

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3822806号
(P3822806)

(45) 発行日 平成18年9月20日(2006.9.20)

(24) 登録日 平成18年6月30日(2006.6.30)

(51) Int. Cl.		F I		
CO1B	31/02	(2006.01)	CO1B	31/02 1O1F
B82B	3/00	(2006.01)	B82B	3/00
DO1F	9/127	(2006.01)	DO1F	9/127

請求項の数 6 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2001-211277 (P2001-211277)	(73) 特許権者	599004210 中山 喜萬
(22) 出願日	平成13年7月11日(2001.7.11)		大阪府枚方市香里ヶ丘1-14-2 9号 棟 404
(65) 公開番号	特開2003-26410 (P2003-26410A)	(73) 特許権者	591040292 大研化学工業株式会社
(43) 公開日	平成15年1月29日(2003.1.29)		大阪府大阪市城東区放出西2丁目7番19号
審査請求日	平成16年10月19日(2004.10.19)	(74) 代理人	100084342 弁理士 三木 久巳
		(74) 代理人	100082474 弁理士 杉本 丈夫
		(72) 発明者	中山 喜萬 大阪府枚方市香里ヶ丘1丁目14番地の2 、9-404

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノコイルの量産方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

炭素原子を螺旋状に巻回成長させた外直径が1000nm以下のカーボンナノコイルの製造方法において、反応器内部を加熱し、この反応器内部に炭化水素ガスを流通させ、この炭化水素ガスの中にインジウム・スズ・鉄系触媒を粒子状に分散させ、炭化水素を触媒近傍で分解しながら触媒粒子の表面にカーボンナノコイルを成長させることを特徴とするカーボンナノコイルの製造方法。

【請求項2】

前記インジウム・スズ・鉄系触媒を反応器内部に粒子状に噴霧して分散させ、落下中に触媒粒子の表面にカーボンナノコイルを成長させ、落下してきた触媒粒子を下方で回収する請求項1に記載のカーボンナノコイルの製造方法。

【請求項3】

炭素原子を螺旋状に巻回成長させた外直径が1000nm以下のカーボンナノコイルの製造方法において、反応器内部に回転体を配置し、この回転体の周面近傍を加熱し、この反応器内部に炭化水素ガスを流通させ、前記回転体の周面の一部にインジウム・スズ・鉄系触媒の粒子を塗着し、回転中に回転体の触媒面にカーボンナノコイルを成長させ、回転の途中で成長したカーボンナノコイルを回転体から捕集することを特徴とするカーボンナノコイルの製造方法。

【請求項4】

前記回転体は円筒体で、この円筒体を軸心の周りに回転させ、円筒体の表面の軸方向に触

10

20

媒粒子を塗着する請求項3に記載のカーボンナノコイルの製造方法。

【請求項5】

前記インジウム・スズ・鉄系触媒は有機溶媒に分散された触媒粒子からなる請求項1、2、3又は4に記載のカーボンナノコイルの製造方法。

【請求項6】

前記流通が上昇気流又は対流である請求項1～5のいずれかに記載のカーボンナノコイルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、炭素原子を螺旋状に巻回成長させた外直径が1000nm以下のカーボンナノコイルの製造方法に関し、更に詳細には、インジウム・スズ・鉄系触媒を利用して、炭化水素ガスを熱分解しながら触媒表面にカーボンナノコイルを効率的に成長させるカーボンナノコイルの量産方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

1994年にアメリックス等(Amelinckx, X. B. Zhang, D. Bernaerts, X. F. Zhang, V. Ivanov and J. B. Nagy, SCIENCE, 265 (1994) 635)がカーボンナノコイルの生成に成功した。既に生成されていたカーボンマイクロコイルはコイルの外直径がミクロンオーダーでしかもアモルファスであるのに対し、カーボンナノコイルはグラファイト構造であることが解明された。種々のカーボンナノコイルが作成され、最小のコイル外直径は約12nmと極めて小さかった。しかし、そのコイル収率はわずかであり、工業生産に利用できるものではなく、より効率的な製造方法が求められた。

【0003】

彼らの製造方法は、Co、Fe、Niのような金属触媒を微小粉に形成し、この触媒近傍を600～700に加熱し、この触媒に接触するようにアセチレンやベンゼンのような有機ガスを流通させるものであった。しかし、そのコイル収率は極めて小さく工業的に利用できるものではなかった。

【0004】

1999年にリー等(W. Li, S. Xie, W. Liu, R. Zhao, Y. Zhang, W. Zhou and G. Wang, J. Material Sci., 34 (1999) 2745)は、新たにカーボンナノコイルの生成に成功した。彼らの製造方法は、グラファイトシートの外周に鉄粒子を被覆した触媒を中央に置き、700に加熱しながら、アセチレンと窒素の混合ガスを流通させ、触媒表面にカーボンナノコイルを生成させたものである。しかし、この製造方法もコイル収率が小さく、工業的量産法としては極めて不十分なものである。

【0005】

カーボンナノコイルの収率を増大させる鍵は適切な触媒の開発である。このような観点から、本発明者等はカーボンナノコイルの収率を増大させるために種々の触媒を検討し、特にインジウム・スズ・鉄系触媒を用いることによって90%以上の収率を得る事に成功した。そして、その成果を特願平11-377363号及び特願2000-169798として公開するに到った。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

これらの発明はインジウム・スズ・鉄系触媒の有効性を立証したものである。次に必要なことは、このインジウム・スズ・鉄系触媒を用いたカーボンナノコイルの量産方法、つまり連続生産方法の開発である。

【0007】

従って、本発明に係るカーボンナノコイルの量産方法は、インジウム・スズ・鉄系触媒の具体的な使用形態を確立して、触媒の表面にカーボンナノコイルを高密度に成長させ、連続的にカーボンナノコイルを回収する方法を実現する事を目的とする。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 8 】

【 課題を解決するための手段 】

請求項 1 の発明は、炭素原子を螺旋状に巻回成長させた外直径が 1 0 0 0 n m 以下のカーボンナノコイルの製造方法において、反応器内部を加熱し、この反応器内部に炭化水素ガスを流通させ、この炭化水素ガスの中にインジウム・スズ・鉄系触媒を粒子状に分散させ、炭化水素を触媒近傍で分解しながら触媒粒子の表面にカーボンナノコイルを成長させることを特徴とするカーボンナノコイルの製造方法である。

【 0 0 0 9 】

請求項 2 の発明は、前記インジウム・スズ・鉄系触媒を反応器内部に粒子状に噴霧して分散させ、落下中に触媒粒子の表面にカーボンナノコイルを成長させ、落下してきた触媒粒子を下方で回収する請求項 1 に記載のカーボンナノコイルの製造方法である。

10

【 0 0 1 0 】

請求項 3 の発明は、炭素原子を螺旋状に巻回成長させた外直径が 1 0 0 0 n m 以下のカーボンナノコイルの製造方法において、反応器内部に回転体を配置し、この回転体の周面近傍を加熱し、この反応器内部に炭化水素ガスを流通させ、前記回転体の周面の一部にインジウム・スズ・鉄系触媒の粒子を塗着し、回転中に回転体の触媒面にカーボンナノコイルを成長させ、回転の途中で成長したカーボンナノコイルを回転体から捕集することを特徴とするカーボンナノコイルの製造方法である。

【 0 0 1 1 】

請求項 4 の発明は、前記回転体は円筒体で、この円筒体を軸心の周りに回転させ、円筒体の表面の軸方向に触媒粒子を塗着する請求項 3 に記載のカーボンナノコイルの製造方法である。

20

【 0 0 1 2 】

請求項 5 の発明は、前記インジウム・スズ・鉄系触媒は有機溶媒に分散された触媒粒子からなる請求項 1、2、3 又は 4 に記載のカーボンナノコイルの製造方法である。

【 0 0 1 3 】

【 発明の実施の形態 】

本発明者等はカーボンナノコイルの大量合成につき鋭意研究した結果、その合成触媒としてインジウム・スズ・鉄系触媒が極めて有効であることを既に発見している。この発見に引き続き、本件発明では、このインジウム・スズ・鉄系触媒を粒子状に分散させて表面積を増大させ、この増大した触媒表面にカーボンナノコイルを生成させることにより、カーボンナノコイルの更なる量産方法を実現したものである。

30

【 0 0 1 4 】

本発明で用いられるインジウム・スズ・鉄系触媒の粒子の製造方法には各種の方法がある。第 1 には、インジウム含有有機化合物とスズ含有有機化合物と鉄含有有機化合物を有機溶媒中で混合して有機液を形成し、この有機液を基板に塗着乾燥させて有機膜を形成し、この有機膜を焼成してインジウム・スズ・鉄膜を形成し、このインジウム・スズ・鉄膜を粒子状に削り落として触媒粒子を形成する方法である。

【 0 0 1 5 】

第 2 の方法は、インジウム含有有機化合物とスズ含有有機化合物を有機溶媒に分散させて有機液を形成し、この有機液を基板に塗着して有機膜を形成し、この有機膜を焼成してインジウム・スズ膜を形成し、このインジウム・スズ膜の表面に鉄膜を形成し、この膜状物を粒子状に削り落として触媒粒子を形成する方法である。前記インジウム・スズ膜はインジウム酸化物とスズ酸化物の混合膜である場合を含む。

40

【 0 0 1 6 】

第 3 の方法は、インジウム含有有機化合物とスズ含有有機化合物と鉄含有有機化合物を有機溶媒中で混合して有機液を形成し、この有機液を焼成炉の中でスプレー状に噴霧して有機粒子を形成し、この有機粒子が焼成炉を落下する中で加熱されて有機成分が除去され、インジウム・スズ・鉄系の触媒粒子が下方に堆積される方法である。

【 0 0 1 7 】

50

第4の方法は、インジウム金属とスズ金属と鉄金属からインジウム・スズ・鉄の3元合金を形成し、この3元合金を溶融し、この溶融合金を粒子状に噴霧して落下中に冷却させて触媒粒子として回収する方法である。

【0018】

上記のインジウム含有有機化合物とスズ含有有機化合物と鉄含有有機化合物としては、公知の金属有機化合物が用いられる。例えば、トリメチルインジウム、トリフェニルインジウム、オクチル酸インジウム、カルボン酸インジウム、トリエチルスズ、トリメチルスズ、テトラフェニルスズ、オクチル酸スズ、カルボン酸スズ、カルボン酸鉄、鉄カルボニル、鉄カルボニル誘導体、鉄ニトロシル、鉄ニトロシル誘導体などがある。これら以外の公知の各種有機金属錯体なども用いられる。特に、有機溶媒に可溶性な金属有機化合物が有用

10

【0019】

また、前記有機溶媒には、アセトン、トルエン、ベンゼン、アルコールなど公知の有機溶媒が用いられる。特に、インジウム含有有機化合物、スズ含有有機化合物及び鉄含有有機化合物を溶解ないし分散させる有機溶媒が有用である。

【0020】

本発明では、反応器内部に炭化水素ガスを流通させ、この炭化水素ガスの中にインジウム・スズ・鉄系触媒を粒子状に分散させ、炭化水素を触媒近傍で分解しながら触媒粒子の表面にカーボンナノコイルを成長させることを特徴とする。

【0021】

触媒粒子の分散の具体例として、前記インジウム・スズ・鉄系触媒を反応器内部に粒子状に噴霧して分散させ、落下中に触媒粒子の表面にカーボンナノコイルを成長させ、落下してきた触媒粒子を下方で回収する。

20

【0022】

即ち、有機溶媒の中に前記のインジウム・スズ・鉄系の触媒粒子を分散させ、この触媒分散溶液を反応器内にスプレー状に噴霧する。噴霧する事によって微小霧が反応器内に広く分散し、反応器内の熱によって有機溶媒は蒸発し、大面積の触媒粒子の表面が炭化水素ガスと高温雰囲気の中で接触する。

【0023】

炭化水素は触媒粒子表面で分解し、触媒粒子表面にカーボンナノコイルが成長する。触媒粒子は次第に落下し、この落下過程の中でカーボンナノコイルが高密度に成長し、触媒粒子は下方の受け部に堆積する。この触媒粒子からカーボンナノコイルを掻き落としてカーボンナノコイルだけを回収する。

30

【0024】

触媒は粒子状であるから、平面状の触媒と比較してもその表面積は極めて大きいことが分かる。粒径が小さいほど表面積を増大できる。この表面にカーボンナノコイルが高密度に成長するから、平面状触媒と比較しても大量のカーボンナノコイルが製造できる。また、触媒粒子の分散噴霧は反応器内で連続的に行なえるから、カーボンナノコイルを工業的に量産する方法を実現できる。

【0025】

また、他の方法として、反応器内部に回転体を配置し、この回転体の周面近傍を加熱し、この反応器内部に炭化水素ガスを流通させ、前記回転体の周面の一部にインジウム・スズ・鉄系触媒の粒子を塗着し、回転中に回転体の触媒面にカーボンナノコイルを成長させ、回転の途中で成長したカーボンナノコイルを回転体から捕集する方法が提供される。

40

【0026】

この方法は、回転体を回転させながら、触媒の塗着作業とカーボンナノコイルの捕集が連続的に行なえるものである。即ち、回転体の下方の表面に有機溶媒に分散させた触媒粒子をスプレー噴霧して所要面積に触媒粒子を塗着する。回転に連れて、触媒表面にカーボンナノコイルが成長し、回転の途中で例えばスクレイパーによりカーボンナノコイルを掻き落として回収する。捕集方法は吸引や吹き落とし等各種の方法が利用できる。

50

【0027】

スクレイパーによって触媒も一緒に掻き落とされるから、触媒面が下方位置にきた段階で再び触媒をスプレー噴霧する。回転体は反応器の中を回転し、反応器には炭化水素ガスが流されているから、触媒の塗着とカーボンナノコイルの捕集が同時的に行なえ、この工程を連続させる事によってカーボンナノコイルの量産が可能になる。

【0028】

前記回転体として円筒体を用い、この円筒体を軸心の周りに回転させ、円筒体の表面の軸方向に触媒粒子を塗着し、スクレイパーも円筒体表面と軸方向に接触させれば、円筒体の軸長に比例してカーボンナノコイルの量産性が向上する。

【0029】

【実施例】

[実施例1：噴霧触媒粒子表面にカーボンナノコイルを生成]

100mlのトルエンに、オクチル酸インジウム8.1gとオクチル酸スズ0.7gとオクチル酸鉄0.7gを混入し、超音波攪拌により均一に溶解させた。この有機溶液をガラス板にスプレーし、ファンの自然風で乾燥して有機膜を形成した。このガラス板を450の加熱炉に30分間投入して有機膜を焼成し、有機成分を熱分解してインジウム・スズ・鉄系触媒の膜を形成した。

【0030】

この触媒膜をスクレイパーで掻き落とし、更に乳鉢で微粉化した。粉末の粒径は光学顕微鏡の測定では約7 μ mであった。この微粉末の触媒粒子2.7gをトルエン100mlに分散させて触媒溶液を形成した。

【0031】

クォーツのチューブを鉛直に配設して反応炉を構成し、この反応炉にヘリウムガスを充填した。反応炉の全長を約700にまで加熱した後、ヘリウムガスの1/3をアセチレンに置換し、混合ガスを250sccmの流量で流通させた。

【0032】

この反応炉の上方から、前述した触媒溶液をスプレー噴霧し、できるだけゆっくりと反応炉の中を降下させた。反応炉の下方には受け皿を配置し、落下してきた触媒粒子を堆積させた。降下を更にゆっくりさせる為に上昇気流や対流を反応炉内で形成してもよい。

【0033】

この触媒粒子を走査型電子顕微鏡で観察したところ、触媒粒子の表面にカーボンナノコイルが多数成長しているのが観察された。従って、この方法で触媒粒子の表面にカーボンナノコイルを大量に合成できる事が分かった。

【0034】

[実施例2：回転円筒体表面にカーボンナノコイルを生成]

クォーツチューブを水平に配置して反応炉とし、この反応炉の中にクォーツの回転円筒体を水平に配置した。この回転円筒体は外部の動力により極めてゆっくりと反応炉の中で回転できるようにした。

【0035】

反応炉の下方に開口部を設け、回転円筒体の外周面の一部が外側に露出するようにした。この反応炉にヘリウムガスを充填し、反応炉内部にある回転円筒体の表面を約700にまで加熱した後、ヘリウムガスの1/3をアセチレンに置換し、混合ガスを250sccmの流量で流通させた。

【0036】

回転円筒体の1回転に要する時間を20分に設定し、下方の開口部に露出した回転円筒体の表面に、実施例1で作成した触媒溶液を塗布した。1回転した後、開口部から露出した触媒表面をスクレイパーで掻き落とした。

【0037】

掻き落とした触媒粒子を走査型電子顕微鏡で観察したところ、触媒粒子の表面にカーボンナノコイルが高密度に成長しているのが観察された。従って、この方法で触媒粒子の表面

10

20

30

40

50

にカーボンナノコイルを大量に合成できる事が分かった。

【0038】

本発明は上記実施形態及び実施例に限定されるものではなく、本発明の技術的思想を逸脱しない範囲における種々の変形例、設計変更などをその技術的範囲内に包含するものである。

【0039】

【発明の効果】

請求項1の発明によれば、炭化水素ガスの中にインジウム・スズ・鉄系触媒を粒子状に分散させることにより、触媒粒子の表面にカーボンナノコイルを成長させることができ、この触媒粒子の分散を連続化することによりカーボンナノコイルを工業的規模で量産する事ができる。

10

【0040】

請求項2の発明によれば、インジウム・スズ・鉄系触媒を反応器内部に粒子状に噴霧して分散させ、落下中に触媒粒子の表面にカーボンナノコイルを成長させ、落下してきた触媒粒子を下方で回収することができ、噴霧と回収を連続化することによりカーボンナノコイルの量産方法を実現できる。

【0041】

請求項3の発明によれば、回転体の表面にインジウム・スズ・鉄系触媒粒子を塗着し、反応器内で成長させて、回転の途中で成長したカーボンナノコイルを回転体から捕集するから、触媒粒子の塗着とカーボンナノコイルの回収を連続化することによりカーボンナノコイルの量産化を実現できる。

20

【0042】

請求項4の発明によれば、回転体として円筒体を用い、この円筒体を軸心の周りに回転させ、円筒体の表面の軸方向に触媒粒子を塗着すれば、円筒体の軸長に比例してカーボンナノコイルの製造量を増大化できる。

【0043】

請求項5の発明によれば、インジウム・スズ・鉄系触媒として有機溶媒に分散した触媒粒子を用いるから、この触媒溶液を噴霧したり塗着する事により、カーボンナノチューブの量産化を実現できる。

フロントページの続き

(72)発明者 原田 昭雄

大阪府大阪市城東区放出西2丁目7番19号

大研化学工業株式会社内

審査官 安齋 美佐子

(56)参考文献 特開平10-037024(JP,A)

特開平04-222228(JP,A)

特開2001-192204(JP,A)

特開2001-310130(JP,A)

Science, 1994年, vol.265, p.635-639

Jpn.J.Appl.Phys., 1999年, vol.38, p.L836-838

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 31/02

B82B 3/00

D01F 9/127