

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-65350
(P2016-65350A)

(43) 公開日 平成28年4月28日(2016.4.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
DO4H 1/736 (2012.01)	DO4H 1/736 ZNM	4G146
CO1B 31/02 (2006.01)	CO1B 31/02 IO1F	4LO37
DO1F 9/127 (2006.01)	DO1F 9/127	4LO47
DO4H 1/4242 (2012.01)	DO4H 1/4242	

審査請求 有 請求項の数 13 OL 外国語出願 (全 46 頁)

(21) 出願番号 特願2015-178143 (P2015-178143)
 (22) 出願日 平成27年9月10日 (2015.9.10)
 (62) 分割の表示 特願2013-100841 (P2013-100841)
 の分割
 原出願日 平成16年7月8日 (2004.7.8)
 (31) 優先権主張番号 0316367.2
 (32) 優先日 平成15年7月11日 (2003.7.11)
 (33) 優先権主張国 英国 (GB)
 (31) 優先権主張番号 10/794,810
 (32) 優先日 平成16年3月8日 (2004.3.8)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 501401489
 ケンブリッジ・エンタープライズ・リミテ
 ッド
 CAMBRIDGE ENTERPRIS
 E LIMITED
 イギリス国、シービー2 1ティーエヌ
 ケンブリッジ、トリニティ・レーン ジ・
 オールド・スクールズ
 The Old Schools, Tr
 inity Lane, Cambrid
 ge CB2 1TN, United
 Kingdom
 (74) 代理人 100110423
 弁理士 曾我 道治

最終頁に続く

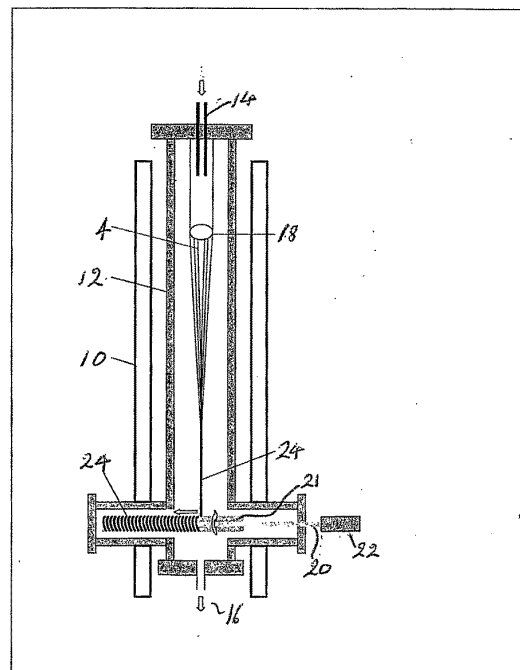
(54) 【発明の名称】 マットまたはフィルムの製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 エーロゲルからなるマットまたはフィルムを製造するための方法の提供。

【解決手段】 1つまたは複数のガス状反応物質の流れを反応器12に通す工程と、前記反応器の反応領域内で前記1つまたは複数のガス状反応物質を反応させて、中空ソックスの形態でエーロゲルを形成する工程であって、前記ガス状反応物質が、炭素源と触媒へ分解可能な触媒前駆体とを含む工程と、前記エーロゲルを凝集物へと凝集させる工程であって初期凝集物生成を促進するために、シーディング粒子を前記エーロゲルと接触させるか、又は凝集物生成を促進するために、前記反応器がキャッチャ18を備える工程と、前記凝集物に力を加えて、それを反応領域外に連続的に移動させながらマットまたはフィルムにする工程より構成するマットまたはフィルムの製造方法。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1 つまたは複数のガス状反応物質の流れを反応器に通す工程と、
前記反応器の反応領域内で前記 1 つまたは複数のガス状反応物質を反応させて、生成物粒子を形成する工程と、
前記生成物粒子を凝集物へと凝集させる工程と、
前記凝集物に力を加えて、それを反応領域外に連続的に移動させる工程と
を含む凝集物の製造方法。

【請求項 2】

マットまたはフィルムを製造するための請求項 1 に記載の方法であって、
前記生成物粒子がエーロゲルであり、且つ前記ガス状反応物質が炭素源と触媒へ分解可能な触媒前駆体とを含み、前記凝集物に力を加えて、それを反応領域外に連続的に移動させながら前記マットまたは前記フィルムにする方法。

10

【請求項 3】

前記生成物粒子に加えられる力が機械的力である請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記生成物粒子に加えられる機械的力が加速ガス流により加えられる請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記生成物粒子に加えられる力が静電気力である請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 6】

前記生成物粒子に加えられる力が磁気力である請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記 1 つまたは複数のガス状反応物質が 500 ~ 1,600 の温度で反応される請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記 1 つまたは複数のガス状反応物質が希釈ガスと混合される請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 9】

前記凝集物を処理流体と接触させる工程をさらに含む請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

加熱により前記凝集物を 1 つまたは複数の繊維とアニーリングさせる工程をさらに含む請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

前記生成物粒子が炭素または窒化ホウ素を含む請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

前記生成物粒子がカーボンナノチューブまたはカーボンナノ繊維を含む請求項 11 に記載の方法。

40

【請求項 13】

前記炭素源が促進剤の存在下で反応される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

前記エーロゲルがナノ寸法である請求項 2 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、凝集物、例えば単層または多層カーボンナノチューブの繊維またはフィルム

50

の製造方法、ならびにそのように製造される凝集物に関する。

【背景技術】

【0002】

C₆₀ バックミンスターフラレン分子 (H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R. F. Curl and R.E. Smally, Nature 318, 162 (1985)) およびカーボンナノチューブ (S. Iijima, Nature 354, 56 (1991)) の発見のため、カーボンナノ粒子は、多くの注目を受けてきた。カーボンナノ粒子は、典型的には少なくとも一辺が 1 ~ 100 nm であるが、カーボンナノチューブは数ミリメートルまでの長さを有する。1990 年代初頭における C₆₀ 研究の爆発的急増は、高圧アーク放電法を用いた Kratschmer 他 (W. Kratschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos and D.R. Huffman, Nature 347, 354 (1990)) による多

10

【0003】

カーボンナノチューブにより示される顕著な機械的および電子的特性は、大量生産技術を開発するための努力を助成してきた。その結果、カーボンナノチューブは漸増的に利用可能になってきており、学界および産業界の両方からのより多くの注目が大量でのカーボンナノチューブの適用に集まっている。これらの格好の状況は、ポリマーマトリックスの絶縁における導電性充填剤としての、ならびに構造物質中の補強剤としてのカーボンナノチューブの使用を含む。その他の潜在的用途は、ナノサイズの、それゆえ超高表面積対容積比の触媒に成長するための鑄型として、あるいはカーボンナノチューブを組合せてナノ電子素子を生成する目的で、カーボンナノチューブのサイズを利用する。

20

【0004】

カーボンナノチューブは高価で且つ低生産量であるため、目下、ほとんどの大規模構造的体および電気的用途における充填剤としてのそれらの使用が支障をきたしている。今のところ、いくつかの産業的および行政的プロジェクトが、費用効果的方式で、数キログラムの単層および多層カーボンナノチューブを大量生産するために進行中である。

【0005】

カーボンナノチューブは、従来、種々のアプローチ、例えば炭素/触媒混合物標的のレーザーまたはアーク放電アプレーションを用いて生成されてきた。大規模合成に関しては、ほとんどの有望な方法が、化学的蒸着 (CVD) を基礎にしてきた。CVD は典型的には安価な供給原料を用い、相対的に低いエネルギー要件を有し、したがって大量合成の目的のための興味を引いてきた。CVD 法では、炭素含有ガスは、微粉碎触媒 (通常は鉄、ニッケル、コバルトまたはその他の遷移金属または合金) の影響下で、炉の反応領域において高温で分解される。

30

【0006】

触媒粒子は、有機金属化合物の分解により *in situ* で製造され得るし、あるいは固定基体上の CVD 炉中に導入され得る (W.E. Alvarez et al., Carbon 39 (2001) 547-558; WO 00/17102; WO 00/73205)。特に小型ナノチューブおよび単層ナノチューブの成長のためには、非常に小さい金属クラスター (1 nm 程度) が必要とされる。

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

この CVD 法は、成長中の繊維が反応領域の下流の低温域で凝縮して、高架橋網状構造を形成するという欠点を有する。これらの網状構造は、典型的には方法の開始から 1 ~ 2 分以内に、ガス状炭素源の流れを遮断する。ガス流の遮断は、反応領域での圧力および化学組成の有意な変化をもたらし、生成物の構造が変更され、全体的収量が低減されるという結果を伴う。これは、良好な結果を達成するために生成物が定期的に除去されなければならない、そのため連続製法が不可能であるということの意味する。

【0008】

さらに、この方法で生成されるカーボンナノチューブ生成物の品質は制御されない。大

50

型炭素粒子、非晶質炭素および直径の太い繊維が典型的には生成される。

【0009】

取扱いの容易性のために繊維またはその他の凝集物の形態でカーボンナノチューブを生成し、あるいは所望の形状または直接塗布のための構成成分上の被覆で目的物を製造するのが望ましい。

【0010】

有機溶液中に網状構造を分散し、溶液を乾燥することにより、架橋カーボンナノチューブ網状構造をカーボンナノチューブ繊維に加工する試みがなされてきた。このように生成された繊維性生成物は、カーボンナノチューブおよびポリマーの複合体である (Brigitte Vigolo, Alain Penicaud, Claude Coulon, Cedric Sauder, Rene Pailler, Catherine J ournet, Patrick Bernier and Philippe Poulin, "Macroscopic Fibres and Ribbons of Oriented Carbon Nanofibres", Science 290, 1331 (2000))。カーボンナノチューブからの繊維の凝集紡績 (coagulation spinning) も、米国特許第 2 0 0 2 / 0 1 1 3 3 3 5 A 号 (Lobovsky他) で報告されている。

10

【0011】

カーボンナノチューブの長さ 3 0 c m の繊維が、ケイ素基体上の網状構造から延伸され得るということが示されている (Kaili Jiang, Qunqing Li, Shoushan Fan, "Spinning continuous carbon nanotube yarns" Nature 419, 801 (2002))。

【0012】

近年、単層カーボンナノチューブの 2 0 c m 長繊維が、C V D 製法の生成物中に観察された (H. W. Zhu, C.L. Xu, D.H. Wu, B.Q. Wei, R.Vajtai and P.M. Ayajan, "Direct Synthesis of Long Single-Walled Carbon Nanotube Strands", Science, 296 (2002) 8 84-886)。しかしながらこの文書は、高収率でこのような繊維の製造方法をいかに制御するかを開示していない。このように生成された生成物が高比率のスート (soot) を含有し、繊維は、非常に狭い合成条件ウィンドウで生成物の小分画中でのみ得られるということをも本発明者等は見出した。

20

【課題を解決するための手段】

【0013】

したがって、本発明の第一の態様では、凝集物を製造する方法であって、
1 つまたは複数のガス状反応物質の流れを反応器に通す工程と、
反応器の反応領域内で 1 つまたは複数のガス状反応物質を反応させて、生成物粒子を形成する工程と、
生成物粒子を凝集物へと凝集させる工程と、
凝集物に力を加えて、それを反応領域外に連続的に移動させる工程と
を含む凝集物の製造方法を提供する。

30

【0014】

好ましくは、凝集物は繊維またはマットである。「繊維」という用語は、一寸法が他の 2 つの寸法より大きい構造を指すために一般に用いられる。繊維は一般に横断面が円形であり得る (糸様繊維) し、あるいは一般に横断面が長方形であり (リボン様繊維)、あるいは他の形状を有し得る。繊維は中空であってもよい。「マット」という用語は一般に、
1 つの寸法が他の 2 つの寸法より小さい構造を指すために用いられる。マットは平坦なまたは湾曲した形状であり得る。

40

【0015】

任意に、生成物粒子に加えられる力は、機械的力である。

【0016】

凝集物が繊維である場合、生成物粒子に加えられる機械的力は、繊維が巻きつけられる回転スピンドルにより加えられ得る。このようにして、繊維はスピンドル上に回収されるか、あるいは 1 つまたは複数回、スピンドルの周囲を回転後、スピンドルは連続的に巻戻されて、他の箇所に蓄積され得る。適切には、スピンドル軸は 1 つまたは複数のガス状試薬の流動方向に対して垂直または平行であるが、スピンドル軸の他の配向も用いられ得る

50

。例えばガス流の方向に対して25°の角度のスピンダルが首尾よく用いられてきた。

【0017】

スピンドルは2つの軸の周囲を、例えば2つの垂直軸の周囲を回転し得る。特にスピンドルは、ガス状試薬の流れの方向とそれぞれ垂直および平行な軸の周囲を回転し得る。このようなスピンドルは、撚り数/メートルが制御され得るよう、繊維を引いたり撚り合わせたりする。

【0018】

スピンドルは、金属、セラミックまたはポリマーから作られ、異なる形状を有する。スピンドルは、スピンコーティング製法により、物体（例えば炭素物体）を製造するための鑄型として用いられ得る。好ましいスピンドルは、棒形状または箱形状である。コーティング厚および炭素生成物の配向は、反応時間および反応条件により、あるいは電場またはその他の場を印加することと結びつけられ得る示差的動き、例えばガス流誘導力により制御され得る。コーティングは、例えば固体マトリックス、例えばポリウレタン、ポリエステルまたはエポキシ樹脂を構成する物質を用いた含浸により強化され得る。含浸は、スピンコーティングの最中または後に行われ得る。

10

【0019】

好ましくは、スピンドルは0.01~10,000rpmの速度で回転する。より好ましくは、スピンドルは0.1~100rpmの速度で回転する。スピニング速度は、物質が生成されるのと同様の速度で回収されるように調整され得る。回転速度は、繊維の厚みを制御するために用いてもよい。好ましい一実施形態では、スピンドルが回転すると、それが軸方向に加工処理する。これは、繊維が1つの位置のみというよりむしろ、スピンドルに沿って等しく巻きつけられるということの意味する。

20

【0020】

繊維技術に用いられるその他の配置を用いてもよい。

【0021】

凝集物は、例えば反応器中に置かれた基体により、例えば反応器の壁上に回収され得る。基体は、固定されるか、あるいは凝集物が回収される場合に、凝集物に強力な且つ等しい力を加えるために用いられる回転ガイドであり得る。繊維技術に用いられる適切な配置は、互いに直交する位置の2つのガイドからなる。

【0022】

任意に、生成物粒子に加えられる機械的力は、加速ガス流により加えられる。適切には加速ガス流は、生成物粒子を、狭い直径を有する反応器に通すか、または反応領域の下流の毛細管に通すことにより発生される。真空が生成物粒子に適用してもよい。

30

【0023】

代替的には生成物粒子に加えられる力は、帯電プレートにより適切に印加される静電力であってもよい。この場合、生成物粒子が荷電されることが当然に必要である。帯電プレートの使用は、帯電プレートをコーティングするマットの形態での凝集物の生成をもたらし得る。

【0024】

さらなる代替物として、生成物粒子に印加される力は磁力であってもよく、あるいは光源により加えられる光子圧であってもよい。

40

【0025】

ガス状試薬は、液体の形態で注入され得る。試薬は、単一注入口により、または多注入口により、例えばシャワーヘッド配置で注入され得る。

【0026】

任意に、該方法は、凝集物の製造を開始するための始動工程を含む。適切な技法としては、凝集を開始させるための吸引銃または圧搾空気の使用、あるいは所望の生成物経路に沿った反応器からの移動基体の延長が挙げられる。適切には、移動基体は接着剤で被覆されたワイヤである。ワイヤは凝集を開始させ、そしてワイヤに力を加えることにより反応器から凝集粒子が取り出され得るよう凝集粒子がワイヤに接着する。

50

【0027】

任意に、初期凝集物生成を促進するために、シーディング粒子を生成物粒子と接触させる。

【0028】

任意に、凝集物生成を促進するために反応器はキャッチャを備える。キャッチャは、生成物粒子が通過する環の形態であり得るし、あるいは注入器から吊り下げられ得る棒の形態であり得る。

【0029】

好ましくは、生成物粒子は異方性である。好ましい一実施形態では、生成物粒子はフィブリル状 (fibrillar) である。フィブリル状生成物粒子は、凝集物中で配向されてもよいし、配向されなくてもよい。適切には、フィブリル状生成物粒子はナノ寸法である。

10

【0030】

好ましくは、1つまたは複数のガス状試薬は500~1,600の温度で反応される。より好ましくは、1つまたは複数のガス状試薬は1,000~1,500または1,600の温度で反応される。適切には温度勾配は反応器内で保持され、反応領域は反応器の生成物領域より高い温度である。

【0031】

ガス状反応物質は、希釈剤として作用する1つまたは複数のガスと混合され得る。ガス状反応物質は、反応において直接的役割を担わないが一助となる役割を担うガスと混合してもよい。例えば、生成物がカーボンナノチューブである場合、非晶質炭素 (副産物として) が生成された時にそのガスは非晶質炭素と反応することにより触媒上の反応部位を清浄に維持し、ナノチューブ生成を利用可能にする。

20

【0032】

希釈剤として用いられ得るガスとしては、アルゴンまたはその他の不活性ガス、水素、窒素、アンモニア、二酸化炭素またはヘリウムが挙げられる。水素は特に好ましい。適切には、希釈剤流量は2,000ml/分までである。好ましくは、希釈剤流量は400~800ml/分である。

【0033】

ガス状反応物質および任意の希釈剤に関する好ましいガス圧は、0.1~50bar A、好ましくは0.5~5bar A、さらに好ましくは1~2bar Aである。炉からのガス流出は、清掃に伴ってまたは伴わずにリサイクルされ得る。

30

【0034】

凝集生成物をモニタリングし、得られた情報に従って反応条件を変更することにより生成物は制御され得る。例えば生成物は、オンラインラマン分光法によりモニタリングされ得る。カーボンナノチューブに関しては、これは、ナノチューブの単層または多層性、ナノチューブの直径、ならびにナノチューブの結晶度を示す。生成物は、オンライン導電率測定、ガス分析、反応領域の不透明度のモニタリングおよび/または巻取り力のモニタリングによってもモニタリングされ得る。反応条件は、オペレーターにより、または自動的に変更され得る。

【0035】

凝集物が反応器から除去される時、空気の反応器への進入が防止されるのが好ましい。希釈ガスが水素を含む場合、これは特に重要である。そうでなければ水素および空気の爆発性混合物が反応器中に形成されるかもしれないからである。

40

【0036】

空気は、種々の方法で反応器に進入するのを防止され得る。適切には、液体、例えばシリコン油または処理液を含入するU字管を介して、凝集物が反応器から除去される。液体は、反応器に空気が進入するのを防止するための封止材として作用する。反応器からのガスは、U字管から排気管を介して流出する。

【0037】

あるいは凝集物は、反応器に空気が進入するのを防止する弁を介して反応器から除去さ

50

れ得る。

【0038】

任意に、該方法は、例えば処理液の浴に凝集物を通すことにより、あるいは処理ガスを凝集物に噴霧することにより、凝集物を処理流体と接触させる工程をさらに含む。有用な処理液としては、接着剤および滑剤、例えばポリマー、オルガノシランまたはポリウレアシラザン、あるいは酸が挙げられる。

【0039】

任意に、該方法は、加熱により凝集物を1つまたは複数の繊維とアニーリングする工程をさらに含む。

【0040】

任意に、凝集物が繊維である場合、該方法は、繊維を1つまたは複数の他の繊維と紡ぐ (spinning) 工程をさらに含む。

【0041】

任意に、該方法は、凝集物から繊維を再び紡ぐ (respinning) か、あるいは凝集物から繊維を延伸する (drawing) 工程をさらに含む。これを用いて、生成物粒子の配向を改善し、機械的特性を改善し得る。この工程の後に洗浄するか、またはこの工程の前に洗浄し得る。

【0042】

任意に2またはそれ以上の繊維処理工程 (例えば再延伸 (redrawing)、浸透および加熱) が組合され得る。

【0043】

好ましい実施形態では、生成物粒子は、炭素、窒化ホウ素、またはポリマー、例えばポリプロピレン、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリスチレン、エチレン-プロピレンコポリマーまたはナイロン (登録商標) を含み得る。

【0044】

付加ポリマーは、例えばチーグラー・ナッタ (Ziegler-Natta) 触媒の存在下で、気相中のモノマー供給原料から形成され得る。ポリプロピレンの連続生成は、好適な例である。ここでは、プロピレンが、その分解温度より低い温度で、大気圧に近い (しかしそれに限定されない) 圧力で、気相中に注入され得る。触媒は、ジルコニウムジシクロペンタジエン (または類似体、例えばチタニウムジシクロペンタジエン (DCP)) と、アルミニウムアルキル、例えばジエチルアルミニウムクロライド (これに限定されない) の添加物 (add-mixture) との適切な混合物である。2つの種の比は、所望の分子量を得るために必要とされる正確な温度、圧力および滞留時間により決定され得る。70 °C でほぼ大気圧でプロピレンへの触媒混合物の付加は、プロピレンの有意の分画のポリマーへの転化を生じ、未反応プロピレンはリサイクルのために利用可能である。ポリプロピレンが形成されると、それは捕獲され、連続繊維として反応領域から引き出される。

【0045】

好ましい実施形態では、生成物粒子はカーボンナノチューブまたはカーボンナノ繊維を含む。特に生成物粒子は、単層カーボンナノチューブ、多層カーボンナノチューブまたは単層および多層カーボンナノチューブの混合物を含み得る。

【0046】

適切には、カーボンナノチューブ生成物粒子は、化学的蒸着により生成され、この場合、ガス状反応物質は炭素源であり、炭素源は触媒の存在下で反応される。

【0047】

炭素源として用いるための適切な炭素含有化合物としては、一酸化炭素、二酸化炭素、ならびに芳香族炭化水素、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、エチルベンゼン、ナフタレンまたはメシチレン、非芳香族炭化水素、例えばメタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、エチレン、プロピレンまたはアセチレン、ならびに酸素含有炭化水素、例えばホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトン、メタノール、エタノール、ジエチルエーテル、ポリエチレングリコール、1-プロパノ

10

20

30

40

50

ール、蟻酸エチル、あるいはそれらの2またはそれ以上の混合物を含む炭化水素が挙げられる。好ましい実施形態では、炭素含有化合物は一酸化炭素(CO)、メタン、エチレンまたはアセチレンである。

【0048】

好ましくは、炭素源は酸素を含有する。エタノールは、特に好ましい炭素源である。酸素は、他の方法で、例えば希釈ガスまたは水を含有する炭素源を用いることにより、反応器中に導入され得る。

【0049】

適切には、炭素源は0.01~10ml/分の速度で注入される。好ましくは、炭素源は0.08~0.25ml/分の速度で注入される。

10

【0050】

適切には、触媒は、遷移金属群、特にVIB族クロム(Cr)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)、またはVIIIB遷移金属群、例えば鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)、オスミウム(Os)、イリジウム(Ir)およびプラチナ(Pt)またはマンガン(Mn)、あるいはそれらの混合物である。ランタニドおよびアクチニド列からの金属(例えばイットリウム(Y))も用いられ得る。好ましいのは、Fe、Ni、Co、Moおよびそれらの混合物、例えばNiおよびCoの50/50混合物(重量で)、またはFeおよびNiの混合物、またはFeおよびMoの混合物である。これらの遷移金属のいずれも、単独で、または列挙された他の遷移金属のいずれかと組合せてクラスター中に用いられ、カーボンナノチューブ成長のための触媒としての機能を果たし得る。特に好ましい触媒は、2またはそれ以上の列挙された金属の混合物である。

20

【0051】

触媒は、好ましくは前駆体の分解により形成される。前駆体は、好ましくは、上記の1つまたは複数の金属の熱または光またはプラズマ分解性化合物、例えばカルボニルまたはシクロペンタジエニル有機金属化合物である。好ましい前駆体としては、フェロセン、鉄ペンタカルボニル、ニッケロセンおよびコバルトセンが挙げられる。適切には少なくとも0.01重量%の前駆体が炭素源中に含まれる。好ましくは0.2~2.5重量%の前駆体が含まれ、例えば0.23~2.3重量%の前駆体が含まれる。

【0052】

触媒担体が存在してもよい。適切な触媒担体としては、シリカおよび酸化マグネシウムが挙げられる。

30

【0053】

好ましくは、炭素源は促進剤の存在下で反応される。適切には、促進剤は、イオウ、リン、モリブデンおよびこれらの元素の有機化合物のうちの1つまたは複数である。チオフェンは、好ましい促進剤である。適切には、10重量%までの促進剤が炭素源中に含まれる。好ましくは0.2~6重量%の促進剤が含まれる。高濃度または低濃度のチオフェンが用いられる場合、多層カーボンナノチューブが形成され、一方、中間濃度のチオフェンが用いられる場合には、単層カーボンナノチューブが形成されるということが判明した。例えば0%または1.5~4.0重量%のチオフェンおよび2.3重量%のフェロセンを含有するエタノール、7.5ml/時の注入速度、400~800ml/分の水素流量、および1,100~1,180の合成温度を用いて、多層カーボンナノチューブが形成された。0.5~1.5重量%のチオフェンおよび2.3重量%のフェロセンを含有するエタノール、7.5ml/時の注入速度、1,200ml/分の水素流量、および1,200の合成温度を用いて、単層カーボンナノチューブが形成された。

40

【0054】

第二の態様では、本発明は、配向カーボンナノチューブ中に被覆された物体を提供する。その物体は、本発明の方法を用いて、スピンコーティングにより形成され得る。物体は、例えばPVCまたはエポキシ樹脂に含浸され得る。

【0055】

50

第三の態様では、本発明は、上記の方法により生成される炭素繊維を提供する。好ましくは、本発明に従って生成される繊維は、少なくとも 0.05 N/Text 、さらに好ましくは、少なくとも 0.5 N/Text の強度を有する (0.10 および 1.0 GPa と等価、密度 2.0 g/cc と仮定)。好ましくは、破損歪度は 100% を超える。

【0056】

第四の態様では、本発明は、少なくとも 50 cm 、例えば少なくとも 100 cm の長さを有するカーボンナノチューブ繊維に関する。さらに好ましくは、炭素繊維は少なくとも 1 m 、例えば少なくとも 10 m の長さを有する。

【0057】

好ましくは、本発明の炭素繊維の機械的特性は、延伸するかまたは再び紡ぐことにより改善され得る。適切には延伸または再紡績は、繊維を少なくとも 25% 、さらに好ましくは少なくとも 50% 延長する。

【0058】

本発明の炭素繊維の使用は、以下のものを含む。

1. ポリマー充填剤

この使用は、繊維の機械的、電気的および熱的特性を利用する。繊維はプレプレグに織られ得る。スピンコーティングを用いて、複雑な形状を有する物体を形成し得る。

2. 高級衣類に用いられる伝導性生地

3. 電極

4. フィルターに関するガス吸収

5. ガス貯蔵

【0059】

第五の態様では、本発明は、カーボンナノチューブ凝集物を製造する方法であって、反応器の反応領域内で炭素源を反応させてカーボンナノチューブを生成する工程と、カーボンナノチューブに力を加えることによりカーボンナノチューブを凝集物へと凝集させる工程とを含むカーボンナノチューブ凝集物の製造方法を提供する。

【0060】

適切には、カーボンナノチューブは、化学的蒸着、レーザーアブレーションまたは放電により生成される。

【0061】

第六の態様では、本発明は、繊維性凝集体を製造する方法であって、反応領域中の前駆体物質の反応によりガス中に懸濁されたフィブリル (fibril) を生成すること、フィブリルを凝縮させて上記凝集体を形成すること、および反応領域の近くから上記凝集体を連続的に引き抜くことを含む方法に関する。

【0062】

任意に、フィブリルは凝集体内に配向される。フィブリルは凝集体内で絡み合わされ得る。

【0063】

好ましくは、凝集体は繊維である。

【0064】

第七の態様では、本発明は、ナノチューブの凝集体を製造する方法であって、反応領域中でナノチューブを生成すること、ナノチューブを凝縮させて上記凝集体を形成すること、および反応領域の近くから上記凝集体を連続的に引き抜くことを含む方法に関する。

【0065】

第八の態様では、本発明は、ナノチューブの凝集体を製造する方法であって、反応領域中でナノチューブを生成すること、反応領域からナノチューブを連続的に静電的に引き寄せること、および上記凝集体としてナノチューブを回収することを含む方法に関する。

【0066】

第九の態様では、本発明は、繊維性凝集体を製造する方法であって、反応領域中での前

10

20

30

40

50

駆体物質の反応によりガス中に懸濁されたフィブリル雲状物を生成すること、および雲状物へ伸縮力を加えることにより雲状物を引き伸ばして、繊維を凝縮させて上記凝集体を形成することを含む方法に関する。

【0067】

本発明の任意の態様と関連して記載される特徴は、本発明の任意のその他の態様とも関連して用いられ得る。

【0068】

図に例示されたような実施例を参照しながら本発明をさらに説明する。

【図面の簡単な説明】

【0069】

10

【図1】図1は、実施例1に用いられる装置を示す。

【図2】図2は、実施例1で生成される繊維を示す。

【図3】図3は、実施例1で生成される繊維のマットを示す。

【図4】図4は、実施例1で生成される繊維を示す。

【図5】図5は、走査電子顕微鏡により観察した場合の実施例1で生成される繊維のマットを示す。

【図6】図6は、実施例2のスピンドルおよび生成物の端面図を示す。

【図7】図7は、PVCによる浸潤後の実施例2の生成物を示す。

【図8】図8は、実施例4の装置を示す。

20

【図9】図9は、実施例4の反応を示す。

【図10】図10A～10Cは、実施例4で生成される繊維を示す。

【図11】図11は、アジマスサークル周囲で測定される実施例4の繊維のSEM画像の変換の干渉ピークの強度を示す。

【実施例】

【0070】

〔実施例1〕

本発明の好ましい一実施形態では、該方法は、図1に示した装置で実行する。該装置は、垂直配列円筒形石英反応器12を取り囲む垂直配列円筒形炉10より成る。代替的反應器は、円錐形であり得る。反応器12は、その上端に注入口14を、その下端に放出口16を有する。注入口14近くの反応器12内に配置されるのは、金属ワイヤの環の形態のナノチューブキャッチャ18である。代替的实施形態では、ナノチューブキャッチャ18は、ガラスワイヤまたは磁性材料の環であり得る。放出口16近くの反応器12内に配置されるのは、水平に延びるねじ20、適切には長さ300mmのステンレススチールねじである。代替的实施形態では、ねじは垂直に、または他の方向に延び得る。ねじ20はモーター22に連結され、内部ねじ込み棒21を保有する。

30

【0071】

使用に際しては、炉10を高温に加熱する。炭化水素溶媒中の触媒前駆体の溶液を、適切には15ml/時の速度で、注入口14を介して反応器12中に注入する。ねじ20を、適切には15rpmの速度でモーター22により回転させ、それが回転されると水平に棒21を前進させる。

40

【0072】

カーボンナノチューブを、炭化水素溶媒のCVD反応により反応器12内で中空ソックスの形態で、エーロゲル(即ち、粒子間の間隙を占めるガスを伴う固体粒子の連結網状構造)として形成する。ソックスは炉壁に付着せず、工程中はずっと清浄なままである。

【0073】

カーボンナノチューブをナノチューブキャッチャ18により回収して、シーディング繊維を形成する。さらなるナノチューブがシーディング繊維と凝集して、ナノチューブ繊維24を形成する。繊維24をねじ20上に巻きつける。ガス状反応物質の速度に近い巻き上げ速度が達成され得る。ねじ20の棒21上の繊維24の巻きつけにより加えられる張力は、カーボンナノチューブと繊維24とのさらなる凝集を促進して繊維24を延長する。

50

【0074】

この工程を、30分またはそれ以上、連続的に実行し得る。繊維24をねじ20から回収する。

【0075】

炉からエーロゲルを抜き取ろうとしない場合、エーロゲルはガス流に伴って反応器を下降する。エーロゲルが炉の冷却末端に達すると(約500)、それは反応器壁に張り付いて、管全体に極薄い膜を形成し、これは時間とともに厚くなる。

【0076】

巻上げ速度が速すぎる場合、エーロゲルは別個の糸に分離し、これがねじ上に同時に巻きつけられる。

10

【0077】

エーロゲルの一部は対流により炉内の上方に運ばれて、冷却壁または注入口に張り付いて繊維を形成し、これが反応器の軸に平行に垂れ下がって、成長し続ける。

【0078】

生成された繊維を図2～5に示す。

【0079】

代替的实施形態では、ねじ20は、それが回転した場合に進行しない棒に取り替えられ得る。棒は、例えば楕円面の形状であり得る。

【0080】

さらなる代替的实施形態では、繊維24に張力を加えることなく、カーボンナノチューブに力を加え得る。例えばこのような力は、その下端に向かって狭くなり、任意に真空装置を放出口16に接続する反応器12を用いることにより、加えられ得る。これは、加速ガス流により、必要な力を提供する。加速ガス流は、狭い毛管を通してカーボンナノチューブを引き出すことにより、または反応領域の末端を冷却してガス収縮を引き起こすことによっても提供され得る。

20

【0081】

あるいは、ナノチューブを荷電し、反応器12の下方端に逆荷電プレートを置くことにより、静電力を印加し得る。磁力も印加し得る。

【0082】

高水素流速は、非晶質炭素の望ましくない生成を抑制することが見出されている。水素のアルゴンへの置換は、場合によっては、粒状炭素の望ましくない沈降をもたらすことが見出されている。しかしながら、これは炭素源の性質によっている。水素のアルゴンへの置換は、メタノールを供給原料として用いる場合には可能であることを立証した。

30

【0083】

〔実施例2〕

上記と同様の方法を、図1の装置の変形型を用いて実行した。

【0084】

管の末端部分に横材を有する変法反応器を用いて、反応器の冷却端で紡績を実行した。紡績は、ガス流と直角を成した。巻取りのための大面積を提供するために、立方体(20×20×50mm)の形状で金属製ワイヤからスピンドルを作製した。

40

【0085】

約100の温度の炉の直ぐ外側にスピンドルを置いた。

【0086】

エタノール中の2.3重量%のフェロセンおよび3.0重量%のチオフェンの溶液を、供給原料および触媒前駆体の両方として用いた。この溶液を、反応器(内径65mm、長さ1,400mm)の上部に針を介して注入し、1,180に加熱した。細い金属棒の形態のキャッチャを、インジェクターランスの下方部分から吊り下げて、長くて細い繊維の生成を助長した。キャッチャを用いずに、エーロゲルは熱領域より下の管を横断する織布に発達したが、これは、捕獲して巻上げを開始するのがより困難であった。

【0087】

50

水素 (600 ml / 分) をキャリアガスとして用いた。溶液の注入速度は 7.5 ml / 時であった。エタノールベースの系は非晶質炭素を生成しない傾向があるため、反応器は、反応中に黒色付着物を伴わず、清浄且つ透明なままであった。反応中、初期白熱光が、反応器の上端の反応領域内で観察された (炉の底部の鏡を介して観察)。

【0088】

紡績を、典型的には30分間実行し、その工程を継続的に観察した。ナノチューブの連続繊維からなる糸をスピンドル上に回収した。

【0089】

高速回転 (60 rpm) での紡績はナノチューブ繊維を生成したが、一方、低速回転 (30 rpm) ではナノチューブのリボンを得た。

10

【0090】

スピンドルは配向ナノチューブフィルムで覆われるようになった (図6)。フィルムに樹脂 (例えばPVC) を含浸して、複合シェルを生成し、それからスピンドルを取り外した (図7)。

【0091】

〔実施例3〕

実施例1の反応条件ならびに図1の装置の変形型を用いて、多層カーボンナノチューブを生成した。

【0092】

ガス流と平行の紡績方向で炉温度に配置した、あるいはガス流と垂直の紡績方向で炉の外側に配置した機械駆動スピンドルを用いて、ナノチューブを紡績した。高温紡績立体配置 (configuration) では、ステンレススチール間柱 (内径6mm、長さ200mm) をスピンドルとして用いた。間柱を反応器の基部のモーターにより駆動して、85 rpmで、垂直線から5°の角度で回転させた。間柱は、ノット・ゾーン (1, 180) 中に15mm突出し、ナノチューブを、主にスピンドルのこの部分に巻きつけた。反応器内側の紡績工程を、反応器の基部に固定した鏡を介して観察し、反応器の外側からビデオカメラで記録した。

20

【0093】

走査電子顕微鏡は、繊維中のナノチューブの良好な配向を示し、熱重力分析はナノチューブの純度を97重量%と示した。

30

【0094】

チオフェン濃度を低減し (0.5重量%)、温度 (1, 200) および水素流量 (1, 000 ml / 分) を増大することにより、ラマン分光分析および透過型電子顕微鏡により同定されるような、単層カーボンナノチューブを得た。

【0095】

ナノチューブ (単層ナノチューブおよび多層ナノチューブ) の長さ / 直径比は、1, 000のオーダーを有した。繊維の直径は20 ~ 50 μmであったが、一方、繊維の長さは巻取り能力によってのみ限定された。

【0096】

単層ナノチューブは、多層ナノチューブより多い不純物を含有し、TEM観察から概算された単層ナノチューブの割合は50容量%より多かった。

40

【0097】

単層ナノチューブは1.6 ~ 3.5 nmの直径を有し、30 nmの横方向寸法を有する束にまとめられた。ラマンスペクトルは、514.5 nm励起レーザーを用いて、180、243および262 cm⁻¹ にピークを有する典型的半径方向通気方式を明示した。

【0098】

〔実施例4〕

図1の装置のさらなる変形型を用いて、実施例2を繰り返した。この変形を図8に示す。ねじ20および棒21を、反応軸に対して約25°の角度のスピンドル20'に取り換えて、60 rpmでその軸の周囲を回転させた。その他の数字で示した部分は、図1 / 実

50

施例 1 と同じである。このスピンドルは反応器の熱領域（管の横断面積の約 12% を覆う）に貫入して、エーロゲルを捕獲した後、それは冷却領域に到達し、そこでそれは壁に突き刺さり得る。

【0099】

図 9 は、反応器の軸に沿った図であり、エーロゲルから繊維を延伸する回転スピンドルを示す。

【0100】

この配置は配向ナノチューブを有する（図 10 A および 10 B）、捻り度を有する（図 10 C）連続繊維を生成し、これを、スピンドルの上部またはその長さに沿って回収した。

10

【0101】

電子顕微鏡、ラマン分光分析および熱重力分析（TGA）により、繊維アラインメント、純度および構造を特性化した。

【0102】

ナノチューブ直径は 30 nm で、約 1,000 のアスペクト比を有した。ナノチューブは 5 ~ 19 重量% の鉄を含有したが、異質炭素粒子を含有しなかった。SEM 画像を用いて、ナノチューブのアラインメントの質を測定した。アジマスサークル周囲で測定された FWHM（半高での全幅）のナノチューブ間干渉ピークは、約 11° であった（図 11）。しかしながら、より大きい張力が加工中に繊維に加えられる場合、配向度は改良されるということが示された。

20

【0103】

繊維は柔軟性で且つ強力であった。繊維は導電性で、 $8.3 \times 10^5 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ という最良の導電率を有し、これは炭素繊維に関する典型的値よりわずかに高かった。

【0104】

実施例 4 に用いた紡績工程は、高純度炭素生成物を生じて、糸を作り上げる（TGA により決定。85 ~ 95 重量%）が、一方、紡績を伴わずに集積されたナノチューブのマットは、70 ~ 85 重量% の炭素含量を有した。

【0105】

後者の場合、ナノチューブを生成しなかった鉄粒子が、炉の冷却端を横断して生じるナノチューブに捕らえられるということが起こり得る。紡績工程後に反応器の基部に砂様粉末が見出されたが、これは特性化されなかった。しかし恐らくは触媒またはその分解産物で構成されていたと思われる。したがって紡績工程は、回収物質中の純度（炭素含量およびナノチューブのパーセンテージ）を改良する。

30

【0106】

実施例 4 に従って製造された繊維は、無限の長さ、例えば 5 cm より長い長さ、さらに好ましくは 50 cm より長い長さ、例えば 1 m を超える長さを有し得る。

【0107】

〔比較例 1〕

スピンドルを用いずに、実施例 2 を反復した。エーロゲルはガス流に伴って炉を下降し、これは、温度低下のために炉の下方部分で減速した（熱領域では 6.5 mm/秒、500 点では 3.5 mm/秒）。エーロゲルが炉の冷却端に到達すると、それは炉壁に張り付いて、炉全体に極薄い膜を形成し、これは時間とともに厚くなった。

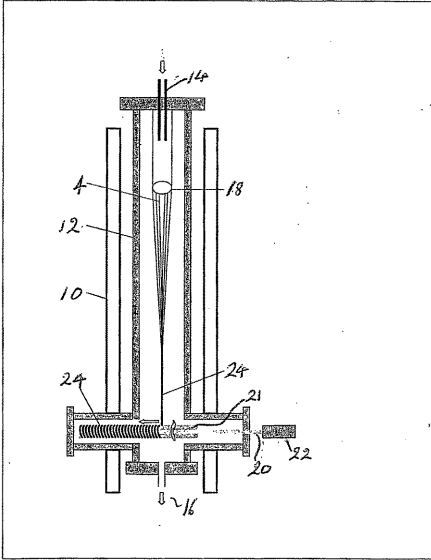
40

【0108】

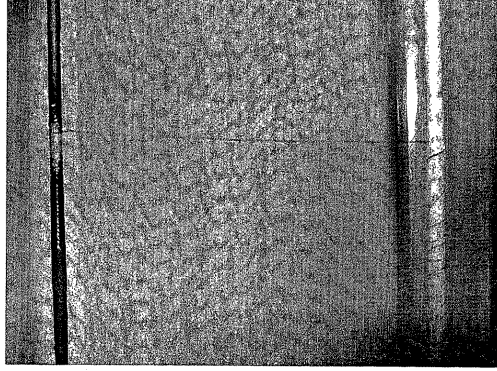
本出願人はこの理論に縛られたくはないが、対流が炉の上部で起こり、比較上冷却供給原料を炉の軸に注入下降させることにより、さらに強化されると考えられる。ガスは炉壁で上方に動き、中心炉軸に沿って下行する。この結果、ナノチューブエーロゲルの一部は上方に運ばれるように見え、したがってそれらは冷却壁またはインジェクターに張り付いて、繊維を形成し、これが炉軸に沿って下方に垂れ下がる。さらなるナノチューブが繊維に付着し、したがってそれは成長し続ける。これらの繊維は、Zhu 他により報告されたものと同様であり得るが、本発明の好ましい実施形態の連続製法の一部ではない。

50

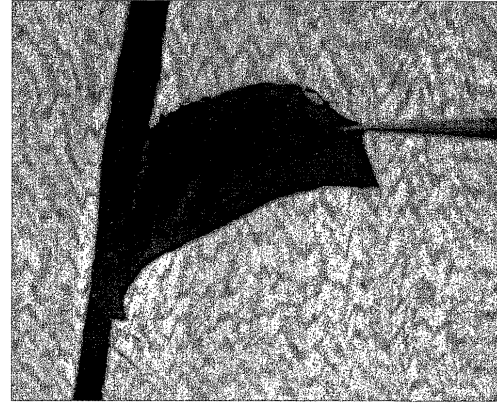
【 図 1 】



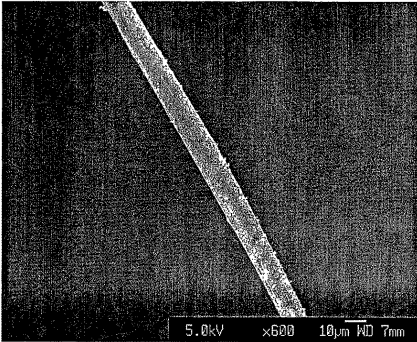
【 図 2 】



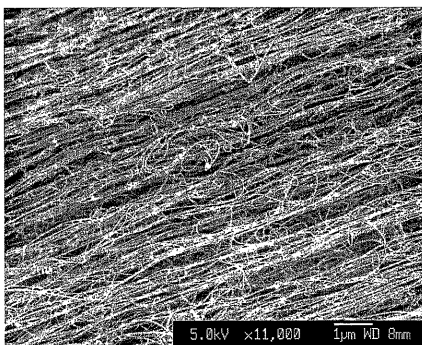
【 図 3 】



【 図 4 】



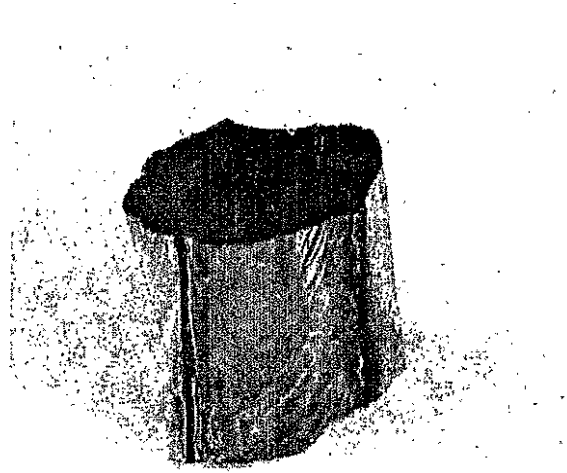
【 図 5 】



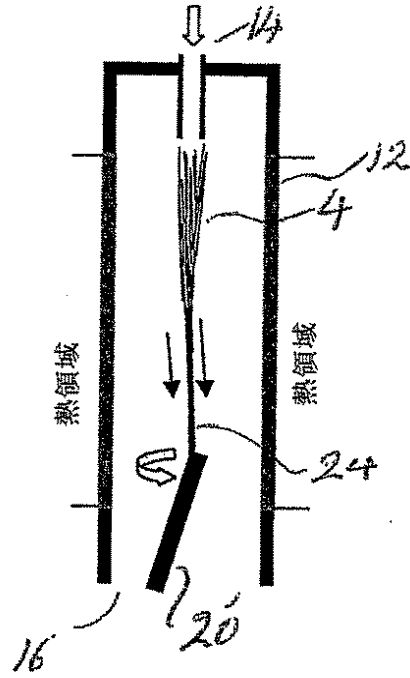
【 図 6 】



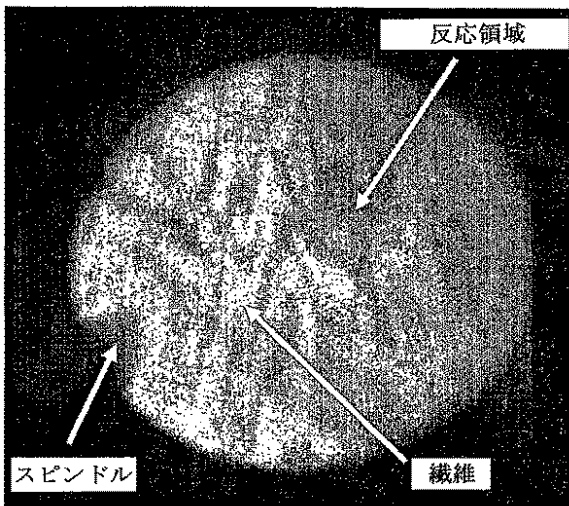
【 図 7 】



【 図 8 】



【 図 9 】



【 図 10 】



図 10 A

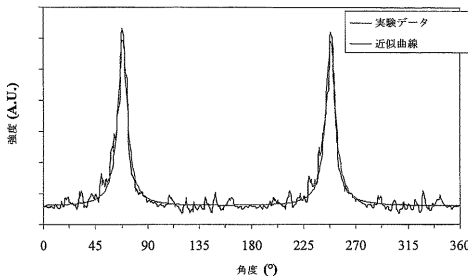


図 10 B



図 10 C

【図 1 1】



【手続補正書】

【提出日】平成27年9月14日(2015.9.14)

【手続補正 2】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

マットまたはフィルムを製造するための方法であって、

1つまたは複数のガス状反応物質の流れを反応器に通す工程と、

前記反応器の反応領域内で前記1つまたは複数のガス状反応物質を反応させて、中空ソックスの形態でエーロゲルを形成する工程であって、前記ガス状反応物質が炭素源と触媒へ分解可能な触媒前駆体とを含む工程と、

前記エーロゲルを凝集物へと凝集させる工程であって、初期凝集物生成を促進するために、シーディング粒子を前記エーロゲルと接触させるか、又は凝集物生成を促進するために、前記反応器がキャッチャを備える工程と、

前記凝集物に力を加えて、それを反応領域外に連続的に移動させながらマットまたはフィルムにする工程と

を含むマットまたはフィルムの製造方法。

【請求項 2】

前記エーロゲルに加えられる力が機械的力である請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記エーロゲルに加えられる機械的力が加速ガス流により加えられる請求項2に記載の方法。

【請求項 4】

前記エーロゲルに加えられる力が静電気力である請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記エーロゲルに加えられる力が磁気力である請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

前記 1 つまたは複数のガス状反応物質が 500 ~ 1,600 の温度で反応される請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記 1 つまたは複数のガス状反応物質が希釈ガスと混合される請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記凝集物を処理流体と接触させる工程をさらに含む請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

加熱により前記凝集物を 1 つまたは複数の繊維とアニーリングさせる工程をさらに含む請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

前記エーロゲルが炭素または窒化ホウ素を含む請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

前記エーロゲルがカーボンナノチューブまたはカーボンナノ繊維を含む請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記炭素源が促進剤の存在下で反応される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

前記エーロゲルがナノ寸法である請求項 1 に記載の方法。

 フロントページの続き

(74)代理人 100111648

弁理士 梶並 順

(74)代理人 100122437

弁理士 大宅 一宏

(72)発明者 キンラック、イアン・アンソニー

イギリス国、ケンブリッジ・シービー４・９エックスユー、ヒストン、パーケット・ウェイ 19

(72)発明者 リ、ヤリ

イギリス国、ケンブリッジ・シービー４・１エヌダブリュ、チェスタートン、ハイ・ストリート
122

(72)発明者 ウィンドル、アラン・エイチ

イギリス国、ケンブリッジ・シービー３・０ディピー、ストレイズ・ウェイ 15

(72)発明者 キャッシュ、スティーブン

イギリス国、ノース・ヨークシャー・ディ１６・３ディアール、ノース・アルバートン、スウェイ
ンバイ、ミル・ファーム

Fターム(参考) 4G146 AA11 AB06 AC02B AC03B AC20B AC27B AD22 AD37 AD40 BA11

BA48 BA49 BC02 BC09 BC25 BC33A BC34A BC34B BC43 BC44

DA03 DA22 DA23 DA25 DA34 DA40 DA44 DA45 DA47 DA48

4L037 CS03 CS04 FA02 PA09 PA10 PA21 PA28

4L047 AA03 AB03 AB08 CC08 EA22

【外国語明細書】

PRODUCTION OF AGGLOMERATES FROM GAS PHASE

FIELD OF THE INVENTION

The present invention relates to a process for producing agglomerates, for example fibres or films of single-walled or multi-walled carbon nanotubes, and to agglomerates so produced.

BACKGROUND OF THE INVENTION

Carbon nanoparticles have received a great deal of attention since the discovery of the C_{60} buckminster fullerene molecule (H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smally, *Nature* 318, 162 (1985)) and the carbon nanotube (S. Ijima, *Nature* 354, 56 (1991)). Carbon nanoparticles are typically 1 to 100 nm in at least one dimension, carbon nanotubes however being up to a few millimetres in length. The explosion in C_{60} research in the early 1990s was driven by the production of large quantities (few milligrams) of the material by Kratschmer et al. (W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman, *Nature* 347, 354 (1990)) using a high pressure arc discharge method.

The remarkable mechanical and electronic properties exhibited by carbon nanotubes have encouraged efforts to develop mass production techniques. As a result, carbon nanotubes are becoming increasingly available, and more attention from both academia and industry is focused on the application of carbon nanotubes in bulk quantities. These

opportunities include the use of carbon nanotubes as a conductive filler in insulating polymer matrices, and as reinforcement in structural materials. Other potential applications exploit the size of carbon nanotubes as a template to grow nano-sized, and hence ultra-high surface-to-volume ratio, catalysts or aim to combine carbon nanotubes to form nano-electronic elements.

The high cost and low production volume of carbon nanotubes are at present prohibitive for their use as a filler material in most large-scale structural and electrical applications. Presently, several industrial and governmental projects are underway to mass-produce several kilograms of single and multi-walled carbon nanotubes in a cost-effective manner.

Carbon nanotubes have been produced previously using various approaches including the laser or arc-discharge ablation of a carbon/catalyst mixture target. For larger scale synthesis, the most promising methods have been based on chemical vapour deposition (CVD). CVD typically uses a cheap feedstock and has relatively low energy requirements, and has therefore attracted interest for the purposes of bulk synthesis. In CVD methods, a carbon-containing gas is decomposed at high temperatures in the reaction zone of a furnace under the influence of a finely divided catalyst (usually iron, nickel, cobalt or other transition metals or alloys).

Catalyst particles may be manufactured in situ by the decomposition of metalloorganic compounds or may be introduced into the CVD furnace on a fixed substrate (W. E. Alvarez et al., Carbon 39 (2001) 547-558; W000/17102; W000/73205). For the growth of small nanotubes and single-

walled nanotubes in particular, very small metal clusters (around 1 nm) are required.

Current CVD processes have the disadvantage that growing fibres condense at the low temperature region downstream of the reaction zone to form highly cross-linked networks. These networks block the flow of the gaseous carbon source, typically within 1 to 2 minutes from the start of the process. The blocking of the gas flow leads to a significant change in pressure and chemical composition at the reaction zone, with the result that the structure of the products is changed and the overall yield is reduced. This means that to achieve good results the products must be removed regularly, so that a continuous process is not possible.

In addition, the quality of the carbon nanotube products produced in this way is not controlled. Large carbon particles, amorphous carbon and thick diameter fibres are typically produced.

It is desirable to produce carbon nanotubes in the form of fibres or other agglomerates for ease of handling, or making objects in desired shapes or coatings on components for direct applications.

Attempts have been made to process cross-linked carbon nanotube networks into carbon nanotube fibres by dispersing the networks in an organic solution and drying the solution. The fibrous product thus obtained is a composite of carbon nanotubes and polymer (Brigitte Vigolo, Alain Penicaud, Claude Coulon, Cedric Sauder, Rene Pailier, Catherine Journet, Patrick Bernier and Philippe Poulin, "Macroscopic Fibres and Ribbons of Oriented Carbon Nanofibres", *Science* 290, 1331 (2000)). Coagulation spinning of fibres from

carbon nanotubes is also reported in US 2002/0113335 A (Lobovsky et al.).

It has been shown that a 30 cm long fibre of carbon nanotubes could be drawn from a network on a silicon substrate (Kaili Jiang, Qunqing Li, Shoushan Fan, "Spinning continuous carbon nanotube yarns" Nature 419, 801 (2002)).

Recently a 20 cm long fibre of single-walled carbon nanotubes was observed in the products of a CVD process (H. W. Zhu, C. L. Xu, D. H. Wu, B. Q. Wei, R. Vajtai and P. M. Ayajan, "Direct Synthesis of Long Single-Walled Carbon Nanotube Strands", Science, 296 (2002) 884-886). However, this document does not disclose how to control the process to produce such fibres in high yield. The present inventors have found that the products produced in this way contain a high proportion of soot, and the fibres were obtained only in a small fraction of the products with a much narrower synthesis conditions window.

BRIEF SUMMARY OF THE INVENTION

Accordingly, in a first aspect the present invention provides a process for production of an agglomerate, comprising the steps of:

passing a flow of one or more gaseous reactants into a reactor;

reacting the one or more gaseous reactants within a reaction zone of the reactor to form product particles; agglomerating the product particles into an

agglomerate; and

applying a force to the agglomerate to displace it continuously away from the reaction zone.

Preferably, the agglomerate is a fibre or a mat. The term "fibre" is used generally to refer to structures which are larger in one dimension than in the other two dimensions. Fibres may be generally circular in cross-section (thread-like fibres), or generally rectangular in cross-section (ribbon-like fibres), or may have other shapes. The fibres may be hollow. The term "mat" is used generally to refer to structures which are smaller in one dimension than in the other two dimensions. Mats may be flat or curved in shape.

Optionally, the force applied to the product particles is a mechanical force.

Where the agglomerate is a fibre, the mechanical force applied to the product particles may be applied by means of a rotating spindle on which the fibre is wound. In this way, the fibre is collected on the spindle, or after making one or more turns around the spindle may be wound off continuously and accumulated elsewhere. Suitably, the spindle axis is perpendicular or parallel to the direction of flow of the one or more gaseous reagents, but other orientations of the spindle axis may also be used. For example, a spindle at an angle of 25° to the direction of gas flow has been used successfully.

The spindle may rotate around two axes, for example around two perpendicular axes. In particular, the spindle may rotate around axes perpendicular and parallel respectively to the direction of flow of the gaseous reagents. Such a spindle pulls and twists the fibre so that the number of twists per metre can be controlled.

The spindle may be formed of metal, ceramics or polymers with different shapes. The spindle may be used as a template for making an object (for example a carbon object) by a

process of spin-coating. Preferred spindles are rod-shaped or box-shaped. The coating thickness and the alignment of the carbon products can be controlled by means of the reaction time and reaction conditions, or differential movement, which could be coupled with applying electrical or other fields, including gas flow induced forces. The coating can be strengthened by impregnation, for example with a material which forms a solid matrix such as polyurethane, polyester or epoxy resin. Impregnation can take place either during or after the spin-coating.

Preferably, the spindle rotates at a rate of 0.01 to 10000 rpm. More preferably, the spindle rotates at a rate of 0.1 to 100 rpm. The spinning rate may be adjusted so that the material is collected at a similar rate to which it is produced. The rotation rate may also be used to control the thickness of the fibre. In one preferred embodiment, the spindle processes axially as it rotates. This means that the fibre is wound evenly along the spindle rather than at one location only.

Other arrangements used in fibre technology may also be used.

The agglomerate may for example be collected via a substrate placed in the reactor, for example on the walls of the reactor. The substrate may be a fixed or rotating guide used to apply a strong and even force to the agglomerate as it is collected. A suitable arrangement which is used in fibre technology consists of two guides positioned at right angles to one another.

Optionally, the mechanical force applied to the product particles is applied by an accelerating gas flow. Suitably, the accelerating gas flow is produced by passing the product particles through a reactor with narrowing diameter or

through a capillary downstream of the reaction zone. A vacuum may be applied to the product particles.

Alternatively, the force applied to the product particles may be an electrostatic force, suitably applied by means of a charged plate. In this case, it is of course necessary that the product particles be charged. Use of a charged plate may lead to formation of an agglomerate in the form of a mat coating the charged plate.

As a further alternative, the force applied to the product particles may be a magnetic force, or may be photon pressure applied by a light source.

The gaseous reagents may be injected in the form of a liquid. The reagents may be injected via a single inlet or via multiple inlets, for example in a showerhead arrangement.

Optionally, the process includes a start-up step to initiate production of the agglomerate. Suitable techniques include using a suction gun or compressed air to initiate agglomeration, or extending a mobile substrate from the reactor along the desired product path. Suitably, the mobile substrate is a wire coated with adhesive. The wire will initiate agglomeration and the agglomerated particles will adhere to the wire so that they can be pulled out of the reactor by applying a force to the wire.

Optionally, a seeding particle is contacted with the product particles to promote initial agglomerate formation.

Optionally, the reactor contains a catcher to promote agglomerate formation. The catcher may be in the form of a ring through which product particles pass, or in the form of a rod which may be suspended from an injector.

Preferably, the product particles are anisotropic. In a preferred embodiment, the product particles are fibrillar.

The fibrillar product particles may be either aligned or non-aligned within the agglomerate. Suitably, the fibrillar product particles are nanodimensional.

Preferably, the one or more gaseous reagents are reacted at a temperature of 500 to 1600 °C. More preferably, the one or more gaseous reagents are reacted at a temperature of 1000 to 1500 or 1600 °C. Suitably, a temperature gradient is maintained within the reactor with the reaction zone being at a higher temperature than the product zone of the reactor.

The gaseous reactants may be mixed with one or more gases acting as a diluent. The gaseous reactants may also be mixed with gases which play no direct role in the reaction but which play a contributory role, for instance where the product is carbon nanotubes, by reacting with amorphous carbon as it is formed (as a by-product) and so keeping the reaction sites on the catalyst clean and available for nanotube formation.

Gases which may be used as diluent include argon or other inert gases, hydrogen, nitrogen, ammonia, carbon dioxide or helium. Hydrogen is particularly preferred. Suitably, the diluent flow rate is up to 2000 ml/min. Preferably, the diluent flow rate is 400 to 800 ml/min.

Preferred gas pressures for the gaseous reactants and optional diluent are from 0.1 to 50 bar A, preferably from 0.5 to 5 bar A, more preferably 1 to 2 bar A. The gaseous effluent from the furnace may be recycled, with or without clean-up.

The product may be controlled by monitoring the agglomerate product and altering the reaction conditions in accordance with the information obtained. For example, the product may be monitored by online Raman spectroscopy. For

carbon nanotubes this will indicate the single walled or multi-walled nature of the nanotubes, the diameter of the nanotubes and the crystallinity of the nanotubes. The product may also be monitored by online conductivity measurements, gas analysis, monitoring the opacity of the reaction zone and/or monitoring the wind-up force. The reaction conditions may be altered by an operator or automatically.

Preferably, air is prevented from entering the reactor as the agglomerate is removed from the reactor. This is particularly important where the diluent gas includes hydrogen, since otherwise an explosive mixture of hydrogen and air may be formed in the reactor.

Air may be prevented from entering the reactor in various ways. Suitably, the agglomerate is removed from the reactor via a U-tube trap containing liquid, for example silicone oil or a treatment liquid. The liquid acts as a seal to prevent air from entering the reactor. Gas from the reactor may escape via an exhaust pipe from the U tube.

Alternatively, the agglomerate may be removed from the reactor via a valve which prevents air from entering the reactor.

Optionally, the process further comprises the step of contacting the agglomerate with a treatment fluid, for example by passing the agglomerate through a bath of treatment liquid or by spraying the agglomerate with a treatment gas. Useful treatment liquids include adhesives and lubricants, for example polymer, organosilanes, or polyureasilazane, or acid.

Optionally, the process further comprises the step of annealing the agglomerate with one or more fibres by heating.

Optionally, where the agglomerate is a fibre, the process further comprises the step of spinning the fibre with one or more other fibres.

Optionally, the process further comprises the step of respinning a fibre from the agglomerate, or drawing a fibre from the agglomerate. This may be used to improve alignment of product particles and to improve mechanical properties. This step may be preceded or followed by washing.

Optionally, two or more fibre treatment steps (e.g. re-drawing, infiltration and heating) may be combined.

In preferred embodiments, the product particles comprise carbon, boron nitride or polymers, for example polypropylene, polybutadiene, polyisoprene, polystyrene, ethylene-propylene co-polymers or Nylon™.

Addition polymers can be formed from monomer feedstock in the gas phase for example in the presence of Ziegler-Natta catalysts. The continuous production of polypropylene is a suitable example. Here, the propylene may be injected in a gas phase at temperatures beneath its decomposition temperature and at a pressure close (but not limited to) atmospheric. The catalyst is suitable a mixture of zirconium dicyclopentadiene (or analogues such as the titanium dicyclopentadiene (DCP) with an add-mixture of aluminium alkyls such as (but not limited to) aluminium diethyl chloride. The ratio of the two species may be determined by the precise temperature, pressure and residence times required to give the desired molecular weight. The addition of the catalyst mixture to propylene at 70 °C and a pressure of ca atmospheric results in the conversion of a significant fraction of the propylene to polymer, with the unreacted propylene being available

for recycle. As the polypropylene is formed, it may be captured and pulled from the reaction zone as a continuous fibre.

In preferred embodiments, the product particles comprise carbon nanotubes or carbon nanofibres. In particular, the product particles may comprise single-walled carbon nanotubes, multi-walled carbon nanotubes or a mixture of single-walled and multi-walled carbon nanotubes.

Suitably, the carbon nanotube product particles are produced by chemical vapour deposition wherein the gaseous reactant is a carbon source and the carbon source is reacted in the presence of a catalyst.

Suitable carbon-containing compounds for use as the carbon source include carbon monoxide, carbon dioxide and hydrocarbons, including aromatic hydrocarbons, e.g. benzene, toluene, xylene, cumene, ethylbenzene, naphthalene or mesitylene, non-aromatic hydrocarbons, e.g. methane, ethane, propane, butane, pentane, hexane, cyclohexane, ethylene, propylene or acetylene, and oxygen-containing hydrocarbons, e.g. formaldehyde, acetaldehyde, acetone, methanol, ethanol, diethylether, polyethylene glycol, 1-propanol, ethyl formate or a mixture of two or more thereof. In preferred embodiments, the carbon-containing compound is carbon monoxide (CO), methane, ethylene or acetylene.

Preferably, the carbon source contains oxygen. Ethanol is a particularly preferred carbon source. Oxygen may be introduced into the reactor in other ways, for example by using a diluent gas or carbon source containing water.

Suitably, the carbon source is injected at a rate of 0.01 to 10 ml/min. Preferably, the carbon source is injected at a rate of 0.08 to 0.25 ml/min.

The catalyst is suitably a transition metal, particularly the Group VIB chromium (Cr), molybdenum (Mo), tungsten (W) or Group VIIIB transition metals, e. g., iron (Fe), cobalt (Co), nickel (Ni), ruthenium (Ru), rhodium (Rh), palladium (Pd), osmium (Os), iridium (Ir) and platinum (Pt), or manganese (Mn) or mixtures thereof. Metals from the lanthanide and actinide series (for example yttrium (Y)) may also be used. Preferred are Fe, Ni, Co, Mo and mixtures thereof such as a 50/50 mixture (by weight) of Ni and Co, or a mixture of Fe and Ni, or a mixture of Fe and Mo. Any of these transition metals individually or in combination with any of the other transition metals listed may be used in clusters to serve as a catalyst for carbon nanotube growth. Particularly preferred catalysts are mixtures of two or more of the listed metals.

The catalyst is preferably formed by decomposition of a precursor. The precursor is preferably a heat or light or plasma decomposable compound of one or more metals listed above, such as a carbonyl or cyclopentadienyl organometallic compound. Preferred precursors include ferrocene, iron pentacarbonyl, nickelocene and cobaltocene. Suitably, at least 0.01 wt% precursor is included in the carbon source. Preferably, 0.2 to 2.5 wt% precursor is included, for example 0.23 to 2.3 wt% precursor is included.

A catalyst substrate may also be present. Suitable catalyst substrates include silica and magnesium oxide.

Preferably, the carbon source is reacted in the presence of a promoter. Suitably, the promoter is one or more of sulphur, phosphorus, molybdenum and organic compounds of these elements. Thiophene is a preferred promoter. Suitably, up to 10 wt% promoter is included in the carbon source. Preferably, 0.2 to 6 wt% promoter is included. It

has been found that where high or low concentrations of thiophene are used, multi-walled carbon nanotubes are formed whereas when intermediate concentrations of thiophene are used single walled carbon nanotubes are formed. For example, using ethanol with 0% or 1.5 to 4.0 wt% thiophene and 2.3 wt% ferrocene, an injection rate of 7.5 ml/hour, a hydrogen flow rate of 400 to 800 ml/min and a synthesis temperature of 1100 to 1180 °C multi-walled carbon nanotubes were formed. Using ethanol with 0.5 to 1.5 wt% thiophene and 2.3 wt% ferrocene, an injection rate of 7.5 ml/hour, a hydrogen flow rate of 1200 ml/min and a synthesis temperature of 1200 °C, single walled carbon nanotubes were formed.

In a second aspect, the present invention provides an object coated in aligned carbon nanotubes. The object may be formed by spin-coating using the method of the invention. The object may be impregnated, for example with PVC or epoxy resin.

In a third aspect, the present invention provides a carbon fibre produced by the method described above. Preferably, fibres produced in accordance with the invention have strength of at least 0.05 N/Tex, and more preferably of at least 0.5 N/Tex (equivalent to 0.10 and 1.0 GPa, assuming a density of 2.0 g/cc). Preferably, the strain to failure exceeds 100 %.

In a fourth aspect, the present invention relates to a carbon nanotube fibre having a length of at least 50 cm, for instance at least 100 cm. More preferably, the carbon fibre has a length of at least 1 m, for example a length of at least 10 m.

Preferably, the mechanical properties of carbon fibres of the invention can be improved by drawing or respinning.

Suitably, drawing or respinning elongates the fibre by at least 25 %, or more preferably by at least 50 %.

Uses of carbon fibres of the invention include:

1. Polymer fillers

This use takes advantages of the mechanical, electrical and thermal properties of the fibres. The fibres can be woven into pre-pregs. Spin coating can be used to form objects having complicated shapes.

2. Conductive textiles used in smart clothing

3. Electrodes

4. Gas absorption for filters

5. Gas storage

In a fifth aspect, the present invention provides a process for production of a carbon nanotube agglomerate, comprising the steps of:

reacting a carbon source within a reaction zone of a reactor to produce carbon nanotubes; and agglomerating the carbon nanotubes into an agglomerate by applying a force to the carbon nanotubes.

Suitably, the carbon nanotubes are produced by chemical vapour deposition, laser ablation or electric discharge.

In a sixth aspect, the invention relates to a process for the production of a fibrous aggregated body comprising generating fibrils suspended in gas by reaction of a precursor substance in a reaction zone and condensing the fibrils together to form said body and continuously withdrawing said body from the vicinity of the reaction zone.

Optionally, the fibrils are aligned within the aggregated body. The fibrils may be entangled within the aggregated body.

Preferably, the aggregated body is a fibre.

In a seventh aspect, the present invention relates to a process for production of an aggregated body of nanotubes comprising generating nanotubes in a reaction zone and condensing the nanotubes together to form said body and continuously withdrawing said body from the vicinity of the reaction zone.

In an eighth aspect, the invention relates to a process for production of an aggregated body of nanotubes comprising generating nanotubes in a reaction zone and continuously electrostatically attracting the nanotubes from the reaction zone and collecting the nanotubes as said aggregated body.

In a ninth aspect, the invention relates to a process for production of a fibrous aggregated body comprising generating a cloud of fibrils suspended in gas by reaction of a precursor substance in a reaction zone and stretching the cloud by the application of a stretching force to the cloud to cause the fibrils to condense to form said body.

Features described in connection with the any aspect of the invention may also be used in connection with any other aspect of the invention.

BRIEF DESCRIPTION OF THE ACCOMPANYING DRAWINGS

The invention will be further described with reference to the examples, as illustrated in the drawings, in which:

Fig. 1 shows the apparatus used in Example 1.

Fig. 2 shows a fibre produced in Example 1.

Fig. 3 shows a mat of fibres produced in Example 1.

Fig. 4 shows a fibre produced in Example 1.

Fig. 5 shows a mat of fibres produced in Example 1 as seen by scanning electronic microscopy.

Fig. 6 shows an end view of the spindle and product of Example 2.

Fig. 7 shows the product of Example 2 after infiltration with PVC.

Fig. 8 shows the apparatus of Example 4.

Fig. 9 shows the reaction of Example 4.

Figs. 10A to 10C show a fibre produced in Example 4.

Fig. 11 shows the intensity of the interference peak of the transform of the SEM image of the fibres of Example 4 measured around the azimuthal circle.

EXAMPLES

Example 1

In a preferred embodiment of the invention, the process is carried out in the apparatus shown in Fig. 1. The apparatus comprises a vertically arranged cylindrical furnace 10 enclosing a vertically arranged cylindrical quartz reactor 12. Alternative reactors may be conical in

shape. The reactor 12 has an inlet 14 at its upper end and an outlet 16 at its lower end. Positioned within the reactor 12 close to the inlet 14 is a nanotube catcher 18 in the form of a ring of metal wire. In alternative embodiments, the nanotube catcher 18 may be a ring of glass wire or of a magnetic material. Positioned within the reactor 12 close to the outlet 16 is a horizontally extending screw 20, suitably a stainless steel screw of 300 mm in length. In alternative embodiments, the screw may extend vertically or in other directions. The screw 20 is connected to a motor 22 and carries an internally threaded rod 21.

In use, the furnace 10 is heated to a high temperature. A solution of catalyst precursor in a hydrocarbon solvent is injected into the reactor 12 via the inlet 14, suitably at a rate of 15 ml/hour. The screw 20 is rotated by means of the motor 22, suitably at a rate of 15 rpm, and advances the rod 21 horizontally as it is rotated.

Carbon nanotubes are formed as an aerogel (that is, a connected network of solid particles with gas occupying the space between the particles) in the form of a hollow sock within the reactor 12 by CVD reaction of the hydrocarbon solvent. The sock does not attach to the furnace walls which remain clean throughout the process.

The carbon nanotubes are collated by the nanotube catcher 18 to form a seeding fibre. Further nanotubes agglomerate with the seeding fibre to form a nanotube fibre 24. The fibre 24 is wound onto the screw 20. Wind-up speeds close to the velocity of the gaseous reactants can be achieved. The tension applied by winding of the fibre 24 onto the rod 21 of the screw 20 promotes further

agglomeration of carbon nanotubes with the fibre 24 to extend the fibre 24.

This process may be run continuously for 30 minutes or longer. The fibre 24 is collected from the screw 20.

If no attempt is made to draw the aerogel out of the furnace, the aerogel travels down the reactor with the gas flow. As the aerogel reaches the cool end of the furnace (at about 500 °C) it sticks to the reactor walls and forms a diaphanous membrane across the tube which thickens with time.

If wind-up speed is too fast, the aerogel separates into discrete threads which are wound simultaneously onto the screw.

Portions of the aerogel are carried upwards within the furnace by convection currents and stick to the cooler wall or inlet 14 to form fibres which hang parallel to the reactor axis and continue to grow.

The fibre produced is shown in Figures 2 to 5.

In alternative embodiments, the screw 20 may be replaced by a rod which does not advance as it rotates. The rod may for example be ellipsoidal in shape.

In further alternative embodiments, a force may be applied to the carbon nanotubes without applying tension to the fibre 24. For example, such a force might be applied by using a reactor 12 which narrows towards its lower end, and optionally connecting a vacuum apparatus to the outlet 16. This would provide the necessary force via an accelerating gas flow. An accelerating gas flow might also be provided by pulling the carbon nanotubes through a narrow capillary, or by cooling the end of the reaction zone to cause gas contraction.

Alternatively, an electrostatic force might be applied by charging the nanotubes and positioning an oppositely charged plate at the lower end of the reactor 12. A magnetic force might also be applied.

A high hydrogen flow rate is found to suppress the undesirable formation of amorphous carbon. Replacement of hydrogen by argon is found in some cases to lead to the undesirable precipitation of particulate carbon. However, this is dependent on the nature of the carbon source. Replacement of hydrogen by argon has proved possible where methanol is used as the feedstock.

Example 2

A process as set out above was carried out using a modified version of the apparatus of Fig. 1.

Spinning was conducted at the cold end of the reactor using a modified reactor with a cross piece at the end section of the tube. Spinning was normal to the gas stream. The spindle was made of a metal wire in a cubic shape (20 x 20 x 50 mm) in order to provide a large area for winding.

The spindle was located just out of the furnace at a temperature of about 100 °C.

A solution of 2.3 wt% ferrocene and 3.0 wt% thiophene in ethanol was used as both the feedstock and catalyst precursor. This solution was injected through a needle into the top of the reactor (internal diameter 65 mm, 1400 mm long) which was heated to 1180 °C. A catcher in the form of a thin metal rod was suspended from the lower part of the injector lance to encourage the formation of a long thin fibre. Without the catcher, the aerogel developed into a

web traversing the tube below the hot zone, which was more difficult to capture to start the wind-up.

Hydrogen (600 ml/min) was used as the carrier gas and the injection rate of the solution was 7.5 ml/h. The reactor remained clean and transparent without black deposit during the reaction because the ethanol-based system tended not to produce amorphous carbon. During reaction, an initial white glow was observed within the reaction zone at the upper end of the reactor (viewed via a mirror at the bottom of the furnace).

The spinning was conducted for typically 30 min and the process was observed continuously. A yarn consisting of continuous fibres of nanotubes was collected on the spindle.

Spinning at a higher rotating speed (60 rpm) produced nanotube fibres, while ribbons of nanotubes were obtained at a lower rotating speed (30 rpm).

The spindle became covered with an aligned nanotube film (Fig. 6). The film could be impregnated with resin (e.g. PVC) to produce a composite shell from which the spindle was removed (Fig. 7).

Example 3

Multi-walled carbon nanotubes were produced using the reaction conditions of Example 1 and a modified version of the apparatus of Fig. 1.

The nanotubes were spun by using a mechanically driven spindle which was placed either at the furnace temperature with the spinning direction parallel to the gas stream or outside the furnace with the spinning direction normal to the gas stream. In the high temperature-spinning configuration, stainless steel studding (inner diameter 6

mm, 200 mm long) was used as the spindle. The studding was driven by a motor at the base of the reactor and rotated at 85 rpm at an angle of 5 ° from the vertical. The studding protruded 15 mm into the hot zone (1180 °C) and the nanotubes were mainly wound onto this part of the spindle. The spinning process inside the reactor was observed via a mirror fixed at the base of the reactor and recorded by a video camera from outside of the reactor.

Scanning electronic microscopy showed good alignment of the nanotubes in the fibre and thermal gravity analysis gave the purity of the nanotubes as 97 wt%.

Single-walled carbon nanotubes, as identified by Raman spectroscopy and transmission electron microscopy, were obtained by reducing the thiophene concentration (0.5 wt%) and increasing the temperature (1200 °C) and hydrogen flow rate (1000 ml/min).

The length/diameter ratio of the nanotubes (single wall nanotubes and multi-walled nanotubes) was of the order of 1000. The diameter of the fibres was 20 to 50 µm, whereas the length of the fibres was limited only by the capacity of the wind-up.

The single walled nanotubes contained more impurities than the multi-walled nanotubes, with the proportion of single walled nanotubes estimated from TEM observations as being greater than 50 vol%.

The single walled nanotubes have diameters between 1.6 and 3.5 nm and are organised in bundles with lateral dimensions of 30 nm. Raman spectra reveal the typical radial breathing modes with peaks at 180, 243 and 262 cm^{-1} using a 514.5 nm excitation laser.

Example 4

Example 2 was repeated using a further modified version of the apparatus of Fig. 1, which modification is shown in Fig. 8. The screw 20 and rod 21 were replaced by a spindle 20' at an angle of about 25° to the reactor axis and rotated about that axis at 60 rpm. Other numbered parts are as in Figure 1 / Example 1. This spindle penetrated the hot zone of the reactor (covering about 12 % of the cross-sectional area of the tube) to capture the aerogel before it reached the cool region where it might stick to the walls.

Fig. 9 is a view along the reactor axis showing the rotating spindle drawing the fibre from the aerogel.

This arrangement produced continuous fibres with aligned nanotubes (Figs. 10A and 10B) with a degree of twist (Fig. 10C) which were collected either at the top of the spindle or along its length.

The fibre alignment, purity and structure was characterised by electron microscopy, Raman spectroscopy and thermal gravimetric analysis (TGA).

The nanotube diameters were 30 nm with an aspect ratio of about 1000. The nanotubes contained 5 to 19 wt% iron but no extraneous carbon particles. The quality of alignment of the nanotubes was measured using SEM images. The FWHM (full width at half height) of the inter-nanotube interference peak measured around the azimuthal circle was about 11° (Fig. 11). However, there are indications that the degree of alignment can be improved if greater tension is applied to the fibre during processing.

The fibre was flexible and strong. The fibre was electrically conducting, with a best electrical conductivity

of $8.3 \times 10^5 \text{ ohm}^{-1}.\text{m}^{-1}$ which is slightly higher than the typical value for carbon fibres.

The spinning process used in Example 4 was found to give a highly pure carbon product making up the yarn (determined by TGA at 85 to 95 wt%), while a mat of nanotubes accumulated without spinning had a carbon content of 70-85 wt%.

In the latter case, it is possible that iron particles which have not generated nanotubes are caught by the nanotube membrane which forms across the cold end of the furnace. Sand-like powders were found at the base of the reactor after the spinning process, which were not characterized, but probably comprised the catalyst or its breakdown products. Thus, the spinning process improves the purity (carbon content and percentage of nanotubes) in the collected material.

Fibres made according to Example 4 may be of indefinite length, e.g. greater than 5 cm in length, more preferably greater than 50 cm in length, e.g. over 1 m.

Comparative Example 1

Example 2 was repeated without using the spindle. The aerogel travelled down the furnace with the gas flow which decelerated in the lower part of the furnace because of decreasing temperature (6.5 mm/s in the hot zone, 3.5 mm/s at the 500 °C point). As the aerogel reached the cool end of the furnace it stuck to the furnace walls and formed a diaphanous membrane across the furnace which thickened with time.

Whilst the applicant does not wish to be bound by this theory, it is believed that convection currents occur in the

upper part of the furnace and are further strengthened by injection of comparatively cool feedstock down the furnace axis. The gas moves upwards at the furnace walls and downwards along the central furnace axis. As a consequence of this, portions of the nanotube aerogel appear to be carried upwards so that they stick to the cooler wall or injector to form a fibre which hangs downwards along the furnace axis. Additional nanotubes adhere to the fibre so that it continues to grow. These fibres may be similar to those reported by Zhu et al., but are not part of the continuous process of the preferred embodiment of the invention.

1. A process for production of an agglomerate, comprising the steps of:
 - passing a flow of one or more gaseous reactants into a reactor;
 - reacting the one or more gaseous reactants within a reaction zone of the reactor to form product particles;
 - agglomerating the product particles into an agglomerate; and
 - applying a force to the agglomerate to displace it continuously away from the reaction zone.
2. A process as claimed in Claim 1 for the production of a mat or film, wherein the product particles are an aerogel and the gaseous reactants include a carbon source and a catalyst precursor decomposable into a catalyst, wherein the step of applying a force to the agglomerate displaces it continuously away from the reaction zone whilst forming it into the mat or film.
3. A process as claimed in Claim 1 or 2, wherein the force applied to the product particles is a mechanical force.
4. A process as claimed in Claim 3, wherein the mechanical force applied to the product particles is applied by an accelerating gas flow.
5. A process as claimed in any one of the preceding claims, wherein the force applied to the product particles is an electrostatic force.
6. A process as claimed in any one of the preceding claims, wherein the force applied to the product particles is a magnetic force.
7. A process as claimed in any one of the preceding claims, wherein the one or more gaseous reactants are reacted at a temperature of 500 to 1600 °C.
8. A process as claimed in any one of the preceding claims, wherein the one or more gaseous reactants are mixed with a diluent gas.
9. A process as claimed in any one of the preceding claims, further comprising the step of contacting the agglomerate with a treatment fluid.
10. A process as claimed in any one of the preceding claims, further comprising the step of annealing the agglomerate with one or more fibres by heating.
11. A process as claimed in any one of the preceding claims,

wherein the product particles comprise carbon or boron nitride.

12. A process as claimed in Claim 11, wherein the product particles comprise carbon nanotubes or carbon nanofibres.

13. A process as claimed in Claim 1, wherein the carbon source is reacted in the presence of a promoter.

14. A process as claimed in Claim 2, wherein the aerogel is nanodimensional.

1. Abstract

A process for production of an agglomerate, comprising the steps of: passing a flow of one or more gaseous reactants into a reactor; reacting the one or more gaseous reactants within a reaction zone of the reactor to form product particles; agglomerating the product particles into an agglomerate; and applying a force to the agglomerate to displace it continuously away from the reaction zone.

2. Representative Drawing

Fig. 1

Fig. 1

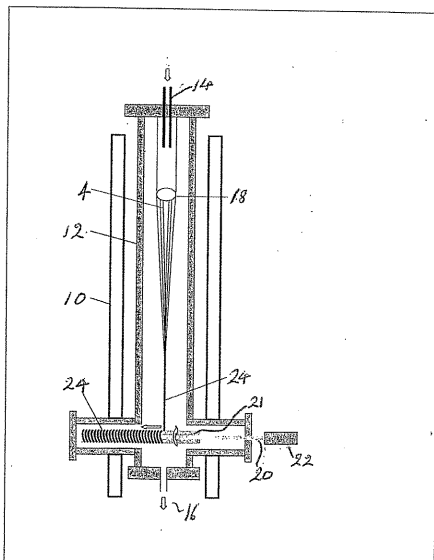


Fig. 2

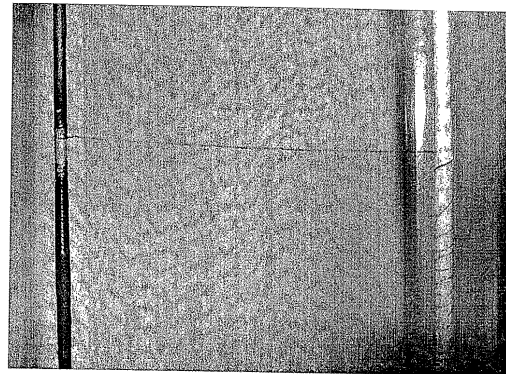


Fig. 3

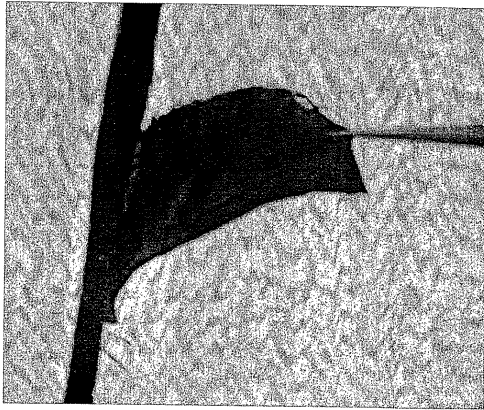


Fig. 5

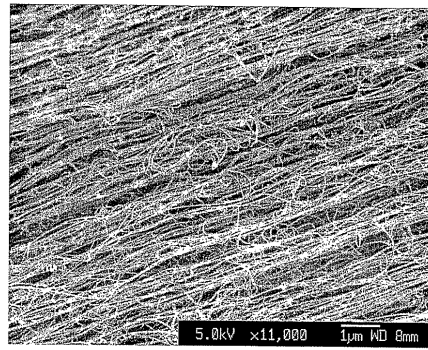


Fig. 4

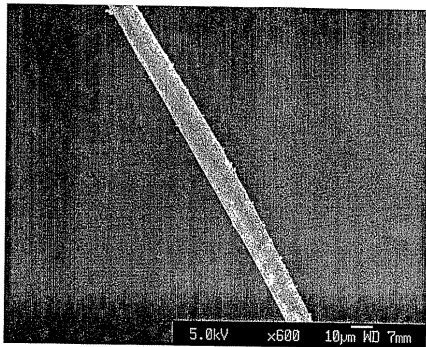


Fig. 6

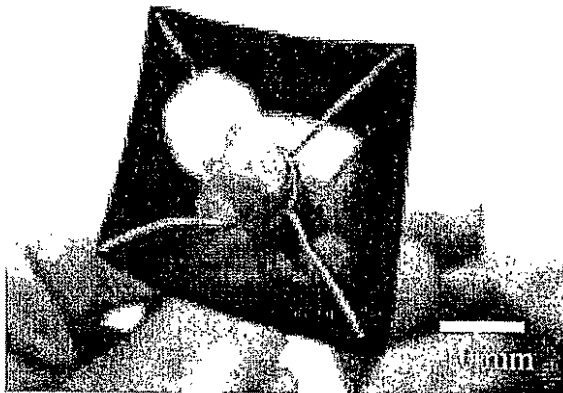


Fig. 7

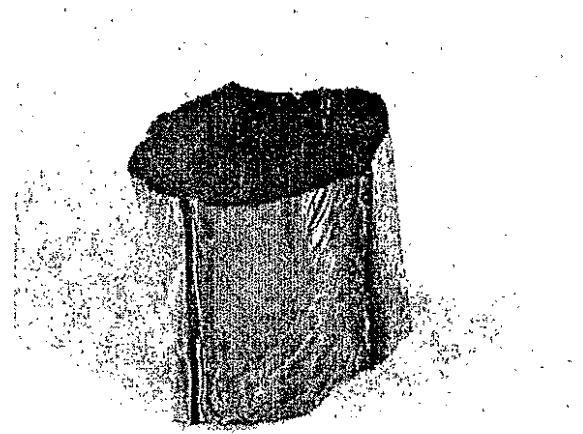


Fig. 8

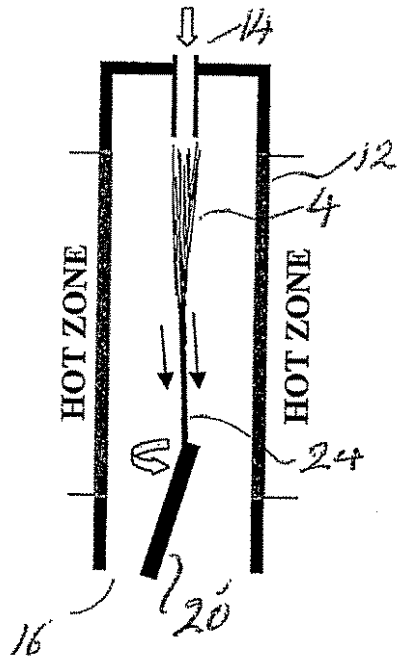


Fig. 9

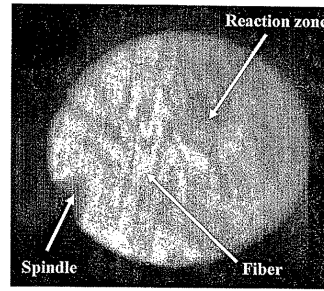


Fig. 10



Fig. 10a



Fig. 10b



Fig. 10c

Fig. 11

