



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103201215 B

(45) 授权公告日 2015. 10. 07

(21) 申请号 201180054216. 0

(22) 申请日 2011. 11. 21

(30) 优先权数据

2010-262310 2010. 11. 25 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 05. 10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2011/076796 2011. 11. 21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/070527 JA 2012. 05. 31

(73) 专利权人 创业发展联盟技术有限公司

地址 日本兵库县

(72) 发明人 村松一生

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 张玉玲

(51) Int. Cl.

C01B 31/02(2006. 01)

B01J 23/75(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102448880 A, 2012. 05. 09, 说明书实施例 25.

JP 2009184851 A, 2009. 08. 20, 全文.

JP 2009196840 A, 2009. 09. 03, 全文.

M. Zhang et al. Ribbon-like nanostructures transformed from carbon nanotubes at. 《Nanostructured Materials》. 1998, 第 10 卷 (第 7 期), 第 1146 页第 3 段.

M. Corria et al. High purity multiwalled carbon nanotubes under high pressure and high temperature. 《carbon》. 2003, 第 41 卷 (第 12 期), 第 2362 页第 2 栏第 3 节, 图 4.

审查员 刘春涛

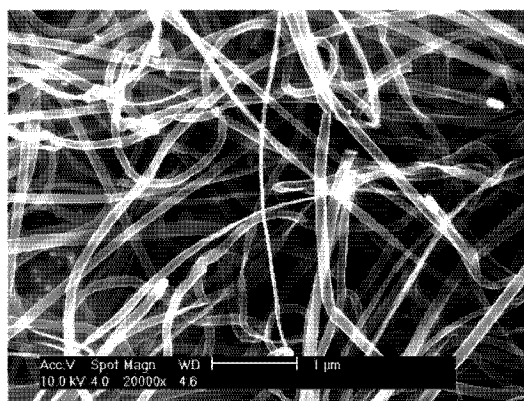
权利要求书2页 说明书14页 附图8页

(54) 发明名称

新型碳纳米管及其制造方法

(57) 摘要

本发明的目的在于, 提供显示 CNT 的性质、尤其是 CNT 本来的性质的、不成束且膜厚薄的 CNT, 以及其有效的制造方法。本发明的 CNT 的制造方法, 其为总长或其一部分被压碎而带状化的碳纳米管的制造方法, 其包括以下步骤: 准备以含有残留氢的方式煅烧而成的有机化合物的粉粒体, 所述粉粒体担载有可以是过渡金属等金属或其他元素的催化剂, 将其放入由耐热性材料构成的密闭容器, 并连同该容器一起进行热静水压加压处理, 所述热静水压加压处理使用加压了的气体气氛, 其中, 在热静水压加压处理时的最高到达温度为 750 ~ 1200°C。



炭、废塑料、废植物、及厨余垃圾中的 1 种或 2 种以上。

7. 根据权利要求 6 所述的制造方法,其中,所述废植物为废木材。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的制造方法,其中,以含有残留氢的方式煅烧而成的有机化合物的该粉粒体为选自预先含有与残留氢相当的氢的石油焦炭、煤焦炭、及炭黑中的 1 种或 2 种以上的粉粒体。

9. 根据权利要求 1 或 2 所述的制造方法,其中,由耐热性材料构成的密闭容器为螺纹式的石墨坩埚。

新型碳纳米管及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及碳纳米管的制造方法及碳纳米管的新型形态。

背景技术

[0002] 碳纳米管 (CNT) 是 1991 年发现的厚度为数原子层的碳六角形网面呈圆筒形状的、nm 级外径的极微小的物质 (非专利文献 1)。由 1 层石墨烯片构成的碳纳米管称为单层 CNT 或 SWCNT (Single-walled Carbon Nanotube), 由层叠有多个外径 0.5 ~ 10nm 左右的石墨烯片材的层叠体构成的碳纳米管称作多层 CNT 或 MWCNT (Multi-walled Carbon Nanotube), 外径为 10 ~ 100nm 左右。现在市售的纳米管大半为多层 CNT, 还混杂未形成管的碳纤维、石墨纤维。

[0003] 构成 CNT 的石墨烯层还能作为载体来保持电子和空穴 (hole) 中的任一者, 因此, CNT 还能形成接受电子的受体型及提供电子的供体型中的任一种层间化合物 (Intercalation Compound)。这些层间化合物在石墨烯层叠数多的石墨中被研究开发出来, 并作为石墨层间化合物被公知。(非专利文献 2)

[0004] 例如在专利文献 1、专利文献 2 等中记载了碳纳米管的制造方法, 若大致按体系进行归纳, 则如下所述。

[0005] 1) 电弧放电法

[0006] • 在真空或减压下对碳电极间施加高电压, 进行电弧放电, 使因局部的超高温 (4050℃) 而气化的碳堆积于阴极。

[0007] 2) 激光蒸发法

[0008] • 在真空或减压下对混有催化剂的碳照射激光, 使因局部的超高温 (4050℃) 而气化的碳在催化剂上生成成 CNT。

[0009] 3) 化学气相生长法 (CVD 法)

[0010] • 通过使含碳的气体 (烃) 和金属催化剂通过加热到 1000 ~ 2000℃ 的反应管内, 从而在催化剂上析出 CNT。

[0011] 4) 其他: 有 SiC 表面分解法、共混聚合物纺纱法等。

[0012] 现有技术文献

[0013] 专利文献

[0014] 专利文献 1: 日本专利第 2526408 号

[0015] 专利文献 2: 日本专利第 2541434 号

[0016] 非专利文献

[0017] 非专利文献 1: Nature354, 56-58, 1991

[0018] 非专利文献 2: 稻垣道夫、碳 (炭素) 1989 [No. 139] 207-213

发明内容

[0019] 发明所要解决的课题

镉、铊、铋、锡、锂、铟、钠、钾、铷、镓及铯中的其他金属；及(3)选自锑、钋、硅及碲中的其他元素；(4)上述(1)～(3)中的任一者的硫化物、硼化物、氧化物、氯化物、氢氧化物、氮化物及有机金属化合物；以及(5)上述(1)～(3)及(4)中的任一者与硫和/或硫化物(包括有机硫化物)的混合物、及上述(1)～(3)及(4)中的任一者与硼和/或硼化物(包括有机硼化合物)的混合物。

[0034] [4] 根据上述[1]～[3]中任一项的制造方法, 担载有催化剂的该粉粒体是通过使煅烧前或煅烧后的有机化合物的粉粒体与过渡金属的离子或络合物以溶液状态接触来使过渡金属吸附而成的。

[0035] [5] 根据上述[4]的制造方法, 其中, 溶液状态中的溶剂为选自水、醇或水-醇的混合液中的溶剂, 溶液状态的过渡金属的离子或络合物为将过渡金属的乙酸盐、硝酸盐、硫酸盐、氯化物、醇盐、有机金属化合物或过渡金属乙酰丙酮化物溶解于该溶剂而得到的。

[0036] [6] 根据上述[1]～[5]中任一项的制造方法, 其中, 有机化合物为选自淀粉、纤维素、蛋白质、胶原、海藻酸、达马树脂、珂巴树脂(コパール)、松香、杜仲胶、天然橡胶、纤维素系树脂、乙酸纤维素、硝酸纤维素、乙酸丁酸纤维素、酪蛋白塑料、大豆蛋白塑料、酚醛树脂、尿素树脂、蜜胺树脂、苯并胍胺树脂、环氧树脂、邻苯二甲酸二烯丙酯树脂、不饱和聚酯树脂、双酚A型环氧树脂、酚醛清漆型环氧树脂、多官能基环氧树脂、脂环状环氧树脂、醇酸树脂、聚氨酯树脂、氯乙烯树脂、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚异戊二烯、丁二烯、尼龙、维尼纶、丙烯酸纤维、人造丝、聚乙酸乙烯酯、ABS树脂、AS树脂、丙烯酸树脂、聚缩醛、聚酰亚胺、聚碳酸酯、改性聚苯醚(PPE)、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚芳酯、聚砜、聚苯硫醚、聚醚醚酮、氟树脂、聚酰胺酰亚胺、苯、萘、蒽、石油系沥青、煤系沥青、石油焦炭、煤焦炭、炭黑、活性炭、废塑料、废木材、废植物、及厨余垃圾中的1种或2种以上。

[0037] [7] 根据上述[1]～[6]中任一项的制造方法, 其中, 以含有残留氢的方式煅烧成的有机化合物的该粉粒体为选自预先含有与残留氢的相当的氢的石油焦炭、煤焦炭、及炭黑中的1种或2种以上的粉粒体。

[0038] [8] 根据上述[1]～[7]中任一项的制造方法, 其中, 由耐热性材料构成的密闭容器为螺纹式的石墨坩埚。

[0039] [9] 一种碳纳米管, 其是总长或其一部分被压碎而带状化得到。

[0040] [10] 根据上述[9]的碳纳米管, 其中, 碳纳米管的带状化的部分的宽度为15nm～300nm, 其膜厚为1nm～20nm。

[0041] 发明效果

[0042] 根据本发明, 使用通用的大型HIP装置, 利用以由石墨等耐热性材料构成的容器作为反应容器的CVD反应, 能够制造CNT, 因此能够提供生产率飞跃性提高、低价格的原材料。具体而言, 以现在市售的大型HIP装置能够投入10吨/批次的原料, 例如能够以收率50%进行5吨/批次·日的生产。

[0043] 此外, 由于能够使生成CNT的催化剂直接担载于有机化合物或者能够以纳米尺寸担载在溶液中离子化的纳米尺寸的催化剂, 因此能够以高选择性制造直径(表示管的“外径”, 以下, 也简称为“径”。)的尺寸得到控制的CNT。

[0044] 根据上述本发明的方法, 能够得到径的尺寸较大但膜的厚度较薄的CNT的总长或其一部分被压碎而成的带状CNT。该带状CNT具有难以彼此成束这一特长。

[0045] 由于该带状 CNT 不会成束,因此通常未必需要用于解开束所需的高度操作(施加超声波等),能够容易地回到原本的 CNT(径的尺寸较大但膜的厚度较薄的 CNT)。

[0046] 这样得到的 CNT 的膜厚较薄,因此相应地发挥出更接近 SWCNT 的性能,由于口径大,因此从以往一直担心的因粉尘曝露所致的健康损害的观点出发,具有更易处理的特长。

附图说明

[0047] 图 1 是具有螺纹式的上盖的石墨坩埚的剖面图。

[0048] 图 2 是在前图的石墨坩埚中填充煅烧原料、并以隔离套覆盖煅烧原料的上部及底部的全部、以套筒覆盖煅烧原料的侧面部的全部、密闭上盖的状态的剖面图。

[0049] 图 3 是实施例 1 中得到的带状 CNT 的扫描型电子显微镜 (SEM) 照片。

[0050] 图 4 是实施例 2 中得到的带状 CNT 的 SEM 照片。

[0051] 图 5 是前图中表示为 1-6 的部分的放大图。

[0052] 图 6 是实施例 3 中得到的带状 CNT 的 SEM 照片。

[0053] 图 7 是实施例 4 中得到的带状 CNT 的 SEM 照片。

[0054] 图 8 是前图的放大图。

[0055] 图 9 是实施例 4 中得到的带状 CNT 的透射型电子显微镜 (TEM) 照片。

[0056] 图 10 是前图的放大图。

具体实施方式

[0057] 根据本发明,以三维空间中作为碳密度高的固体有机材料部位的有机化合物为原料,使碳不升华而高效地发生 CVD 反应,由此能够以担载于有机化合物的催化剂为反应起点而选择性地制造 CNT。通过控制作为原料的有机化合物、煅烧该有机化合物时的煅烧温度、煅烧后的有机化合物中含有的残留氢量、所担载的催化剂的种类、量、大小、HIP 处理时的最高到达温度、最高到达压力、升温升压速度、升温升压模式、石墨容器的材质、密闭方式等因子,从而能够选择性地生成 CNT、尤其带状 CNT。

[0058] 例如,在适度的煅烧条件下使有机化合物的粉粒体炭化,制成残留氢的状态的煅烧原料,使催化剂担载于该煅烧原料,或者对预先担载有催化剂的有机化合物的粉粒体进行煅烧,由此准备担载有催化剂的煅烧原料,将其放入作为反应容器的由耐热性材料构成的密闭容器中,使用对氩气等进行加压了的气体气氛,利用热静水加压装置 (HIP) 能够进行加热加压处理。

[0059] 此外,根据本发明,在生成 CNT 时,使催化剂保持于预先由金属氧化物形成的载体(例如沸石、氧化铝、氧化镁等),之后,将该载体与煅烧原料混合,由此准备使催化剂担载于煅烧原料的原料,还可以将其与上述同样地进行处理后加以实施。

[0060] 尤其,在本发明中,通过将 HIP 处理时的最高到达温度调节在一定的范围,从而能够有效地生成带状 CNT。

[0061] 本发明的带状 CNT 的带状化的部分的宽度为约 15nm~约 300nm,优选为约 25nm~约 200nm 的范围,更优选为约 25nm~约 150nm 的范围。此外,带状 CNT 中构成 CNT 的膜的厚度(膜厚)为约 1~约 20nm,优选为约 2nm~约 15nm 的范围,更优选为约 2nm~约 10nm 的范围。

[0062] 形成这样的带状 CNT 的机理推测如下,但本发明并非意图局限在这样的机理下。根据本发明,能够如上述那样得到直径的尺寸较大但膜的厚度较薄的 CNT,但是认为该 CNT 在热静水压加压处理后放置于大气压下时容易被压碎。即,在利用热静水压加压处理生成 CNT 时,利用氩气、氮气等压力介质形成高压且各向同性的压力。例如,在氩气的 50MPa 压力下,在 CNT 外表面及内表面均以高密度存在高密度的氩气,各向同性的压力均等地施加在全部表面,因此,即使 CNT 的膜厚较薄,也能在保持原有形状及椭圆形的剖面形状的状态下生长,能够维持该形状。此外,CNT 外表面(位于最外侧的石墨烯表面)的范德华力被高密度的氩气屏蔽,阻碍与接近的 CNT 形成束。因此,形成由未成束的独立的 CNT 构成的集合体。但是,被认为在热静水压加压处理结束后降低压力而缓缓接近大气压时,CNT 内部空间的氩气的密度也逐渐降低,CNT 内表面在石墨烯表面的范德华力的作用下相互接近乃至粘接在一起,并达到被压碎的形态,成为本发明的带状 CNT。

[0063] 在这样得到的带状 CNT 中,由于膜的内侧之间接近乃至粘接在一起,随着作为整体的膜的外侧的范德华力变小,作为加压介质而使用的氩气物理吸附并残留在 CNT 外表面,因此显示出难以相互形成束这样的特长。

[0064] 此外,带状 CNT 根据需要在 100℃ 以上的温度进行干燥和热处理,除去吸附气体,接着,分散于有机溶剂,由此能够容易地得到带状的 CNT(径的尺寸较大但膜的厚度较薄的 CNT)。作为该 CNT,可举出例如外径为约 9.55nm ~ 约 191nm、优选为约 15.9nm ~ 约 127nm、更优选为约 15.9nm ~ 约 95.5nm 且膜的厚度为约 1nm ~ 约 20nm、优选为约 2nm ~ 约 15nm、更优选为约 2nm ~ 约 10nm 的 CNT;或者外径如上所述且对外径的膜的厚度的比率小于 15%、优选小于 13%、更优选小于 10% 的 CNT。

[0065] 本发明中使用的有机化合物是指作为固体有机材料且密度较高的有机化合物。上述有机化合物是通过加热进行高分子化,并且因结构中的氧、氮、氢原子的热力学性质变得不稳定而被放出、进行碳化的有机化合物。本发明中,使用在残留碳和氢、氧的状态下终止碳化的进行(煅烧)的物质作为煅烧原料。

[0066] 作为本发明的有机化合物,具体而言,天然有机高分子中,可以使用淀粉、纤维素、蛋白质、胶原、海藻酸、达马树脂、珂巴树脂、松香、杜仲胶、天然橡胶等;半合成高分子中,可以使用纤维素系树脂、乙酸纤维素、硝酸纤维素、乙酸丁酸纤维素、酪蛋白塑料、大豆蛋白塑料;合成高分子中,可以使用如下的热固化性树脂:酚醛树脂、尿素树脂、蜜胺树脂、苯并胍胺树脂、环氧树脂、邻苯二甲酸二烯丙酯树脂、不饱和聚酯树脂、双酚 A 型环氧树脂、酚醛清漆型环氧树脂、多官能基环氧树脂、脂环状环氧树脂、醇酸树脂、聚氨酯树脂;热塑性树脂中,可以使用氯乙烯树脂、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等;合成橡胶中,可以使用聚异戊二烯、丁二烯等;合成纤维中,可以使用尼龙、维尼纶、丙烯酸纤维、人造丝等;除此以外还可以使用聚乙酸乙烯酯、ABS 树脂、AS 树脂、丙烯酸树脂、聚缩醛、聚酰亚胺、聚碳酸酯、改性聚苯醚(PPE)、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚芳酯、聚砜、聚苯硫醚、聚醚醚酮、氟树脂、聚酰胺酰亚胺、苯、萘、蒽等。

[0067] 此外,在精制石油、煤炭等化石燃料时等中生成的石油系沥青、煤系沥青、石油焦炭、煤焦炭、炭黑、活性炭自然可以作为原料来使用,从面向资形成源循环型社会、有效利用废弃物中的碳的观点出发,炭化系统的导入已在各地推进,作为上述的各种树脂等的混合物的废塑料、废木材、废植物、厨余垃圾等食品系废弃物等等也可以作为原料来使用。

载于煅烧原料。过渡金属氢氧化物可以通过以下方式获得：将过渡金属醇盐或过渡金属络合物溶解于醇中，合成金属络合物的醇溶液，对该溶液进行水解，滤取所得的沉淀物，由此得到该过渡金属氢氧化物。在以过渡金属醇盐或过渡金属络合物作为起始原料并利用水解来合成过渡金属氢氧化物的情况下，由于可以得到微粒的粒子，因此可以将其作为反应起点发挥作用。

[0077] 作为使催化剂担载于煅烧原料的优选的方法，可举出以下方法：使煅烧原料与上述催化剂（例如金属、尤其是过渡金属）的离子（包括络离子）或络合物以溶液状态接触，并使催化剂吸附于煅烧原料而进行担载。此时，能够在煅烧原料的表面以纳米尺寸担载纳米尺寸的催化剂，如此进行担载的催化剂作为微细的反应起点发挥作用。例如，该方法中，在催化剂的离子性溶液或络合物溶液中投入煅烧原料，使其大致均匀地分散。此时，煅烧原料可以直接投入，也可以优选预先溶解于醇（例如乙醇、2-甲氧基乙醇、异丙醇等）或水-醇的混合液等的溶剂（优选醇）后再投入。在所得的混合物中，催化剂以单独的离子或络合物的形式吸附于煅烧原料，因此滤取该煅烧原料，进行干燥、热处理等。干燥是用于使溶剂蒸发的工序，可以根据溶剂的种类利用常法来实施。此外，热处理是用于将以盐或络合物的形态吸附的催化剂变换为其氧化物等的工序，可以根据盐或络合物的种类利用常法来实施。经过这样的工序而得的、担载有催化剂的煅烧原料可以优选地供于HIP处理。

[0078] 该催化剂的离子性溶液或络合物溶液可以通过将催化剂的乙酸盐、硝酸盐、硫酸盐、氯化物、醇盐、有机金属化合物（例如氯代（乙氧基羰基甲基）锌之类的有机锌化合物、二甲基铜锂之类的有机铜化合物、格氏试剂·甲基碘化镁、二乙基镁之类的有机镁化合物、正丁基锂之类的有机锂化合物、金属羰络物、卡宾络合物（carbene complex）、二茂铁（ferrocene）等茂金属）、过渡金属络合物（例如过渡金属乙酰丙酮化物）等溶解于水、醇（例如乙醇、2-甲氧基乙醇、异丙醇等）或水-醇的混合液等溶剂（优选醇）来制备。其中，优选使用催化剂（优选过渡金属）的乙酸盐、乙酰丙酮化物等来制备。此外，作为优选的过渡金属，可举出钴、铁、镍、钼、钨等，其中，优选铁、钴、镍等，特别优选钴。这些过渡金属可以单独使用或者混合使用2种以上。

[0079] 向煅烧原料担载催化剂也可以通过使催化剂担载于煅烧前的有机化合物的粉粒体后供于煅烧来实施。此时，向煅烧前的有机化合物的粉粒体的担载催化剂可以与使催化剂担载于煅烧原料的上述方法同样地来实施。

[0080] 在氮气气流中等不活泼气氛中以规定的升温速度对担载有催化剂的煅烧原料进行煅烧。煅烧使用利用电力、气体等的外热式的间歇炉、高连续式多管炉、或者内热式的回转炉、摇动炉等。

[0081] 本发明中，在HIP处理时发生气相生长反应的气体的种类、量可以用煅烧温度或煅烧原料中的残留氢量来控制。即，只要煅烧温度一定，则在一定量的某个有机化合物中，HIP处理时生成的气体种类（氢、烃、一氧化碳、水蒸气等）、其浓度及总量也自然一定。此外，氢、烃、一氧化碳、水蒸气等的各产生量与残留氢量有关。因此，可以以煅烧温度或残留氢量为指标，调节适度的煅烧程度。

[0082] 煅烧温度可以根据所用的有机化合物的种类、HIP处理时的最高到达温度等诸多条件而发生变动，通常为约400℃以上，期望的是优选为约500℃以上且约1000℃以下的范围。

[0083] 残留氢量根据所用的有机化合物的大小而优选的范围不同,通常为约 500ppm ~ 约 60000ppm、优选为约 2500ppm ~ 约 40000ppm 的范围。

[0084] 为了选择性地生成 CNT, 煅烧温度优选为约 500℃ ~ 约 700℃ 的范围, 作为残留氢浓度, 优选为约 20000ppm ~ 40000ppm 的范围。但是, 作为供于煅烧的原料 (粉粒体), 在使用约 1 μm 以下尺寸的物质 (例如约 1 μm 以下尺寸的炭黑等) 的情况下, 优选为约 500ppm ~ 约 20000ppm 的范围。

[0085] 将使催化剂担载于煅烧原料后的物质, 填充于由耐热材料构成的密闭容器中, 以该容器作为反应容器, 进行 HIP 处理。该密闭容器担负着用于发生在 HIP 处理中由煅烧原料产生的氢气、一氧化碳、烃气体进行的 CVD 反应的反应容器的作用。由于需要利用气压保持各向同性的高压并且使在内部生成的反应气体发生化学反应而不向外部扩散, 因此适当选定其材质及容器的密闭结构。在材质过于致密时, 会产生容器内外压力差, 容器发生爆炸性破坏。另一方面, 在材质过于多孔时, 在内部产生的反应气体变得容易向容器外部扩散, 化学反应的效率大幅度降低。

[0086] 此外, 鉴于需要将 HIP 处理后的制品取出至外部、从 HIP 处理前的原料的装入的生产率的观点出发需要尽可能简易地密闭容器、在 HIP 处理时曝露于高温、需要在高温下维持能够耐受由来自煅烧原料的反应气体的生成所致的内部压力的强度等等, 选择适当的材质、结构的容器。

[0087] 作为构成密闭容器的耐热性材料, 可举出石墨、以及氧化铝、氧化镁、氧化锆等陶瓷、铁、镍、钴、铂等金属等等。其中, 优选石墨。

[0088] 作为石墨制的容器, 具体而言, 可举出由利用挤出成型、CIP 成型、挤压成型、振动成型、捣打 (rammer) 成型等而得的人造石墨材料、主要含有利用热固化性树脂成型而得的玻璃状碳的硬质碳材料、碳纤维强化碳材料及这些复合材料构成的容器。石墨材料的开气孔率与容器内部的化学反应的效率性有关。例如, 在采用开气孔率为 20% 以上的材质时, 由于反应气体过度向容器外部扩散, 因此担心无法保持生成目标物 CNT 所需的原料气体浓度。作为优选的石墨制容器, 可举出石墨坩埚。

[0089] 为了有效地进行向容器内部充填煅烧原料、HIP 处理后的生成物的取出, 可以优选使用螺纹式的石墨坩埚。

[0090] 图 1 表示螺纹式的上盖结构的石墨坩埚的剖面图。预先利用规定的螺纹加工在坩埚主体 2 的上部的内壁 2a、坩埚盖部 1 的外周部 1a 刻入螺纹部, 在填充煅烧原料后以咬合螺纹部的方式旋转坩埚盖部 1, 可以通过闭合来进行密闭。此外, 出于防止用于气相生长反应的气体的散逸、提高气体浓度来提高反应效率的目的, 可以用由碳材料构成的隔离套覆盖煅烧原料的上部和 / 或底部的全部 (或一部分) 后, 供于 HIP 处理。进而, 出于相同的目的, 也可以用由碳材料构成的套筒覆盖煅烧原料的侧面部的全部 (或一部分) 后, 供于 HIP 处理。图 2 表示用隔离套 4 覆盖煅烧原料 3 的上部及底部的全部以及用套筒 5 覆盖侧面部的全部的状态。作为构成隔离套及套筒的碳材料, 可举出石墨、玻璃状碳、类金刚石碳、无定形碳等, 这些材料可以使用 1 种或同时使用 2 种以上。其中, 优选石墨制的隔离套或套筒。另外, 本发明中, 隔离套是指将填充于容器的煅烧原料主要从上下覆盖的物质, 套筒是指主要从侧面覆盖的物质, 有时也会根据容器的形状而不将两者进行区分。

[0091] 作为石墨坩埚的材质, 优选使用体积密度为 1.6 ~ 1.9、开气孔率小于 20%、气孔

径为 $3\ \mu\text{m}$ 以下、热导率为 $50\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上的人造石墨、各向同性石墨材料。

[0092] 本发明中,通过对煅烧原料进行 HIP 处理,从而由煅烧原料产生氢、烃、一氧化碳等气体,在反应容器内部进行 CVD 反应。这些气体能够通过原料种类、煅烧温度、HIP 处理条件的控制而在约 400°C ~约 1500°C 的范围产生。

[0093] HIP 处理时的升温速度以单位时间计例如为约 20°C 以上、优选约 100°C 以上、进一步优选约 300°C 以上。

[0094] 本发明中,用于生成 CNT 的 HIP 处理时的最高到达温度的范围可能根据催化剂的种类、量、HIP 处理时的最高到达压力等诸条件而不同,例如为约 850°C ~约 1300°C 。此外, HIP 处理时的最高到达压力的范围例如为 1MPa ~约 300MPa 、优选为约 1MPa ~约 200MPa 、进一步优选为约 10MPa ~ 200MPa 。

[0095] 在 HIP 处理时,压力优选在到达对煅烧原料进行煅烧的温度之前升压至规定的压力,以使在温度比煅烧温度高的区域施加充分的压力。该规定的压力是指足以防止在温度比煅烧温度高的区域产生的、作为气相生长原料的各种原料气体向反应容器外扩散的压力。作为这样的规定的压力,可举出例如约 0.5MPa 。

[0096] 此外,在选择性生成带状 CNT 的情况下, HIP 处理时的最高到达温度成为重要的因子。作为该最高到达温度的范围,可举出例如约 750°C ~约 1200°C 、更优选约 800°C ~约 1150°C 、进一步优选约 850°C ~约 1150°C 。此外,作为此时的 HIP 处理时的最高到达压力的范围,可举出例如 10MPa ~ 300MPa 、优选 20MPa ~ 200MPa 、更优选约 40MPa ~约 200MPa 的范围。

[0097] 对于这样得到的本发明的带状 CNT,根据需要进行热处理(例如 100°C 以上的温度),将附着于其表面的加压介质气体除去后,分散于有机溶剂中,根据需要施加超声波或利用均质器(homogenizer)等施加高速剪切力,并根据需要进行离心分离,分取上清液后,利用常规方法馏去溶剂,由此可以成为带状的 CNT。

[0098] 此外,将本发明的带状 CNT 根据需要进行热处理后,分散于有机溶剂,根据需要添加本领域通常使用的添加剂(例如增稠剂、分散剂、稀释剂等),或者对如此得到的含 CNT 的混合液根据需要施加超声波或利用均质器等施加高速的剪切力,再根据需要进行离心分离,分取上清液,由此可以得到分散有 CNT 的分散液(CNT 分散液)。

[0099] 作为有机溶剂,可举出 1,2-二氯乙烷、苯、二氯亚砷、乙酰氯、四氯乙烯碳酸酯、二氯乙烯酯碳酸、苯甲酰氟、苯甲酰氯、硝基甲烷、硝基苯、乙酸酐、磷酸氯、苯基腈、硒酰氯、乙腈、四亚甲基砷(tetramethylsulfone)、二噁烷、碳酸-1,2-丙二醇、苄基氰、亚硫酸乙二醇酯、异丁腈、丙腈、碳酸乙二醇酯、苯基亚磷酸二氟化物、乙酸甲酯、正丁腈、丙酮、乙酸乙酯、水、苯基磷酸二氯化物、二乙基醚、四氢呋喃、二苯基磷酸氯化物、磷酸三甲酯、磷酸三丁酯、二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷、N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、N-二乙基甲酰胺、N-二乙基乙酰胺、吡啶、六甲基磷酸酰胺、己烷、四氯化碳、二甘醇二甲醚、三氯甲烷、2-丙醇、甲醇、乙醇、丙醇、甲乙酮、2-甲氧基乙醇、二甲基乙酰胺、甲苯、聚苯并咪唑、添加有表面活性剂的水等,其中,优选二甲基甲酰胺、添加有表面活性剂的水、2-甲氧基乙醇等。

[0100] 作为这样的表面活性剂,可以使用脂肪酸盐(例如十二酸钠)、胆酸盐(例如胆酸钠)、单烷基硫酸盐(例如月桂基硫酸钠)、烷基聚氧乙烯硫酸盐、烷基苯磺酸盐(例如十二烷基苯磺酸钠)、单烷基磷酸盐等阴离子系表面活性剂(阴离子性表面活性剂)、烷

基三甲基铵盐（例如鲸蜡基三甲基溴化铵）、二烷基二甲基铵盐（例如二癸基二甲基氯化铵）、烷基苜基二甲基铵盐（例如烷基苜基二甲基氯化铵）等阳离子系表面活性剂（阳离子性表面活性剂）、烷基二甲基氧化胺、烷基羧基甜菜碱等两性表面活性剂（双性表面活性剂）、聚氧乙烯烷基醚（例如聚氧乙烯十二烷基醚）、脂肪酸山梨糖醇酐酯、烷基聚葡萄糖苷、脂肪酸二乙醇酰胺、烷基单甘油基醚等非离子性表面活性剂（非离子性表面活性剂），其中，可以优选使用单烷基硫酸盐、脂肪酸盐等。

[0101] 对于施加超声波的手段没有特别限定，例如可以使用超声波洗涤机来实施。所施加的超声波的频率优选为约 20 ~ 约 100kHz 的范围。此外，施加的时间优选为 1 ~ 60 分钟左右。

[0102] 在利用均质器的情况下，作为其条件，可举出例如 1000 ~ 50000rpm 的旋转速度的范围，优选 5000 ~ 30000rpm 的旋转速度。

[0103] 离心分离优选以约 100 ~ 约 100000G 的加速度的范围、优选约 100 ~ 约 10000G 的加速度的范围实施约 1 ~ 约 60 分钟、优选约 5 ~ 约 30 分钟。

[0104] 这样得到的 CNT 分散液，例如可以作为在印刷电子制品中的电路、薄膜的形成中使用的墨液来利用。即，可以使用该 CNT 分散液，利用柔性印刷（凸版印刷）、胶版印刷（平版印刷）、凹版印刷（凹版印刷）、丝网印刷、喷墨印刷、电子照片、热转印·激光转印等各种印刷方法，对基板表面进行印刷，由此形成电路等。

[0105] 此外，利用旋涂机、狭缝涂布机、棒涂机、刮板涂布机、喷涂机等湿式涂布，将该 CNT 分散液涂布于基板上后，利用纳米微接触印刷、蘸笔纳米光刻、纳米微转移、纳米压印、E B 描绘、光刻等图案化技术对该基板进行图案化，由此可以制成所需的电路。

[0106] 进而，利用真空蒸镀、溅射、CVD 等干式涂布等，将上述得到的 CNT 在基板上成膜后，利用如上所述的图案化技术对该基板进行图案化，由此也可以得到所需电路。

[0107] 此外，将上述得到的 CNT 或 CNT 分散液分散、混合在如下的原料树脂中，由此可以得到含有该 CNT 而成的透明导电膜、高导电性膜、高热传导性膜等各种高功能膜，所述原料树脂为 PET 膜；离聚物膜（IO 膜）；由高密度聚乙烯（HDPE）、中密度聚乙烯（MDPE）、低密度聚乙烯（LDPE）、线性低密度聚乙烯（L-LDPE）、茂金属催化剂系线性低密度聚乙烯（mL-LDPE）等形成的聚乙烯膜；硬质·半硬质·软质的聚氯乙烯膜（PVC 膜）；聚偏氯乙烯膜（PVDC 膜）；聚乙烯醇膜（PVA 膜）；聚丙烯膜（PP 膜）；聚酯膜；聚碳酸酯膜（PC 膜）；聚苯乙烯膜（PS 膜）；聚丙烯腈膜（PAN 膜）；乙烯-乙醇共聚物膜（EVOH 膜）；乙烯-甲基丙烯酸共聚物膜（EMAA 膜）；尼龙膜（NY 膜、聚酰胺（PA）膜）；玻璃纸等。

[0108] 在这些膜的制造时，可以适当使用熔融挤出成型法、吹胀法、T 模法、平模法、溶液流延法、压延法、延伸法、多层加工法、共挤出法、利用吹胀法的共挤出、多歧管法、层压法、挤出层压法、使用了粘接剂的层压法、湿式层压法、干式层压法、热熔层压法、热封法、外部加热法、内部发热法、电晕处理、等离子体处理、火焰处理、消光（mat）加工、涂布、湿式涂布、干式涂布、蒸镀、离子镀敷、离子镀、溅射等已有技术。

[0109] 此外，通过将所得的 CNT 或 CNT 分散液在如下的物质中分散、混合、混炼、干燥、成形等，由此可以得到导电性、导热性、耐热性、强度、破坏韧性、柔软性得到提高了的含有该 CNT 而成的树脂成形体及纤维强化塑料（FRP）等树脂复合材，该物质为松脂（松香）、达马树脂、达马树脂、乳香树脂（mastic）、珂巴树脂、琥珀、香脂、天然橡胶等来自植物的天然树

第二价化合物,同样存在高阶化合物,通过调整其阶数,能够控制所得的材料物性,对于CNT也同理。作为阶数的调整方法,可举出例如利用使含客体种的溶液、气化或液化的客体种与主体材料接触时的温度、压力、浓度等的调整方法。

[0117] 在这些CNT的层间化合物、配位化合物的合成法中,可以优选使用:主要在真空及减压下或不活泼气体气氛下,将主体材料(侵入侧)的CNT和客体种(侵入侧)填装到反应管的各个位置,各自施加温度差、压力差等而发生气相反应的2区法或者2阀法;仅对混合有各个材料的反应管进行高温处理的方法;在各种溶液中浸渍主体材料的溶液法或者浸渍法;在有机溶剂中形成碱金属及碱土金属的络合物或者离子,使其与主体材料接触的三元系溶液法等各种合成方法。

[0118] 此外,通过将所得的CNT或CNT分散液与人造石墨、天然石墨、集石墨、HOPG、活性炭、炭黑、玻璃状碳、类金刚石碳、中间相球晶石墨等各种碳材料混合,由此可以有效地使以往的碳材料高功能化。

[0119] 此外,所得的CNT或CNT分散液也能够应用在锂离子电池、锂离子电容器、燃料电池电极基材、色素敏化太阳能电池、薄膜太阳能电池、金属空气电池、锂-硫电池、镍氢电池等各种电池的电极材料、氢等吸藏材料、利用了石墨烯表面的化学反应中的催化剂效果、医药制药领域中的新型的反应位置、给药系统中。

[0120] 本说明书中,氢量是根据金属材料的氢定量方法通则(JIS Z2614:1990。分析方法利用“钢”的条件的不活泼气体加热法来进行。具体而言,在氩气气氛中将试样加热到2000℃,利用气相色谱测定所产生的氢的累积量。)测得的氢量。另外,氢量使用重量%或基于重量比的百万分率(ppm)来表示。

[0121] 开气孔率(表观气孔率)是指在从材料的外形状求得的体积中存在的、能够侵入液体、气体等的空隙(开口)容积的比率。一般而言,开气孔率高的材料具有连续孔,具有气体透射性。本说明书中,开气孔率根据以下的计算式求出。

[0122] 开气孔率(%) = $\{(表观比重 - 体积比重) / 表观比重\} \times 100$

[0123] 以下,列举实施例对本发明进行具体地说明,但是本发明当然不受下述实施例的限定。

[0124] 实施例

[0125] 以下,列举实施例对本发明进行具体地说明,但是本发明不受这些实施例的限定。

[0126] 实施例1

[0127] 在氮气气流中将平均粒径15μm的球状酚醛树脂在600℃的最高到达温度下煅烧。根据金属材料的氢定量方法通则(JIS Z2614:1990),测定煅烧后的原料中含有的残留氢量,结果为24000ppm。

[0128] 相对于乙酸钴(和光纯药制、等级:特级)5重量份,制作2-甲氧基乙醇(和光纯药制纯度99%)95重量份的溶液。相对于煅烧原料50g,过剩地添加乙酸钴的2-甲氧基乙醇溶液100g,使用磁力搅拌器搅拌1小时。利用玻璃过滤器(滤径2G)过滤搅拌后的浆料,得到固体物。将所得的固体物在大气中120℃干燥2小时后,同样在大气中进行400℃、20分钟的热处理,得到在煅烧原料担载有氧化钴的混合物。

[0129] 将上述混合物填装到螺纹式的石墨坩埚(开气孔率:7%、体积密度:1.80、气孔径:3μm、热传导率:120W/(m·K))中,拧紧上盖部的螺纹,密闭坩埚。将密闭有原料的石墨

坩埚填装到 HIP 装置中,一边在氩气气体中进行 190MPa(最高到达压力)的静水压加压,一边以每小时 500℃的升温速度升温至 900℃(最高到达温度),保持 1 小时后,进行降温、降压。

[0130] 用 SEM 观察处理后的试样(图 3)。如图 3 所示,处理后的试样是具有圆形的剖面的 CNT 被整体压碎而带状化的特殊的形状。其中,该压碎的地方未必是 CNT 的总长中同样地或完全地被压碎,也存在未怎么被压碎的部分和未被同样地压碎的部分等。从 SEM 照片测定的带状 CNT 的宽度为约 30 ~ 约 60nm,构成该带状 CNT 的管的膜的厚度(带状 CNT 的膜厚)为约 5 ~ 约 10nm。未观察到带状 CNT 彼此形成束。

[0131] 实施例 2

[0132] 除了将 HIP 处理时的最高到达压力设为 90MPa、最高到达温度设为 1000℃、在该压力及该温度下的保持时间设为 2 小时以外,与实施例 1 同样地进行处理。

[0133] 用 SEM 观察处理后的试样(图 4 及图 5)。如该图所示,处理后的试样是具有圆形的剖面的 CNT 被全部压碎而带状化的特殊的形状。其中,该压碎的地方未必是 CNT 的总长中同样地或完全地被压碎,也存在未怎么被压碎的部分和未被同样地压碎的部分等。从 SEM 照片测定的带状 CNT 的宽度为约 100nm、膜厚为约 10 ~ 约 20nm。此外,还部分地存在多个带状 CNT 彼此密接而形成束的物质。

[0134] 实施例 3

[0135] 在氮气气流中将平均粒径 1 μm 的球状酚醛树脂在 600℃的最高到达温度下进行煅烧。根据金属材料的氢定量方法通则(JIS Z2614:1990)测定煅烧后的原料中含有的残留氢量,结果为 23000ppm。

[0136] 相对于乙酸钴(和光纯药制、等级:特级)1 重量份,制作乙醇(和光纯药制纯度 99%)99 重量份的溶液。相对于对煅烧原料 50g,过剩地添加乙酸钴的乙醇溶液 100g,使用磁力搅拌器搅拌 1 小时。利用玻璃滤器(滤径 2G)过滤搅拌后的浆料,得到固体物。将所得的固体物在大气中 120℃下干燥 2 小时后,同样地在大气中进行 400℃、20 分钟的热处理,得到在煅烧原料中担载有氧化钴的混合物。

[0137] 除了将上述混合物的 HIP 处理时的最高到达压力设为 90MPa、最高到达温度设为 1000℃以外,与实施例 1 同样地进行处理。

[0138] 用 SEM 观察处理后的试样(图 6)。如图 6 所示,处理后的试样是具有圆形的剖面的 CNT 被全部压碎而带状化的特殊形状。其中,该压碎的地方未必是 CNT 的总长中被同样地或完全地压碎,也存在未怎么被压碎的部分和未被同样地压碎的部分等。从 SEM 照片测定的带状 CNT 的宽度为约 90nm、膜厚为约 10nm。未观察到带状 CNT 彼此形成束。

[0139] 实施例 4

[0140] 作为球状酚醛树脂,使用平均粒径 1 μm 的酚醛树脂,将煅烧的最高到达温度设为 500℃(残留氢量为 39000ppm)、HIP 处理时的最高到达压力设为 90MPa,除此以外,与实施例 1 同样地处理。

[0141] 用 SEM 观察处理后的试样(图 7 及图 8)。如该图 7 及图 8 所示,处理后的试样是具有圆形的剖面的 CNT 被全部压碎而带状化的特殊形状。其中,该压碎的地方未必在 CNT 的总长中被同样地或完全地压碎,也存在未怎么被压碎的部分和未被同样地压碎的部分等。从 SEM 照片测定的带状 CNT 的宽度为约 50 ~ 约 100nm、膜厚为约 2 ~ 约 10nm。

[0142] 用 TEM 观察处理后的试样（图 9 及图 10）。从该图 9 及图 10 测定的带状 CNT 的宽度为约 50nm、管的厚度为约 2.5nm。未观察到带状 CNT 彼此形成束。

[0143] 产业上的可利用性

[0144] 本发明的碳纳米管根据其特性而使用在燃料电池汽车用等氢贮藏材料；催化剂担载基材；色素敏化型太阳能电池等的薄膜太阳能电池；信息家电领域中的低耗电力、高亮度、视角依赖性低且作为自发光的电场发射显示器（FED）等的电极；隧道显微镜的探针；作为半导体制造工序中的作为尘埃对策而有效利用其高导热性、高导电性的导电性片材或高导热性片材等中的添加剂；塑料·橡胶·陶瓷·金属等中的高强度·高导电化·高导热化·柔软化添加剂；机器人用等的轻量高强度复合材料、一维性（CNT）、二维性（CNT 表面）或三维性（CNT 的内部空间）地利用碳六角网面的化学反应中的催化剂效果（提供医药关联领域中的新型反应场）、给药系统（DDS）、以及印刷电子等各种产业领域中，或者其应用备受期待。

[0145] 符号说明

[0146] 1 坩埚盖部

[0147] 1a 坩埚盖部的外周部

[0148] 2 坩埚主体

[0149] 2a 坩埚主体的上部的内壁

[0150] 3 煅烧原料

[0151] 4 隔离套

[0152] 5 套筒

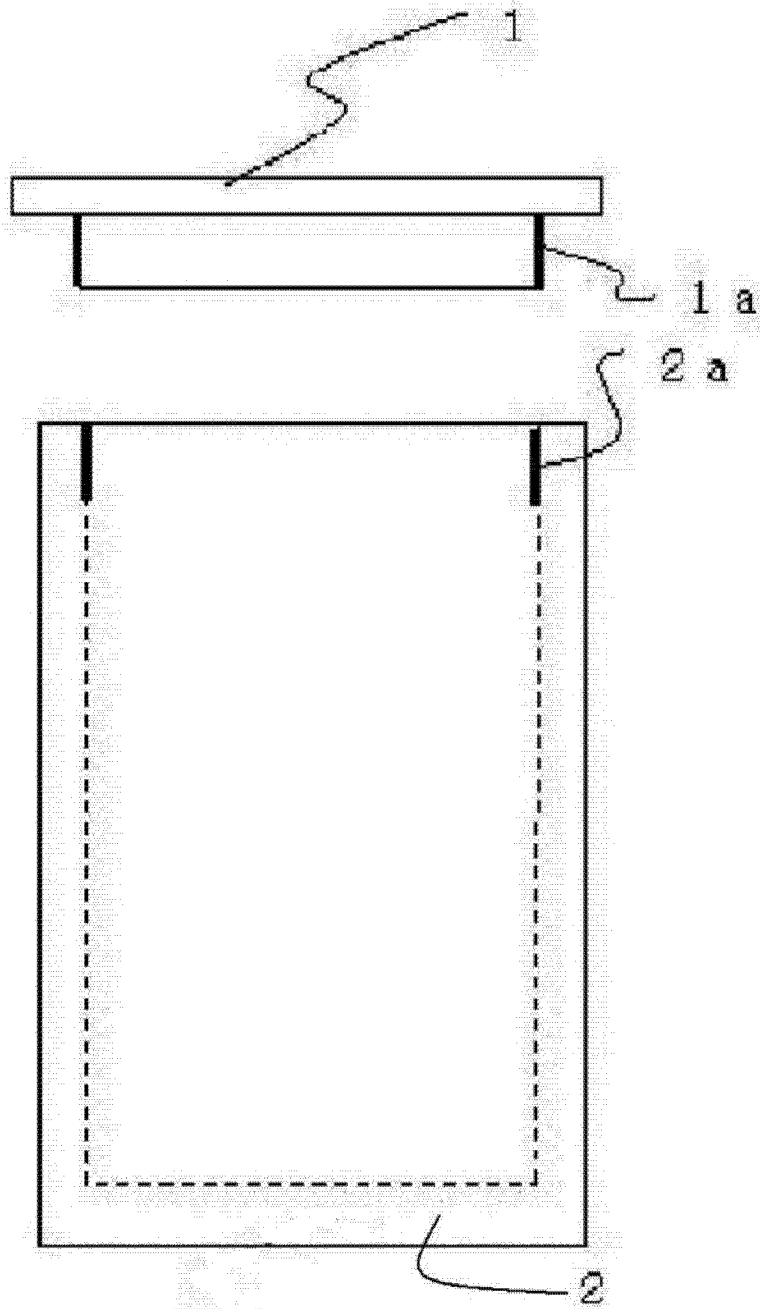


图 1

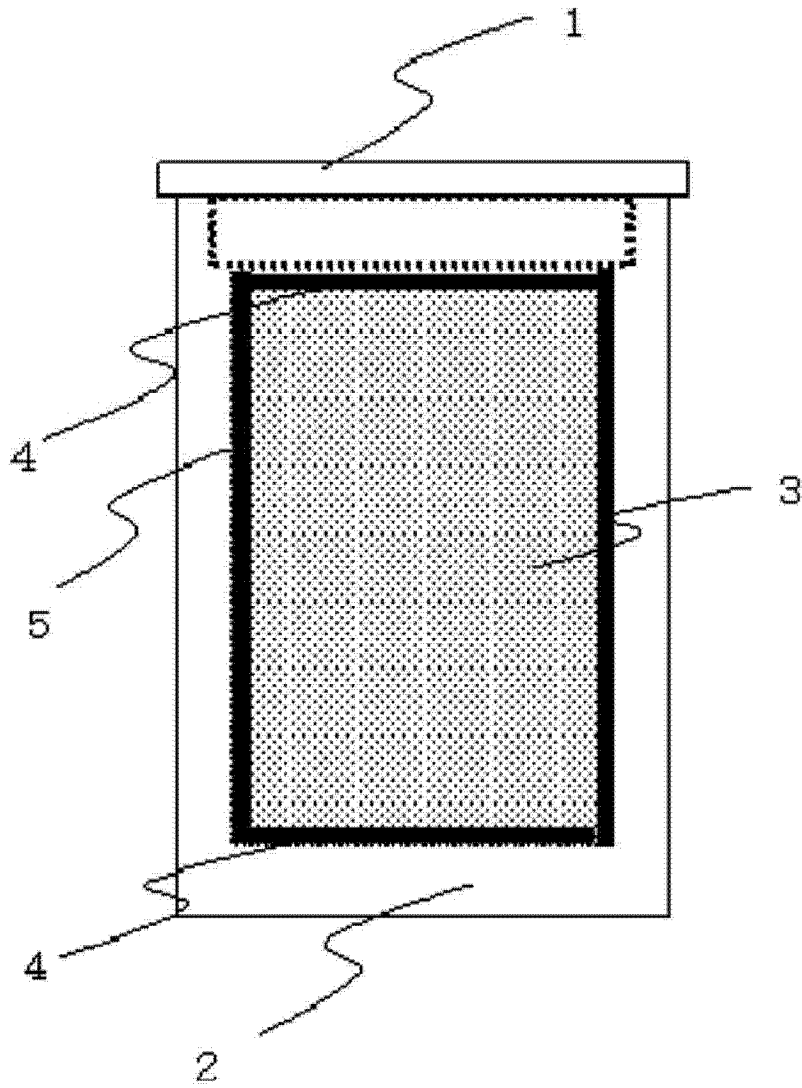


图 2

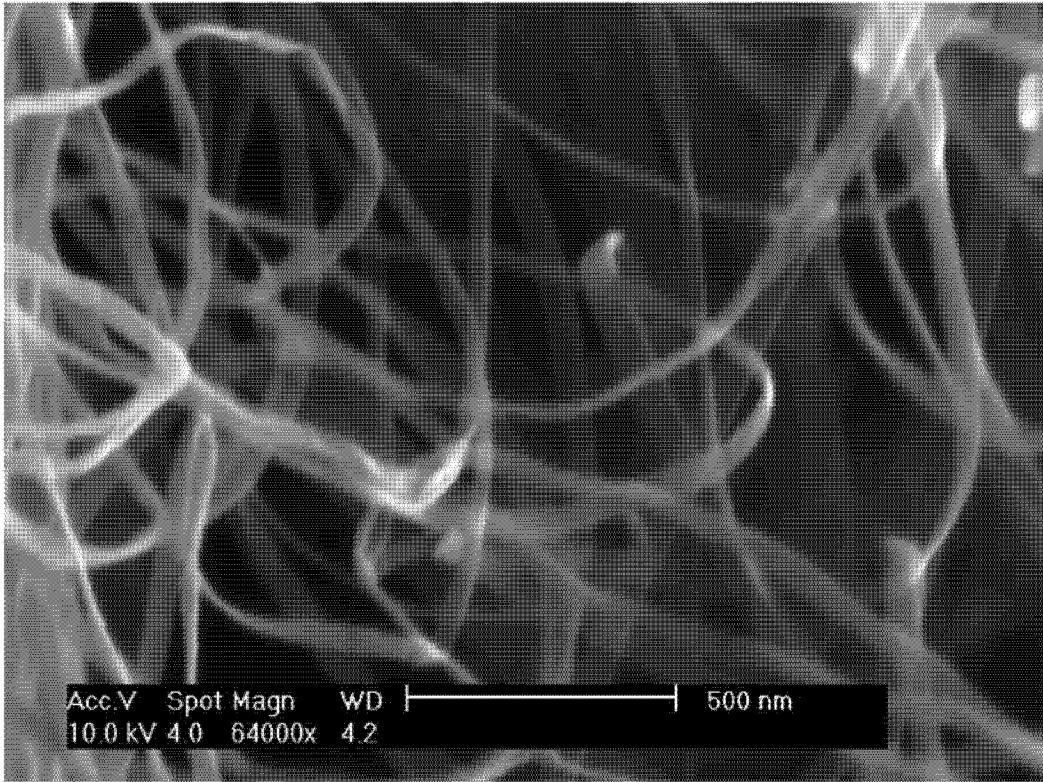


图 3

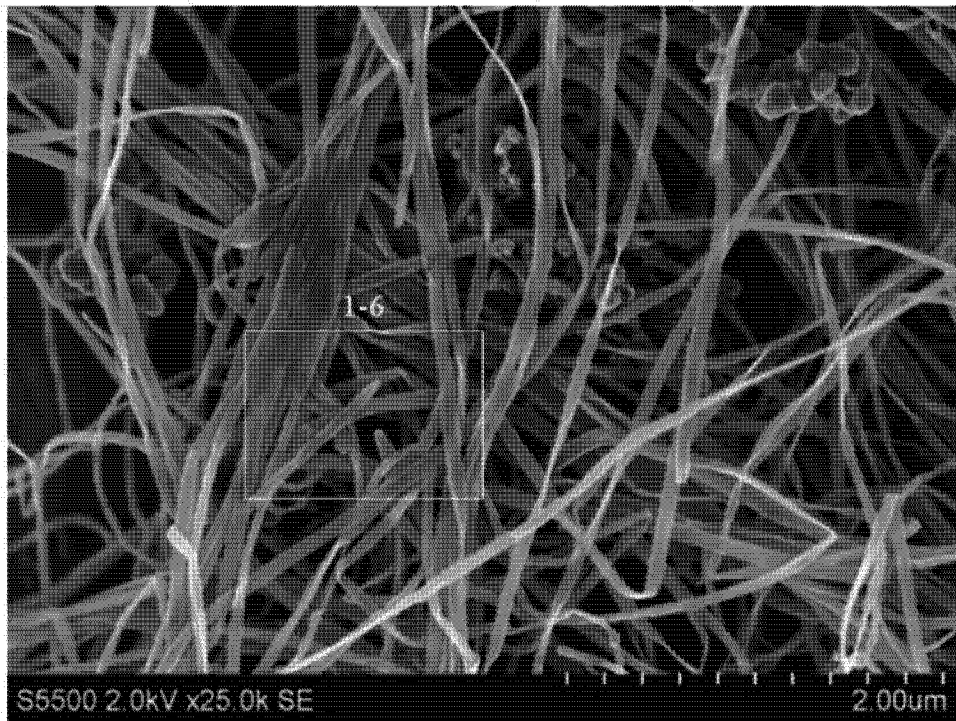
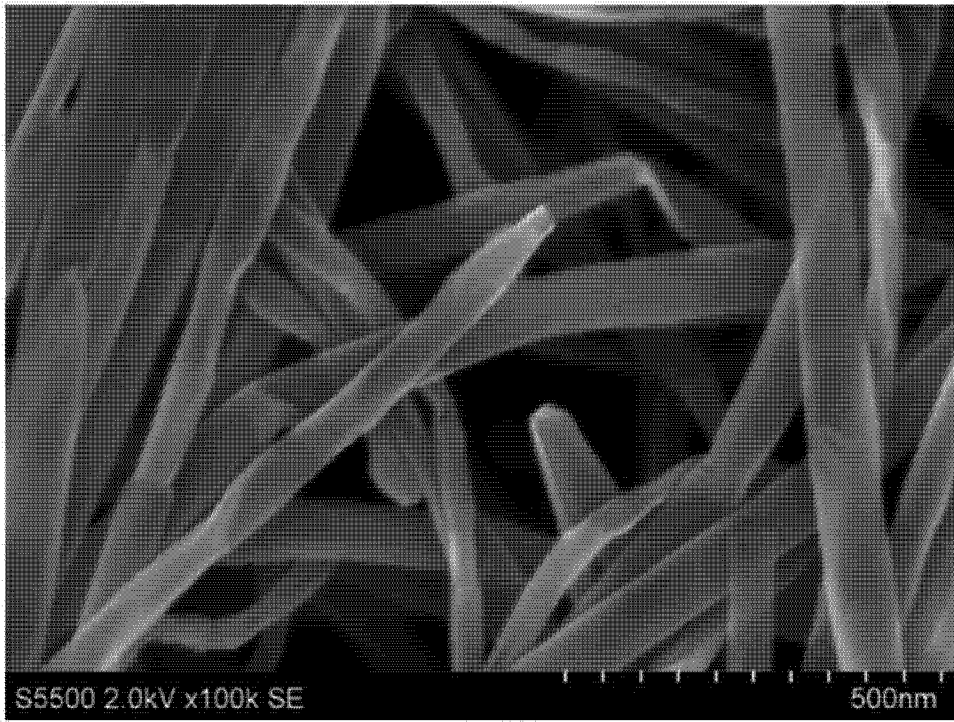


图 4



1-6的放大

图 5

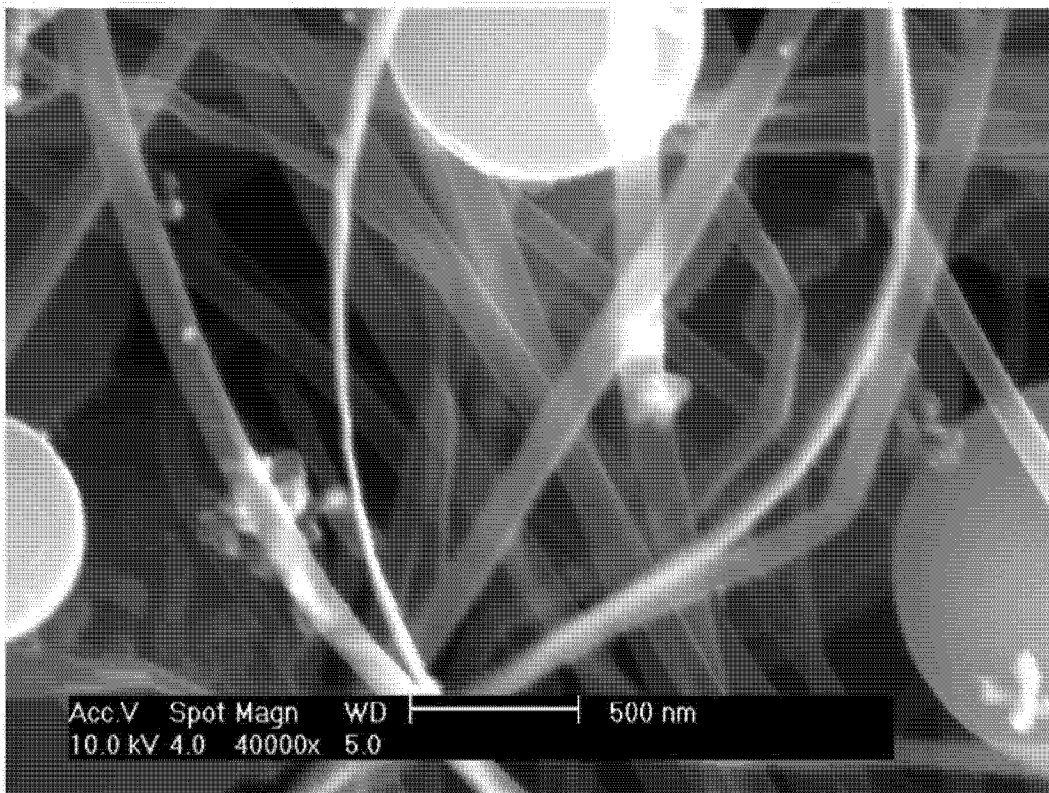


图 6

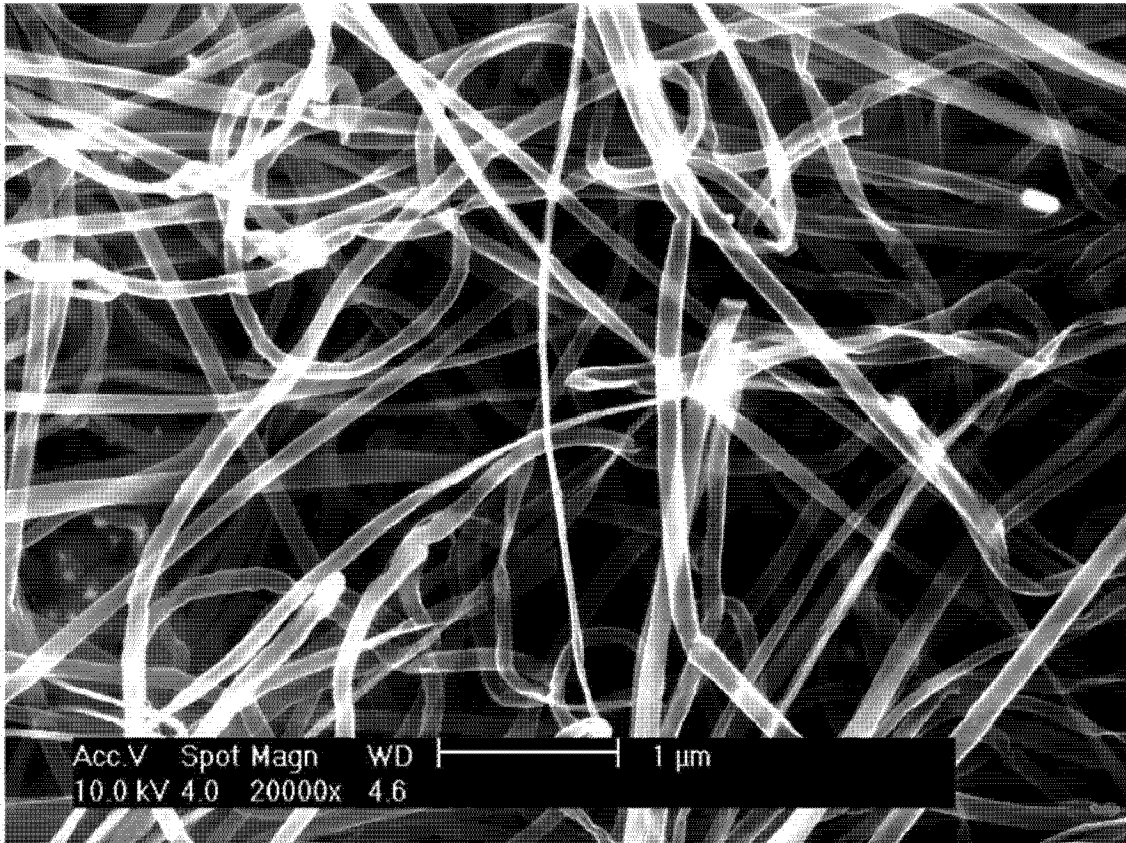


图 7

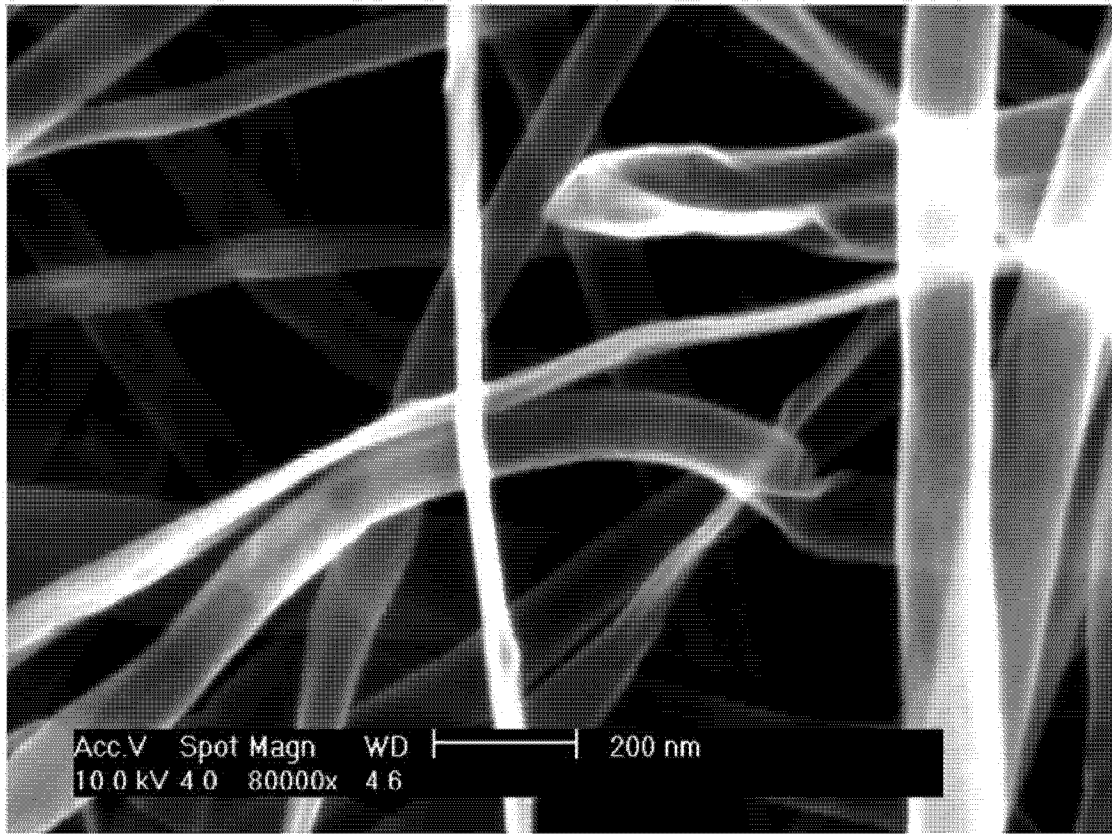


图 8

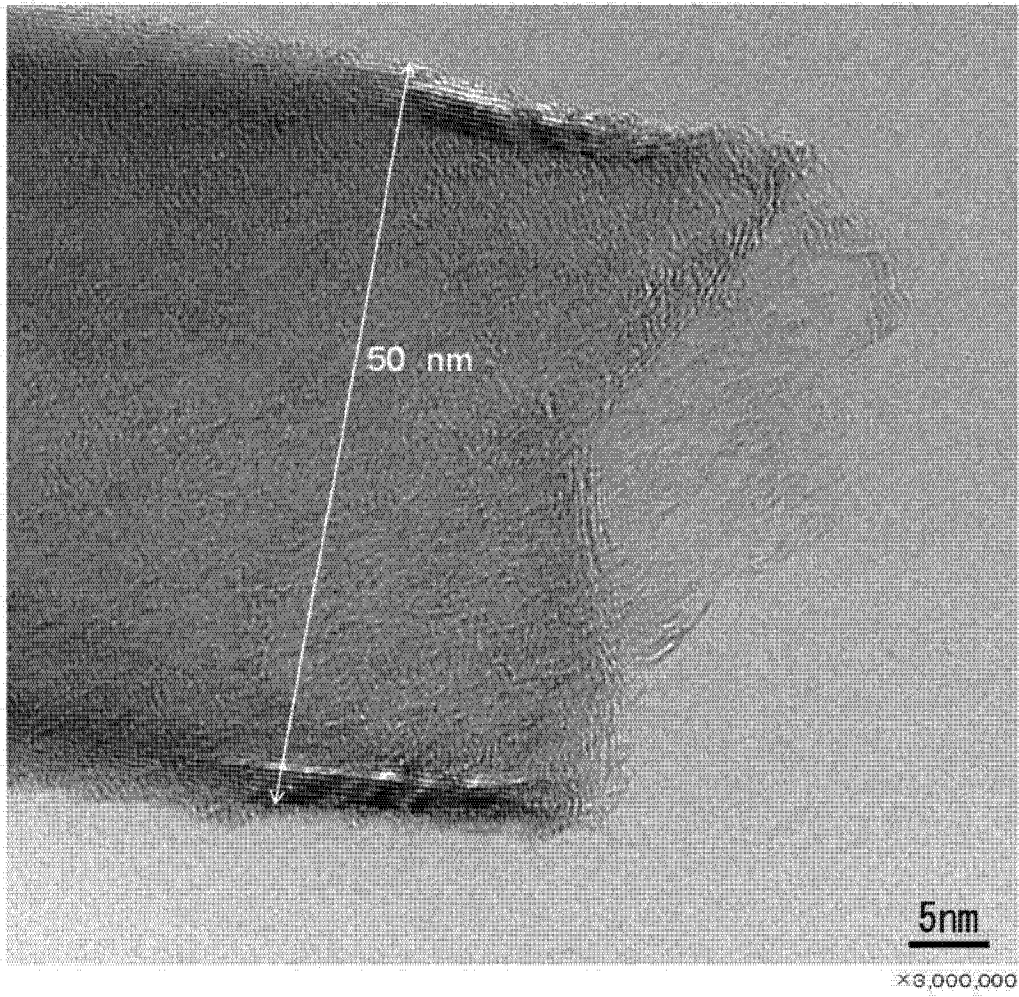


图 9

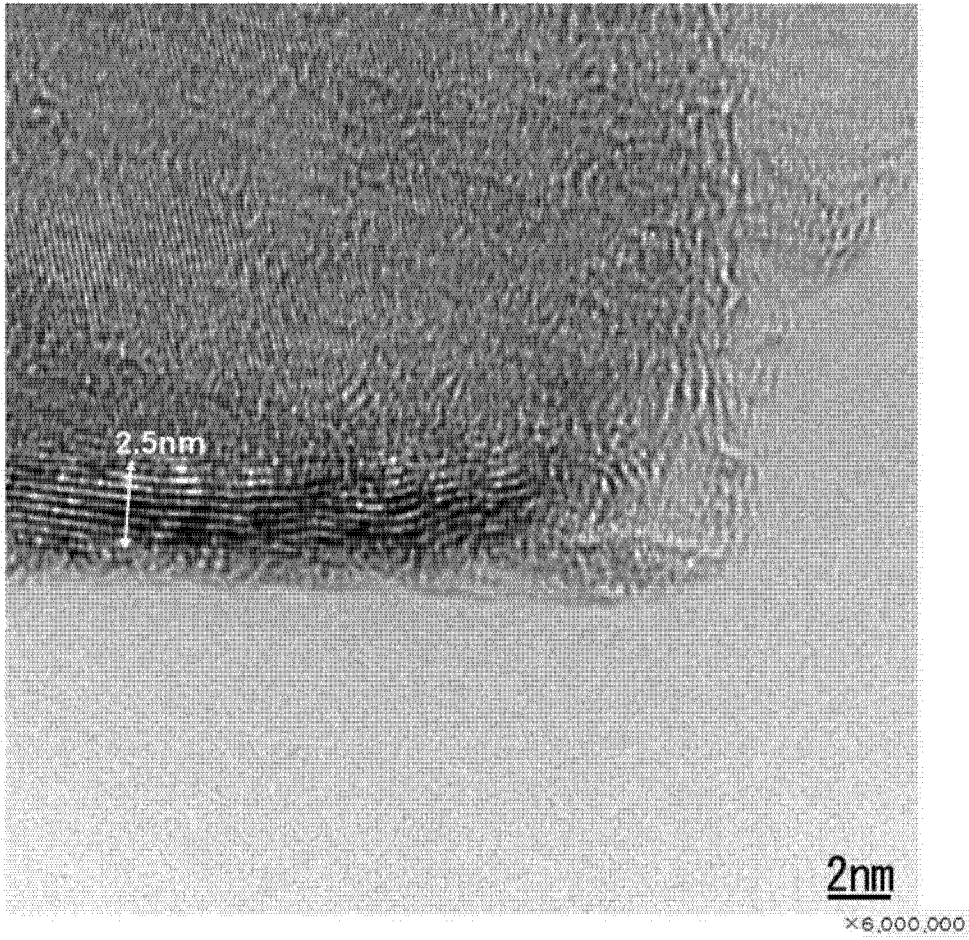


图 10