

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4126072号  
(P4126072)

(45) 発行日 平成20年7月30日(2008.7.30)

(24) 登録日 平成20年5月16日(2008.5.16)

(51) Int.Cl. F 1  
C O 1 B 31/02 (2006.01) C O 1 B 31/02 1 O 1 F

請求項の数 8 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2006-507792 (P2006-507792)	(73) 特許権者	504393390
(86) (22) 出願日	平成16年3月31日(2004.3.31)		コリア リサーチ インスティテュート
(65) 公表番号	特表2006-522000 (P2006-522000A)		オブ ケミカル テクノロジー
(43) 公表日	平成18年9月28日(2006.9.28)		大韓民国、305-343 テジョン-シ
(86) 国際出願番号	PCT/KR2004/000745		ティ、ユソング、チャンドン 100
(87) 国際公開番号	W02004/087565	(74) 代理人	100082670
(87) 国際公開日	平成16年10月14日(2004.10.14)		弁理士 西脇 民雄
審査請求日	平成17年11月17日(2005.11.17)	(72) 発明者	リュ ビョン ファン
(31) 優先権主張番号	10-2003-0020858		大韓民国 302-743 テジョン ソ
(32) 優先日	平成15年4月2日(2003.4.2)		グ サムチョードン チョンソル アパ
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		ートメント 10-101

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液相の炭素源からカーボンナノチューブを製造する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

液相の炭化水素系物質を炭素源として用い、前記炭素源を臨界温度および臨界圧力の領域へ加熱および加圧した後、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)および鉄(Fe)の遷移金属と、白金(Pt)およびパラジウム(Pd)の貴金属からなる群から選ばれた1種または2種以上の金属と酢酸、塩酸、硫酸、または硝酸との金属酸塩である自生的金属種触媒の存在下で前記炭素源を反応させ、冷却してカーボンナノチューブに成長させることを特徴とする液相法によるカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 2】

前記炭化水素系物質が80~99.999重量%と金属種触媒が0.001~20重量%の量で用いられることを特徴とする請求項1記載のカーボンナノチューブの製造方法。

10

【請求項 3】

前記炭化水素系物質が、飽和炭化水素、不飽和炭化水素、芳香族炭化水素およびこれらの誘導体からなる群から選ばれた1種または2種以上の炭化水素であることを特徴とする請求項1記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 4】

前記炭素源の臨界状態を維持する反応温度が200~800の範囲であることを特徴とする請求項1記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 5】

20

前記炭素源の臨界状態を維持する反応圧力が1～400気圧の範囲であることを特徴とする請求項1記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項6】

前記炭素源の臨界状態を1分～30時間保持することを特徴とする請求項1記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項7】

前記加熱の加熱速度および前記冷却の冷却速度を0.01～50/minの範囲内で調節することを特徴とする請求項1記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項8】

前記加熱速度を1～30/minの範囲および前記冷却速度を0.1～10/minの範囲内で調節することを特徴とする請求項7記載のカーボンナノチューブの製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液相の炭素源からカーボンナノチューブを製造する方法に関し、さらに詳しくは、本発明は液相の炭化水素系物質を炭素源として用い、前記炭素源を臨界温度および臨界圧力の領域へ加熱および加圧して液相と気相が平衡をなす条件を保持した後、金属種触媒の存在下で炭素源を反応させ、冷却してカーボンナノチューブに成長させるカーボンナノチューブの製造方法に関する。

20

【0002】

本発明に係るカーボンナノチューブの製造方法は、以下の利点を有する。すなわち、ガス相の炭素源からカーボンナノチューブを製造する既知の方法とは異なり、液相の炭素源を用いるので、原料の取り扱いが比較的簡単であり、また使用する炭素源の臨界領域に対応する比較的低い温度及び圧力を維持するマイルドな条件下にカーボンナノチューブを製造することが可能であるのでコスト効率的に商業的あるいは工業的に製造するようにスケールアップすることができる。

【0003】

カーボンナノチューブは、一つの炭素原子に対して隣り合う三つの炭素原子が結合して、六角環形を形成して、これらが蜂の巣の形状の六角環状に繰り返されシート状に巻かれた円筒状のチューブ構造を有する。カーボンナノチューブは、その構造により熱的、化学的及び機械的に非常に安定であり、かつ電気的特性が大きく変化するという優れた特性を有する。その応用分野は、ナノ電気素子、電界放出エミッタ、水素及びイオン貯蔵、複合体、触媒担体、センサーなども含め非常に幅広い。

30

【0004】

現在まで知られている一般的なカーボンナノチューブの製造方法は次の通りである。カーボンナノチューブの製造のための開発途上の方法の初期段階では、電気放電法とレーザー蒸着法によりカーボンナノチューブの構造及び電気的特性に関する研究のため少量のカーボンナノチューブを製造した。その後、カーボンナノチューブを大量生産するために開発された方法として、アーク放電法、レーザー蒸着法、CVD(熱化学蒸着)法、プラズマ合成法などのいくつかの方法が開発されている(特許文献1～4、非特許文献1～2)。これらの従来の方法は、数百～数千の高温範囲においてまたは制御真空下などの苛酷な反応条件下でカーボンナノチューブを少量製造しており、また、いずれも高価な装置を使用する必要があった。したがって、公知の方法によって商業的にカーボンナノチューブを生産するにはまだ多くの問題がある。

40

【0005】

一方、純粋な液相物質を臨界温度( $T_c$ )および臨界圧力( $P_c$ )領域へ加熱および加圧する場合、その相は液体とガス相の間の中間的な特異な特徴を有する。

【0006】

このような単一相は「超臨界流体」と定義され、その流体の状態は臨界温度と臨界圧

50

力によって特徴付けられる。

【 0 0 0 7 】

このような超臨界流体は、気体のような伝達特性と液体のような溶液性質を有し、温度と圧力を適宜調節することによって、気体から液体に変わる相境界に変化を受けずに密度、拡散度、誘電常数などの物理化学的性質について特定な領域に近づけることができる。前記した特性のため超臨界流体は物性を連続的に調節可能な溶媒とみなすことができ、液体と気体の中間的かつ特異な性質を示すため、様々な科学分野で興味ある物質として見られている。

【 特許文献 1 】

米国特許第 5 , 4 2 4 , 0 5 4 号公報

10

【 特許文献 2 】

米国特許第 6 , 2 1 0 , 8 0 0 号公報

【 特許文献 3 】

米国特許第 6 , 2 2 1 , 3 3 0 号公報

【 特許文献 4 】

国際特許公開 W O 9 9 / 0 0 6 6 1 8 A 1 公報

【 非特許文献 1 】

Chemical Physics Letters, Vo1. 376, (5-6)606-611(2003)

【 非特許文献 2 】

Surface and Coatings Technology, Vol. 174-175, (9-10)(2003)81-87

20

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

そこで、本発明者らは、液相法に基づくカーボンナノチューブの従来の製造方法の短所である高温合成、高コスト、および低生産率、小規模生産などの問題を解決するために鋭意研究した。その結果、本発明者は、炭素源としては室温または加熱および加圧状態で液体状である液相炭化水素系物質を用い、用いられた炭素源の臨界温度および臨界圧力の領域へ、反応条件を調節することで超臨界状態が保持される条件で、金属種触媒の存在下で炭素源を反応させ、冷却してカーボンナノチューブ結晶を成長させる液相炭素源からカーボンナノチューブを製造する方法を確立することによって本発明を完成した。

30

【 0 0 0 9 】

したがって、本発明は、比較的 low コストでカーボンナノチューブの大量生産を可能にする液相炭素源からカーボンナノチューブを製造する方法を提供することにその目的がある。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 0 】

本発明の一つの視点によれば、液相の炭化水素系物質を炭素源として用い、前記炭素源を臨界温度および臨界圧力の領域へ加熱および加圧した後、金属種触媒の存在下で炭素源を反応させ、冷却してカーボンナノチューブを成長させる過程を含んでなる液相炭素源からカーボンナノチューブを製造する方法を提供するものである。

40

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 1 】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【 0 0 1 2 】

本発明に係るカーボンナノチューブの製造方法は、ガス相の炭素源からカーボンナノチューブを製造する従来とは異なり、液相炭素源を用いているため、原料の取り扱いが容易にでき、また、用いられた炭素源の臨界温度、圧力領域範囲に該当する比較的低い温度および圧力条件が保持される温和な条件でもカーボンナノチューブを製造できるので、コスト効率的態様でカーボンナノチューブの大量生産が可能である。

【 0 0 1 3 】

50

本発明では、カーボンナノチューブの炭素骨格を成長させるための炭素源として液相の炭化水素系物質を用い、前記炭素源を高圧反応器で臨界温度および臨界圧力領域に加熱および加圧して液相と気相が平衡をなす超臨界流体を形成する条件でナノカーボンチューブを成長させるので、気相炭素源を用いる既知の方法に比べて比較的より低い温度でもカーボンナノチューブを大量生産できる。すなわち、液相の炭素源を臨界領域付近に加熱および加圧して熱分解し、これにより液相と気相が平衡をなす過程でカーボンナノチューブの形態に成長させる液相炭素源を用いた方法を開発したことに本発明の方法の技術的な特徴がある。本発明で使用される前記炭素源としては、本発明の液相法を適用できる液相の炭化水素系物質であればいずれも使用でき、好ましくは、飽和炭化水素、不飽和炭化水素、芳香族炭化水素およびこれらの誘導体からなる群から選ばれた1種または2種以上の炭化水素系物質とすることができる。

10

## 【0014】

本発明では、金属種触媒として、反応中に自発的に種を生成することが可能な、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)および鉄(Fe)などのような遷移金属、白金(Pt)、パラジウム(Pd)などのような貴金属の金属化合物を使用してもよく、これらの金属化合物は1種または2種以上混合して使用してもよい。すなわち、自発的に種触媒の発生が可能な金属化合物を液相の炭化水素系物質と反応器で反応させることによって反応器内部の温度および圧力により自発的に種を生成させてもよい。本発明では、炭化水素系物質の加熱速度および加圧の制御によって自発的に生成した種触媒を「自発的(自発的)種触媒」と称する。自発的に種の生成が可能な金属化合物は金属を含む塩であって、好ましくは、酢酸、塩酸、硫酸、硝酸などの酸の塩が含まれる。また、還元剤としてアルカリ金属、アルカリ土類金属若しくはこれらの混合金属、または還元力のある化合物を混合使用することがより好ましい。

20

## 【0015】

本発明の方法に係るカーボンナノチューブの製造時には、液相の炭化水素系物質を80~99.999重量%と金属種触媒を0.001~20重量%の量で使用する。前記金属種触媒の含量が0.001重量%未満であると、種触媒として作用するのは非常に困難であるため、カーボンナノチューブの製造が難しくなり、20重量%を超えると、カーボンナノチューブの長さが短くなりすぎる。

## 【0016】

炭素源として用いられる液相の炭化水素系物質の種類によって臨界温度および臨界圧力が互いに異なることもあるが、これにより、選択使用される炭素源の種類によって温度および圧力も変化する可能性はある。本発明の炭素源が液相と気相が平衡をなす臨界状態に至らせる反応温度は概ね200~800の範囲であり、これにより、反応器の内部圧力は概ね1~400気圧範囲である。そして、前記した臨界条件で一定時間反応させるが、反応時間は約1分~30時間が好ましく、これは得ようとするカーボンナノチューブの物理的性質、形状、および収率によって調節することができる。

30

## 【0017】

さらに、本発明に係るカーボンナノチューブの製造方法を行うにおいて、臨界領域に至らせる加熱速度と臨界反応後の冷却速度の調節によってカーボンナノチューブの物理的性質、形状および収率に影響を及ぼす可能性があるためその調節が非常に重要である。

40

## 【0018】

加熱および冷却速度を0.01~50 /分の範囲内に調節することが好ましい。さらに好ましくは、加熱速度は1~30 /分の範囲とし、冷却速度は0.1~10 /分の範囲とする。

## 【0019】

前述のように、カーボンナノチューブを製造するために従来用いられた気相炭素源を使用する既知の方法では、800~1000以上の高温条件を必要とし、CVD(化学蒸着法)用の高価な装備を必要とするが、本発明に係る液相炭素源を用いる方法では約200~800範囲の緩和した温度条件で容易にカーボンナノチューブを大量生産できる

50

。

## 【0020】

なお、本発明の液相法に従って製造されたカーボンナノチューブは、図1の透過電子顕微鏡(TEM)写真から分かるように、直径15~20nmのサイズを有し、図2に示すラマンスペクトル分析結果から確認されるように、1595 $\text{cm}^{-1}$ 付近で炭素のsp<sup>2</sup>結合を確認できるため、本発明の方法によって製造されたカーボンナノチューブはよく成長した黒鉛構造を有することが分かる。

## 【実施例】

以下、本発明を下記実施例及び試験例によってさらに詳細に説明する。ただし、これらは本発明を例示するためのものであり、本発明の範囲はこれらによって制限されない。

## 【実施例1】

## 【0021】

自生的種触媒を生成し、リアルタイムでカーボンナノチューブを製造するために、直径が約10cm、容積が1lである反応容器中に、酢酸コバルト(II)四水和物(Co(Ac)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O)2.49g、還元剤として金属ナトリウム0.6g、反応補助剤としてオレイン酸5.88g、炭化水素系物質としてはフェニルエーテル143.4gを同時に一回で入れて反応を準備した。

## 【0022】

反応温度を500で1時間保持した後反応を終了し、加熱および冷却速度は10/minに固定した。反応が終わった後、反応物を反応器から取り出して分液ロートにおいて蒸留水で十分洗浄して副産物を除去した後、製造されたカーボンナノチューブを乾燥した。

## 【0023】

上で製造されたカーボンナノチューブの透過電子顕微鏡写真を図1に示し、ラマンスペクトルを図2に示す。

## 【実施例2】

## 【0024】

炭化水素系物質としてフェニルエーテル143.4gとイソプロピルアルコール8.0gを用いたことを除いては、前記実施例1と同様な方法でカーボンナノチューブを製造した。

## 【実施例3】

## 【0025】

自生的種触媒の生成時、複合化した種触媒生成のために、Co(Ac)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O1.5g、Fe(Cl)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O0.5gおよびNi(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O0.45gを入れたことを除いては、前記実施例1と同様な方法でカーボンナノチューブを製造した。

## 【参考例1】

## 【0026】

種触媒として予め準備したCo<sub>0.5</sub>-Ni<sub>0.5</sub>-Fe<sub>2.0</sub>系金属のアンモニア錯体1.0gとナトリウム1.0gを反応溶液に添加したことを除いては、前記実施例1と同様な方法でカーボンナノチューブを製造した。

## 【参考例2】

## 【0027】

種触媒として予め準備したCo<sub>0.5</sub>-Ni<sub>0.5</sub>-Fe<sub>2.0</sub>系金属のチオール錯体1.0gとナトリウム1.0gを反応溶液に添加したことを除いては、前記実施例1と同様な方法でカーボンナノチューブを製造した。

## 【0028】

前記実施例1~3の結果から、すべて約20~50nmの直径を有するカーボンナノチューブが合成されることを確認した。

## 【図面の簡単な説明】

10

20

30

40

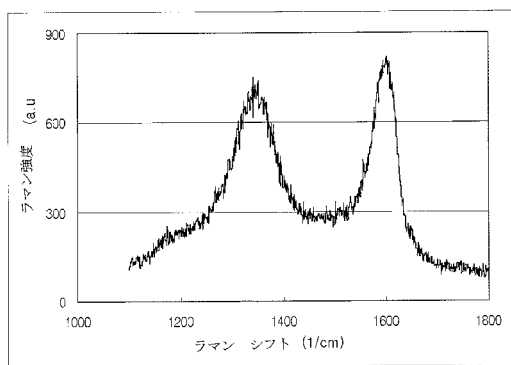
50

【 0 0 2 9 】

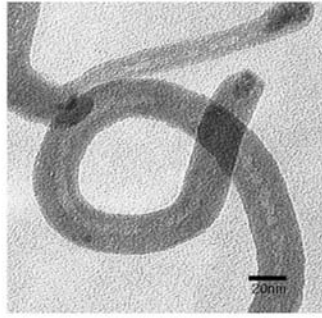
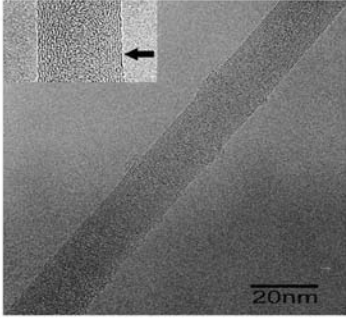
【 図 1 】 本発明の方法によって製造したカーボンナノチューブの透過電子顕微鏡 ( T E M ) 写真である。

【 図 2 】 本発明の方法に従って製造したカーボンナノチューブのラマンスペクトルである。

【 図 2 】



【 1】



## フロントページの続き

- (72)発明者 コン キー ジョン  
大韓民国 305-330 テジョン ユソン-グ チジョク-ドン ヨルマエモウル 858  
4-ダンジ 411-1001
- (72)発明者 チャン ヒュン ジュ  
大韓民国 305-761 テジョン ユソン-グ チョンミン-ドン エクスボ アパートメン  
ト 308-903
- (72)発明者 チョイ ヨン ミン  
大韓民国 302-734 テジョン ソ-グ トウンサン2-ドン テュンジ アパートメント  
107-1204
- (72)発明者 リー ジャエ ド  
大韓民国 301-775 テジョン チュン-グ テピョン 2-ドン サンプ アパートメン  
ト 34-53
- (72)発明者 ジュン ハ キュン  
大韓民国 305-755 テジョン ユソン-グ オウン-ドン 99 ハンビ アパートメン  
ト 116-1105
- (72)発明者 キム チャン ギョン  
大韓民国 305-805 テジョン ユソン-グ シンソ-ドン 160-1 ハンウル アパ  
ートメント 109-1603
- (72)発明者 パク ハン スン  
大韓民国 361-822 チュンチョンブット チョンジュ-シ シンド-グ プンピョン-ド  
ン 1255 テウォン アパートメント 901-303

審査官 壺内 信吾

- (56)参考文献 特開2001-196064(JP,A)  
特開2002-338220(JP,A)  
特開2002-338221(JP,A)  
特開2002-037614(JP,A)  
特開2002-069643(JP,A)  
特表2003-510462(JP,A)  
特開2002-220214(JP,A)  
国際公開第03/022739(WO,A1)  
国際公開第02/076887(WO,A1)  
Mingwang Shao et al., Benzene-thermal route to carbon nanotubes at a moderate temperat  
ure, Carbon, 英国, Elsevier Science Ltd., 2002年, Vol.40, No.15, pp.2961-2973  
YURY G. GOGOTSI et al., FORMATION OF FILAMENTOUS CARBON FROM PARAFORMALDEHYDE UNDER HI  
GH TEMPERATURES AND PRESSURES, Carbon, 英国, Elsevier Science Ltd., 1998年, Vol.36  
, No.7-8, pp.937-942

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C01B31/00-31/36