

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4704013号
(P4704013)

(45) 発行日 平成23年6月15日(2011.6.15)

(24) 登録日 平成23年3月18日(2011.3.18)

(51) Int.Cl. F1
C01B 31/02 (2006.01) C01B 31/02 I01F

請求項の数 5 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2004-332459 (P2004-332459)	(73) 特許権者	000173809 財団法人電力中央研究所 東京都千代田区大手町1丁目6番1号
(22) 出願日	平成16年11月16日(2004.11.16)	(74) 代理人	100087468 弁理士 村瀬 一美
(65) 公開番号	特開2006-143491 (P2006-143491A)	(72) 発明者	谷 純一 神奈川県横須賀市長坂2-6-1 財団法人電力中央研究所 材料科学研究所内
(43) 公開日	平成18年6月8日(2006.6.8)	(72) 発明者	堂前 雅史 神奈川県横須賀市長坂2-6-1 財団法人電力中央研究所 材料科学研究所内
審査請求日	平成19年9月3日(2007.9.3)	(72) 発明者	太田 文児 神奈川県横須賀市長坂2-6-1 財団法人電力中央研究所 材料科学研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブの製造方法並びに装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

常温で液体でありかつ炭素、水素、酸素で構成される有機溶媒を原料とし、該原料を反応容器中に連続的に供給し、前記反応容器内において前記原料有機溶媒を臨界圧力および臨界温度を超える条件に保持しつつ、前記反応容器内で金属フィラメントを前記反応容器内雰囲気温度以上に加熱して合成することを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項2】

前記有機溶媒はエタノールである請求項1記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項3】

前記金属フィラメントの表面は800以上に加熱されている請求項1または2に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項4】

原料となる有機溶媒を満たす反応容器と、前記反応容器内において容器内雰囲気温度以上に加熱される金属フィラメントと、前記反応容器の外から前記反応容器内の原料を臨界温度以上に加熱する加熱装置と、前記反応容器内に前記原料を連続的に供給すると共に前記装置内の原料を臨界圧力以上に維持する原料供給・排出手段とを備え、前記反応容器内へ連続的に供給される前記原料を前記原料の臨界圧力および臨界温度を超える条件に保持しつつ前記反応容器を流す間に加熱された前記フィラメントに接触させるカーボンナノチューブの連続製造装置。

【請求項 5】

前記金属フィラメントは鉄である請求項 4 記載のカーボンナノチューブの製造装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はカーボンナノチューブの製造方法並びに装置に関する。更に詳述すると、本発明は、超臨界流体を利用したカーボンナノチューブの製造方法並びに装置に関する。

【背景技術】

【0002】

カーボンナノチューブは当初、固体を原料として合成が確認され、同方法は現在でも工業的な製造方法の一つとなっている。次いでガスを原料として用いる CVD (化学気相蒸着) 法による合成が確認されたが、ガスを原料とする場合は、何らかの基板上に薄層として形成させる必要がある。

10

【0003】

その後、液体もしくは超臨界流体を原料としたカーボンナノチューブ製造法が開発された。特許文献 1、2 では超臨界流体と触媒を接触させることによって、カーボンナノチューブを合成する技術を記載している。特許文献 3 では常温常圧の有機溶媒液体中で、金属元素からなる島状微粒子を堆積させたシリコンの基板を通電加熱することにより、基板表面にカーボンナノチューブを析出させる技術について記載している。

【0004】

20

【特許文献 1】特開 2003 - 221217 号公報

【特許文献 2】特開 2002 - 37614 号公報

【特許文献 3】特開 2003 - 12312 号公報

【0005】

しかしながら、上記従来技術のうち固体を原料として用いる技術は収率が低いために、製品コストが高いことが問題である。ガスを原料とする技術および特許文献 3 の技術は、いずれも基板上への成長を基本としているため、カーボンナノチューブを単体で利用する場合には基板から剥離する工程が必要となること、薄膜としての生成を原則としているためナノチューブとしての生成速度は高くないことが問題である。特許文献 3 の製造方法の場合には、1 分で数 μm 厚の成長速度である。また、特許文献 3 においては、ナノチューブを生成させる基板に金属元素からなる島状微粒子を堆積させなければならず、そのために複雑な処理を施す必要がある。

30

【0006】

また、特許文献 1、2 の超臨界流体を利用する方法は、他の方法に比べて比較的生成速度が高いが、反応容器内に原料と触媒を閉じ込めて昇温するという方法であるため、原料が消費されれば反応が停止する。即ち、金属微粒子を触媒として用いる引用文献 1 の製造方法の場合には、触媒金属が生成されたナノチューブで覆われると、そこで反応が止まってしまう。しかも、カーボンナノチューブには触媒が含まれるため、カーボンナノチューブの利用において触媒の存在を嫌う場合には、触媒を除去するための後処理工程例えば酸処理などが必要となる。また、触媒の温度を高めるためには、反応容器全体を昇温する必要があり、熱的な効率が低い。

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、カーボンナノチューブの成長速度が速く、カーボンナノチューブの合成を連続させて大量に得ることができる製造方法並びに装置を提供することを目的とする。さらに本発明は、系全体としての投入エネルギーを低く抑えることができ、高効率でカーボンナノチューブを得ることができる製造方法並びに装置を提供することを目的とする。さらに加うるに本発明は、カーボンナノチューブの単離回収を可能とするカーボンナノチューブの製造方法並びに装置を提供することを目的とする。

50

【課題を解決するための手段】**【0008】**

かかる目的を達成するため、本発明のカーボンナノチューブの製造方法は、常温で液体でありかつ炭素、水素、酸素で構成される有機溶媒を原料とし、該原料を反応容器中に連続的に供給し、前記反応容器内において前記原料有機溶媒を臨界圧力および臨界温度を超える条件に保持しつつ、前記反応容器内で金属フィラメントを前記反応容器内雰囲気温度以上に加熱して合成するものである。

【0009】

ここで、本発明のカーボンナノチューブの製造方法において、有機溶媒はエタノールであることが好ましく、かつ有機溶媒が金属フィラメントに沿う流れを形成していることがより好ましい。また、本発明において、金属フィラメントの表面は800以上に加熱されていることが好ましい。

10

【0010】

また、本発明のカーボンナノチューブの連続製造装置は、原料となる有機溶媒を満たす反応容器と、前記反応容器内において容器内雰囲気温度以上に加熱される金属フィラメントと、前記反応容器の外から前記反応容器内の原料を臨界温度以上に加熱する加熱装置と、前記反応容器内に前記原料を連続的に供給すると共に前記装置内の原料を臨界圧力以上に維持する原料供給・排出手段とを備え、前記反応容器内へ連続的に供給される前記原料を前記原料の臨界圧力および臨界温度を超える条件に保持しつつ加熱された前記金属フィラメントに接触させるものである。

20

【0011】

ここで、本発明のカーボンナノチューブの連続製造装置において、金属フィラメントが鉄であることが好ましい。

【発明の効果】**【0012】**

本発明によれば、カーボンナノチューブの明確な生成原理は十分に解明されていないが、反応容器内にフィラメントからは分離された状態でカーボンナノチューブが凝集していた。これは、臨界圧力および臨界温度を超える条件に保持された原料・有機溶媒は、反応容器内の雰囲気温度以上に加熱された金属フィラメントの表面でフィラメントを起点として生成され、フィラメントの表面で成長し、順次剥離して反応容器内で堆積したものと、あるいはフィラメント表面の熱を受けてフィラメントを起点として生成されたカーボンナノチューブがフィラメントから離れたフィラメント表面よりも温度の低い場所で堆積するようにして成長したためであると推測される。

30

【0013】

このため、本発明によると、触媒に相当する金属フィラメントが生成カーボンナノチューブで覆われることなく、反応速度を低下させずに連続生成されるため、原料の連続供給による連続反応でカーボンナノチューブを高効率で大量合成することができる。

【0014】

しかも、カーボンナノチューブは金属フィラメントから剥離されて単離回収されるため、金属・触媒を取り込むことがなく、カーボンナノチューブの利用において触媒の存在を嫌う場合にも触媒を除去するための後処理工程を必要としない。

40

【0015】

さらに本発明によると、金属フィラメントだけを高温に加熱する局所加熱であるため、系全体としての投入エネルギーを低く抑えながら、高効率でカーボンナノチューブを得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】**【0016】**

以下、本発明の構成を図面に示す最良の形態に基づいて詳細に説明する。

【0017】

図1及び図2に本発明のカーボンナノチューブの製造方法を実施する装置の一実施形態

50

を示す。このカーボンナノチューブの製造装置は、原料となる有機溶媒を満たす反応容器 103 と、反応容器 103 内において容器内雰囲気温度以上に加熱される金属フィラメント 102 と、反応容器 103 の外から反応容器 103 内の原料を臨界温度以上に加熱する加熱装置 104 と、反応容器 103 内に原料を連続的に供給すると共に反応容器 103 内の原料を臨界圧力以上に維持する原料供給・排出手段 105、112 とを備え、反応容器 103 内へ連続的に供給される原料を原料の臨界圧力および臨界温度を超える条件に保持しつつ加熱された金属フィラメント 102 に接触させてカーボンナノチューブを合成するようにしている。例えば、原料となる有機化合物を定量ポンプ 105 によって反応容器 103 に連続供給し、加熱装置 104 による加熱と相まって臨界点を越えるまで昇温、昇圧し、反応容器 103 内に設けた金属フィラメント 102 を通電などで加熱することで雰囲気温度以上に加熱することによって反応を進めるようにしている。

10

【0018】

本発明において、原料となる有機溶媒としては、常温で液体であること、C、H、O 以外の元素を含まないこと、定量ポンプ 105 もしくは背圧弁 112 などの装置構成部品に含まれる樹脂部品を侵食しないこと、化学的に安定であることなどの性状を有していることが好ましい。このような有機溶媒としては、エタノール、メタノール、アセトン、ヘキササン、シクロヘキササンなどを挙げることができる。好ましいものは、エタノールである。エタノールであれば、臨界温度が 243 であり、雰囲気温度はこれを超えていればよく、比較的低い温度で充分反応を進めることができ、エネルギー的に有利である。尚、原料となる有機溶媒は原料タンク 106 に貯留され、必要に応じて供給される。

20

【0019】

本発明の方法においては、このような有機溶媒を定量ポンプ 105 などの送液装置によって反応容器 103 内に連続的に供給するが、この定量ポンプ 105 は原料を供給するとともに、反応容器 103 内を臨界圧力を超える圧力に加圧するための圧力源でもある。本実施形態においては、原料となる有機溶媒は、反応容器 103 内において超臨界流体の状態である必要があり、反応容器 103 内は、原料である有機溶媒の臨界圧力を越えた圧力に保たなければならない。定量ポンプ 105 による送液と出口側に設けられた背圧弁 112 を調整することにより、反応容器 103 内を臨界圧力を越えた圧力にすることができる。尚、図中の符号 111 は圧力計である。

【0020】

本発明において、反応容器中の雰囲気温度は原料である有機溶媒の臨界点を越える必要があるが、この温度を超えていればよく、必要以上に高く保つ必要はない。

30

【0021】

本発明の方法においては、反応容器 103 内で有機溶媒が、このような超臨界流体の状態でない、局所沸騰による不安定な反応が起こるとともに、カーボンナノチューブの生成速度が小さくなる。

【0022】

反応容器 103 内には、金属フィラメント 102 が設けられており、この金属フィラメント 102 は、反応容器 103 内の雰囲気温度以上に加熱されていなければならない。金属フィラメント 102 は反応に必要な熱源となるものであり、金属フィラメント 102 が反応容器 103 内の雰囲気温度未満では、反応が充分進まない。金属フィラメント 102 の温度は、反応容器 103 内の雰囲気温度にもよるが、通常、750 ~ 900、好ましくは 800 ~ 850 である。

40

【0023】

反応に必要な熱源となる金属フィラメント 102 は特別な処理を施さない単なる金属板もしくは金属線でもよい。フィラメント用金属の性状としては、通電加熱できる適度な電気抵抗を有することが望ましい。金属フィラメント 102 の温度は 800 以上であることが好ましいため、フィラメント用金属は融点が 1000 以上であることが望ましい。適宜、金属フィラメント 102 への供給電力を設定するために、大気中において通電試験をすることがあるため、金属フィラメント用の金属は大気中における加熱によって急激に消

50

耗もしくは発火しない程度の耐酸化性を有することなどが好ましい。

【 0 0 2 4 】

このような金属としては、白金、鉄、コバルト、ニッケルなどが挙げられ、好ましいものは鉄である。

【 0 0 2 5 】

本発明の方法においては、生成したカーボンナノチューブが金属フィラメント102から自発的に脱離することに特徴がある。これは、従来の基板の上にカーボンナノチューブを成長させる方法には見られないものである。従来の基板の上に成長したカーボンナノチューブは、基板に強固に付着しており、カーボンナノチューブを基板から剥離して得るには、酸処理などの後工程が必要になるが、本発明の方法ではこれが必要ない。

10

【 0 0 2 6 】

また、本発明の方法では、従来の製法に比較して非常に早い速度でカーボンナノチューブを得ることができるが、これは、生成したカーボンナノチューブがフィラメントから自発的に脱離し、フィラメント上にカーボンナノチューブが堆積しないので、効率よく反応が進むためと考えられる。

【 0 0 2 7 】

従来の方法では、例えば、前記の特許文献3では、金属が島状微粒子のように特殊な形になっていて、これが金属微粒子触媒のように作用するためかここに強固にカーボンナノチューブが付着し、フィラメント上がカーボンナノチューブで覆いつくされてしまう。こうなると、反応は進まない。本発明の方法においては、フィラメントとしては、なんら処理を施さない単なる金属を用い、これを高温に加熱しており、これらが関係するかどうかは不明であるが、フィラメント上に、強固にカーボンナノチューブが付着しない。

20

【 0 0 2 8 】

また、本発明の方法においては、原料の連続的供給を行っているが、これは、本発明の特徴のひとつで、従来の方法には見られないものである。連続的供給により、反応容器内には、供給側から排出側へ供給量に応じた超臨界流体の流れが生じている。フィラメントの下流側にカーボンナノチューブがより積層していることが本発明者等によって観測されており、超臨界流体の流れが、フィラメント上で生成したカーボンナノチューブが脱離して流体中に移行して、フィラメント上に堆積しないことに何か影響している可能性も考えられる。原料の流れが少なくともフィラメントの周囲で起こることは、比較例2の結果より生成チューブのフィラメントからの脱離に必須の条件ではないと考えられるが、反応が進む時間が延長されたり、収率が上昇する効果が得られることから好ましい条件であると考えられる。また、反応容器は原料の入口と出口を離して両端に設けた筒状のものに限られず、原料の入口と出口を1つの面に平行に配置する鍋型の容器であっても良い。この場合、鍋型の容器を閉じる蓋部材に原料の入口と出口を設けて蓋から原料を入れて蓋から原料を取り出す構造となるため、フィラメントから脱離した生成物は鍋底に沈降するか原料中に拡散し、フィラメントの表面に堆積することはない。

30

【 0 0 2 9 】

いずれにしろ、理由は明らかではないが、本発明の方法では、実施例に示す実験装置においてさえも、20分で0.8gものカーボンナノチューブが得られ、従来の、例えば特許文献1に記載されている方法では6時間で0.67gであることと比較しても、非常に生成速度が大きいものであることは明白である。

40

【 0 0 3 0 】

本発明の方法は、原料を連続的に供給することによりナノチューブの合成を連続させ、カーボンナノチューブとの分離が難しい微粒子状の触媒を用いず、反応に必要な加熱源を局所に絞ることにより系全体としての投入エネルギーを低く抑えており、また、カーボンナノチューブと基板との分離の工程の必要がなく、非常に効率よく、微粒子状の触媒を取り込んでいないカーボンナノチューブを得ることのできる製造方法である。

【 0 0 3 1 】

次に、本発明の方法に用いられる反応装置をより具体的に説明する。

50

本発明の実施に必要な機器は、原料の臨界圧力および臨界温度以上に耐えられる反応容器および配管、原料の臨界圧力以上の耐圧能力を有する定量ポンプおよび背圧弁、原料の臨界温度以上に加熱できる加熱機構、温度計測器、圧力計測器、反応容器内で通電加熱するためのフィラメントおよび導線、反応容器内に導線を導入するための絶縁性能を有する耐圧シール、フィラメントに電流を供給するための可変出力電源、原料タンクである。また、必要に応じて排ガス処理装置、反応容器入口側に設置する予熱器、反応容器出口側に設置する冷却器、ポンプ後段に設置する逆止弁、反応容器に接続する安全弁などを装置の規模や能力に応じて適切に付加することが好ましい。

【0032】

図1に示す装置の例によると、反応容器103は入口側に高圧定量ポンプ105、出口側に背圧弁112を備え、横置きに設置されている。111は圧力計である。106は原料タンクであり、ここから、原料が定量ポンプ105により、反応容器103に連続的に供給される。反応容器103内の圧力は背圧弁112により、原料の臨界圧力を超えるように調整される。104は反応容器103を加熱するための電気炉であり、これにより、反応容器103内の原料が臨界温度を超えるように調整される。109、110は熱電対、107、108は温度計測器であり、反応容器内の雰囲気温度、電気炉の温度が監視され、これらが適正範囲にあるように適宜加熱炉104の出力が調整される。反応容器103内には金属フィラメント102が設けられており、可変出力電源101で通電し加熱することができる。この金属フィラメント102を反応容器103内の雰囲気温度以上とすることで、カーボンナノチューブを生成させることができる。

【0033】

ここで、反応容器103は金属フィラメント102よりも上流側に原料の入口が、下流側に出口が設けられていることが好ましく、金属フィラメント102の主たる加熱面が原料の流れに沿って配置されることが好ましい。この場合には、原料の流れがフィラメント102の表面に成長するカーボンナノチューブを剥離して連れ去るのに有利に作用するものであることから、チューブ生成物をフィラメント近傍から移動させる手段を別途設ける必要が無い。

【0034】

図2に金属フィラメント102の詳細図を示す。金属フィラメント102は、根本部分がセラミックス製保護管201で覆われ、導線202を絶縁シールしている。導線202の先端には、金属フィラメント203がスポット溶接によって取り付けられている。

【0035】

本発明では定量ポンプによる連続的な原料の供給によって、短時間で多量のナノチューブを生成させることを特徴とする。このため、装置の反応容器は、生成したナノチューブを適当な量保持できる容量を有することが望ましい。また、適切な排出機構によって生成物を連続的に装置外に取り出すことにより、さらに生産性の向上が期待できる。

【実施例】

【0036】

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0037】

実施例1

長さ約30cm、外径12.7mm、内径約8mmのSUS316製チューブを反応容器として用いた。装置全体は図1に示すような構成となっており、反応容器の入口側に原料を供給する高圧定量ポンプを、出口側に背圧弁をそれぞれ有する。また、絶縁性を有する耐圧シール材を介して2本のニッケル製導線を反応容器内に導いている。導線は反応容器内にて図2に示すように酸化アルミニウムの保護管によって保護しており、先端にはフィラメントとして金属薄板（ここでは、長さ約20mm、幅約1.5mm、厚さ約0.5mmの純鉄板）をスポット溶接によって取り付けられている。

【0038】

原料のエタノールを定量ポンプで2 c c / m i nの速度で供給し、背圧弁を調整することによって反応容器内の圧力をエタノールの臨界圧力(6 . 4 M P a)を超える10 M P aに設定した。また、反応容器を外部から、電気炉で加熱することによりエタノールの臨界温度(243)を超える300 まで昇温した。引き続き、金属薄板に通電することによって板表面の温度を800 以上に加熱した。通電前は背圧弁下流側にはエタノールを主成分とする流体が供給量とほぼ同量排出されたが、通電後はガスが主として排出されており、反応が通電後に生じたことを示唆している。なお、ガスの成分には約45%のメタンと約20%の水素が含まれており、雰囲気還元側に傾いていることが示唆されている。つまり、カーボンナノチューブが酸化されにくいという点で、好ましい雰囲気が自ずと形成されている。20分間通電後、容器の加熱も停止した。冷却後に容器を開放したと

10

【0039】

生成した粉体を透過型電子顕微鏡で観察したところ図3に示すような、いわゆるカーボンナノチューブであることが判明した。チューブは外径が10~100nm、長さが数μmであり、らせん状のものを主として、一部に直線状のものも存在していた。観察した範囲内において、グラファイト等、カーボンナノチューブ以外の形態をとる炭素は認められなかった。また、カーボンナノチューブの端には金属粒子などの異物の付着は認められなかった。即ち、金属・触媒がカーボンナノチューブに取り込まれた形跡はなく、金属・触媒を除去する工程(酸処理など)を必要としない。

20

【0040】

比較例1

反応容器内の温度を25 とした以外は実施例1と同様に行った。肉眼で認められる生成物は存在しなかった。

【0041】

比較例2

フィラメントの通電直前に溶液の注入を停止した以外は実施例1と同様に行った。カーボンナノチューブは約0.05g生成していたが、これは実施例1の生成量の10分の1以下である。また、反応容器内に原料のエタノールはほとんど残留していなかった。ここで、生成したチューブの一部は、反応管の内壁に付着していた。このことは、流れが無くともチューブ生成物がフィラメントから自発的に脱離すること、並びに原料の供給さえあれば反応は継続すること即ち原料の枯渇が生産量の低下を招いていることを意味している。

30

【産業上の利用可能性】

【0042】

本発明により、効率よく、大量のカーボンナノチューブを得ることができ、得られたカーボンナノチューブは、燃料電池、二次電池の電極、電界放出素子、原子間力顕微鏡の探触子などに用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【0043】

【図1】カーボンナノチューブを連続的に合成する装置の1例の模式的構成を示すものである。

40

【図2】反応容器内に設置するフィラメントの詳細図である。

【図3】生成したカーボンナノチューブの透過電子顕微鏡写真である。

【符号の説明】

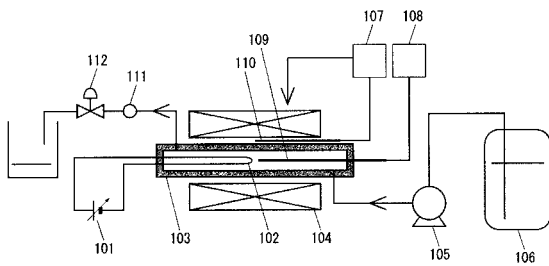
【0044】

- 101 可変出力電源
- 102 フィラメント
- 103 反応容器
- 104 電気炉

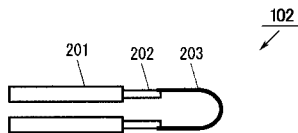
50

- 1 0 5 定量ポンプ
- 1 0 6 原料タンク
- 1 0 7 温度計測器
- 1 0 8 温度計測器
- 1 0 9 熱電対
- 1 1 0 熱電対
- 1 1 1 圧力計
- 1 1 2 背圧弁
- 2 0 1 セラミックス製保護管
- 2 0 2 導線
- 2 0 3 フィラメント
- 3 0 1 らせん状のナノチューブ
- 3 0 2 直線状のナノチューブ
- 3 0 3 観察用のメッシュ(コロジオン膜)

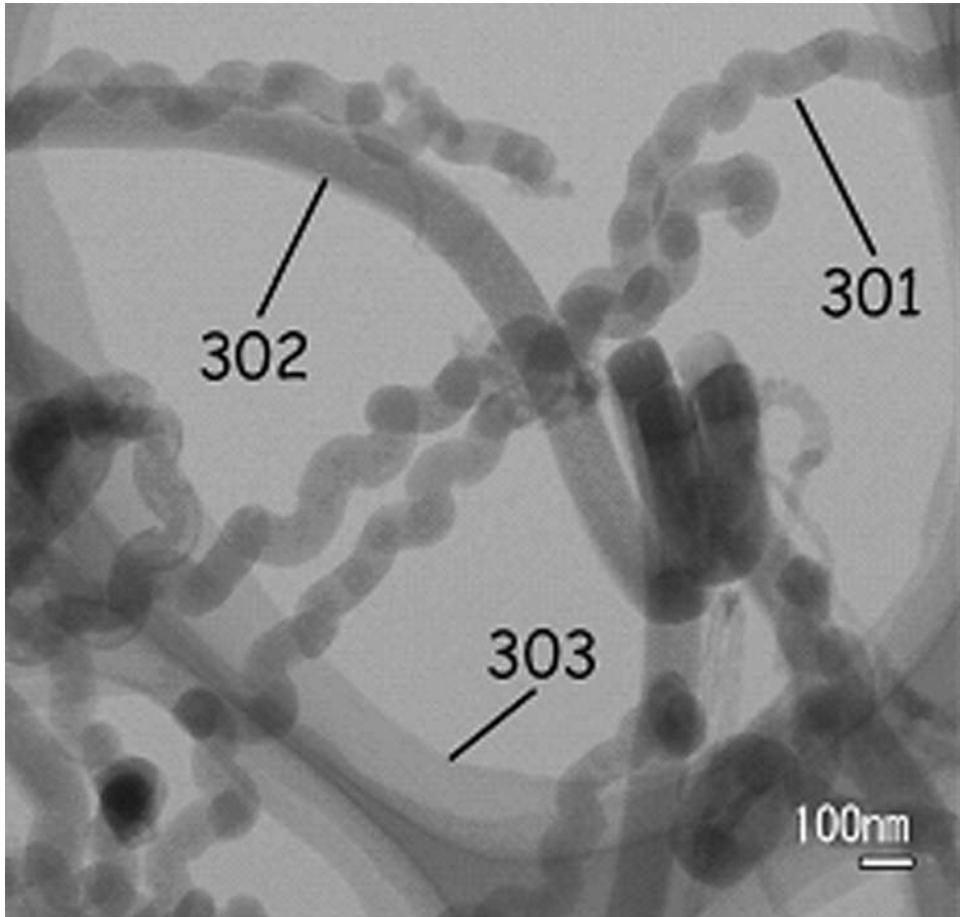
【図1】



【図2】



【 図 3 】



フロントページの続き

審査官 藤代 佳

(56)参考文献 特開2003-012312(JP,A)
特開2004-244309(JP,A)
特開昭56-017915(JP,A)
特開2003-342840(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C01B31/02
JSTPlus(JDreamII)