



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580042697.8

[45] 授权公告日 2010年1月13日

[11] 授权公告号 CN 100579900C

[22] 申请日 2005.12.12

[21] 申请号 200580042697.8

[30] 优先权

[32] 2004.12.13 [33] JP [31] 360009/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2005/022768 2005.12.12

[87] 国际公布 WO2006/064760 日 2006.6.22

[85] 进入国家阶段日期 2007.6.13

[73] 专利权人 日机装株式会社

地址 日本东京

共同专利权人 独立行政法人产业技术总合研究所

[72] 发明人 汤村守雄 大嶋哲 八名纯三

福间香织

[56] 参考文献

JP2003201630A 2003.7.18

JP2003146633A 2003.5.21

审查员 任 乐

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 左一平

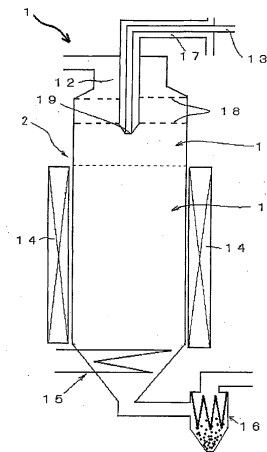
权利要求书 1 页 说明书 17 页 附图 2 页

[54] 发明名称

单壁碳纳米管的制造方法

[57] 摘要

一种单壁碳纳米管的制造方法，适于制造高纯度的单壁碳纳米管。此单壁碳纳米管的制造方法包括下列步骤。首先，将含有原料烃、茂金属及硫化化合物的原料混合物以烟雾状导出到以 1~50m/sec 的流通线速度而流通有氢气的导出区域中，其中，对于上述氢气及上述原料混合物的合计质量而言，上述原料烃的浓度为 0.01~2.0 质量%，上述茂金属的浓度为 0.001~0.2 质量%，且上述硫化化合物的浓度对于上述茂金属的质量比为 1/8~4 倍的比例。接着，使上述氢气及所导出的上述原料混物流通于设定为 800~1,000℃ 的反应区域。



1.一种单壁碳纳米管的制造方法，包括：

将含有原料烃、茂金属及硫化合物的原料混合物以烟雾状导出到以 1~50 m/s 的流通线速度而流通有氢气的导出区域中，其中，对于上述氢气及上述原料混合物的合计质量而言，上述原料烃的浓度为 0.01~2.0 质量%，上述茂金属的浓度为 0.001~0.2 质量%，且上述硫化合物的浓度对于上述茂金属的质量比为 1/8~4 倍的比例；以及

使上述氢气及所导出的上述原料混物流通于设定为 800~1,000℃ 的反应区域。

2.如权利要求 1 所述的单壁碳纳米管的制造方法，其特征在于，上述导出区域的温度小于等于上述原料烃的沸点。

3.如权利要求 1 或 2 所述的单壁碳纳米管的制造方法，其特征在于，上述原料混合物在上述反应区域中流通 0.1~10 秒。

4.如权利要求 1 或 2 所述的单壁碳纳米管的制造方法，其特征在于，单壁碳纳米管的平均直径为 0.5~2 nm。

5.如权利要求 3 所述的单壁碳纳米管的制造方法，其特征在于，单壁碳纳米管的平均直径为 0.5~2 nm。

单壁碳纳米管的制造方法

技术领域

本发明是有关于一种单壁碳纳米管（single-layered carbon nanotube）的制造方法，且特别是有关于一种能选择性地制造高纯度单壁碳纳米管的制造方法。

背景技术

碳纳米管（carbon nanotube）是将石墨（graphite）结晶的薄层卷绕成圆筒状构造的结晶性碳。即，构成碳纳米管的碳原子，其形成石墨层（碳分子的六元环排列成龟甲模样所形成的平面或曲面状的层），在此石墨层的一个方向上卷绕成圆筒状即形成碳纳米管。一般而言，碳纳米管的直径为数 nm~数十 nm，而其长度大于等于直径的数十倍~数千倍。如此，碳纳米管分为单壁碳纳米管（SWCNT），其形成圆筒状的石墨层为 1 层；以及，多层碳纳米管（MWCNT），其形成圆筒状的石墨层为 2 层或 2 层以上。众所周知的是，在单壁碳纳米管中，对应于相对石墨层的圆筒轴的上述六元环的排列方法，已知有扶椅型（armchair）、拉炼型（zigzag）、及对掌型（chiral）。

多层碳纳米管具有导电性、高弹性、及高强度等特性。另一方面，单壁碳纳米管具有高弹性、导体或半导体的电气特性、极其强韧的机械特性、超过金刚石（diamond）的热传导性、分子的吸收吸附特性等范围较广的特异性（例如参照非专利文献 1）。例如，其具有如下特性：数千 Gpa 的杨氏模量（Young's modulus）、数十 Gpa 的抗拉强度（于扫描式电子显微镜（SEM）内测定），进而当施加弯曲应力时，于压缩侧获得起伏构造并进一步变形，且极难断裂（参照例如非专利文献 2）。因此，可预期利用上述多个单壁碳纳米管的特性，而广泛应用于静电防止剂、导电性墨水/涂料、氢吸附材料、半导体、化学反应领域、燃料电池触媒载体、二次电池负极材料、传感器、元件、复合材料的充填剂、宇宙航空、生物/医疗领域等各种技术领域。

碳纳米管通常借由电弧放电法（Arc discharge）、激光蒸镀法（Laser Deposition）、热化学气相沉积法（chemical vapor deposition, CVD）法、气相流动法（Vapor Phase Growth）等各种制造方法而制造。电弧放电法，一般是指将碳作为电极，并利用电弧放电使碳纳米管成长的方法，所以可大量制造碳纳米管。激光蒸镀法，一般是指借由激光使石墨电极的一部分蒸发而制造碳纳米管的方法。热化学气相沉积法一般是指于基板上预先添加金属触媒，再于此处将作为碳源的烃（hydrocarbon）进行高温热分解，以制造碳纳米管的方法。气相流动法，一般是指使有机过渡金属化合物、碳源化合物与载送气体（carrier gas）一同流通，并进行高温反应而制造碳纳米管的方法。除上述方法以外的各种方法，已知有例如是使用等离子化学气相蒸镀装置的方法，或者使用热化学气相蒸镀装置的方法等。

作为更具体的碳纳米管的制造方法，例如可列举如下方法：于模板上配置碳源聚合物，并进行高温烧成进而以较高产率制造碳纳米管的方法（参照日本专利文献 1）；可大量制造碳纳米管的化学气相蒸镀法（参照日本专利文献 2）；非晶质（amorphous）碳纳米管的制造方法（参照日本专利文献 3）；将含有触媒金属化合物（特别是溶解状态下的触媒金属盐）的有机溶剂溶液，导入于加热至 700~1,500℃的加热炉中，以此作为特征的碳纳米管的制造方法（参照日本专利文献 4）等。

可借由上述多个碳纳米管的制造方法而制造碳纳米管。但是，多层碳纳米管不具有单壁碳纳米管的上述特性，且为了将单壁碳纳米管活用于各种技术领域，必需以高纯度而制造单壁碳纳米管。然而，由上述碳纳米管的制造方法所获得的碳纳米管，其是多层碳纳米管，或是少数的单壁碳纳米管与多数的多层碳纳米管的混合物。特别是，在气相流动法、化学气相蒸镀法中，单壁碳纳米管的制造非常困难。因此，为将单壁碳纳米管活用于各种技术领域，需要谋求可选择性地制造单壁碳纳米管的制造方法。

【专利文献 1】日本专利特开 2003-146632 号公报。

【专利文献 2】日本专利特开 2001-81564 号公报。

【专利文献 3】日本专利特开 2002-293520 号公报。

【专利文献 4】日本专利特开 2003-221215 号公报。

【非专利文献 1】齐藤理一郎等，《碳纳米管的基础与应用》，株式会社培风馆，2004 年 3 月 31 日发行，120 页。

【非专利文献 2】田中一义，《碳纳米管》，株式会社化学小组，2001 年 1 月 30 日发行，参照第 7 章《碳纳米管的机械强度》。

发明内容

本发明的目的在于提供一种可制造高纯度单壁碳纳米管的碳纳米管的制造方法。

又，本发明的目的在于提供一种可连续大量生产高纯度单壁碳纳米管的碳纳米管的制造方法。

作为解决上述问题的方法，本发明的第 1 项提出一种单壁碳纳米管的制造方法，包括下列步骤。首先，将含有原料烃、茂金属及硫化合物的原料混合物以烟雾状导出到以 1~50 m/sec 的流通线速度而流通有氢气的导出区域中，其中，对于上述氢气及上述原料混合物的合计质量而言，上述原料烃的浓度为 0.01~2.0 质量%，上述茂金属的浓度为 0.001~0.2 质量%，且上述硫化合物的浓度对于上述茂金属的质量比为 1/8~4 倍的比例。接着，使上述氢气及所导出的上述原料混合物流通于设定为 800~1,000℃ 的反应区域。

在本发明的一较佳实施例中，上述导出区域的温度小于等于上述原料烃的沸点。

在本发明的一较佳实施例中，上述原料混合物在上述反应区域中流通 0.1~10 秒。

在本发明的一较佳实施例中，上述单壁碳纳米管的平均直径为 0.5~2 nm。

在本发明的单壁碳纳米管的制造方法中，原料混合物以特定浓度并以烟雾状导出到流通有氢气的导出区域，因此，呈微小液滴状态的原料混合物在氢气中扩散并气化，继而，使得原料混合物中所含的茂金属分解时需要一定的时间。于是，在茂金属分解所生成的金属微粒子附近，较其他金属微粒子而言，原料混合物中所含的原料烃经过分解而产生的碳原子存在较多，故在多个金属微粒子凝集前，多个碳原子会接触金属微粒子，而在金属微粒子表面生成微小的金属碳化物。接着，碳原子依次接触该金属碳化物，并且碳原子于其长度方向结合而成长为管状。此处，由于金属微粒子并未凝集，故金属碳化物亦较微小，

所以由该金属碳化物成长而成的管具有1层的石墨构造。因此，根据本发明的单壁碳纳米管的制造方法，可选择性地制造高纯度单壁碳纳米管。

又，根据本发明的单壁碳纳米管的制造方法，由于使氢气于导出区域及反应区域中连续流通，故可选择性地且连续性地制造高纯度单壁碳纳米管。

本发明的单壁碳纳米管的制造方法，是在以固定流速流通的氢气中，将原料混合物以烟雾状导出的方法，故原料混合物流通于反应区域的时间总是固定，而可制造具有大致均匀的物性的单壁碳纳米管。

附图说明

为了让本发明的上述目的、特征和优点能更明显易懂，以下结合附图对本发明的具体实施方式作详细说明，其中：

图1绘示为可实施本发明的单壁碳纳米管的制造方法的装置的一例的示意图。

图2是碳纳米管生成机制的说明图，图2(a)是将原料混合物以烟雾状导出时，单壁碳纳米管生成机制的说明图，图2(b)是将原料混合物以气体状导出时，多层碳纳米管生成机制的说明图。

主要元件符号说明如下：

- 1：装置
- 2：反应管
- 10：导出区域
- 11：反应区域
- 12：氢气导入单元
- 13：原料混合物导出单元
- 14：加热单元
- 15：冷却单元
- 16：分离单元
- 17：原料混合物温度调节装置
- 18：整流板
- 19：喷嘴前端部
- 30：原料混合物

- 31: 茂金属
- 32: 原料烃
- 33: 硫化物
- 34: 碳原子
- 35: 金属碳化物
- 36: 凝集的金属微粒子
- 37: 凝集的金属碳化物
- 40: 单壁碳纳米管
- 41: 多层碳纳米管

具体实施方式

图1绘示为可实施本发明的单壁碳纳米管的制造方法的装置的一例的示意图。

如图1所示,该装置1包括:圆筒形反应管2,其包括导出区域10及连续设置于该导出区域10下部的反应区域11;氢气导入单元12,其设置于上述导出区域10的上部,使氢气沿着反应管2的内壁面流通;原料混合物导出单元13,其连通于借由氢气导入单元12而流通有氢气的导出区域10,而将原料混合物导出到导出区域10中;加热单元14,其将反应区域11于800~1,000℃的温度下加热;冷却单元15,其位于反应区域11的下部,使来自于反应区域11流通的氢气及反应混合物冷却;以及分离单元16,其位于冷却单元15的下游部位,将单壁碳纳米管自反应混合物中分离出来。该装置1还包括:原料混合物温度调节装置17,其围绕在原料混合物导出单元13的外周,而调节原料混合物的导出温度;以及整流板18,其使氢气导入单元12中的设于导出区域10近旁上游部位的氢气流通均匀化。该装置1更详细而言,如图1所示,原料混合物导出单元13例如是原料混合物导出喷嘴13,其被原料混合物温度调节装置17围绕直到其喷嘴前端部19附近为止,并且配置于反应管2的大致中心附近,亦即,原料混合物导出喷嘴13是位于从设置在氢气导入单元12的整流板18到喷嘴前端部19所突出的位置处。

该装置1是气相流动法、化学气相蒸镀法等所使用的垂直型制造装置。在垂直型制造装置1中,利用设置于导出区域10下部的反应区域11的余热,而

容易加热原料混合物导出单元 13，故原料混合物温度调节装置 17 是作为冷却单元。

本发明的单壁碳纳米管的制造方法所使用的氢气，因其与下述原料烃（hydrocarbon）及原料烃分解所生成的碳原子之间的反应性较低，而不会妨碍触媒功能及单壁碳纳米管的生成，故适宜用来载送气体。较佳的是，该氢气具有如下的纯度，亦即，与原料碳氢化合物及碳原子之间的反应性较低、且不会妨碍触媒功能及单壁碳纳米管生成的纯度，例如，99.9%的纯度。又，若是为了实现本发明的目的，则氢气中也可含有在反应区域 11 的温度下无氧化力或氧化力较弱的稳定气体，其例如为小于等于 0.5 质量%的含有量的氮气、甲烷气（methane gas）等。再者，氢气为了有助于原料混合物的导出，也可将一部分的氢气与原料混合物一同自原料混合物导出单元 13 导出至反应区域 11 中。

本发明的单壁碳纳米管的制造方法中所使用的原料混合物，含有原料烃、茂金属（metallocene）及硫化合物。再者，原料混合物也可含有其他成分。

原料烃若可于高温下分解成为碳源则较为理想，其中芳香族烃中碳原子/氢原子的比较高者，作为沸点较高的碳源较为优良。从原料混合物的导出方便性、稳定性、使用及取得的方便性等方面考虑，可使用含有较多的苯（benzene）、甲苯（toluene）、二甲苯（xylene）、萘（naphthalene）、芳香族烃的石炭干馏油、烃类经热分解所获得的热分解油、石炭液化油等为较佳。当然，也可使用包含上述多个成份的烃混合物。又，作为原料烃，也可使用包含醇（alcohol）等杂（hetero）原子的有机化合物的混合物。

上述茂金属（metallocene）被用作触媒等。使用茂金属可连续制造出高纯度单壁碳纳米管。作为形成茂金属的中心金属，可列举例如 Fe、Ti、V、Cr、Co、Ni 及 Ru 等，作为茂金属，可列举例如二茂铁（ferrocene）、二茂镍（nickelocene）、二茂锆（zirconocene）、二茂钛（titanocene）等。其中较好的是二茂铁及二茂镍，特别好的是二茂铁。

上述硫化合物被用作触媒等。使用硫化合物，可使金属微粒子与碳原子接触而产生的金属碳化物（metal carbide）的熔点降低，并可高效率地制造单壁碳纳米管。作为硫化合物，可为高温下分解而生成硫的化合物，可列举例如，硫醇类（mercaptan）、硫醚类（sulfide）、噻吩类（thiophene）等芳香族硫化合

物、硫化氢、二硫化碳等。其中芳香族硫化化合物为较佳，作为芳香族硫化化合物，例如是噻吩、噻吩类为较佳。

本发明的单壁碳纳米管的制造方法中，首先，将氢气导入反应管 2 中。即，如图 1 所示，将氢气以 1~50 m/sec 的流通线速度 (linear velocity)，自氢气导入单元 12 插入到导出区域 10 中，并沿反应管 2 的内壁面流通。氢气流通线速度较好的是 1~5 m/sec。当氢气流通线速度小于 1 m/sec 时，氢气气流不稳定而使收获率下降，并因热流而产生流通紊乱，使生成物附着于壁上而生成多层碳纳米管。

另一方面，当氢气流通线速度大于 50 m/sec 时，氢气气流紊乱，并且让原料混合物升温不充分而使收获率下降。进而，当氢气流通线速度位于上述范围时，可将配置于反应管 2 大致中心处的喷嘴前端部 19 附近稍许减压，使原料混合物可自 13 如所期望的方式导出，故可以选择性地制造高纯度的单壁碳纳米管。此处，氢气流通线速度是自上述氢气导入单元 12 所导入的氢气的初期线速度，例如，在导入单元的用以导入氢的配管中设置用于调节质量流量 (mass flow) 与流量的阀，以使上述氢流量的流通线速度调整为 3~5 m/sec。流通线速度借由质量流量计而进行测定。

本发明的单壁碳纳米管的制造方法，较好的是，氢气在导入到导出区域 10 之前已经被预热。为了将氢气进行预热，例如可于氢气导入部 12 的氢气流路中配置加热器，或者，亦可将下述冷却单元 15 作为氢气预热用热交换器而使用。

因此，将氢气导入反应管 2，使氢气气流稳定，并将原料混合物供给至原料混合物导出单元 13。本发明的单壁碳纳米管的制造方法，将原料混合物以供给压力为例如 0.8~1.3 大气压，较好的是 1.0~1.2 大气压的方式，而将其供给至原料混合物导出单元 13。又，重要的是，原料混合物导出单元 13 将供给至原料混合物导出单元 13 内的原料混合物的温度于其供给状态 (供给压、浓度等) 下调节至小于等于原料烃沸点的温度，亦即，至少在原料混合物中所含有的原料烃未气化、或者原料混合物中所含的各成分未分解的温度，也就是说，将供给至原料混合物导出单元 13 内的原料混合物调节至可维持微小液滴状态的温度。作为此温度，其例如是 20~200℃，较好的是 50~150℃，更好的是

50~130℃。

作为将供给至原料混合物导出单元 13 内的原料混合物的温度调节至上述温度的调节单元，如图 1 所示，可列举例如，以围绕原料混合物导出单元 13 的外周方式而设置的原料混合物温度调节装置 17 等。该原料混合物温度调节装置 17 可以是调节供给至原料混合物导出单元 13 内的原料混合物温度的一般性温度调节装置，例如，可列举使用冷媒质或热媒质等液体、冷却气体或加热气体等气体的冷却装置或加热装置、电热加热器、使反应管 2 中产生的热量循环以便再利用的热循环装置等。再者，在此热循环装置中，当冷却气体中使用氢气时，该氢气可作为载送气体以自氢气导入单元 12 导入至反应管 2 内。

以上述方式，可使氢气气流稳定，并且由原料混合物导出单元 13 的原料混合物的导出准备结束后，一旦下述反应区域 11 的温度达到 800~1,000℃，便可将原料混合物以烟雾状导出到流通有氢气的导出区域 10（的氢气中）中，原料混合物具有相对于氢气及原料混合物的合计质量的特定浓度。上述特定浓度相对于氢气及原料混合物的合计质量为：原料混合物中所含的原料烃为 0.01~2.0 质量%，原料混合物中所含的茂金属为 0.001~0.2 质量%，原料混合物中所含的硫化合物相对于茂金属的质量比为 1/8~4 倍。原料烃浓度较好的是 0.05~0.7 质量%，更好的是 0.05~0.5 质量%。茂金属浓度较好的是 0.003~0.05 质量%，硫化合物浓度较好的是相对于茂金属质量比为 1/5~1 倍。若在导出区域 10 内流通的氢气中以上述特定比例导出原料混合物，则原料混合物中所含的茂金属分解而产生的多个金属微粒子扩散于氢气中，且金属微粒子附近其他金属粒子存在的机率极小，故金属微粒子在彼此凝集前，金属微粒子与多个碳原子接触，而可选择性地制造单壁碳纳米管。

此处，原料混合物中所包含各成分的浓度，借由如下方法而获取：计算出自氢气导入单元 12 导入的氢气质量而换算为 20℃、1 atm 下的质量，计算出供给至氢气中的原料混合物所含的各成分的质量，以及计算出上述的合计质量，进而相对于上述合计质量计算出各成分的浓度（质量%）。

又，若将原料混合物于导出区域 10（的氢气中）内以烟雾状导出，则呈微小液滴的原料混合物会气化，其次，因为原料混合物中所含的茂金属分解需要一定时间，故可选择性地制造高纯度单壁碳纳米管。又，在原料混合物导出单

元 13 的喷嘴前端部 19，并未附着非晶质碳（amorphous carbon）、焦油（tar）等副生成物，故生产性提高。

如此将原料混合物以烟雾状导出的方法，其是可以将原料混合物以微小液滴的烟雾状导出的方法，例如，如上所述，可列举如下方法：对于将原料混合物供给至原料混合物导出单元 13 的供给压力进行调节，例如调节至 0.8~1.3 大气压的方法；对于由氢气导入单元 12 导入并流通于喷嘴前端部 19 附近的氢气的流通线速度进行调节，例如调节此流通线速度，使其压力稍小于上述原料混合物的供给压力的方法；使原料混合物导出单元 13 的喷嘴前端部 19 的开口径较小的方法；调节原料混合物的温度，例如，调节至小于等于原料烃沸点的温度的方法；调节喷嘴前端部 19 附近的温度，例如，调节至小于等于原料烃沸点的温度的方法；或者，将上述多种方法进行组合的方法等。为了使原料混合物以烟雾状导出，至少采用上述多个方法中的一个方法即可。

图 1 所绘示的装置 1 中，借由以下方法可使原料混合物以微小液滴的烟雾状导出，该方法是在具有开口径较小的喷嘴前端部 19 的原料混合物导出单元 13 中，调节供给原料混合物的供给压力，并借由从氢气导入单元 12 所流通的氢气而供给至喷嘴前端部 19 附近的略低于上述原料混合物的供给压力，使供给至原料混合物导出单元 13 内的原料混合物及自喷嘴前端部 19 导出的原料混合物均为微小液滴状态。利用调节原料混合物导出单元 13 及喷嘴前端部 19 附近的温度的方式，将原料混合物以微小液滴的烟雾状导出。也就是说，在图 1 所示的装置 1 中，将原料混合物导出单元 13 及喷嘴前端部 19 附近的温度调节至使原料混合物可维持为微小液滴的温度，在此温度状态下，利用供给至原料混合物导出单元 13 的原料混合物的供给压力与喷嘴前端部 19 附近的压力的微小的压力差，将原料混合物逐渐及/或连续地自喷嘴前端部 19 的开口导出至导出区域 10。

在反应管 2 的喷嘴前端部 19 附近，重要的是，与原料混合物导出单元 13 同样地，将由导出区域 10 所导出的原料混合物温度调节到其导出状态（压力、浓度等）下小于等于原料烃沸点的温度，亦即，至少原料混合物中所含的原料烃未气化、或者原料混合物中所含的各成分未分解的温度。也就是说，将由导出区域 10 所导出的原料混合物调节至可于一段时间内维持微小液滴状态的温

度。作为如此的温度，例如调节到小于等于 200°C ，较好的是 $50\sim 200^{\circ}\text{C}$ ，更好的是 $80\sim 130^{\circ}\text{C}$ 。喷嘴前端部 19 附近的温度可与原料混合物导出单元 13 的温度相同，也可不同。

作为将喷嘴前端部 19 附近的温度调节至小于等于上述原料烃沸点的温度的方法，可列举例如：将自氢气导入单元 12 所导入的氢气预先加热或冷却的方法；对自氢气导入单元 12 所导入的氢气流通线速度加以调节的方法；在位于喷嘴前端部 19 附近的导出区域 10 的外周部设置加热单元或冷却单元的方法；或者，对上述多种方法进行组合的方法等。此处，喷嘴前端部 19 附近的温度可借由例如光测高温计等，自反应管 2 的外部进行测定。

以此方式，若将原料混合物导出单元 13 及喷嘴前端部 19 附近的温度控制在小于等于原料烃沸点的温度，则因为连续设置于导出区域 10 的下部的反应区域 11 被加热至 $800\sim 1,000^{\circ}\text{C}$ ，而使导出区域 10 的温度自导出区域 10 的喷嘴前端部 19 附近会随着接近反应区域 11 而逐渐上升。也就是，在导出区域 10 中，喷嘴前端部 19 附近的温度是原料混合物可维持微小液滴状态的上述温度，即，小于等于原料烃沸点的温度，并且温度会随着接近反应区域 11 而上升，使反应区域 11 的正前方为 $800\sim 1,000^{\circ}\text{C}$ 。

若将特定浓度的原料混合物在成为如此温度分布的导出区域 10 中以烟雾状导出，则可以有效地抑制生成非晶质碳、焦油等副生成物的副反应，并选择性地制造高纯度的单壁碳纳米管。请参照图 2 (a) ~ 图 2 (b)，以对于借由本发明单壁碳纳米管的制造方法而获得的单壁碳纳米管机制进行讨论。再者，为简化讨论内容，省略有关硫化合物的作用。再者，以下说明中，原料混合物内所含成分的分解反应及碳原子结合主要是发生在导出区域 10 中还是主要发生于反应区域 11 中是不确定的。

首先，如图 2 (a) 所示，自原料混合物导出单元 13 所导出的原料混合物 30 最初是维持在微小液滴的烟雾状，随着其下降到导出区域 10 内，原料混合物 30 扩散至氢气中，并且原料混合物 30 中所含的原料烃 32 会气化，而使原料混合物 30 所含的茂金属 31 及硫化合物 33 显露出来。与此同时或稍晚时，原料混合物 30 中所含的原料烃 32 会分解并生成碳原子 34，又，原料混合物 30 中所含的茂金属 31 分解并生成金属微粒子 33。也就是，茂金属 31 分解需

要一定时间。于是，原料混合物 30 以上述特定的浓度而导出，且原料烃 32 及茂金属 31 等扩散至氢气中，故而于金属微粒子 33 附近存在有大多数碳原子 34。在此状态下，在多个金属微粒子 33 凝集之前，金属微粒子 33 会与多个碳原子 34 接触，而在金属微粒子 33 的表面生成微小的金属碳化物 35 (metal carbon)。由于该金属碳化物 35 附近也存在有大多数碳原子 34，故多个碳原子 34 与金属碳化物 35 接触，而使碳原子 34 以金属碳化物 35 为起点而结合为管状。此处，因金属微粒子 33 未凝集，故而金属碳化物 35 较微小，而从该金属碳化物 35 成长而成的管是 1 层的石墨构造，而生成单壁碳纳米管 40。

原料混合物导出单元 13 的温度及喷嘴前端部 19 附近的温度低于 20℃时，所导出的原料混合物的温度上升较慢，使原料烃与触媒未能确实分解，导致单壁碳纳米管生成量下降。

另一方面，若将喷嘴前端部 19 附近的温度调节至超过原料烃沸点的温度，或者，再加上将原料混合物导出单元 13 的温度调节至超过原料烃沸点的温度，则如图 2 (b) 所示，原料混合物自原料混合物导出单元 13 的喷嘴前端部 19 不是以烟雾状导出，而是作为气体而导出。于是，原料混合物导出单元 13 中的原料混合物的原料烃 32 会气化，在将原料混合物导出前，原料混合物中所含成分 31、32 及 33 相互扩散，导致触媒功能未能充分发挥。又，由导出区域 10 导出的茂金属 31 立即分解，并且于其所产生的金属微粒子 33 与碳原子 34 接触前，金属微粒子 33 会彼此凝集。其结果是，凝集的金属微粒子 36 与碳原子 34 接触，并且在凝集的金属微粒子 36 表面生成粒径较大的金属碳化物 37。于是，碳原子 34 以粒径较大的金属碳化物 37 为起点而结合成管状。此处，因金属微粒子 33 凝集，故使金属碳化物 36 变大，由该金属碳化物 36 成长而成的管是 2 层或 2 层以上的石墨构造，而优先形成多层碳纳米管 (MWCNT) 41。进而，原料混合物在原料混合物导出单元 13 中会先分解而生成碳原子、金属等，并且原料混合物导出单元 13 的喷嘴前端部 19 会被堵塞。进而，由于非晶质碳、焦油等副生成物而导致收获率及纯度下降。

再者，在本发明单壁碳纳米管的制造方法中，即使利用喷雾器 (sprayer) 作为原料混合物导出单元 13，并由于原料混合物会是较大液滴而自喷射口喷射，并非以烟雾状导出，故而由较大液滴所含的多数茂金属 31 所产生的多个

金属微粒子会彼此凝集，生成粒径很大的金属碳化物，并选择性地生成多层碳纳米管。

以上述方式所导出的原料混合物，导出线速度相对于氢气流通线速度，较好的是 0.1~0.9 倍，更好的是 0.6~0.8 倍。当原料混合物的导出线速度与氢气流通线速度的线速度比在上述范围内时，导出区域 10 及/或反应区域 11 中的原料烃或触媒的分散性提高，使所生成的单壁碳纳米管的特性或纯度、收获率提高。

本发明单壁碳纳米管的制造方法中，如上所述，较好的是使原料混合物在与氢气流通方向大致相同的方向导出。换言之，不好的是，使原料混合物在与氢气流通方向不同的方向导出，而使原料混合物碰到反应管 2 的内壁面。若将原料混合物导出使其碰到反应管 2 的内壁面，则原料烃经过热分解及/或触媒分解所产生的碳原子会堆积于反应管 2 的内壁面，其结果是，导致连续生产性降低，并且阻碍氢气及已生成的单壁碳纳米管的流通。又，由已堆积的碳原子成长而成的碳纳米管的直径极粗。为将原料混合物供给至氢气中而不碰到反应管 2 的内壁面，可列举如下方法：如图 1 所示，使氢气自氢气导入单元 12 沿着反应管 2 的内壁面流通的方法；将原料混合物导出单元 13 配置于反应管 2 的水平剖面的大致中心附近，并将原料混合物以与氢气流通方向大致平行的方式导出的方法；或者，将上述多种方法进行组合的方法等。

本发明的单壁碳纳米管的制造方法中，接着，使氢气、所导出的原料混合物、金属碳化物、碳原子、金属微粒子等流通到设定为 800~1,000℃ 的反应区域 11 中。

反应区域 11 借由加热单元 14 而保持在 800~1,000℃。因此，导入到反应区域 11 的氢气、原料混合物等会被迅速加热至所期望的 800~1,000℃ 的温度。当反应区域 11 的温度小于 800℃ 时，原料混合物的分解效率降低，单壁碳纳米管的收获率下降，另一方面，当反应区域 11 的温度超过 1,000℃ 时，导出区域 10 的温度亦随之增高，其结果是，生成粒径较大的金属碳化物，而生成多层碳纳米管。

原料混合物、金属碳化物等在反应区域 11 流通的流通时间，亦即，原料混合物、金属碳化物等滞留于反应区域 11 的滞留时间，较好的是 0.1~10 秒，

更好的是 0.3~5 秒。当流通时间在此范围时，可使单壁碳纳米管的纯度及收获率提高。

反应区域 11 的温度，例如，如图 1 所示，可借由设置于反应区域 11 所对应的反应管 2 的外周的加热单元 14 来调节。加热单元 14 若可将反应区域 11 加热至 800~1,000℃则较为理想，例如，可使用电热加热器、高频加热、热媒质等一般性的加热单元。

本发明的单壁碳纳米管的制造方法中，之后，将流通于反应区域 11 而来的氢气、单壁碳纳米管、副生成物等反应混合物冷却，并将单壁碳纳米管自反应混合物分离。例如，图 1 所示的装置 1 中，将在反应区域 11 生成的含有单壁碳纳米管的反应混合物导入至反应区域 11 的下部，并借由设置于反应区域 11 的下部的冷却单元 15 进行冷却，而使反应停止。进而，将已冷却的反应混合物导入至冷却单元 15 的下游部位，并借由设置于冷却单元 15 的下游部位的分离单元 16，使单壁碳纳米管自反应混合物分离。

冷却单元 15 可作为使用水、冷媒等的冷却装置，为实现热回收并提高生产性，也可利用将于反应管 2 导入或导出前的氢气或原料混合物作为冷媒而使用的冷却装置。分离单元 16 可适当地利用过滤器(filter)、旋风分离器(cyclone)等。如图 1 所示的装置 1 中是假设将过滤器作为分离单元 16，而在工业生产时，袋式过滤器(bag filter)、旋风分离器等较为适合。又，也可以按照单壁碳纳米管的直径或长度来进行分级，将多个旋风分离器、或者旋风分离器与袋式过滤器予以组合和利用。

以此方式所分离的单壁碳纳米管也可含有约 40 质量%左右的金属成份等，故可利用例如酸及洗净水，按照一般方法去除来自触媒的金属成份等，及/或亦可利用有机溶剂，按照一般方法来去除焦油、未反应原料烃等。

已分离出单壁碳纳米管后的反应混合物，因其大部分是氢气，故在去除杂质等之后，其全部或一部分也可作为氢气而再利用。

图 1 所示的装置 1 中，也可利用氮气等，将反应混合物导入至冷却单元 15。使用氮气作为冷却单元 15 中的冷媒时，也可使氮气循环，将其使用于单壁碳纳米管的喷出。

按照本发明的单壁碳纳米管的制造方法所获得的单壁碳纳米管，较好的

是，80质量%或80质量%以上的单壁碳纳米管具有0.5~2 nm的直径，更好的是，所获得的单壁碳纳米管的重量平均直径为0.5~2 nm，特别好的是1~2 nm。又，所获得的单壁碳纳米管的80质量%或80质量%以上的单壁碳纳米管，其长度较好的是100~10,000 nm，特别好的是50~1,000 nm。

根据本发明的碳纳米管的制造方法，除了单壁碳纳米管之外，难以生成例如多层碳纳米管、非晶质碳、热分解的烃所生成的焦油等副生成物，或者，不会生成上述副生成物，而是可以相对于原料烃的碳量为80质量%或80质量%以上的收获率，而制造高纯度的单壁碳纳米管。

又，按照本发明的单壁碳纳米管的制造方法，例如，在具有2 nm的重量平均直径以及2 μm的平均长度的单壁碳纳米管中，其80质量%或80质量%以上的单壁碳纳米管具有相对于上述直径及长度为±10%以内范围的直径及长度，故可制造直径及长度大致均匀的单壁碳纳米管。

再者，单壁碳纳米管可借由透过型电子显微镜（TEM）的图像观察，以及拉曼光谱（Raman spectrum）中是否有单壁碳纳米管所特有的拉曼呼吸模式（The radical breathing mode（RBM），径向呼吸模式），而予以确认。

本发明的单壁碳纳米管的制造方法，可将原料混合物于流通的氢气中导出，并分批制造单壁碳纳米管，而从可连续生产的生产效率的角度而言，也可将原料混合物于流通的氢气中连续导出，并连续制造单壁碳纳米管。

图1所示的装置1，是表示可于本发明的单壁碳纳米管的制造方法中使用的装置的一个例子，当然也可于该装置1以外的装置中实施本发明的单壁碳纳米管的制造方法。又，装置1只要可实现本发明的目的，也可进行种种变化。例如，装置1包括1个原料混合物导出单元13，也可包括多个原料混合物导出单元。又，装置1具有可更严密地控制单壁碳纳米管的直径或长度等优点，故可作为垂直型下降流式装置，但当其为垂直型上升流式装置或水平型装置等，也可制造作为本发明目的的高纯度单壁碳纳米管。

实施例

（实施例1~3及比较例1~8）

本实施例使用图1所示的装置1。该装置1中的反应管2的全长（导出区域10与反应区域11的合计长度）为2 m，将自反应管2的上部（喷嘴前端部

19) 至反应管 2 的约 1/6 位置为止的区域作为导出区域 10, 连接于导出区域 10 的区域作为反应区域 11。将氢气自装置 1 中的氢气导入单元 12 导入至反应管 2, 并使其具有 1 m/sec 的流通线速度, 且沿反应管 2 的内壁面流通。另一方面, 将含有甲苯、二茂铁及噻吩的原料混合物以 1.1 大气压的供给压力而供给至原料混合物导出单元 13, 并调节至表 1 所示的“原料混合物的供给温度”, 借由加热单元 14 加热该反应区域 11, 使其成为表 1 所示的“反应温度”。此时, 利用光测高温计等而测定喷嘴前端部 19 附近的温度, 使其为小于等于甲苯沸点的温度。

其次, 流通于导出区域 10 的氢气及原料混合物的组成中, 以氢气为 99.935 质量%、甲苯为 0.05 质量%、二茂铁为 0.01 质量%及噻吩为 0.005 质量% (合计 100 质量%) 的比例, 使原料混合物自原料混合物导出单元 13 导出。此时, 利用氢气流通、原料混合物的供给温度、原料混合物的供给状态、以及 800~1,000°C 的反应区域 11 产生的余热, 使所导出的原料混合物呈烟雾状。再者, 原料混合物的导出量调节为表 1 所示的“流通时间”。具体而言, 在实施例 1 中, 原料混合物的导出量为 1 mL/分。

在各实施例及各比较例的各条件下, 连续 60 分钟制造单壁碳纳米管。其后, 按照一般的方法, 使用酸与洗净水来洗净由分离单元 16 所分离的碳纳米管, 进而获取生成物。又, 在各实施例及各比较例中, 喷嘴前端部 19 有无附着物及其附着量, 是特别在装置 1 的反应区域 11 冷却后, 经由空气置换, 而以目视来观察喷嘴前端部 19。此结果如表 1 所示。

又, 各实施例及比较例中, 计算出碳化合物相对于原料混合物导出量的收获率 (质量%)、碳纳米管 (CNT) 相对于原料混合物导出量的收获率 (质量%)、以及按照上述收获率获得的碳纳米管中所含杂质的比例 (质量%), 并显示于表 2 中。再者, 表 2 中的杂质, 可为除了单壁碳纳米管以外所有的生成物, 例如多层碳纳米管 (MWCNT)、非晶质碳、焦油、烟灰等。

进而, 随机抽出各实施例及各比较例中所获得的生成物的多个样品, 利用拉曼分光法、穿透式电子显微镜 (TEM) 及扫描式电子显微镜 (SEM), 确认其是否为单壁碳纳米管。首先, 根据拉曼光谱中是否有单壁碳纳米管所特有的拉曼呼吸模式 (The radical breathing mode (RBM)), 以确认样品是否为单壁碳

纳米管，其次，根据拉曼光谱中在 1590 cm^{-1} 附近出现的 G 带 (G band) 与在 1350 cm^{-1} 附近出现的由缺陷或由多层碳纳米管造成的 D 带 (D band) 之间的强度比，以确认样品中是否包含多层碳纳米管。又，利用穿透式电子显微镜 (TEM) 及扫描式电子显微镜 (SEM) 所获得的图像同样可以确认样品。将所获得的碳纳米管的层厚度 (层数) 及直径的结果显示在表 2 中。

表 1

	反应温度 (°C)	原料混合物的供给温度 (°C)	反应时间 (秒)	喷嘴前端的附着物
实施例 1	800	100	4	无
实施例 2	900	100	3	无
实施例 3	1000	110	2.5	无
比较例 1	700	50	5	无
比较例 2	1100	110	2	无
比较例 3	1150	120	1.5	无
比较例 4	1200	130	1	无
比较例 5	1250	150	0.7	微量
比较例 6	1300	200	0.5	微量
比较例 7	1200	400	1	很多
比较例 8	1350	350	0.3	多

表 2

	碳化合物收获率 (质量%)	CNT 收获率 (质量%)	层厚度 (层数)	直径 (nm)	杂质 (质量%)
实施例 1	小于等于 0.01	小于等于 0.01	1	1~2	1~2 左右
实施例 2	0.5	0.49	1	1~2	2
实施例 3	1	0.99	1	1~2	1
比较例 1	小于等于 0.01	无 (0)	-	未生成 CNT 本身	100 (所有杂质)
比较例 2	2	1.98	1~2	1~3	1
比较例 3	5	4.98	1~2	1~3	0.4
比较例 4	10	10	1~3	1~3	0
比较例 5	8	7.98	1~3	1~3	0.25

比较例 6	3	2.98	1~3	1~3	0.67
比较例 7	5	小于等于 0.01	10~30	20~50	大于等于 99.99%
比较例 8	8	无 (0)	-	未生成 CNT 本身	100 (所有杂质)

拉曼分光法及电子显微镜观察的结果一并由表 2 可知，实施例 1~3 中，氢气流通线速度、原料混合物的浓度及反应温度均在本发明范围之内，因此随机抽出的所有样品，均获得几乎未包含多层碳纳米管的高纯度单壁碳纳米管。另一方面，比较例 1 中反应温度较低，未生成碳纳米管本身。比较例 2~7 的反应温度均较高，而生成多层碳纳米管。比较例 8 的反应温度过高，未生成碳纳米管本身。

又，由表 1 可知，实施例 1~3 及比较例 1~6 中，原料混合物的供给温度是小于等于甲苯沸点的温度，可使原料混合物以烟雾状导出，故相对于在喷嘴前端部 19 几乎未见附着物而言，比较例 7 与 8 中，因原料混合物供给温度大于等于 350℃，使喷嘴前端部 19 附近原料混合物气化，即，以气体状导出，而在喷嘴前端部 19 附近因原料烃而导致焦油较多地附着。

本发明的单壁碳纳米管的制造方法，可以较高纯度如预期般地连续大量制造具有特异性质的单壁碳纳米管。因此，由本发明的单壁碳纳米管的制造方法所获得的单壁碳纳米管，可期待利用其特性而广泛应用于静电防止剂、导电性墨水/涂料、氢吸附材料、半导体、化学反应领域、燃料电池触媒载体、二次电池负极材料、传感器、元件、复合材料充填剂、宇宙航空、生物/医疗领域等各种技术领域。

虽然本发明已以较佳实施例揭示如上，然其并非用以限定本发明，任何本领域技术人员，在不脱离本发明的精神和范围内，当可作些许的修改和润饰，因此本发明的保护范围当以权利要求书所界定的为准。

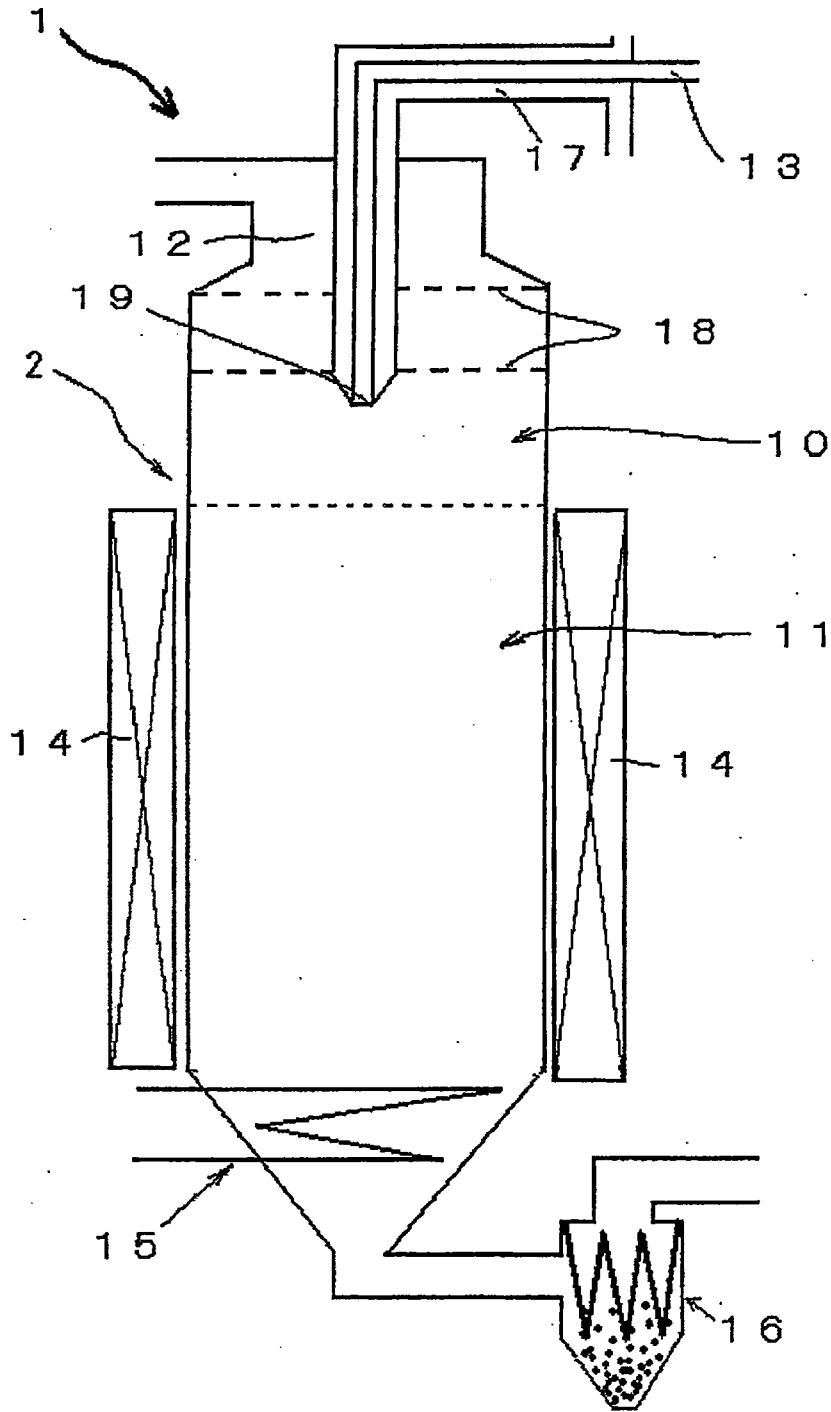


图 1

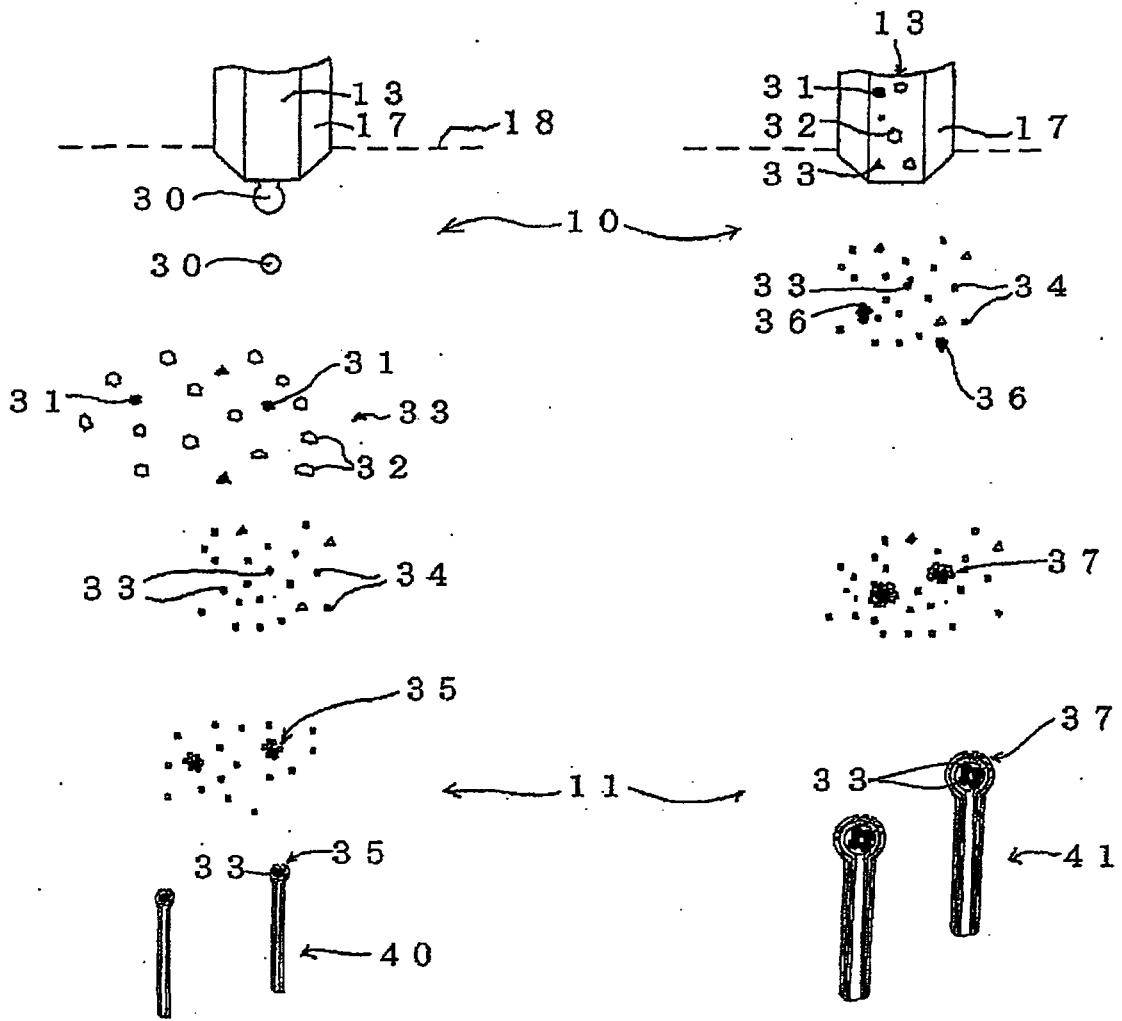


图 2(a)

图 2(b)