ガスの流れの中で加熱される。Cassell et al. (1999) J. Phys. Chem. B 103: 6484-6492 は、化学気相成長においてメタンを炭素供給源として用いたカーボン単層ナノチューブの合成バルク量に対する、異なる触媒及び担体の影響について研究したものである。彼らは、 Al_2O_3 に担持された $Fe(NO_3)_3$ 、 Al_2O_3 に担持された $Fe(SO_4)_3$ 、 Al_2O_3 に担持された Fe/Ru 、 Al_2O_3 に担持された Fe/Mo 及び $Al_2O_3-SiO_2$ ハイブリッド担体に担持された Fe/Mo について系統的に研究した。ハイブリッド担体材料に担持されたバイメタル触媒が、ナノチューブの最も高い収率を提供した。Su et al. (2000) Chem. Phys. Lett. 322: 321-326 は、酸化アルミニウムエアロゲルに担持されたバイメタル触媒を、カーボン単層ナノチューブを製造するために利用することを報告した。彼らは、ナノチューブの生成が、用いられた触媒の質量の200%を超えることを報告した。相対的に、 Al_2O_3 粉末に担持された同一触媒は、始めの触媒の質量の約40%のナノチューブを製造した。このように、エアロゲル担体の利用は、触媒の単位質量あたりに製造されるナノチューブの量を5倍に改善した。カーボン気相成長の二種類目において、触媒及び炭化水素前駆体ガスは、気相を用いて炉内に供給され、続いて炉内で触媒反応が生じる。触媒は、大抵の場合、金属有機物の形態である。Nikolaev et al. (1999) Chem. Phys. Lett. 313: 91 は、一酸化炭素 (CO) が金属有機物であるプロトポルフィリン鉄 ($Fe(CO)_5$) と反応することによってカーボン単層ナノチューブを形成する高圧CO反応 (HiPCO) 法を開示している。一日あたり400gのナノチューブが合成可能であると主張されている。Chen et al. (1998) Appl. Phys. Lett. 72: 3282 は、水素ガスを用いて運ばれたベンゼン及び金属有機物であるフェロセン ($Fe(C_5H_5)_2$) を利用することによってカーボン単層ナノチューブを合成する。このアプローチの欠点は、金属触媒の粒径を制御することが困難であることである。有機金属の分解は、様々な粒径を有する金属触媒を提供し、直径の広汎な分布を有するナノチューブを生じてしまう。さらに、金属有機物前駆体の分解は、所望されない炭素構造体を形成してしまう。

【0007】

他の方法において、触媒は、反応炉内にパルス状の液体として導入される。Ci et al. (2000) Carbon 38: 1933-1937 は、少量のチオフェンを含む100mLのベンゼン内にフェロセンを溶解している。この溶液が水素雰囲気下で垂直反応炉内に注入される。この技

10

20

30

40

50

術は、真っ直ぐなカーボンナノチューブを得るためには反応炉の底壁の温度が205 - 230 の間に維持されることが必要である。Ago et al. (2001) J. Phys. Chem. 105: 10453-10456 の方法では、コバルト：モリブデン(1：1)ナノ粒子のコロイド溶液が生成され、垂直に配列された炉内に注入され、炭素源として1%のチオフェン及びトルエンが加えられる。束状構造の単層カーボンナノチューブが合成される。

【0008】

電氣的構造、光学特性等といったカーボンSWNTの特性は、チューブの直径と、チューブの構造と、に依存する。このように、カーボンSWNTの制御可能な合成が、ナノ構造体の生成にとって重要である。0.8 - 1.1 nmの範囲の狭小な直径を有するカーボンSWNTの合成は、Maruyama et al. Chem. Phys. Lett. 375: 553-559 (2003) に開示されており、ここでは、鉄 - コバルトバイメタル触媒粒子が、ゼオライト粉末で担持され、加熱された石英管炉内でフラーレン蒸気に露出されている。他の手法 (Jeong et al. Chem. Phys. Lett. 380: 263-268 (2003)) において、MgOに担持されたニッケル触媒が、アセチレン及び水素ガスを用いて800 で0.7 - 1.0 nmの範囲の直径を有するSWNTを成長させるために用いられる。平均直径0.81 nmを有するカーボンSWNTが、シリカに担持されたコバルト - モリブデン生体触媒を用いるとともに、水素ガス及びヘリウムガス存在下で750 に加熱され、続いて一酸化炭素に露出されることで、合成される (Bachilo et al. J. Am. Chem. Soc. 125: 11186-11187 (2003))。他の手法 (Ciuparu et al. J. Phys. Chem. B. 108(2): 503-507 (2004)) において、カーボンSWNTの直径は、触媒 (MCM - 41内のコバルト) の孔径を1.9 nmから2.9 nmの間で変えるとともに、炭素供給源として一酸化炭素を用いることによって、0.5 nmから0.8 nmの範囲に制御される。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

前記した手法は、低い収率でカーボンSWNTを製造するものである。このように、狭小な直径の範囲を有するカーボンナノチューブの大規模な合成のための方法が必要とされている。この方法は、不純物がほとんど含まれないか全く含まれない、単層ナノチューブ等といった所望の種類のカーボンナノチューブの成長を可能とすることが好ましい。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、狭い範囲内の狭小な直径を有するカーボン単層ナノチューブ (SWNT) 等といった炭素ナノ構造体の連続的な製造のための方法、装置及びプロセスを提供する。一態様において、制御された粒径及び/又は直径を有する金属粒子が、炭素非含有の粉末状酸化物担体に担持される。結果物である金属ナノ粒子が、カーボンナノチューブの成長のための成長触媒として用いられる。担持された金属ナノ粒子は、気体に混入されて反応炉内にエアロゾルとして運ばれる。したがって、メタン等といった炭素前駆体ガスが反応炉内に提供される。反応炉を介した反応物質及び製造物の流れは、これらの反応容器の壁への接触が最小となるように制御される。反応物質は、約1000 未満の温度まで加熱され、製造物が分離される。製造物は、カーボンナノチューブと混入された不純物とを含む炭素質材料を有する輸送気流を一以上の遠心分離機に導き、分離機内で不純物を収集し、分離機に存在する、カーボンナノチューブが混入された出口ガスを収集することによって分離される。複数の遠心分離機は、連続的に、かつ、軽い粒子よりも前に重い粒子が収集されるように、互いに接続可能である。

【0011】

本発明のこれらの態様及び他の態様が、以下の詳細な説明を参照することにより明らかになるであろう。さらに、より詳細な手順又は構成を記載した様々な参考文献が本明細書で説明されており、これらは、参照により本明細書に組み込まれる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

< 1 . 定義 >

特に指定しない限り、明細書及び特許請求の範囲を含む本出願において用いられる以下の用語は、以下で与えられる定義を有する。本明細書及び添付の特許請求の範囲において用いられている単数形は、文脈が特に明確に指示しなくても、複数形を含むことに留意されたい。標準的な化学用語の定義は、Carey and Sundberg (1992) "Advanced organic Chemistry 3rd. Ed." Vols. A and B, Plenum Press, New York及びCotton et al. (1999) "Advanced Inorganic Chemistry 6th Ed." Wiley, New York を含む参考資料から入手可能である。

【 0 0 1 3 】

「単層カーボンナノチューブ」又は「一次元カーボンナノチューブ」という用語は、交換可能に用いられ、主として単層の炭素原子からなる壁を有し、黒鉛型の結合を有する六角結晶構造に配列された炭素原子の円筒形状の薄いシートを指す。

【 0 0 1 4 】

本明細書で用いられる「複層カーボンナノチューブ」という用語は、一よりも多い同心チューブからなるナノチューブを指す。

【 0 0 1 5 】

「金属有機物」又は「有機金属」という用語は、交換可能に用いられ、有機化合物と、金属、遷移金属又は金属ハロゲン化物と、からなる配位化合物を指す。

【 0 0 1 6 】

本明細書で用いられる「不活性溶剤」という用語は、金属イオンと配位せず、熱分解反応における利用に好適な有機溶剤を指す。

【 0 0 1 7 】

「ハロゲン」という用語は、フッ素、臭素、塩素及びノ又はヨウ素を指す。

【 0 0 1 8 】

「低級アルコキシ基」という用語は、低級アルキル基の酸化物を指す。低級アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s - ブチル基、t - ブチル基、ペンチル基、n - ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基等が挙げられるが、これらに限定されない。酸化物としては、メトキシド、エトキシド、プトキシド等が挙げられる。

【 0 0 1 9 】

< 2 . 概説 >

本発明は、カーボンナノチューブ及びカーボンナノチューブからなる構造体、好ましくは単層ナノチューブの大規模製造のための方法、装置及びプロセスを開示する。

【 0 0 2 0 】

本発明の方法、装置及びプロセスは、カーボンナノチューブ、好ましくは単層カーボンナノチューブを大規模に合成するためのものである。制御された粒径及び表面積の触媒粒子は、単離されてエアロゾルの形態で反応炉内に注入される。同時に、炭素前駆体ガスが反応炉内に導入される。反応炉内におけるガスの流れは、反応炉の内壁に生じる炭素堆積物の量が最小となるように制御される。このようにして製造されたカーボンナノチューブは、収集されて精製される。

【 0 0 2 1 】

本明細書に開示された方法、装置及びプロセスは、触媒粒子の粒径、直径分布及び表面積が制御可能であり、それによって化学気相成長プロセス中に形成されるカーボンナノチューブのサイズ、形状、種類及び特性の制御を提供することができるといった利点を有する。さらに、触媒として働く金属粒子は、有機金属を含む担体に代えて、 Al_2O_3 等といった高特性の多孔質粉末に担持される。それゆえ、不要な炭素材料及び他の不純物が製造されない。このように、本発明は、実質的に混入物質が無いカーボンナノチューブ数グラムの合成を提供する。

【 0 0 2 2 】

< 3 . 反応槽 >

10

20

30

40

50

本発明の一態様において、カーボンナノチューブを製造するためのシステムが提供される。本システムは、エアロゾルである金属触媒粒子の供給源と、炭素前駆体ガスの供給源と、不活性ガスの供給源と、が設けられた気密反応室を有して反応温度を維持することが可能な反応炉を備える。本システムは、反応室からガスを排出するために反応炉に接続された排出システム、及び/又は、ナノチューブを収集し、濾過し、濃縮する収集システムをさらに備えることができる。本発明のシステム、プロセス及び方法は、添付図面を参照して記述されており、同一符号は、同一又は機能的に同様な要素を示す。また、図面において、各符号の最も左側の文字は、符号が最初に用いられた図面に対応している。

【0023】

反応炉は、加熱された反応室内のガスの流れを制御することができるように構成された従来の炉とすることができる。例えば、反応炉は、カーボライトモデルTZF12/65/550等といった水平反応炉とすることができ、垂直反応炉とすることもできる。反応炉は、図1に説明された垂直反応炉100であることが好ましい。反応室110は、カーボンナノチューブの成長に必要な所望の温度に反応室を加熱する手段120を有する炉内に配置された石英管とすることができる。反応室は、1)炭素前駆体ガスを予め加熱し、2)不活性ガスを予め加熱し、3)粉末担体上の金属触媒粒子を予め加熱し、4)反応室を外部から加熱し、5)例えばレーザ、誘導コイル、プラズマコイル又はこれらの組み合わせによる反応室内の局所的な加熱を適用することによって、好適な温度に維持される。ガス注入口210, 220, 230は、炉の稼働中に不活性ガス、試薬ガス及び触媒の流れを提供する。このプロセスによって製造された製造物の下流での回収は、濾過、遠心分離などといった公知の手段によって行われる。例えば、製造物は、炉の底部で収集され、分離機300を用いて分離される。所望であれば、複数の分離機が装置に接続可能である。

【0024】

一態様において、エアロゾルの形態の金属ナノ粒子が、注入口210を介して反応室110に導入される。エアロゾルを形成するための方法及び装置は、2003年12月3日に出願された共同所有であり同時継続である米国特許出願番号10/727,706号「乾燥粉末注入装置」に詳細に記述されている。炭素前駆体ガスは、オプションとして以上の他のガスとの混合物であり、注入口220を介して反応室に導入される。注入口210, 220は、触媒及び炭素前駆体ガスの流れが反応室の長軸に実質的に合うように位置している。対照的に、注入口230は、アルゴン等といった他のガスを反応室に導入する手段を提供するものであり、反応室の長軸に対して傾いて位置している。ガス注入口230の角度は、選択されたガス、ガスの流速、反応室の形状、反応室の温度等に応じて変えられる。反応室の長軸と注入口230との間の角度は、45°から90°までの任意の角度とすることができる。角度は、約70°から約85°までであることが好ましく、約70°から約80°までであることがさらに好ましい。注入口230と長軸との間の角度は、注入口を介して導入されたガスが反応室の内壁に沿って螺旋状の経路を進んで流れるように選択される。さらに、二以上の「螺旋」注入口が設けられてもよい。ガスの螺旋状の経路は、化学気相成長条件下で通常生じる反応室の内壁上の炭素材料の堆積を減少させる。このように、ガス注入口230は、角度を調節することによって炭素堆積を減少させることができる。ガス注入口230が好適な向きではない場合には、反応室は、すぐに、内壁に煤の黒い層を堆積させてしまう。このように、ガラス等といった透明な材料からなる反応室において、好適な向きが視覚的に確認可能である。

【0025】

気流の搬送システムの構成要素は、標準的な1/2インチステンレス鋼管を用いて接続されている。圧力調整器を有する加圧ポンプ等といった従来のガス供給源が、ガス供給源のために用いられる。一般的に、注入口に運ばれるガスの量は、市販の標準的なマスフローコントローラを用いて制御可能である。

【0026】

このプロセスによって製造された製造物の下流での回収は、濾過、遠心分離などとい

10

20

30

40

50

た公知の手段によって行われる。

【0027】

< 4 . 触媒 >

本発明の方法、プロセス及び装置は、金属触媒として金属ナノ粒子を用いる。触媒として選択された金属又は金属の組み合わせが、所望の粒径及び直径分布を得るために処理可能である。続いて、金属ナノ粒子は、後記する金属成長触媒を用いたカーボンナノチューブの合成中に、担体としての利用に好適な材料上に担持されることにより分離可能である。このような材料としては、結晶シリコン、ポリシリコン、シリコン窒化物、タングステン、マグネシウム、アルミニウム及びこれらの酸化物の粉末が挙げられ、好ましくは、オプションとして添加元素により改質された、酸化アルミニウム、酸化シリコン、酸化マグネシウム若しくは二酸化チタン又はこれらの組み合わせが、担体粉末として用いられる。担体粉末上の金属ナノ粒子は、反応炉内にエアロゾルとして注入される。カーボンナノチューブ成長プロセスにおける金属触媒の機能は、炭素前駆体を分解して、ナノチューブとしての規則的な炭素の堆積を支援することである。

10

【0028】

金属触媒は、V、Nb等のV族金属及びこれらの混合物、Cr、W又はMoが挙げられるVI族金属及びこれらの混合物、Mn、Re等のVII族金属、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Ptが挙げられるVIII族金属及びこれらの混合物、Ce、Eu、Er、Yb等のランタノイド及びこれらの混合物、又は、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Sc、Y、La等の遷移金属及びこれらの混合物から選択可能である。本発明により採用可能な、バイメタル触媒等の触媒混合物の具体例としては、Co-Cr、Co-W、Co-Mo、Ni-Cr、Ni-W、Ni-Mo、Ru-Cr、Ru-W、Ru-Mo、Rh-Cr、Rh-W、Rh-Mo、Pd-Cr、Pd-W、Pd-Mo、Ir-Cr、Ir-W、Ir-Mo、Pt-Cr、Pt-W及びPt-Moが挙げられる。金属触媒は、鉄、コバルト、ニッケル、モリブデン、又はFe-Mo、Co-Mo、Ni-Fe-Mo等といったこれらの混合物であることが好ましい。

20

【0029】

金属、バイメタル又は金属の組み合わせが、規定された粒径及び直径分布を有する金属ナノ粒子を生成するために利用可能である。金属ナノ粒子は、同時継続であり共同所有である米国特許出願第10/304,316号明細書に記載されたように、不活性塩に添加された、対応する金属塩の熱分解と、金属ナノ粒子を提供するために調節された溶剤の温度と、により生成可能であり、又は、公知の他の手法によっても生成可能である。金属ナノ粒子の粒径及び直径は、不活性溶剤内の好適な濃度の金属を用いること、及び、熱分解温度での反応が促進可能な時間の長さを制御することにより、制御可能である。約0.1nmから約100nm、好ましくは約1nmから約20nm、より好ましくは約2nmから約11nm、最も好ましくは約3nmから7nmの粒径を有する金属ナノ粒子が生成可能である。したがって、金属ナノ粒子は、0.1, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9又は10nm、及び最大で約20nmまでの粒径を有することができる。他の態様において、金属ナノ粒子は、ある範囲の粒径を有することができる。例えば、金属ナノ粒子は、大きさ約3nmから約7nm、大きさ約5nmから約10nm、又は、大きさ約8nmから16nmの範囲の粒径を有することができる。オプションとして、金属ナノ粒子は、約0.5nmから約20nm、好ましくは約1nmから約15nm、より好ましくは約1nmから約5nmの直径分布を有することができる。したがって、金属ナノ粒子は、約1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14又は15nmの直径分布を有することができる。

30

40

【0030】

金属塩は、いかなる金属の塩であってもよく、金属塩の融点が不活性溶剤の沸点未満となるように選択可能である。したがって、金属塩は、金属イオン及び対イオンを備え、対イオンは、硝酸塩、窒化物、過塩素酸塩、硫酸塩、硫化物、酢酸塩、ハロゲン化物、メトキシドやエトキシド等といった酸化物、アセチルアセトネート等とすることができる。例

50

えば、金属塩は、硫酸鉄(II)七水和物、酢酸鉄(FeAc_2)、酢酸ニッケル(NiAc_2)、酢酸パラジウム(PdAc_2)、酢酸モリブデン(MoAc_3)、ヘプタモリブデン四水和物等、及びこれらの組み合わせとすることが可能である。金属塩の融点は、好ましくは不活性溶剤の沸点よりも約5 - 50 低く、より好ましくは不活性溶剤の沸点よりも約5 - 約20 低い。

【0031】

金属塩は、溶液、懸濁液又は分散液を提供するために不活性溶剤内に溶解可能である。溶剤は、有機溶剤であることが好ましく、選択された金属塩が比較的溶けやすく安定化するものとしてとすることができ、実験条件下で容易に蒸発するのに十分な高蒸気圧を有することが可能である。溶剤は、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール、又は、グリコールエーテル、2-(2-プトキシトキシ)エタノール、 $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 等のエーテルとすることができ、以下、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル等の一般名を用いて呼ぶこととする。

10

【0032】

金属塩と不活性溶剤との相対量が、製造されるナノ粒子のサイズを制御する要因となっている。広い範囲のモル比、ここでは不活性溶剤1モルに対する金属塩の総モル量を指す、が金属ナノ粒子を形成するために利用可能である。不活性溶剤に対する金属塩の一般的なモル比は、低くて約0.0222(1:45)、高くて約2.0(2:1)の比率、又はこれらの間の比率である。したがって、例えば約 5.75×10^{-5} から約 1.73×10^{-3} モル(10-300mg)の FeAc_2 が、約 3×10^{-4} から約 3×10^{-3} モル(50-500ml)のジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル内に溶解可能である。

20

【0033】

他の態様において、二以上の金属塩が、対イオンが同じ又は異なる二以上の金属からなる金属ナノ粒子を形成するために反応槽に追加可能である。用いられる各金属塩の相対量は、結果物である金属ナノ粒子の組成を制御する要因となり得る。バイメタルに関して、第二の金属塩に対する第一の金属塩のモル比は、約1:10から約10:1、好ましくは約2:1から約1:2、より好ましくは約1.5:1から1:1.5、又はこれらの間の比率、とすることができる。したがって、例えば酢酸ニッケルに対する酢酸鉄のモル比は、1:2、1:1.5、1.5:1又は1:1とすることができる。当業者であれば、金属塩の他の組み合わせと、第二の金属塩に対する第一の金属塩の他のモル比とが、様々な組成を有する金属ナノ粒子を合成するために利用可能であることを認識するであろう。

30

【0034】

不活性溶剤と金属塩との反応液は、均一な溶液、懸濁液又は分散液を提供するために混合可能である。反応液は、標準的な実験用攪拌器、混合器、超音波発生器等を用いて、オプションとして加熱しつつ、混合可能である。このようにして得られた均一な混合物は、熱分解を受けることによって、金属ナノ粒子を形成することができる。

【0035】

熱分解反応は、反応槽の内容物を、反応槽内の一以上の金属塩の融点を超える温度まで加熱することによって開始する。加熱マントル、加熱板、ブンゼンバーナー等の標準的な実験用加熱器を含む任意の好適な熱源が利用可能であり、熱は還流可能である。熱分解の長さは、所望のサイズの金属ナノ粒子が得られるように選択可能である。一般的な反応時間は、約10分から約120分、又はこれらの間の任意の整数分とすることができる。熱分解反応は、反応槽の内容物の温度を金属塩の融点未満の温度まで下げることにより、所望の時間で終了する。

40

【0036】

製造される金属ナノ粒子のサイズ及び分布は、好適な手法によって検証可能である。検証の一手法が、透過型電子顕微鏡法(TEM)である。好適なモデルとしては、FEI Company of Hillsboro,OR から市販されているPhillips CM300 FEG TEMが挙げられる。金属ナノ粒子のTEM顕微鏡写真を撮影するために、一滴以上の金属ナノ粒子/不活性溶剤溶液

50

が、TEM顕微鏡写真を得るために好適な炭素薄膜格子又は他の格子に設置される。続いて、TEM装置が、生成されたナノ粒子のサイズ分布を決定するために利用可能なナノ粒子の顕微鏡写真を得るために用いられる。

【0037】

前記した熱分解により形成された金属ナノ粒子等の金属ナノ粒子は、固体の担体に担持される。固体の担体は、シリカ、アルミナ、MCM-41、MgO、ZrO₂、アルミニウム-安定化酸化マグネシウム、ゼオライト又は他の公知の酸化物担体、及びこれらの組み合わせとすることができる。例えば、Al₂O₃-SiO₂ハイブリッド担体が可能である。担体は、酸化アルミニウム(Al₂O₃)又はシリカ(SiO₂)であることが好ましい。固体の担体として用いられる酸化物は、粉末状であり、小さい粒径及び大きい表面積を提供する。粉末状酸化物は、好ましくは約0.01µmから約100µm、より好ましくは約0.1µmから約10µm、さらに好ましくは約0.5µmから約5µm、最も好ましくは約1µmから約2µmの間の粒径を有する。粉末状酸化物は、約50-約1000m²/gの表面積、より好ましくは約200-約800m²/gの表面積を有する。粉末状酸化物は、新たに生成可能であり、市販もされている。

10

【0038】

一態様において、金属ナノ粒子は、補助的な分散及び抽出を介して固体の担体に担持される。補助的な分散は、熱分解反応後に、酸化アルミニウム(Al₂O₃)、シリカ(SiO₂)等の粉末状酸化物を反応槽内に導入することによって開始する。1-2µmの粒径及び300-500m²/gの表面積を有する好適なAl₂O₃粉末は、Alfa Aesar of Ward Hill, MA又はDegussa, NJから市販されている。粉末状酸化物は、粉末状酸化物と金属ナノ粒子を形成するために用いられる金属の初期量との間の所望の重量比を実現するために追加可能である。一般的に、重量比は、約10:1と約15:1との間とすることができる。例えば、100mgの酢酸鉄が始めの金属として用いられている場合には、約320-480mgの粉末状酸化物が溶液内に導入可能である。

20

【0039】

粉末状酸化物と金属ナノ粒子/不活性溶剤混合物との混合物は、均一な溶液、懸濁液又は分散液を形成するために混合可能である。均一な溶液、懸濁液又は分散液は、超音波発生器、標準的な実験用攪拌器、機械的混合器又は他の好適な手法を用いて、オプションとして加熱しつつ、形成可能である。例えば、金属ナノ粒子、粉末状酸化物及び不活性溶剤の混合物は、まず、おおよそ80で2時間攪拌され、続いて、超音波処理されて実験用攪拌器を用いて80で30分間混合されることによって、均一な溶液を提供することができる。

30

【0040】

補助的な分散の後、分散した金属ナノ粒子及び粉末状酸化物が不活性溶剤から抽出される。抽出は、濾過、遠心分離、減圧下での溶剤の除去、大気圧下での溶剤の除去等によるものとして行うことができる。例えば、抽出は、不活性溶剤が十分に大きい蒸気圧を有する温度まで、均一な混合物を加熱することを含む。この温度は、不活性溶剤が蒸発するまで維持され、Al₂O₃の細孔に堆積した金属ナノ粒子が残る。例えば、不活性溶剤がジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテルである場合には、均一な分散液は、N₂フロー下で、不活性溶剤の沸点である231まで加熱可能である。温度及びN₂フローは、不活性溶剤が完全に蒸発するまで維持される。不活性溶剤を蒸発させた後、粉末状酸化物及び金属ナノ粒子が反応槽の壁に膜又は残渣として残る。粉末状酸化物がAl₂O₃である場合には、膜は一般的に黒い。金属ナノ粒子及び粉末状酸化物の膜は、反応槽から除去して微粉末を生成するために粉碎することができ、これにより混合物の利用可能な表面積を増大させる。混合物は、乳鉢及び乳棒を用いるか、市販されている機械的グラインダによるか、当業者にとって公知である、混合物の表面積を増大させる他の手法によって、粉碎することができる。

40

【0041】

特定の理論にかかわらず、抽出プロセス中に粉末状酸化物が二つの機能を果たすと考え

50

られる。粉末状酸化物は、多孔質であり、大きい表面積を有する。したがって、金属ナノ粒子は、補助的な分散中に粉末状酸化物の細孔内に定着する。粉末状酸化物の細孔への定着は、金属ナノ粒子を互いに分離し、抽出中の金属ナノ粒子の凝集を防止する。この効果は、用いられる粉末状酸化物の量によって補完される。前記したように、粉末状酸化物に対する金属ナノ粒子のモル比は、約1：10 - 1：15の間とすることができる。不活性溶剤が除去されるので、比較的大きい量の粉末状酸化物が、事実上、さらに金属ナノ粒子を分離又は「希薄化する」機能を果たす。したがって、本プロセスは、規定された粒径の金属ナノ粒子を提供する。

【0042】

当業者にとって自明であるように、このように生成された触媒は、後で利用するために保存可能である。他の態様において、金属ナノ粒子は、予め生成され、不活性溶剤から分離され、精製されており、その後、好適な量の同様又は異なる不活性溶剤内の粉末状酸化物に添加される。金属ナノ粒子及び粉末状酸化物は、前記したように、均一に分散され、不活性溶剤から抽出され、実質的な表面積を増大させるために処理される。金属ナノ粒子及び粉末状酸化物の混合物を生成するための他の方法は、当業者にとって自明である。

【0043】

このように形成された金属ナノ粒子は、化学気相成長(CVD)プロセスによるカーボンナノチューブ、ナノファイバ及び他の一次元炭素ナノ構造体の合成のための成長触媒として利用可能である。

【0044】

< 5 . 炭素前駆体 >

カーボンナノチューブは、炭素含有ガス等の炭素前駆体を用いて合成可能である。一般的に、最大で約1000 までの温度でも熱分解しない炭素含有ガスが利用可能である。炭素含有ガスの好適な例としては、一酸化炭素と、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、エチレン、アセチレン、プロピレン等の飽和脂肪族炭化水素及び不飽和脂肪族炭化水素と、メタノールと、アセトン等の含酸素炭化水素と、ベンゼン、トルエン、ナフタレン等の芳香族炭化水素と、例えば一酸化炭素及びメタンといった前記物質の混合物と、が挙げられる。一般的に、一酸化炭素及びメタンが単層カーボンナノチューブの形成のための供給ガスとして好ましいのに対し、アセチレンの利用は、複層カーボンナノチューブの形成を促進する。オプションとして、炭素含有ガスは、水素、ヘリウム、アルゴン、ネオン、クリプトン、キセノン又はこれらの混合物等の希釈ガスと混合されてもよい。

【0045】

用いられる特定の反応温度は、触媒の種類及び前駆体の種類に依存する。各化学反応のエネルギー平衡方程式は、カーボンナノチューブを成長させるために最適なCVD反応温度を解析的に決定するために利用可能である。この式は、必要な反応温度の範囲を決定する。また、最適な反応温度は、選択された前駆体及び触媒の流速に依存する。一般的に、本方法は、500 から1000 の範囲のCVD反応温度、より好ましくは700 から900 の範囲のCVD反応温度を必要とする。

【0046】

< 6 . カーボンナノチューブの合成 >

酸化物粉末に担持された金属ナノ粒子は、エアロゾル化されて反応温度に維持された反応炉内に導入可能である。同時に、炭素前駆体ガスが、反応炉内に導入される。反応炉内における反応物質の流れは、反応炉の壁上の炭素製造物の堆積が減少するように制御可能である。このように製造されたカーボンナノチューブは、収集及び分離可能である。

【0047】

酸化物粉末に担持された金属ナノ粒子は、公知の手法によりエアロゾル化可能である。一手法において、担持された金属ナノ粒子は、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、ラドン等の不活性ガスを用いてエアロゾル化される。好ましくは、アルゴンが用いられる。一般的に、アルゴン又は他のガスは、粒子インジェクタを介して反応炉内

10

20

30

40

50

に強制的に流入される。粒子インジェクタは、担持された金属ナノ粒子を含むことが可能な容器であり、担持された金属粒子を攪拌する手段を有する容器である。したがって、粉末状の多孔質酸化物に堆積した触媒は、機械的攪拌器が取り付けられたビーカー内に設置可能である。担持された金属ナノ粒子は、アルゴン等の搬送ガス内の触媒の輸送をアシストするために攪拌又は混合可能である。

【0048】

したがって、ナノチューブ合成は、一般的には、図2に説明されて後記されるように生じる。不活性輸送ガス110は、好ましくはアルゴンガスであり、粒子インジェクタ130を經由する。粒子インジェクタ130は、粉末状の多孔質酸化物基板に担持された成長触媒を含むビーカー又は他の容器とすることができる。粒子インジェクタ内の粉末状の多孔質酸化物基板は、アルゴンガスフロー内の粉末状多孔質酸化物基板の輸送をアシストするために攪拌又は混合可能である。オプションとして、不活性ガスは、ガスを乾燥させる乾燥システムを經由可能である。アルゴンガスは、輸送された粉末状の多孔質酸化物を含んでおり、このガスフローの温度を約400 から約500 に上昇させるために予熱器を經由可能である。続いて、輸送された粉末状の多孔質酸化物は、反応室200に供給される。メタン140又は他の炭素源ガスのフロー、オプションとして水素150のフローも、反応室に供給される。一般的な流量は、アルゴンで2700 sccm、メタンで1500 sccm、ヘリウムで500 sccmとすることができる。さらに、2500 sccmのアルゴンが、反応室の壁上の炭素製造物の堆積を低減させるために螺旋流吸気口に向けて方向付けられてもよい。反応室は、加熱器210を用いた反応中に、約800 から900 の間に加熱可能である。温度は、810、820、830、840、850、860、870、880等、又は中間の任意の温度とすることができる。温度は、炭素前駆体ガスの分解温度未満に維持されることが好ましい。例えば、1000を超える温度では、メタンは、金属成長触媒を用いてカーボンナノ構造体を形成するよりもむしろ、直接煤に分解してしまうことが知られている。

【0049】

続いて、反応室200内で合成されたカーボンナノチューブ及び他の炭素ナノ構造体は、濾過システム220に入る。濾過システムは、反応室の出口に接続された単一の収集容器又は一連の収集容器からなる。収集容器は、カーボンナノチューブ及び他の炭素ナノ構造体を重量によって仕分ける。平均して、最も重い反応生成物が、一番目の収集容器に定着する。二番目の容器及び三番目の容器は、平均して軽い製造物を収集する。カーボンナノチューブは、生成された煤粒子と比べて相対的に軽いので、カーボンナノチューブは、二番目の収集容器及び三番目の収集容器に選択的に収集される。

【0050】

収集容器は、反応室の連続的な稼働を可能とするので、反応室は、合成されたナノチューブを収穫するために冷却される必要は無い。その代わりに、ナノチューブは、収集容器を変えて収穫される。収集容器は、弁を介して接続されている。連続的な稼働を可能とするために、各収集容器は、さらに二つの収集容器を接続可能な出口弁を有する。一般的な稼働中には、各収集容器の一の出口弁は、開けられている。反応製造物が反応室から落ちてくると、収集容器は、様々な反応製造物を捕集し、軽い反応製造物は、二番目の収集容器又は三番目の収集容器に堆積する傾向がある。所与の収集容器から反応製造物を収穫するために、一番目の出口弁は閉じられており、二番目の出口弁は開けられている。このことによって、反応製造物のフローを二番目の収集容器に向けることができる。続いて、さらなるカーボンナノ構造体の合成中に、一番目の収集容器は、反応製造物を収穫するために開けられる。

【0051】

< 7. 反応製造物の分離 >

収集容器は反応室の連続的な稼働を可能とするので、反応室は合成されたナノチューブを収穫するために冷却される必要が無い。その代わりに、ナノチューブは、収集容器を空にするか収集容器を変えることによって収穫される。収集容器は、弁を介して接続されて

10

20

30

40

50

いる。連続的な稼働を可能とするために、各収集容器は、さらに二つの収集容器を接続可能な出口弁を有する。一般的な稼働中には、各収集容器の一の出口弁は、開けられている。反応製造物が反応室から流れて落ちてくると、収集容器は、様々な反応製造物を捕集し、軽い反応製造物は、二番目の収集容器又は三番目の収集容器に堆積する傾向がある。所与の収集容器から反応製造物を収穫するために、一番目の出口弁は閉じられており、二番目の出口弁は開けられている。このことによって、反応製造物のフローを二番目の収集容器に向けることができる。続いて、さらなるカーボンナノ構造体の合成中に、一番目の収集容器は、反応製造物を収穫するために開けられる。

【 0 0 5 2 】

収集容器は、一般的には、遠心型分離機である。一般的に、遠心分離機において、カーボンナノチューブ及びその副製造物を輸送する輸送ガスは、上部の入口を介して円筒形の反応室に接線方向に進入する。輸送ガス内の粒子は、渦状に回転して螺旋状に進み、傾斜した経路を下っていく。重い粒子は、遠心力によって外側の壁へ押し付けられるのに対し、軽い粒子は、輸送ガス内に残り、さらに輸送される。遠心力は、以下の式によって記述される。

【 数 1 】

$$F_{centrifugal} = \frac{m_{part} V^2}{R}$$

ここで、Fは遠心力であり、mは粒子の質量であり、Vは粒子の速度であり、Rは粒子が回転して落ちる際の粒子の螺旋運動の半径である。壁に押し付けられた重い粒子は、重力によって壁沿いに下へ引っ張られて最終的に底へ落ちる。今でもまだ輸送されている軽い粒子を含む輸送ガスは、遠心分離機の上部から延びる排出口を介して出て行く。

【 0 0 5 3 】

したがって、遠心分離機は、螺旋運動によって生じる遠心力及び低圧を利用することによって、異なる密度、サイズ及び形状の固体粒子を分離することができる。例えばカーボンナノチューブの合成に用いられる、輸送された粒子を輸送ガスから除去するために利用可能な一般的な遠心分離機は、吸気管と、上部の円筒部及び下部の円錐部を備える本体と、を有する。粒子含有ガス流は、上部の円筒部に対して接線方向に位置する吸気管を介して吹き込まれる。上部の円筒部及び下部の円錐部の形状は、ガス流を、渦を生成するように回転させる。大きい、すなわち高密度の粒子は、遠心分離機の壁に外側へ向けて押し付けられ、重力に加えて回転するエアの抗力によって、これらの粒子は壁に沿って出口すなわち収集部へ向けて落ちる。軽い、すなわち低密度の粒子は、ガス媒質と同様に、反転して遠心分離機の低圧中心の外側を経由し、上部の円筒部の上部に位置する排気管を介して遠心分離機から出て行く。

【 0 0 5 4 】

異なる直径の粒子を除去する際の遠心分離機の効率は、遠心分離機の直径 (D_1)、粉末出口の直径 (D_2)、吸気管の直径 (D_3) 及び排気管の直径 (D_4) に依存する。これらの大きさを変えることによって、遠心分離機によって除去される粒子の直径を変えることができる。

【 0 0 5 5 】

当業者にとって自明であるが、輸送ガスに浮遊する、すなわち輸送される粒子は、その粒径分布が均一ではない。粒径がスペクトル値を呈するという事実は、複数の遠心分離機が直列で用いられることを必然的に伴う。例えば、直列の一番目の遠心分離機は、大きい粒子を分離する。小さい粒子は、輸送ガスに残ってさらに輸送され、二番目の遠心分離機に輸送される。二番目の遠心分離機は、輸送ガスによって輸送された小さい粒子を除去するように設計されている。大きい粒子が二番目の遠心分離機まで運ばれた場合には、大きい粒子は、遠心分離機によって除去されず、輸送ガスとともに遠心分離機から出て行く。したがって、反応室に並列又は直列に接続された複数の遠心分離機は、輸送ガスフローに

10

20

30

40

50

よって輸送された反応の副製造物からカーボンナノチューブを分離するために利用可能である。

【0056】

前記した方法及びプロセスによって製造されたカーボンナノチューブ及び炭素ナノ構造体は、電界放出素子、メモリ素子（高密度メモリアレイ、メモリ論理スイッチングアレイ）、ナノMEM、AFM撮像プローブ、分散型診断センサ、歪みセンサ等といった用途に利用可能である。他の主要な用途としては、熱制御材、超強力及び軽量強化材並びにナノ複合材料、EMIシールド材、触媒担体、ガス貯蔵物質、高表面積電極、軽量導体ケーブル及びワイヤ等が挙げられる。

【実施例】

10

【0057】

以下は、本発明を実施するための特定の実施形態の例である。実施例は、説明を目的としてのみ言及されており、本発明の範囲を限定することを何ら意図したものではない。実施例は、用いられた数（例えば、量、温度等）に関連する正確さを保証するために実施されたが、当然、実験誤差及び偏差は許容されるべきである。

【0058】

<実施例1>

担持された触媒の作成

触媒は、担体材料を金属塩溶液内に含浸させることにより作成された。アルミナ粉末（約 $90 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ の BET 表面積）に担持された触媒に基づくバイメタル鉄 - モリブデンに関して、硫酸鉄（II）七水和物及びヘプタモリブデン四水和物アンモニウム（ammonium heptamolibdate tetrahydrate）が、メタノールに溶解され、結果物である溶液が、酸化アルミニウムのメタノール懸濁液に添加され、 $\text{Fe} : \text{Mo} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 0.21 : 15$ のモル比となった。反応液は、溶剤を除去するため、混合物上に N_2 を流した状態で、室温で攪拌された。結果物である固形物が、瑪瑙乳鉢で粉碎され、微粉末を得た。触媒の組成が、走査型電子顕微鏡におけるエネルギー分散型 X 線（EDX）分析を用いて確認された。

20

【0059】

<実施例2>

カーボンナノチューブの合成

SWNT（Single-Walled Carbon NanoTube）成長のための触媒の効率が、従来の水平炉を用いた CVD 法によってテストされた。SWNT は、メタンで希釈されたアルゴンのフローを、 820°C で 30 分間、触媒上を通らせることによって合成された。得られた炭素収率は、32 重量%であった。炭素のアモルファス及び他の形態の量は、電子顕微鏡画像と、図 4 に示される昇温酸化（TPO：Temperature Programmed Oxidation）測定値と、によって示されるように少量であった。

30

【0060】

カーボンナノチューブは、図 2 に示される実験装置を用いることによって合成された。一般的に、 Al_2O_3 に担持された Fe - Mo 触媒 10 g が、機械的攪拌器に装着された粒子インジェクタ内に配置された。アルゴンが流速 2700 sccm で粒子インジェクタを經由している間に触媒が攪拌されることによって、触媒は流速 40 g h^{-1} で運ばれた。輸送された粒子を含むアルゴンフローは、予熱器として働く中央加熱コイルまわりを覆う可撓管を通過する。予熱器は、 600°C に設定された。輸送された粒子を含むアルゴンフローは、予熱されてから反応室に導入された。

40

【0061】

反応室は 820°C まで予熱された。アルゴンは、流速 2500 sccm で、螺旋流注入口を介して反応室内に吹き込まれた。触媒の輸送ガスとしてのアルゴンは、流速 2700 sccm で、インジェクタを介して反応室に吹き込まれた。合成は、 CH_4 の混合物が流速 1500 sccm で反応室内に流れ込むことによって開始された。温度及びガスフローが 120 分維持されることによって、炭素ナノ構造体が形成された。単層カーボンナノチ

50

ューブは、製造物分離機を用いて収集された。ダークブラック、シルバークラック及び非常に明るいグレーの大量の製造物の堆積が、それぞれ、容器1、容器2及びトラップ内で観察された。最終的な製造物が、フッ化水素(HF)を用いた処理によって、 Al_2O_3 担体粉末から分離された。カーボンナノチューブは、最大で95重量%といった高い純度で生成された。高分解能の透過型電子顕微鏡画像(TEM、図3)は、平均的な束状構造を有するSWNTが、直径約7nmであることを示す。

【0062】

二つの一番目の容器、三番目の容器であるトラップで収集された、生成されたカーボンSWNTのTPO曲線が、図4(a)に示される。製造物の炭素内容物は、対応する炭素収率がそれぞれ15, 8, 5重量%である容器1、容器2及びトラップで収集された煤に

10

【0063】

HF処理及び選択的酸化による不純物の除去に続いて、弱酸(HCl)処理が行われ、容器1で収集されたSWNTの酸化温度は、約610℃まで劇的にシフトし(図4(b))、それによって高品質のSWNTが製造されたことが確認された。

【0064】

また、図5に示された、488-1064nmの範囲のレーザー励起波長を用いたラマン分光法による測定結果は、製造された高品質のカーボンSWNTと一致する。Gバンド(1590cm^{-1} 近傍)の強度とDバンド($1260-1350\text{cm}^{-1}$)の強度との間の比は、非常に高い($I_G/I_D = 9-11$)。ラマンスペクトルにおける弱いDバンドの強度は、サンプル内の不規則な sp^2 炭素形態の非常に少量の存在と一致する。RBM(Raman active radial Breathing Mode)及びこれに対応する強度は、トラップ内に存在する0.8-1.2nmの範囲のSWNTの狭小な分布と一致するのに対し($190-290\text{cm}^{-1}$)、容器1, 2で収集されたサンプルのスペクトルは、約0.8-2nmの範囲の直径の広汎な分布を示す($118-290\text{cm}^{-1}$)。さらに、TPO結果によると、合成時間は、トラップで収集されたサンプルが最も短く、このことは、狭小な直径を有するSWNTの核形成が合成中に最初に生じることによって、狭小な直径を有するカーボンSWNTが生じることを示す。したがって、前記した方法は、狭小な直径及び狭小な直径範囲を有するカーボンSWNTの大規模製造に好適である。

20

30

【0065】

以上、本発明について、特に好ましい実施形態及び様々な代替案としての実施形態を参照して説明したが、本発明の精神及び範囲を逸脱しない範囲で、形状及び細部において様々な変更が可能であることが、当業者にとって理解されるであろう。本明細書内で言及された全ての発行された特許及び刊行物が、参照により本明細書に組み込まれる。

【図面の簡単な説明】

【0066】

【図1】狭小な直径の分布を有するカーボン単層ナノチューブ(SWNT)を製造するための反応炉を説明する図である。

【図2】狭小な直径の分布を有するSWNTである本発明のカーボンSWNTを製造するための装置を示す図である。

40

【図3】本発明の方法によって成長して一番目の分離機で収集された、合成されたカーボンSWNTのTEM画像である。

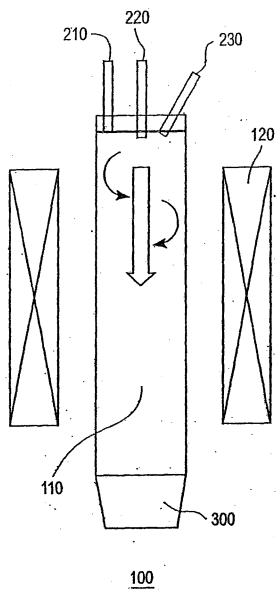
【図4】昇温酸化(TPO)曲線を説明する図であり、(a)は、本発明の方法によって成長し、約2700sccmの輸送ガスフローを用いて一番目の分離機、二番目の分離機及び三番目の分離機で収集された、合成されたカーボン製造物のTPO曲線と、比較として、約500sccmの輸送ガスフローを用いて「水平」CVD実験装置で収集されたカーボン製造物のTPO曲線と、を説明する図であり、(b)は、水平CVD実験装置を用いて一番目の分離機で精製されたSWNTのTPOプロフィールを説明する図である。

【図5】1064, 785, 532, 488nmのレーザー励起を用いて一番目の分離機、

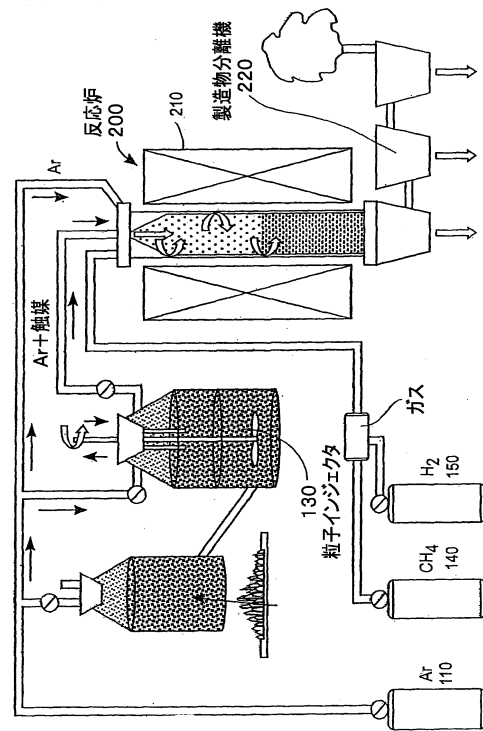
50

二番目の分離機及び三番目の分離機で収集された、生成されたカーボンSWNTのRBMを説明する図である。

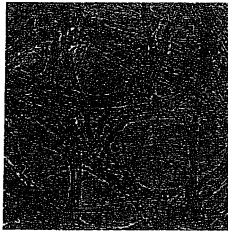
【図1】



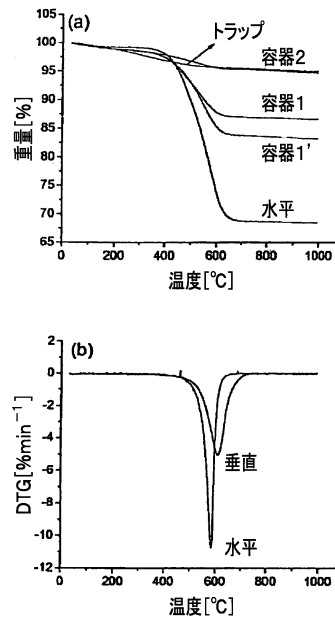
【図2】



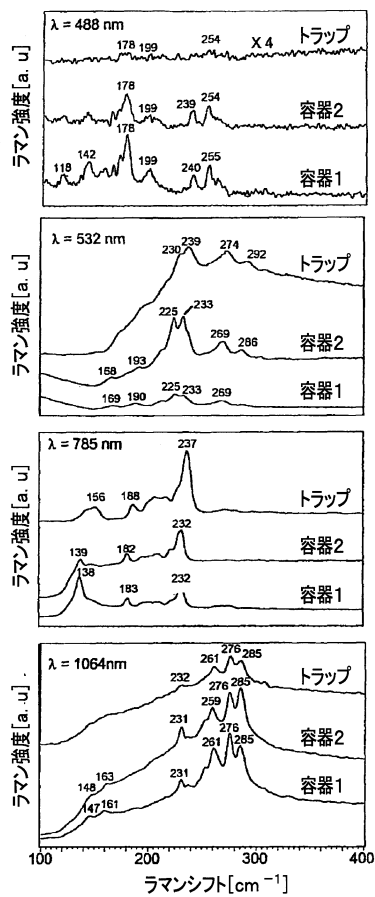
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

審査官 西山 義之

(56)参考文献 特開2002-220214(JP,A)
特開2003-313018(JP,A)
国際公開第2004/096704(WO,A2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C01B 31/00 - 31/36