

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5054021号
(P5054021)

(45) 発行日 平成24年10月24日(2012.10.24)

(24) 登録日 平成24年8月3日(2012.8.3)

(51) Int.Cl.

F I

C O 1 B 31/02 (2006.01)

C O 1 B 31/02 1 O 1 F

B 8 2 B 1/00 (2006.01)

B 8 2 B 1/00

B 8 2 B 3/00 (2006.01)

B 8 2 B 3/00

請求項の数 25 (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2008-540637 (P2008-540637)
 (86) (22) 出願日 平成18年6月15日 (2006.6.15)
 (65) 公表番号 特表2009-515804 (P2009-515804A)
 (43) 公表日 平成21年4月16日 (2009.4.16)
 (86) 国際出願番号 PCT/FI2006/000206
 (87) 国際公開番号 W02007/057501
 (87) 国際公開日 平成19年5月24日 (2007.5.24)
 審査請求日 平成21年4月10日 (2009.4.10)
 (31) 優先権主張番号 20051171
 (32) 優先日 平成17年11月16日 (2005.11.16)
 (33) 優先権主張国 フィンランド (FI)

(73) 特許権者 506305137
 カナトゥ オイ
 フィンランド国 ヴェステルスコ ウーシ
 ボルヴーンティ 696
 (74) 代理人 100106002
 弁理士 正林 真之
 (74) 代理人 100120891
 弁理士 林 一好
 (74) 代理人 100127328
 弁理士 八木澤 史彦
 (74) 代理人 100118979
 弁理士 正木 敬二
 (72) 発明者 カウピネン エスコ
 フィンランド国 ヘルシンキ ティルヒボ
 ルク 1 ビー

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フラーレン官能基化カーボンナノチューブ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カーボンナノチューブに結合した 1 種又は複数種のフラーレン及び／又はフラーレン系分子を含み、前記フラーレン及び／又はフラーレン系分子とカーボンナノチューブとの結合は共有結合であり、カーボンナノチューブの外表面及び／又は内面に形成されることを特徴とする、フラーレン官能基化カーボンナノチューブ。

【請求項 2】

前記フラーレン及び／又はフラーレン系分子は、20～1000個の原子を含む、請求項 1 に記載のフラーレン官能基化カーボンナノチューブ。

【請求項 3】

前記フラーレン及び／又はフラーレン系分子は、1 種又は複数種の架橋原子団を介して共有結合する、及び／又はカーボンナノチューブに直接共有結合する、請求項 1 又は 2 に記載のフラーレン官能基化カーボンナノチューブ。

【請求項 4】

前記架橋原子団は、酸素、水素、窒素、硫黄、アミノ基、チオール基、エーテル基、エステル基及び／又はカルボン酸基及び／又は炭素含有基を含む、請求項 3 に記載のフラーレン官能基化カーボンナノチューブ。

【請求項 5】

前記フラーレン及び／又はフラーレン系分子は、1 つ又は複数の炭素結合を介して直接共有結合する、請求項 3 に記載のフラーレン官能基化カーボンナノチューブ。

10

20

【請求項 6】

前記カーボンナノチューブは、単一壁、二重壁、又は多重壁のカーボンナノチューブあるいは複合カーボンナノチューブを含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のフラーレン官能基化カーボンナノチューブ。

【請求項 7】

前記カーボンナノチューブは、固体、液体及び／又は気体の分散体、固体構造体、粉末、ペースト、コロイド懸濁液の中で配合される、及び／又は表面上で析出させる、及び／又は表面上で合成される、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のフラーレン官能基化カーボンナノチューブ。

【請求項 8】

フラーレン官能基化カーボンナノチューブは、1 つ又は複数のフラーレン及び／又はフラーレン系分子を介して、1 又は複数のカーボンナノチューブ及び／又はフラーレン官能基化カーボンナノチューブに結合する、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のフラーレン官能基化カーボンナノチューブ。

【請求項 9】

1 種又は複数種の触媒粒子及び炭素源、並びに、CO₂ 及び H₂O を含む少なくとも 2 種の試薬であって、前記 H₂O の濃度が 45 から 245 ppm の間であり、前記 CO₂ の濃度が 2000 から 6000 ppm の間である試薬を、互いに接触させ、反応器内で 250 ~ 2500 の温度で加熱して、前記 1 種又は複数種の炭素源を前記触媒粒子の表面上で前記試薬と一緒に触媒作用により分解して、共有結合したフラーレン官能基化カーボンナノチューブを製造して、前記製造したフラーレン官能基化カーボンナノチューブを回収する、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のフラーレン官能基化カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 10】

前記炭素源が、メタン、エタン、プロパン、エチレン、アセチレン、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン、メタノール、エタノール、オクタノール、チオフェン及び一酸化炭素からなる群から選ばれる、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記試薬はエッチング剤である、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 12】

前記試薬は水素、窒素、水、二酸化炭素、亜酸化窒素、二酸化窒素、酸素、オゾン、一酸化炭素、オクタノール、チオフェン及び水素化物からなる群から選ばれる、請求項 9 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

前記触媒粒子は、1 種類の金属、又は複数種の金属の組合わせを含む、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 14】

前記触媒粒子は、鉄、コバルト、ニッケル、クロム、モリブデン、及び／又はパラジウムを含む、請求項 9 又は 13 に記載の方法。

【請求項 15】

前記触媒粒子は、化学前駆物質を用いて、及び／又は金属又は金属含有物質を加熱することにより製造される、請求項 9、13 又は 14 に記載の方法。

【請求項 16】

カーボンナノチューブ上に形成した前記フラーレン及び／又はフラーレン系分子の量は、1 種又は複数種の試薬の量を調整することにより、加熱温度を調整することにより、及び／又は滞留時間を調整することにより調整される、請求項 9 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 17】

600 ~ 1000 の温度で加熱を行う、請求項 9 ~ 16 のいずれか 1 項に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 18】

1 種又は複数種の追加の試薬を導入するステップを更に含む、請求項 9 ~ 17 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 19】

1 種又は複数種の添加剤を導入してフラーレン官能基化カーボンナノチューブ複合材料を製造するステップを更に含む、請求項 9 ~ 18 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 20】

固体、液体及び／又は気体の分散体、固体構造体、粉末、ペースト、コロイド懸濁液として、及び／又は薄膜として、及び／又は表面付着物として、製造された 1 種又は複数種のフラーレン官能基化カーボンナノチューブ及び／又はフラーレン官能基化カーボンナノチューブ複合材料を回収するステップを更に含む、請求項 9 ~ 19 のいずれか 1 項に記載の方法。

10

【請求項 21】

製造されたフラーレン官能基化カーボンナノチューブ及び／又はフラーレン官能基化カーボンナノチューブ複合材料の分散体を、表面上及び／又はマトリックス及び／又は層状構造体及び／又はデバイスの中に付着するステップを更に含む、請求項 9 ~ 20 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 22】

前記フラーレン官能基化カーボンナノチューブは、エアロゾルのような気相中で、及び／又は基材上で製造される、請求項 9 ~ 21 のいずれか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 23】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の 1 種又は複数種のフラーレン官能基化カーボンナノチューブを使用して製造した機能材料。

【請求項 24】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の 1 種又は複数種のフラーレン官能基化カーボンナノチューブ又は請求項 23 に記載の機能材料を使用して製造した、厚膜又は薄膜、糸、ワイヤーあるいは層状又は三次元の構造体。

【請求項 25】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の 1 種又は複数種のフラーレン官能基化カーボンナノチューブ、又は請求項 23 に記載の機能材料、又は請求項 24 に記載の厚膜又は薄膜、糸、ワイヤーあるいは層状又は三次元の構造体を使用して製造した、デバイス。

30

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、フラーレン官能基化カーボンナノチューブ、それを製造するための方法及び装置、機能材料、厚膜又は薄膜、糸、ワイヤー、さらに層状及び三次元の構造体、並びに特許請求の範囲に記載されているデバイスに関する。

【背景技術】**【0002】**

フラーレン及びカーボンナノチューブ (CNT) はどちらも、例えば、形態、靱性、電気伝導率、熱伝導率及び磁気特性に関連した、独特かつ有用な化学的及び物理的性質を示す。

40

【0003】

CNT の官能基化は、例えば、CNT を加工可能にし、マトリックス材との結合を向上させ、さらに CNT の性質を特定用途に合わせて変更するための手段となることが示されてきた。CNT は、種々の化合物、例えば、カルボキシル基、ドデシル硫酸ナトリウムによって、またチオール基、アミン基、アミド基、カルボニル基、及び塩化物基によって、またエルビウムビスフタロシアニン (erbium bisphthalocyanine) 及びポリ (N - ビニルカルバゾール) によって官能基化されてきた。さらに、CNT の有機官能基化が、中間 CNT 精製ステップとして使用されてきた。

50

【 0 0 0 4 】

さらに、C N T の存在下でのフラーレンが報告されている。例えば、製造された C N T 中にある共有結合していないフラーレンの存在が報告されている。C N T 成長の鑄型としてフラーレンを使用することが報告されている。共有結合していないフラーレンは C N T の内部に閉じ込められていた（ナノチューブピーポッド（nanotube peapods））。

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 5 】

しかし、先行技術の官能基化手順の場合、C N T は合成後に官能基化されるが、これは、時間がかかり、エネルギーと資源が集約的に用いられ、製造物の損失が増大し、さらに付加的な不純物が追加されうるという問題がある。さらに、先行技術の方法の場合、カーボンナノチューブの外面にフラーレンを共有結合させることができなかった。

【 0 0 0 6 】

製造された C N T が工業的及び科学的に役立つかどうかはそれらの個々の性質及び集合的な性質によって変わり、さらに、先行技術の C N T の製造方法では、多数の商業的用途に合うように性質を十分に制御できないという問題がある。官能基の制御可能かつ選択的な操作であれば、C N T 及び C N T 複合材の性質の所望の調整を行えるであろう。

【 0 0 0 7 】

本発明の目的は、上記の欠点を取り除くことである。

【 0 0 0 8 】

本発明の 1 つの特定の目的は、先行技術の材料とは異なる、新規材料であるフラーレン官能基化カーボンナノチューブを開示することである。本発明の目的は、共有結合したフラーレン - C N T 構造体、及びそれを製造するための方法及び装置を開示することである。本発明のさらなる目的は、前記フラーレン官能基化カーボンナノチューブの種々の最終製品を開示することである。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

本発明のフラーレン官能基化カーボンナノチューブ、方法、装置、機能材料、厚膜又は薄膜、糸、ワイヤー、層状構造体、三次元構造体、及びデバイスは、特許請求の範囲で提示されているものによって特徴付けられる。

【 0 0 1 0 】

驚くべきことに、カーボンナノチューブに共有結合した 1 種又は複数種のフラーレン及び / 又はフラーレン系分子を含む、フラーレン官能基化カーボンナノチューブを製造することが可能であることが見出されたが、本発明は実施されたそうした研究に基づくものである。

【 0 0 1 1 】

本発明は、カーボンナノチューブに共有結合した 1 種又は複数種のフラーレン及び / 又はフラーレン系分子を含むフラーレン官能基化カーボンナノチューブ（F F C N T）（本明細書では、C B F F C N T、共有結合フラーレン官能基化カーボンナノチューブ又はフラーレン官能基化カーボンナノチューブとも呼ぶ）に関する。カーボンナノチューブは炭素原子のみを含むことができるが、カーボンナノチューブは炭素原子と 1 種又は複数種の他の原子も含むことができる。カーボンナノチューブは、末端が開放及び / 又は閉鎖された、円筒形又は管状の構造を有することができる。また他のカーボンナノチューブ構造も可能である。

【 0 0 1 2 】

フラーレンとは、炭素を含み、かつ構造が実質的に球形、楕円形又はボール状である分子を意味する。フラーレンは、表面が閉鎖された中空であってよく、あるいは完全に閉鎖されるのではなく、1 つ又は複数の開結合（open bonds）を有する実質的に球形の構造を有していてもよい。フラーレンは、例えば、実質的に半球体のような形状及び

10

20

30

40

50

／又は任意の他の球のような形状を有することができる。

【 0 0 1 3 】

フラーレン系分子とは、上述の分子のいずれかであって、分子内の１つ又は複数の炭素原子が１つ又は複数の、例えば、炭素以外の原子、分子、基及び／又は化合物で置換されており、及び／又は１つ又は複数の追加の原子、分子、基及び／又は化合物がフラーレン分子内に組み込まれており、及び／又は１つ又は複数の追加の原子、分子、基及び／又は化合物がフラーレン分子の表面にくっ付いている分子を意味する。１種又は複数種の他のフラーレンを前記表面にくっ付けることができるという点について触れておくことができるが、これは単なる１つの非限定例である。

【 0 0 1 4 】

１種又は複数種のフラーレン及び／又はフラーレン系分子は、カーボンナノチューブの外表面及び／又は内面、好ましくは外表面に共有結合させることができる。前記フラーレン及び／又はフラーレン系分子は、２０～１０００個の原子を含むことができる。フラーレン及び／又はフラーレン系分子は、１種又は複数種の架橋原子団を介して共有結合させることができ、及び／又はカーボンナノチューブに直接共有結合させることができる。架橋原子団とは、カーボンナノチューブへの共有結合を可能にするのに用いられる任意の原子、元素、分子、基及び／又は化合物を意味する。好適な架橋原子団は、例えば、元素周期表の第Ⅳ族、第Ⅴ族、第Ⅵ族の任意の元素を含むことができる。好適な架橋原子団は、例えば、酸素、水素、窒素、硫黄、アミノ基、チオール基、エーテル基、エステル基及び／又はカルボン酸基及び／又は他の任意の好適な基及び／又はそれらの誘導体を含むことができる。好適な架橋原子団は、炭素含有基を含むことができる。もう一つの選択肢として、又はこれに加えて、フラーレン及び／又はフラーレン系分子は直接共有結合してもよい。例えば、フラーレン及び／又はフラーレン系分子は、１つ又は複数の炭素結合を介して直接共有結合してよい。

【 0 0 1 5 】

本発明によれば、カーボンナノチューブは、単一壁、二重壁、又は多重壁のカーボンナノチューブあるいは複合カーボンナノチューブを含むことができる。カーボンナノチューブは、気体、液体及び／又は固体の分散体、固体構造体、粉末、ペースト及び／又はコロイド懸濁液の中で配合することができ、及び／又は表面上で析出させ及び／又は合成することができる。

【 0 0 1 6 】

フラーレン官能基化カーボンナノチューブは、１つ又は複数のフラーレン及び／又はフラーレン系分子を介して、１又は複数のカーボンナノチューブ及び／又はフラーレン官能基化カーボンナノチューブに結合させることができる。言い換えれば、例えば、共通のフラーレン分子を介して、２つのフラーレン官能基化カーボンナノチューブを互いに付着することができる。

【 0 0 1 7 】

さらに、本発明は、１種又は複数種のフラーレン官能基化カーボンナノチューブの製造方法に関する。前記方法は、１種又は複数種の触媒粒子、炭素源及び／又は試薬を互いに接触させ、反応器内で加熱して、１種又は複数種のカーボンナノチューブに共有結合した１種又は複数種のフラーレン及び／又はフラーレン系分子を含む１種又は複数種のカーボンナノチューブを製造することを含む。１種又は複数種の触媒粒子、炭素源及び／又は試薬を互いに接触させる前記ステップは、例えば、それらを互いに接触させる任意の好適な方法（混合）及び／又は互いに接触させる他の任意の好適な方法を含むことができる。この方法は、好適な反応器内で実施される。このようにして、本発明による１種又は複数種のフラーレン官能基化カーボンナノチューブは製造される。

【 0 0 1 8 】

本発明による方法では、前記カーボンナノチューブは、エアロゾルのような気相中で、及び／又は基材上で製造できる。さらに、この方法は、連続流れであるか、又はバッチプロセスであるか、あるいはバッチサブプロセスと連続サブプロセスの組み合わせにするこ

10

20

30

40

50

とができる。

【0019】

種々の炭素含有物質を炭素源として使用できる。また、炭素源を形成する炭素含有前駆物質も使用できる。炭素源は、1種又は複数種のアルカン、アルケン、アルキン、アルコール、芳香族炭化水素及び任意の他の好適なグループ、化合物又は材料からなる群より選択できる。炭素源は、例えば、気体の炭素化合物（メタン、エタン、プロパン、エチレン、アセチレン、一酸化炭素など）並びに液体の揮発性炭素源（ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン、メタノール、エタノール、及びオクタノールなど）及び他の任意の好適な化合物とそれらの誘導体からなる群より選択できる。チオフェンも炭素源として使用できる。一酸化炭素ガスが炭素源として好ましい。1種又は複数種の炭素源を使用できる。使用する場合、炭素前駆物質は、例えば、加熱されたフィラメント又はプラズマを用いて、反応器中の所望の場所で活性化させることができる。

10

【0020】

本発明1つの実施態様では、1種又は複数種の炭素源は、1種又は複数種の触媒粒子源、試薬、試薬前駆物質及び/又は追加の試薬としても機能する。

【0021】

炭素源は、5～10000ccm、好ましくは50～1000ccm、例えば約300ccmの割合で反応器に導入することができる。この方法で用いる種々の材料（例えば、炭素源）の圧力は、0.1～1000Pa、好ましくは1～500Paにすることができる。

20

【0022】

本発明によれば、CO₂及びH₂Oを含む少なくとも2種の試薬を前記カーボンナノチューブの製造において使用する。前記試薬はエッチング剤であってよい。前記試薬は、水素、窒素、亜酸化窒素、二酸化窒素及び酸素よりなる群から選択できる化合物を含むことができる。さらに、前記試薬は、例えば、有機及び/又は無機の酸素含有化合物（オゾン（O₃）など）及び種々の水素化物、一酸化炭素、オクタノール及び/又はチオフェンから選択できる化合物を含むことができる。本発明に用いる好ましい試薬は、水蒸気及び二酸化炭素である。また他の任意の好適な試薬も、本発明による方法の前記試薬に用いることができる。他の試薬及び/又は試薬前駆物質を炭素源として用いることもでき、その逆も同様である。CO₂及びH₂Oに付加されるそのような試薬の例は、例えば、ケトン、アルデヒド、アルコール、エステル及び/又はエーテル及び/又は他の任意の好適な化合物である。

30

【0023】

本発明による方法では、1種又は複数種の試薬及び/又は、例えば、試薬前駆物質を、例えば、炭素源と一緒に又は別個に反応器に導入できる。1種又は複数種の試薬/試薬前駆物質は、1～12000ppm、好ましくは100～2000ppmの濃度で反応器に導入できる。

【0024】

カーボンナノチューブに共有結合する1種又は複数種のフラーレン及び/又はフラーレン系分子の濃度は調整できる。この調整は、使用する1種又は複数種の試薬の量（例えば、濃度）を調整することにより、加熱温度を調整することにより、さらに/又は滞留時間を調整することにより、行うことができる。調整は合成方法に応じて行われる。加熱は、250～2500、好ましくは600～1000の温度で行うことができる。例えば、H₂O及びCO₂を試薬として用いる場合、試薬の濃度は、水の場合には45から245ppmの間、好ましくは125から185ppmの間にし、CO₂の場合には2000から6000ppmの間、好ましくは約2500ppmにすることができる。このようにして1フラーレン/nmより高いフラーレン密度にすることができる。1種又は複数種の試薬の特定濃度でも、加熱温度に最適範囲があることを見出すことができる。

40

【0025】

本発明によれば、炭素源の分解/不均化の過程を触媒する種々の触媒材料を使用できる

50

。本発明に用いる触媒粒子は、例えば、種々の金属及び／又は非金属の材料を含んでよい。好ましい触媒粒子は、１種類の金属、好ましくは１種類の遷移金属及び／又は金属（複数種）及び／又は遷移金属（複数種）の組み合わせを含む。触媒粒子は、鉄、コバルト、ニッケル、クロム、モリブデン、パラジウム及び／又は他の任意の類似元素を含むことが好ましい。前記触媒粒子は、化学前駆物質（例えば、フェロセン）から、例えば、フェロセン蒸気の熱分解によって形成させることができる。触媒粒子は、金属又は金属含有物質を加熱することにより製造できる。

【 0 0 2 6 】

前記触媒粒子／触媒前駆物質は、１０～１００００ｃｃｍ、好ましくは５０～１０００ｃｃｍ（例えば、約１００ｃｃｍ）の割合で反応器に導入できる。

10

【 0 0 2 7 】

本発明による方法に用いる触媒粒子は、種々の方法で製造できる。そのような方法の例としては、例えば、触媒前駆物質の化学蒸気分解（chemical vapor decomposition）、物理的蒸気核形成（physical vapor nucleation）がある。あるいは触媒粒子は、例えば、エレクトロスプレー、超音波噴霧、空気噴霧などによって、例えば、金属塩溶液並びにコロイド状金属ナノ粒子溶液から作られる液滴から製造できるか、あるいは熱乾燥及び分解及び／又は任意の他の適用可能な方法及び／又はプロセス及び／又は材料を使用して製造できる。粒子を製造するための他の任意の手順、例えば、ノズル内での断熱膨張、アーク放電及び／又はエレクトロスプレーシステムも、触媒粒子の形成に使用できる。熱ワイヤー式発生器（hot wire generator）を触媒粒子の製造に使用することもできる。本発明によれば、金属蒸気を発生させるために金属を含有した塊を加熱及び／又は蒸発させる他の手段も可能である。

20

【 0 0 2 8 】

触媒粒子をあらかじめ合成しておくこともでき、それから反応器に導入することができる。しかし、一般に、ＣＢＦＦＣＮＴの製造に必要な粒度範囲の粒子は、取り扱い及び／又は貯蔵が困難なので、製造プロセスにおける統合ステップとして反応器の近くで粒子を製造することが好ましい。

【 0 0 2 9 】

エアロゾル及び／又は表面担持の触媒粒子を、前記カーボンナノチューブの製造に使用できる。触媒粒子前駆物質を触媒粒子の製造に使用できる。

30

【 0 0 3 0 】

本発明による基材担持のカーボンナノチューブの製造の場合、触媒粒子は基材上で直接製造することができ、及び／又は拡散、熱泳動（thermophoresis）、電気泳動、慣性衝突及び／又は他の任意の手段によって気相から析出させることができる。

【 0 0 3 1 】

触媒粒子の化学的製造方法の場合、金属有機化合物、有機金属化合物及び／又は無機化合物、例えば、メタロセン化合物、カルボニル化合物、キレート化合物及び／又は他の任意の好適な化合物を、触媒前駆物質として使用できる。

【 0 0 3 2 】

触媒粒子の物理的製造方法の場合、例えば、純金属又はその金属の合金を、抵抗加熱、誘導加熱、プラズマ加熱、伝導加熱又は放射加熱あるいは化学反応などの種々のエネルギー源を用いて蒸発させ（ここで、生成された触媒蒸気の濃度は、放出の場所での核形成に必要なレベルより低い）、その後で過飽和蒸気から核形成、凝縮、及び／又は凝結させることができる。物理的方法において触媒粒子の形成につながる過飽和蒸気の生成手段としては、例えば、抵抗加熱されたワイヤーの回りでの対流熱伝達、伝導性熱伝達及び／又は放射熱伝達及び／又は（例えば、ノズル内の）断熱膨張による気体冷却がある。

40

【 0 0 3 3 】

触媒粒子の熱分解製造方法の場合、例えば、種々の金属及び／又は他の任意の好適な物質の硝酸塩、炭酸塩、塩化物及び／又はフッ化物などの、無機塩を使用できる。

50

【 0 0 3 4 】

本発明の方法は、1種又は複数種の追加試薬を導入するステップをさらに含むことができる。前記追加試薬は、カーボンナノチューブの形成を促進するため、炭素源の分解速度を変化させるため、前記カーボンナノチューブの製造中及び／又は製造後の無定形炭素と反応させるため、及び／又は（例えば、カーボンナノチューブの精製、ドーピング及び／又はさらなる官能基化のために）前記カーボンナノチューブと反応させるために使用できる。触媒粒子前駆物質、触媒粒子、炭素源、無定形炭素及び／又はカーボンナノチューブ（1種又は複数種のフラーレン及び／又はフラーレン系分子が共有結合しているもの）との化学反応に関与させるための追加試薬を、本発明に従って使用できる。1種又は複数種の追加試薬は、炭素源と一緒に又は別個に導入できる。

10

【 0 0 3 5 】

本発明によるC B F F C N T形成用の促進剤（すなわち、追加試薬）として、硫黄、リン及び／又は窒素元素及び／又はそれらの化合物（チオフェン、 PH_3 、 NH_3 など）などの追加試薬を使用できる。追加の促進剤試薬は、 H_2O 、 CO_2 、NO及び／又は任意の他の好適な元素及び／又は化合物から選択できる。

【 0 0 3 6 】

精製工程では、場合によっては、例えば、望ましくない無定形炭素コーティング及び／又はC B F F C N T内に封入された触媒粒子を除去する必要がある。本発明では、1つ又は複数の加熱される別個の反応器／反応器セクションを設けることが可能であり、1つの反応器又は反応器の1つのセクションはC B F F C N Tを製造するのに使用し、残りのもの（1つ又は複数）は、例えば、さらなる精製、さらなる官能基化及び／又はドーピングに使用する。上記のステップを組み合わせることも可能である。

20

【 0 0 3 7 】

無定形炭素を除去するための化学物質として、任意の化合物、その化合物の誘導体及び／又はその化合物の分解生成物（反応器中においてその場で形成される）を使用できるが、それは好ましくは、黒鉛化炭素とではなく無定形炭素と反応する。そのような試薬の例として、1種又は複数種のアルコール、ケトン、有機酸及び／又は無機酸を使用できる。さらに、 H_2O 、 CO_2 及び／又はNOなどの酸化剤を使用できる。本発明によれば、他の追加試薬も可能である。

【 0 0 3 8 】

本発明の1つの実施態様では、C B F F C N Tをさらに官能基化するために1種又は複数種の追加試薬を使用できる。C B F F C N Tに付着する化学基及び／又はナノ粒子により、製造されるC B F F C N Tの性質が変わる。例として、ホウ素、窒素、リチウム、ナトリウム、及び／又はカリウム元素によってC B F F C N Tをドーピングすると、C B F F C N Tの伝導率が変化する。すなわち、超伝導性を有するC B F F C N Tが得られる。フラーレンによってカーボンナノチューブを官能基化すると、付着したフラーレンによってカーボンナノチューブのさらなる官能基化が可能になる。本発明では、C B F F C N Tの形成前、その形成中、及び／又はその形成の後に適切な試薬を導入することにより、その場で官能基化及び／又はドーピングを行うことができる。

30

【 0 0 3 9 】

本発明の1つの実施態様では、1種又は複数種の追加試薬は、炭素源、キャリアガス及び／又は触媒粒子源としても振る舞うことができる。

40

【 0 0 4 0 】

本発明の1つの実施態様では、この方法は、1種又は複数種の添加剤を反応器に導入してフラーレン官能基化カーボンナノチューブ複合材料を製造するステップをさらに含む。本発明によれば、例えば、製造されたC B F F C N Tをコーティングし、及び／又はC B F F C N Tと混合して、C B F F C N T複合材を作るために、1種又は複数種の添加剤を使用できる。添加剤の目的は、例えば、マトリックスに付着したC B F F C N Tの触媒効率を増大させること及び／又はマトリックスの性質（硬さ、剛性、化学反応性、光学特性及び／又は熱伝導率及び／又は電気伝導率及び／又は膨張係数など）を制御することであ

50

る。C B F F C N T 複合材料用のコーティング又はエアロゾル化粒子添加剤として、好ましくは1種又は複数種の金属含有材料及び／又は有機材料（ポリマーなど）及び／又はセラミック、溶剤及び／又はそれらのエアロゾルを使用できる。本発明によれば、他の任意の好適な添加剤も使用できる。得られた複合材は、例えば、直接回収し、マトリックスに付着させ、及び／又は表面上に付着させることができる。これは、電気力、熱泳動（thermophoretic）力、慣性力、拡散力、乱流移動（turbophoretic）力、重力及び／又は他の好適な力によって行って、例えば、厚膜又は薄膜、糸、構造体及び／又は層状材料を形成させることができる。C B F F C N T は、1種又は複数種の添加する固体又は液体及び／又は固体又は液体粒子によってコーティングして、C B F F C N T 複合材を構成することができる。

10

【0041】

前記添加剤は、例えば、過飽和蒸気の凝縮、すでに付着している層との化学反応、ドーブ剤及び／又は官能基により、及び／又は他の手段によって、あるいは添加剤が粒子である場合、気相中で混合及び凝集させて、C B F F C N T 上に表面コーティングとして付着させることができる。さらに、C B F F C N T への気体及び粒子の付着を組み合わせることができる。

【0042】

本発明の1つの実施態様では、反応器へ上記の物質を導入するのに、必要に応じて1種又は複数種のキャリアーガスを使用することができる。キャリアーガスは、所望される場合には、炭素源、触媒粒子源、試薬源及び／又は追加試薬源として機能することもできる。

20

【0043】

本発明の1つの実施態様では、この方法は、固体、液体又は気体の分散体（dispersion）、固体構造体、粉末、ペースト、コロイド懸濁液として、及び／又は表面付着物として、製造された1種又は複数種のフラーレン官能基化カーボンナノチューブ及び／又はフラーレン官能基化カーボンナノチューブ複合材料を回収するステップをさらに含む。

【0044】

本発明の1つの実施態様では、この方法は、製造されたフラーレン官能基化カーボンナノチューブ及び／又はフラーレン官能基化カーボンナノチューブ複合材料の分散体、例えば、気体分散体を、表面上及び／又はマトリックス及び／又は層状構造体及び／又はデバイスの中に付着させるステップをさらに含む。

30

【0045】

種々の手段（慣性衝突、熱泳動及び／又は電界内での移動が含まれるが、これらに限定されない）により、合成された材料の付着の制御を行って、電気伝導率及び／又は熱伝導率、不透明度及び／又は機械的強度、硬さ及び／又は延性などの所望の性質を有する、所望の形状（例えば、糸、点、膜又は三次元構造体）に形成させることができる。合成された材料の付着の制御を行う手段として、電気伝導率及び／又は熱伝導率、不透明度及び／又は機械的強度、硬さ及び／又は延性などの所望の性質を有する所望の形状（例えば、糸、点又は膜）を形成させる、重力沈降、ファイバー及びバリヤー濾過、慣性衝突、熱泳動及び／又は電界内での移動がさらにあるが、これらに限定されない。

40

【0046】

本発明はさらに、1種又は複数種のフラーレン官能基化カーボンナノチューブを製造するための装置に関する。その装置は、1種又は複数種の触媒粒子、炭素源及び／又は試薬を加熱するための反応器を具備し、その加熱は、1種又は複数種のカーボンナノチューブに共有結合した1種又は複数種のフラーレン及び／又はフラーレン系分子を含んだ1種又は複数種のカーボンナノチューブを製造するために行われる。

【0047】

かかる装置は、触媒粒子の製造手段；1種又は複数種の触媒粒子の導入手段；1種又は複数種の触媒粒子前駆物質の導入手段；1種又は複数種の炭素源の導入手段；1種又は複

50

数種の炭素源前駆物質の導入手段；１種又は複数種の試薬の導入手段；１種又は複数種の試薬前駆物質の導入手段；１種又は複数種の追加試薬の導入手段；１種又は複数種の添加剤の導入手段；製造された１種又は複数種のフラーレン官能基化カーボンナノチューブ及び／又はフラーレン官能基化カーボンナノチューブ複合材料の回収手段；製造されたフラーレン官能基化カーボンナノチューブ及び／又はカーボンナノチューブ複合材料の分散体（例えば、気体分散体）を付着させる手段；前記触媒粒子の製造手段及び／又は反応器へエネルギーを供給する手段の、１つ又はそれ以上をさらに具備することができる。上記の種々の材料を、例えば、反応器及び／又は装置の他の任意の部分へ導入するのに使用される前記手段は、例えば、１つの同じ手段又は種々の手段を具備することができる。例えば、本発明の１つの実施態様では、１種又は複数種の炭素源及び試薬は、１つの同じ手段を用いて反応器に導入することができる。さらに、必要に応じて、装置は反応器内に混合手段を具備することができる。

10

【 0 0 4 8 】

本発明による装置は、１つ又は複数の反応器を具備することができ、それによって、C B F F C N T、さらに官能基化されたC B F F C N T、ドーピングされたC B F F C N T及び／又はそれらのC B F F C N Tの複合材料の連続製造及び／又はバッチ製造が可能である。反応器の構成は、直列及び／又は並列にして、種々の最終組成物を得ることができる。さらに、前記反応器は、完全なバッチ手順又は部分的なバッチ手順で操作することができる。

【 0 0 4 9 】

20

反応器は、例えば管、例えば、セラミック材料、鉄、ステンレス鋼及び／又は任意の他の好適な材料を含む管を具備することができる。本発明の１つの実施態様では、反応器の表面は、反応器に（例えば、上流で）導入される１種又は複数種の試薬前駆物質から、C B F F C N Tの製造に必要な１種又は複数種の試薬を触媒的に製造する材料を含んでなることができる。

【 0 0 5 0 】

本発明の１つの実施態様では、前記管の内径は、例えば、0 . 1 ~ 2 0 0 c m、好ましくは1 . 5 ~ 3 c mにすることができ、前記管の長さは、例えば、1 ~ 2 0 0 0 c m、好ましくは2 5 ~ 2 0 0 c mにすることができる。任意の他の寸法（例えば、工業的用途におけるもの）も適用できる。

30

【 0 0 5 1 】

本発明による装置を使用する場合、反応器内の作業圧力は、例えば、0 . 1 ~ 1 0 気圧、好ましくは0 . 5 ~ 2 気圧（例えば、約1 気圧）にすることができる。さらに、反応器内の温度は、2 5 0 ~ 2 5 0 0 、例えば、6 0 0 ~ 1 0 0 0 にすることができる。

【 0 0 5 2 】

触媒粒子の製造手段は、例えば、予備反応器（pre-reactor）を具備することができる。前記手段は、例えば、熱ワイヤー式発生器を具備することができる。装置は、前記触媒粒子を製造するための他の任意の好適な手段をさらに具備することができる。前記手段は、反応器とは間隔をあけて分離することができる。あるいは、反応器に組み込まれた一部にすることもできる。本発明による装置を使用する場合、触媒粒子の製造手段は、例えば、反応器温度が2 5 0 ~ 2 5 0 0 、好ましくは3 5 0 ~ 9 0 0 となる場所に置くことができる。

40

【 0 0 5 3 】

１つの好ましい実施態様では、例えば、予備反応器（例えば、熱ワイヤー式発生器）を通過する流れは、好ましくは水素と窒素の混合物であり、ここで水素の率は好ましくは1 % から9 9 % の間、より好ましくは5 から5 0 % の間、もっとも好ましくはおよそ7 % である。流量、例えば、熱ワイヤー式発生器中を通過する流量は、1 ~ 1 0 0 0 0 c c m、好ましくは2 5 0 ~ 6 0 0 c c mにすることができる。

【 0 0 5 4 】

本発明によれば、種々のエネルギー源を用いて、例えば、化学反応及び／又はC B F F

50

CNT合成を、例えば、促進し、及び／又は妨げることができる。例として、抵抗、伝導、放射及び／又は原子力及び／又は化学反応で加熱された反応器及び／又は予備反応器があるが、これらに限定されない。その他のエネルギー源を反応器及び／又は予備反応器に使用することもできる。例えば、高周波、マイクロ波、音、レーザーによる誘導加熱及び／又はその他の何らかのエネルギー源（化学反応など）を使用できる。

【0055】

製造された１種又は複数種のフラーレン官能基化カーボンナノチューブ（１種又は複数種のフラーレン及び／又はフラーレン系分子が共有結合によってカーボンナノチューブにくっ付けられたもの）は、種々の材料及び／又は構造体の作製に使用できる。

【0056】

本発明はさらに、本発明による１種又は複数種のフラーレン官能基化カーボンナノチューブを使用して作られる機能材料に関する。

【0057】

本発明はさらに、前記１種又は複数種のフラーレン官能基化カーボンナノチューブ及び／又は前記機能材料を使用して作られる、厚膜又は薄膜、糸、ワイヤーあるいは層状又は三次元の構造体に関する。

【0058】

さらに本発明は、１種又は複数種のフラーレン官能基化カーボンナノチューブ、前記機能材料及び／又は前記の厚膜又は薄膜、糸、ワイヤーあるいは層状又は三次元の構造体を使用して作られる、デバイスに関する。前記デバイスは、電気デバイス、電気化学デバイス、分析デバイス、高分子デバイス、医療デバイス、点灯装置及び／又は任意の他のデバイスを含むことができ、それらの製造には、本発明によるフラーレン官能基化カーボンナノチューブ及び／又はフラーレン官能基化カーボンナノチューブ材料を使用できる。前記デバイスは、例えば、コンデンサーの電極、燃料電池又は電池、熱シンク又はヒートスプレッド、プリント回路内の金属-マトリックス複合材又はポリマー-マトリックス複合材料、トランジスター、光源、薬物分子のキャリア、分子トレーサー又はセルトレーサー、又は電界放出ディスプレイ又はバックライトディスプレイ（backlight display）における電子エミッター（field emitter）及び／又はカーボンナノチューブを使用して作製できる任意の他のデバイスを含むことができる。

【0059】

上記の材料及び／又は構造体は、例えば、以下の用途に使用可能である：カーボンナノチューブ連絡管などの電子機器：オンチップ相互接続用途のCNT、電界放出デバイス、電界効果トランジスター、論理ゲート、ダイオード、インバーター、プローブ；超コンデンサー、水素貯蔵（例えば、燃料電池）などの電気化学デバイス；ガス・センサー、分析ボルタンメトリー用の電極材料及び／又は改質剤としてのCNT、バイオセンサーなどの分析用途；クロマトグラフィー用途；帯電防止遮蔽用の導電性高分子複合材、透明導電体、電磁干渉の遮蔽、顕微鏡の電子銃、マイクロ波増幅器の電界放出陰極、電界放出ディスプレイ、超コンデンサー、ガス貯蔵、電界効果トランジスター、ナノチューブ電気機械式アクチュエータ、リチウム電池内の電極、NTをベースにしたランプ、ナノセンサー、薄膜高分子太陽電池、燃料電池、ウルトラコンデンサー（ultracapacitors）、熱電子電源（thermionic power supplies）などの機械的用途。

【0060】

本発明は、種々の用途に使用される新規の材料を開示している。本発明の利点は、この新規のフラーレン官能基化カーボンナノチューブ材料の場合、カーボンナノチューブの性質を直接操作できることである。さらなる利点として、CBFFCNTでは、カーボンナノチューブをさらに官能基化するための独特の経路も提供されるという点がある。

【0061】

共有結合フラーレン官能基化カーボンナノチューブにより、炭素ナノ構造体の形態及び／又は性質を一段階プロセスで制御するための新たな道が開かれる。本発明による方法で

10

20

30

40

50

は、C B F F C N Tの合成、その精製、ドーピング、官能基化、さらなる官能基化、コーティング、混合及び/又は付着のプロセスの全部又は一部を1回の連続手順で組み合わせることができる。さらなる利点は、触媒合成、C B F F C N Tの合成、及びその官能基化、ドーピング、コーティング、混合及び付着を別々に制御できることである。

【0062】

さらに、例えば、カーボンナノチューブとフラーレンとの間の電荷輸送のおかげで、材料の電気的性質及び/又は光学的性質を変更できる。例えば、フラーレン官能基化カーボンナノチューブからの冷電子電界放出(cold electron field emission)におけるかなりの向上が評価されてきた。さらに、くっ付いたフラーレン分子の存在は、複合材中でC N Tがすべるのを防ぐ分子的錨として利用でき、こうしてその機械的性質が改善される。

10

【0063】

さらに、電子物性の異なる別個の領域を有するC N Tを直接合成できることは、多くの用途(例えば、記憶素子、デコーダー及び調整可能な量子ドットを含む)での主要な利点である。

【0064】

さらなる利点は、付加的なコーティング材料又はエアロゾル化粒子のさらなる流れをC B F F C N Tエアロゾルの流れに導入して完全な材料を作製する、C B F F C N T複合材の連続製造又はバッチ製造に、本発明による方法を使用できることである。

【0065】

20

以下の節では、添付図面を参照しながら実施態様の実施例を用いて本発明を詳細に説明する。図1は、a)共有結合を示す、共有結合したフラーレンにより官能化されたカーボンナノチューブの概略図であり、b)~e)C B F F C N Tの例の低、中、高解像度画像である。図2は、C B F F C N T、C B F F C N T素材、構造及びデバイスの製造方法を配列したブロック図である。図3は、触媒粒子前駆物質の分解によって触媒粒子が形成されるC B F F C N Tのエアロゾルの製造のための本発明の好ましい態様を示す図であり、(a)では熱ワイヤー式発生器から、物理的蒸気核形成法によって触媒粒子が形成され、(b)では反応器から離れており、(c)では反応器と滑らかに一体化されている。図4は、H R - T E M画像により測定したフラーレンの粒子径の分布である。図5は、C N Tとフラーレンとの間の共有結合に酸素が存在することを示すC B F F C N Tの異なる部分のE E L Sスペクトルである。図6は、C B F F C N T、C₆₀及びC₇₀標準試料の紫外-可視吸収スペクトルの比較である。図7は、赤(633 nm)、青(488 nm)レーザーを用いた高濃度(ライン1及び2)及び低濃度(ライン3及び4)官能基化フラーレン試料のラマンスペクトル測定の比較である。挿入図は、四角く囲んだ箇所のフラーレン信号のシフトの詳細を示す。図8は、架橋基中にC₆₀H₂及びC₄₂COO並びに酸素原子及び/又は水素原子を含む他のフラーレンが存在することを証明する、種々の溶媒で平均化したL D I - T O Fスペクトルである。図9は、試料中にエーテル(C - O - C)及びエステル(C O - O - C)の存在を示す、C B F F C N TのF T - I Rスペクトルである。図10は、C B F F C N T(水蒸気無添加のフェロセン反応器内で合成)及びC B F F C N T(100及び150 ppmの水蒸気存在下で合成)の電界放出特性であり、(a)は平均電流密度対電界強度、(b)は調査した試料のファウラー・ノルトハイム(Fowler - Nordheim)プロット、(c)は種々の電界強度における電流の一時的な挙動である。図11は、エアロゾル鉄 - オクタノール - チオフェン系(t f_{urn} = 1200 °C, 気泡管流量Q₀₀ = 400 c c m及びエアロゾルH W G流量Q_{N2}/H₂ = 400 c c m)で合成したC B F F C N TのT E M画像である。図12は、エアロゾルH W G法のC N Tの合成条件において取得したF T - I Rスペクトルである(ガス組成物: C O₂ 120 ppm, H₂O 10 ppm、反応器壁での試薬のin - situ合成)。図13は、in - situエアロゾルH W G及び炭素源としてC O (H W G通過H₂/N₂(7/93)混合物、t_{set} = 1000)からのC B F F C N TのT E M画像及びC N Tとフラーレンとの間の共有結合に酸素原子が存在することを示

30

40

50

すEELS測定である。図14は、*in situ*エアロゾルHWG及び炭素源としてCO(HWG通過 H_2/N_2 (0.07/99.93)混合物、 $t_{set} = 900$)からのCBFFCNTのTEM画像及びCNTとフラーレンとの間の共有結合に酸素原子が存在することを示すEELS測定である。図15は、エアロゾルとして合成したCBFFCNT共有結合中に酸素原子が存在することを示すEELSスペクトルである(HWG通過 H_2/N_2 (0.07/99.93)混合物、150ppmの水が存在、 $t_{set} = 900$)。図16は、ナノチューブ上のフラーレンの結合構造の例を示し、(a)はエステル基を介してCNTと結合した C_{42} の平衡構造であり、(b)は欠陥のない(8,8)CNTに弱く共有結合した C_{60} の平衡構造であり、(c)2座の空位を有するCNT上に弱く共有結合した C_{60} の平衡構造であり、(d)及び(e)はCNTに共有結合した、芽によく似たフラーレン分子である。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0066】

図1aは、新規合成物(CBFFCNT)の構造体の図であり、CNTへのフラーレンの共有結合を示している。図1b~1eは、1つ又は複数のフラーレンがCNTの外面に共有結合している、新規のCBFFCNT材料のTEM画像である。

【0067】

図2は、本発明によるCBFFCNTの製造方法の1つの実施態様のブロック図を示す。方法の最初のステップは、エアロゾル化されるか又は基材担持された触媒粒子を触媒粒子源から得ることである。これらの粒子は、プロセスの一部として製造できるか、又は存在する源からもたらされうる。反応器内で、触媒粒子は、1種又は複数種の炭素源及び1種又は複数種の試薬と一緒に加熱される。炭素源は、触媒粒子の表面上で試薬と一緒に触媒作用により分解して、CBFFCNTを形成する。CBFFCNTの形成中及び/又はその形成後に、製造物全体又は製造物の一部のサンプルを、さらなる官能基化、精製、ドーピング、コーティング及び/又は混合などのさらなる処理ステップのために選ぶことができる。その後、得られたCBFFCNT製造物の全部又はサンプリングした一部を、直接回収するか、あるいはさらにデバイスに組み込むことができる機能性製品材料に組み込むことができる。

20

【0068】

図3(a)は、触媒粒子前駆物質の分解によってその場で触媒粒子が成長する、CBFFCNTを連続製造するための本発明を実現させる方法の1つの実施態様を示す。前駆物質は、貯蔵槽(2)からのキャリアガスによって源(4)から反応器(6)に導入される。その後、触媒粒子前駆物質を含んでいる流れは、プローブ(5)を介して反応器(6)の高温ゾーンに導入され、追加の炭素源の流れ(1)と混合される。CBFFCNT成長用の1種又は複数種の試薬は、貯蔵槽(3)から供給され、及び/又は反応器の壁(7)上で(その壁が好適な材料でできている場合)触媒作用によって製造される。好適な材料でできている場合、1種又は複数種のキャリアガス、前駆物質及び/又は炭素源と組み合わせさせて、好適な試薬が触媒作用的に製造されることになる。

30

【0069】

図3(b)は、CBFFCNTを連続製造するための本発明による方法の1つの実施態様を示しており、この場合、1種又は複数種のCBFFCNTの製造に使用される反応器とは間隔をあけて分離されている熱ワイヤー式発生器(HWG)(9)から、物理的蒸気核形成法によって触媒粒子が形成される。前記実施態様では、炭素源及び試薬は、飽和器(8)を通過するキャリアガスによって供給される。飽和器は、CBFFCNTのドーピング、精製及び/又はさらなる官能基化のための追加試薬の導入に使用することもできる。CBFFCNT成長用の試薬は、反応器の壁(7)が好適な材料でできている場合、その壁上で触媒作用によって製造することもできる。壁が好適な材料でできている場合、1種又は複数種のキャリアガス、前駆物質及び/又は炭素源と組み合わせさせて、好適な試薬が触媒作用的に製造されることになる。別のキャリアガスは、キャリアガス貯蔵槽(2)から、電源(10)の助けで作動するHWG(9)へ供給される。加熱されたワ

40

50

ワイヤーの上をキャリアーガスが通過するにつれ、キャリアーガスはワイヤー材料の蒸気で飽和状態にされる。HWGの高温領域を通過した後、蒸気は過飽和状態になり、蒸気核形成並びにその後の蒸気凝縮及びクラスター凝集によって、粒子が形成されることになる。CBFFCNT反応器(6)の内部で、又は(必要な場合は)その前で、触媒粒子並びに炭素源及び試薬(1種又は複数種)を含んだ2つの別々の流れが混合され、その後で反応器の温度まで加熱される。炭素源は、ワイヤーと反応しない場合には、HWGを通して導入することができる。本発明によれば、その他の構成も可能である。

【0070】

拡散による触媒粒子の損失を避けるため、またよりうまくそのサイズを制御するために、CBFFCNTの形成が行われる場所とHWGとの間の距離を調整できる。

10

【0071】

図3(c)は、反応器と滑らかに一体化された熱ワイヤー式発生器から物理的蒸気核形成法によって触媒粒子が形成される、本発明による方法の1つの実施態様を示す。この場合、HWGは、反応器の第1セクションの内部に置かれている。

【実施例1】

【0072】

触媒粒子源としてフェロセン、試薬(1種又は複数種)として水蒸気及び二酸化炭素を用いた、炭素源としての一酸化炭素からのCBFFCNTの合成。炭素源:CO。触媒粒子源:フェロセン(反応器内の蒸気分圧は0.7Pa)。使用炉温:800、1000、及び1150。使用流量:300ccmのCOの内部流(フェロセン蒸気を含む)及び100ccmのCOの外部流。試薬:水蒸気(150及び270ppm)及び二酸化炭素(1500~12000ppm)。

20

【0073】

この実施例は、図3(a)に示す本発明の実施態様で実施した。この実施態様では、触媒粒子はその場でフェロセン蒸気分解によって成長した。室温のCOを、ガスボンベ(2)から(300ccmの流量で)フェロセン粉末を満たしたカートリッジ(4)を通過させることにより、前駆物質を蒸発させた。その後、フェロセン蒸気を含んだ流れを、水冷プローブ(5)を通してセラミック管反応器の高温ゾーンに導入し、100ccmの流量の追加のCO流れ(1)と混合した。

【0074】

酸化エッチング剤(例えば、水及び二酸化炭素)を、炭素源と一緒に導入した。

30

【0075】

反応器内のフェロセンの蒸気分圧を0.7Paに維持した。反応器の壁の設定温度は、800 から1150 まで変化させた。

【0076】

エアロゾル生成物は、銀円板フィルター又は透過型電子顕微鏡(TEM)のグリッドのいずれかによって反応器の下流で回収した。

【実施例2】

【0077】

触媒粒子源として熱ワイヤー式発生器を使用した、複数の炭素源及び試薬からのCBFFCNTの合成炭素源:CO、チオフェン及びオクタノール。触媒粒子源:熱ワイヤー式発生器。触媒材料:直径が0.25mmの鉄ワイヤー。使用流量:チオフェン-オクタノール(0.5/99.5)溶液中を通過する400ccmのCOの流れ、及びHWG中を通過する400ccmの水素/窒素(7/93)の流れ。試薬:H₂、オクタノール及びチオフェン。使用炉温:1200。

40

【0078】

CBFFCNTの合成を示すこの実施例は、図3(b)に示す本発明の実施態様で実施した。抵抗加熱した鉄ワイヤーから蒸発させ、その後H₂/N₂の流れの中で冷却することにより、触媒粒子を製造した。次に、粒子を反応器中に導入した。オクタノール及びチオ

50

フェンの蒸気を炭素源兼試薬として使用し、飽和器(6)を介して導入した。オクタノール及びチオフェンの蒸気分圧は、それぞれ9.0及び70.8 Paであった。一酸化炭素は、キャリアガス、炭素源及び試薬前駆物質として使用し、室温において $Q_{CO} = 400 \text{ ccm}$ の流量でオクタノール-チオフェン溶液中を通過させて飽和させた。 CO_2 (約100 ppm)及び水蒸気(約30 ppm)が加熱ゾーンで反応器の壁に形成されたため、鉄を最大限に含んだ反応器の壁も試薬前駆物質として働いた。 CO 中でオクタノール-チオフェンによって形成された生成物を図11に示すが、これはフラーレンを有するCNTのコーティングをはっきり示している。

【実施例3】

【0079】

熱ワイヤー式発生器を触媒粒子源として使用し、また反応器の壁で形成又は導入される試薬を用いた、炭素源としての一酸化炭素からのCBFFCNTの合成反応器の管：Feが53重量%、Niが20重量%、Crが25重量%、Mnが1.6重量%、Si、Cが0.05重量%の組成を有するステンレス鋼。炭素源： CO 。触媒粒子源：熱ワイヤー式発生器。触媒材料：直径が0.25 mmの鉄ワイヤー。使用炉温：928。使用流量：400 ccmの CO の外部流、及び400 ccmの水素/窒素(7/93)の内部流。試薬：反応器の壁に形成される H_2 、 CO_2 及び H_2O 。

【0080】

CBFFCNTの合成を示すこの実施例は、 CO が炭素源兼試薬前駆物質として使用された図3(c)に示す本発明の実施態様で実施した。 CO_2 及び水蒸気が加熱ゾーンで反応器の壁に形成されたため、大部分が鉄でできている反応器の壁も試薬前駆物質として働いた。図12は、924の反応器温度においてCBFFCNT成長の条件で得られた、典型的なFT-IRスペクトルを示す。主な気体生成物は、 H_2O 及び CO_2 (濃度が120及び1540 ppm)であった。鉄粒子源を止めたとき、すなわちHWGを通過する流れを停止したとき、流出組成は大きく変化しないことが実験的に見出された。したがって、 CO_2 及び H_2O が反応器の壁に形成された。図13~15は、CBFFCNT及びそのEELSスペクトルの例であり、CNTとフラーレン及び/又はフラーレン系分子との間の共有結合に酸素が存在することを示している。

【実施例4】

【0081】

試薬及び温度の効果カーボンナノチューブ上に形成されるフラーレン及び/又はフラーレン系分子の量に対する試薬及び/又は温度の効果を示すこの実施例は、フェロセン反応器、並びに試薬として水蒸気及び二酸化炭素を用いて実施した。最適試薬濃度は、水の場合は45から245 ppmの間、好ましくは125から185 ppmの間であり、二酸化炭素の場合は2000から6000 ppmの間、好ましくは約2500 ppmであり、最高フラーレン密度が1 フラーレン/nmを超えることが見出された。

【0082】

ほとんど水蒸気を使用しなかった場合、カーボンナノチューブには、ほんのわずかなフラーレン及び/又はフラーレン系分子しか含まれていなかった。さらに、高濃度の水蒸気(>365 ppm)又は二酸化炭素(>6250 ppm)を使用した場合、主な生成物にはほんの少しのフラーレン官能基化カーボンナノチューブしか含まれていないことが認められた。

【0083】

さらに、145 ppmの水蒸気を反応器に導入した状態で、生成物への反応器温度の効果进行研究した。1100及び1150の温度では、粒子のみが生成した。1000においてフラーレンの付着量が最大であること、及び800まで温度を下げるとフラーレンの量が低下することが見出された。

【0084】

結果図1は、本発明による方法で製造された典型的な材料を示す。HR-TEM画像により、コーティングがフラーレンを含んでいることが明らかにされた。試料を傾けると

10

20

30

40

50

により、それらが本質的に球形であることが確認された。HR-TEM画像に基づいて行われた統計的測定により、結合したフラーレンの大部分が C_{42} 及び C_{60} を含むことが明らかになった(図4)。重要な点として、かなりの部分が C_{20} フラーレン(可能な最小の十二面体)である。そのような構造体は、先行技術のフラーレンの製造方法で製造された試料では見られたことがなかった。

【0085】

エネルギー分散型X線分光法(EDX)及び電子エネルギー損失分光法(EELS)の測定により、フラーレン官能基化CNTの構造体中に酸素が存在することが明らかになった。フラーレン官能基化CNTの製造時の試料の化学元素分析を、電界放出透過型電子顕微鏡(フィリップス(Philips)CM200 FEG)で実施した。純粋水素ガスを
10
を用いHWGを通過させて合成した試料のEELSスペクトルを図5に示す。フラーレン官能基化CNT中に酸素が存在していることが分かるが、これは酸素及び/又は酸素含有架橋を介した共有結合を示している。

【0086】

問題の構造体を個別に特徴付けるために、マトリックス支援レーザー脱離イオン化法・飛行時間型(MALDI-TOF)質量分析、紫外・可視(UV-vis)吸収、フーリエ変換赤外(FT-IR)及びラマン分光による測定を、試料に対して行った。n-ヘキサン中の試料のUV-vis吸収スペクトルは、ナノチューブ及びフラーレンの両方が存在することと調和している(図6)。600nmより上の波長における特徴的なリップル構造(ripple structure)は、CNTに関して知られているファン・ホー
20
ブ特異点(van Hove singularities)によるものである。特徴的な C_{60} フラーレンのピーク(例えば、256nmの弱いピーク)のほかに、219、279及び314nmの他のバンドが、212及び335nmのフラーレンのピークからシフトして(又は異なるものとして)現れている。これは、種々のフラーレンの存在並びにナノチューブへの共有結合によって引き起こされる強い非対称によって説明できる。この非対称は、電子スペクトルの縮退を解いて追加のバンドを明らかにすることができる。すなわち存在するピークを広げるか又は新しいピークを出現させることができる。

【0087】

フラーレンはCNTの表面にあるため、フラーレンのラマン散乱の場合、金属様のCNTが増強基材として働き、表面増強ラマン散乱(SERS)に類似したものとなるであ
30
ろう。フラーレンからの信号は、赤色レーザー(633nm)照射(赤色レーザーは主に金属様のCNTを共鳴励起する)の場合、緑色(514nm)及び青色(488nm)レーザー(これらの場合、半導電性のみのCNTからの信号を区別することができる)と比べて強力であった。FT、ラマン(1064nm)は、金属様CNTの応答波長からのものであるが(したがって、十分に厚い金属様CNTのわずかな部分のみが応答できる)、 265 cm^{-1} の $H_g(1)$ モードからのフラーレンの強い特徴とともに、DバンドとGバンドとの間の 1400 cm^{-1} のフラーレンの非常に弱い特徴をまだ保持している。SERSの増大因子は波長と共に増大するため(信号自体は減少するが)、こうしたことが起こり
40
うる。研究した構造体のラマンスペクトルでは、CNTに関連した顕著なGバンドが 1600 cm^{-1} に見られ、弱い分散的なDバンドが励起エネルギーに応じて $1320\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ に見られる。さらに、 1400 cm^{-1} 及び 1370 cm^{-1} の特徴は、純粋な C_{60} の場合の $A_g(2)$ 五角形モードの 1469 cm^{-1} ピーク及び一次ラマン $H_g(2)$ モードの 1427 cm^{-1} ピークと比べてかなりシフトしているが、フラーレンと関連付けることができる。ある先行技術の C_{60} 改質CNTの場合、フラーレンの信号においてほとんどシフトはなかった。このことは、フラーレンをCNTと一緒に単に機械的に粉碎した場合、本特許出願に記載されたものとは基本的に異なる構造体が製造されることを示している。 $A_g(2)$ 及び $H_g(2)$ モードのそのような劇的な緩和は、CNTとの強い相互作用のためにUVに見られる電子スペクトルの再構成と関連している可能性がある。

【0088】

重要な点として、先行技術のフラーレンとCNTとの機械的粉碎によって製造されたC
50

C_{60} -CNTナノ複合材のラマンスペクトルでは、 C_{60} ピークの位置に類似のシフトが見られなかったが、これは比較した構造体間に基本的な相違があることを示している。

【0089】

ジクロロメタンをマトリックスとして有するフラーレン官能基化CNT試料から得られたMALDI-TOFスペクトル(図8)は、最高3個までの酸素原子を含有する種々のイオン化及び水素化フラーレンのピークを示している。主なMALDI-TOFスペクトルのピークは、 C_{60} ($C_{60}H_2$ 、 $C_{60}H_2O$)及び C_{42} ($C_{42}COO$)によるものである。したがって、MALDI-TOFの測定に基づいて、フラーレンはエーテル架橋(C_{54} より大きいフラーレンの場合に好ましい)又はエステル架橋(小さいフラーレンの場合)のいずれかを介してCNTにくっ付いていることを知ることができる。この点を確認するため、FT-IR測定を実施した(図9)。エーテル基とエステル基の両方が試料中に存在することから知ることができる。

10

【0090】

CNT上に観察されるフラーレンが共有結合していることを確認するため、くっ付いているフラーレンの蒸発及び溶解の両方を試みた。加熱処理及び溶媒処理の後でもチューブ上にフラーレンが存在することは、フラーレンとCNTとの間の結合が共有結合性であることを示すであろう。不活性なヘリウム又はアルゴン/水素雰囲気下で試料を熱処理しても、観察されたフラーレン-CNT構造体に変化は見られなかった。FFCNTを種々の溶剤(ヘキサン、トルエン及びデカリン(decaline))で注意深く洗浄したが、試験した試料に著しい変質はすこしも生じなかった。さらに、CNTの洗浄後に溶媒を質量分析で検査したが、溶解したフラーレンは少しも存在しないことが明らかになった。このことは、フラーレンがナノチューブに共有結合しているという結論をさらに支持するものである。

20

【0091】

計算に基づいた原子論的密度汎関数法により、エステル基を介して単一の空孔ナノチューブと共有結合したフラーレンからなる系が存在可能であることが示されたが、但し、仮定された構成は、酸化されたフラーレンと一緒に完全なチューブが形成されることに關して準安定である。(図16a)ピーポッド形成及びフラーレンの融解を説明するために適用されて成功してきたハミルトニアン模型による計算により、酸素をベースにした架橋(すなわち酸素含有架橋原子団)のほかに、一部のフラーレンはCNTに直接共有結合するか又は混成の構造体さえ作ることが示された。(8,8)ナノチューブへのフラーレンの種々の結合に関する結果を図16b~eに示す。存在可能な混成の幾何学的形状の1つには、欠陥のあるナノチューブに共有結合した不完全なフラーレン(例えば、半球体のようなフラーレン)が含まれる。枝にある芽を思い起こさせる、共有結合したそのような構造体は、図16d及び16eに示されており、HR-TEM画像で識別できる。これらの構造体中の局所的な結合エネルギーは、 C_{60} 分子中の原子よりも安定でない原子はないことを示唆している。

30

【0092】

混成材料形成のメカニズムに関しては、HR-TEMの観察によると、フラーレンとCNTはどちらも、例えば、COの不均化を触媒するFeナノ粒子の表面に析出する黒鉛状炭素に由来することが示唆されている。これは、そのような触媒の表面に種々の炭素ナノ構造体が形成されることを予想している分子力学シミュレーションの結果によって支持される。一重壁CNT形成の1つのメカニズムは、炭素が継続的に触媒粒子表面に析出して、部分的に触媒粒子を覆う途切れない層が形成される、定常状態の条件におけるものである。この層に七角形の炭素環が存在することは、Feナノ粒子からナノチューブが成長する場所に見られる負のガウスの曲率の必要条件である。カールする炭素層を酸化エッチングすることによって引き起こされるこの負の曲率は、形成される炭素構造体の不安定さと相まって、初期の炭素シートがひとりでに再構成されてフラーレンが形成されるようにすることができる。

40

【0093】

50

フラーレンを製造するこの方法が独特のものであることは、2つの事実によって強力に支持される。第一に、 C_{60} フラーレンの合成は、典型的には豊富な水素の存在下では好まれないが（初期のケージを損傷しうるため）、水素は使用可能なダングリングボンドを迅速に終端させ、このようにして小さなフラーレンを安定化させることができる。説明した実験の段取りにおいて、水素は、導入されるか又はその場で形成されるという点は注目に値する。第二に、最も小さい C_{20} フラーレンは従来の先行技術のプロセスでは観察されなかった。それらは、 C_{60} とは異なり、炭素の凝縮又はクラスター徐冷プロセスではひとりでに形成されないためである。

【0094】

フラーレン官能基化CNTは、導電性CNT上で放出部位として働く非常に多くの高度な曲面による冷電子電界放出(FE)のゆえに、興味深いものである。本発明による材料では、フラーレンは電子放出部位として働くことができ、FEしきい値電圧を下げ、放出電流を増大させることができる。このことは、付着させた平面内の官能基化されていないCNT及びフラーレン官能基化CNTのマットからのFEを測定することにより確認された。測定は、陰極と陽極との間の $450\mu m$ 及び $675\mu m$ のスペーサー及び $2mm$ の孔を用いて行った。平均電流密度対電界を、最もよく知られている電界エミッターから得られた結果と一緒に図10aに示す。FFCNTは、官能基化されていないCNTと比べて、約 $0.65V/\mu m$ という低い電界しきい値(field threshold)及び高電流密度を示した。エッチング剤を添加しなかったこと以外は同様の条件で合成した官能基化されていないCNTの場合、 $2V/\mu m$ ものFEの電界しきい値であったことに注目されたい。図10aの挿入図内のファウラー・ノルトハイム(Fowler-Nordheim)プロットには、電子放出部位の離散的性質の現れである時間的電流パルス(図10bを参照)に対応する、低電流における特徴的な屈曲点がある。調査では、一重壁CNTの製造時のCoMoCAT試料で類似したFE性能が示された。

【0095】

CNTとフラーレンとの間の結合の化学的性質は、付加的な2つの実験観察によっても確認することができる。第一に、共有結合していないフラーレンはTEMのビームに曝されているとCNTの表面で非常によく動くことが知られているが、我々のTEMの観察によるとフラーレンは静止していた。第二に、FEの測定により、CBFFCNTの試料からの電子放出が非常に安定性及び再現性のあるものであることが実証された。フラーレンがCNTに強く結合していないとしたら、それらの脱離の影響が、電界強度による電流の曲線形状における経時変化として実験的に観察されるであろう。

【0096】

本発明は、上記の実施態様の実施例のみに限定されるわけではなく、むしろ特許請求の範囲に記載された発明の思想の範囲内で多数の変更が可能である。

【図面の簡単な説明】

【0097】

【図1】カーボンナノチューブの概略図を示す図である。

【図2】CBFFCNT、CBFFCNT素材、構造及びデバイスの製造方法を配列したブロック図である。

【図3】CBFFCNTのエアロゾルの製造のための本発明の好ましい態様を示す図である。

【図4】HR-TEM画像により測定したフラーレンの粒子径の分布を示す図である。

【図5】CBFFCNTの異なる部分のEELSスペクトルである。

【図6】CBFFCNT、 C_{60} 及び C_{70} 標準試料の紫外-可視吸収スペクトルである。

【図7】官能基化フラーレン試料のラマンスペクトルである。

【図8】LDI-TOFスペクトルである。

【図9】CBFFCNTのFT-IRスペクトルである。

【図10】CBFFCNTの電界放出特性を示す図である。

【図11】CBFFCNTのTEM画像である。

【図 1 2】FT - IR スペクトルである。

【図 1 3】CBFFCNTのTEM画像及びEELS測定を示す図である。

【図 1 4】CBFFCNTのTEM画像及びEELS測定を示す図である。

【図 1 5】EELS スペクトルである。

【図 1 6】ナノチューブ上のフラーレンの結合構造の例を示す図である。

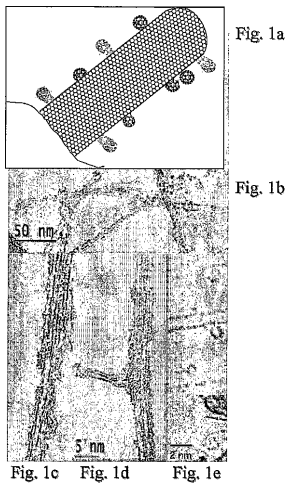
【符号の説明】

【 0 0 9 8 】

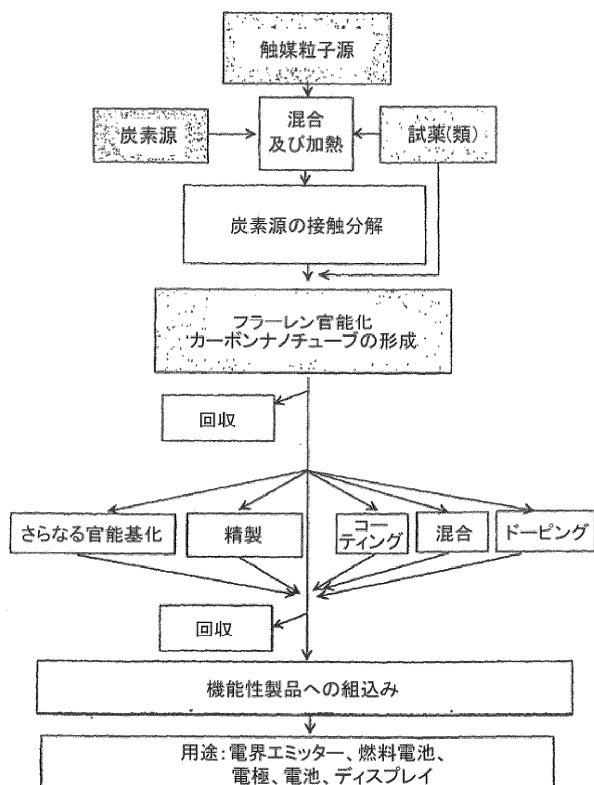
- 1 炭素源の流れ
- 2 貯蔵槽
- 3 貯蔵槽
- 4 源
- 5 プローブ
- 6 反応器
- 7 壁
- 8 飽和器
- 9 熱ワイヤー式発生器
- 1 0 電源

10

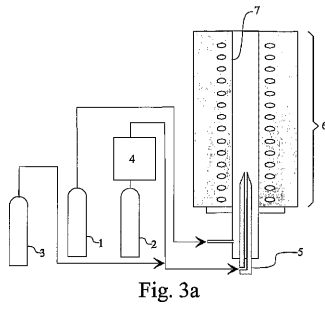
【図 1 a - e】



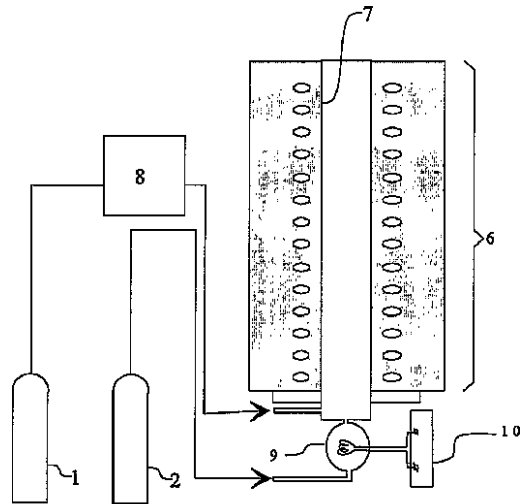
【図 2】



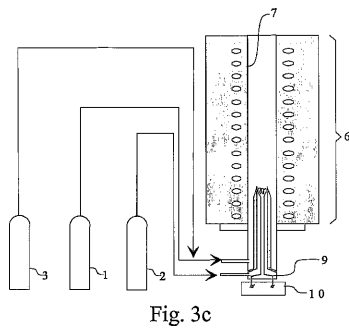
【図 3 a】



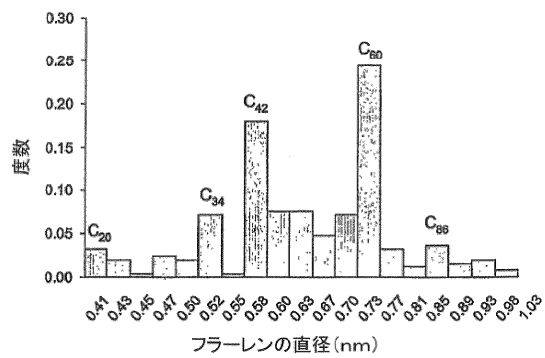
【図 3 b】



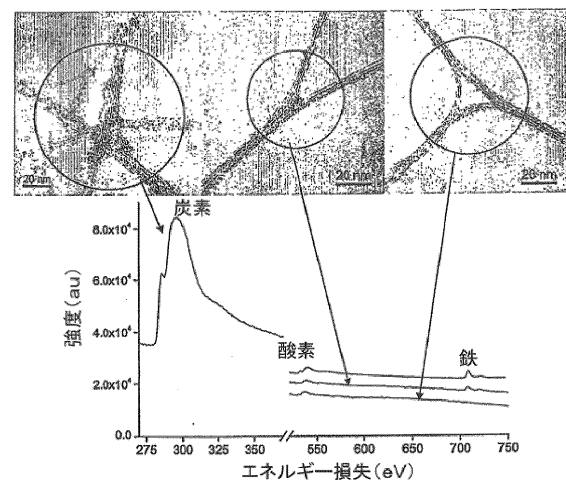
【図 3 c】



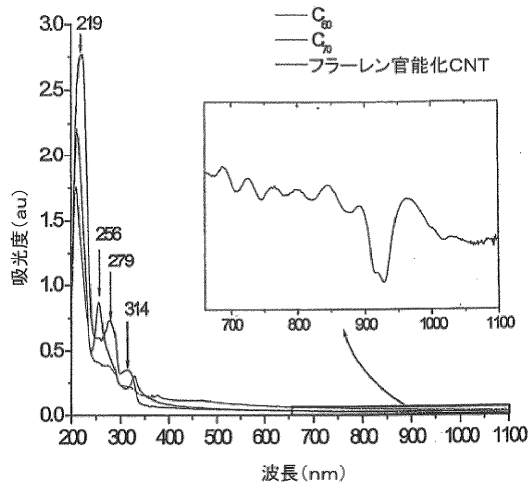
【図 4】



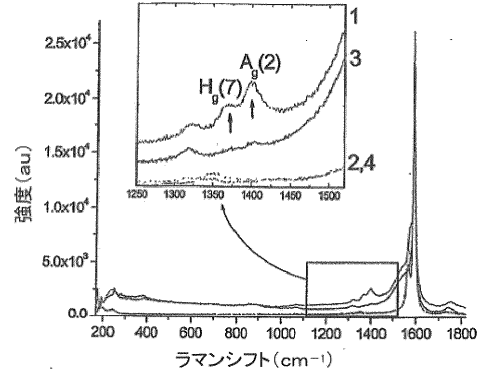
【図 5】



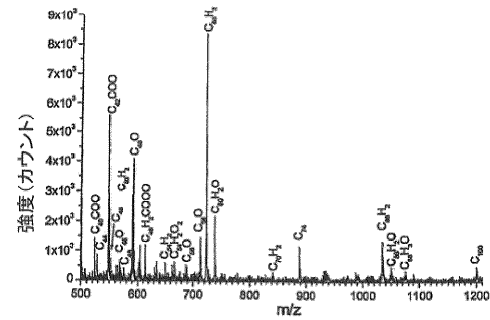
【図 6】



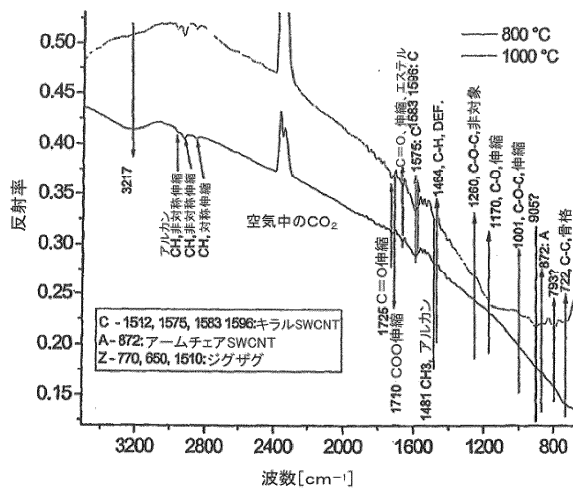
【図 7】



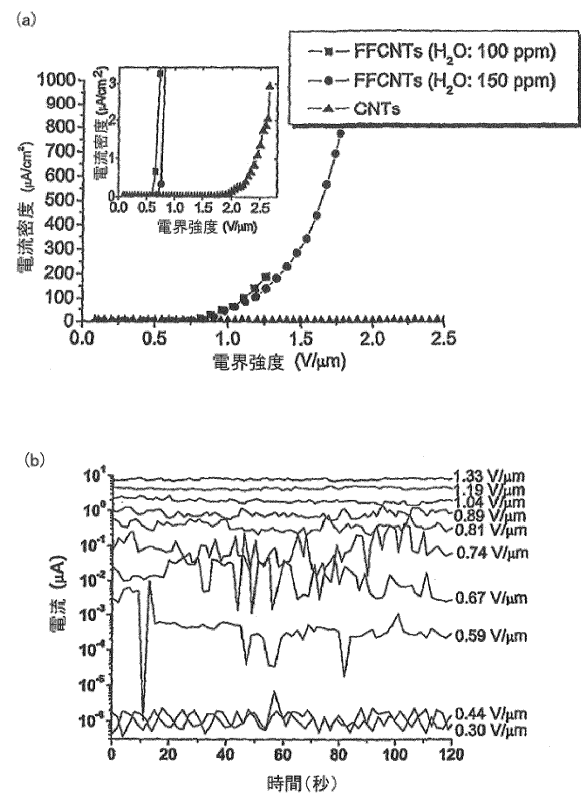
【図 8】



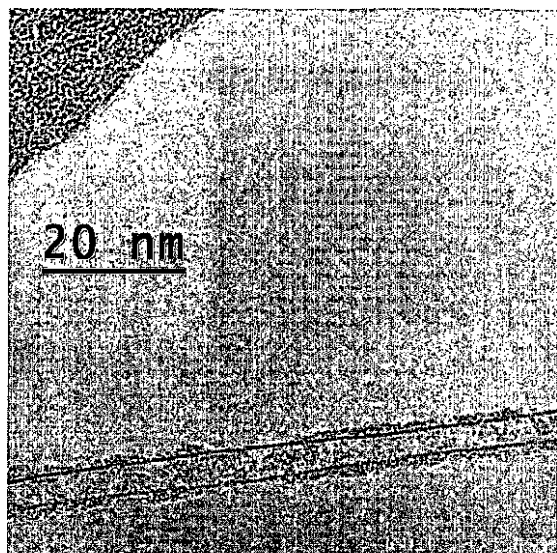
【図 9】



【図 10】



【図 1 1】



【図 1 2】

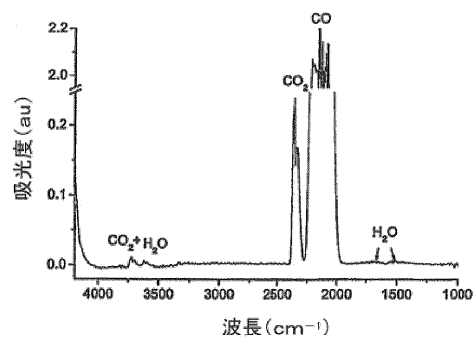
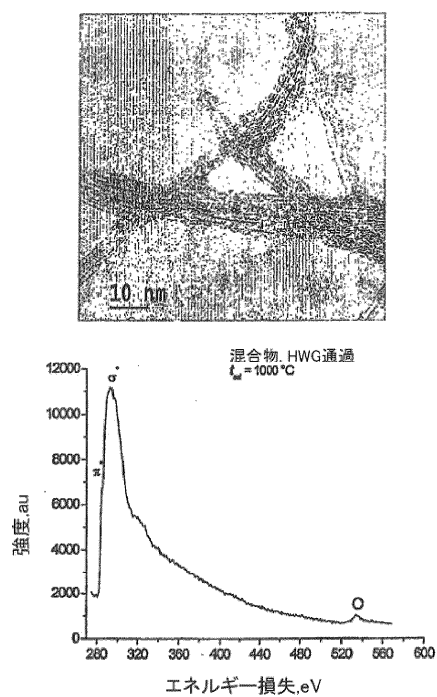
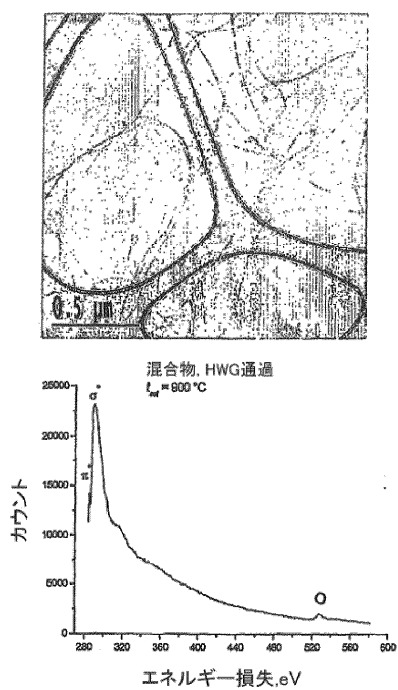


Fig. 11

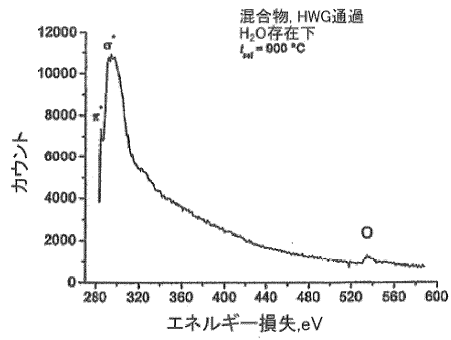
【図 1 3】



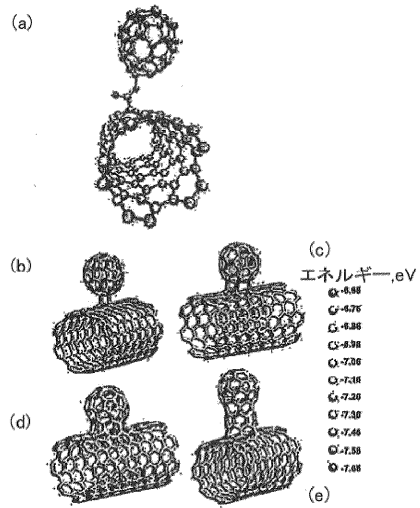
【図 1 4】



【図 15】



【図 16】



フロントページの続き

- (72)発明者 ブラウン デイヴィッド ピー .
フィンランド国 ヘルシンキ ヴァーサンカトゥ 7 ピー 2 8
- (72)発明者 ナシブリン アルバート ジー .
フィンランド国 エスポー スナンラークソ 1 アイ 2 4
- (72)発明者 ジアン ファ
フィンランド国 エスポー サーヴィンクヤ 2 イー 4 5

審査官 森坂 英昭

- (56)参考文献 国際公開第 2 0 0 5 / 0 8 5 1 3 0 (WO , A 1)
Dirk M. GULD, et al , Supramolecular Hybrids of [60]Fullerene and Single-Wall Carbon Nanotubes , CHEMISTRY A EUROPEAN JOURNAL , 2 0 0 6 年 5 月 1 5 日 , Vol.12, No.15 , p3975-3983

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C01B 31/00 - 31/36
B82B 1/00
B82B 3/00
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)