



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101351404 B

(45) 授权公告日 2011. 11. 02

(21) 申请号 200680050159. 8

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

(22) 申请日 2006. 12. 11

代理人 段承恩 田欣

(30) 优先权数据

380679/2005 2005. 12. 29 JP
088344/2006 2006. 03. 28 JP
181440/2006 2006. 06. 30 JP

(51) Int. Cl.
C01B 31/02 (2006. 01)

审查员 白璐

(85) PCT申请进入国家阶段日
2008. 06. 30

(86) PCT申请的申请数据
PCT/JP2006/324653 2006. 12. 11

(87) PCT申请的公布数据
W02007/074629 JA 2007. 07. 05

(73) 专利权人 东丽株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 佐藤谦一 藤田敬祐 前田至幸
吉川正人 樋口和义

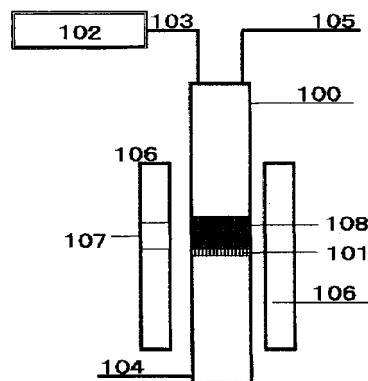
权利要求书 1 页 说明书 17 页 附图 8 页

(54) 发明名称

碳纳米管的制造方法和碳纳米管制造用催化剂

(57) 摘要

本发明利用一种碳纳米管的制造方法来高效率且大量地合成均匀而高品质的碳纳米管,所述碳纳米管的制造方法是使碳纳米管制造用催化剂在存在于立式反应器中的反应器的水平断面方向整个面上的状态下,在 500 ~ 1200℃下与在反应器内以铅垂方向流通的含碳化合物进行接触,所述碳纳米管制造用催化剂是在氧化镁上搭载有金属的粉末状的催化剂,其容积密度为 0. 30g/mL ~ 0. 70g/mL。



1. 一种碳纳米管的制造方法,通过使碳纳米管制造用催化剂存在于立式反应器中的反应器的水平断面方向整个面上,并使含碳化合物在该反应器内以铅垂方向通过,来使该含碳化合物和所述催化剂在 $500 \sim 1200^{\circ}\text{C}$ 进行接触,所述碳纳米管制造用催化剂是在氧化镁上担载有金属的粉末状催化剂,其容积密度为 $0.40\text{g/mL} \sim 0.70\text{g/mL}$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的碳纳米管的制造方法,所述立式反应器是具有以铅垂方向设置的反应器的立式反应器,并具备下述机构,即,含碳化合物以从该立式反应器的一个端部向另一个端部的方向进行流通,并且该含碳化合物以通过由碳纳米管制造用催化剂形成的催化层中的形态进行流通的机构。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的碳纳米管的制造方法,所述立式反应器是流化床型反应器。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的碳纳米管的制造方法,所述氧化镁为轻质氧化镁。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的碳纳米管的制造方法,所述氧化镁具有直径为 $1 \sim 50\text{nm}$ 的细孔。

6. 根据权利要求 5 所述的碳纳米管的制造方法,所述氧化镁的细孔容量为 0.10mL/g 以上。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的碳纳米管的制造方法,所述金属是至少含有 Fe 的金属。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的碳纳米管的制造方法,所述含碳化合物是作为混合气体来流通的,该混合气体中的含碳化合物的浓度为 2 体积%以下。

9. 根据权利要求 1 或 2 所述的碳纳米管的制造方法,所述含碳化合物含有甲烷、乙烷、乙烯、乙炔、丙烷、丙烯中的至少一种。

10. 根据权利要求 1 或 2 所述的碳纳米管的制造方法,所述碳纳米管中,内径为 2nm 以下的碳纳米管为主生成物。

11. 根据权利要求 1 或 2 所述的碳纳米管的制造方法,使所述含碳化合物在其热分解率为 10% 以下的条件下与碳纳米管制造用催化剂进行接触。

12. 根据权利要求 1 或 2 所述的碳纳米管的制造方法,进行流通的所述含碳化合物的线速度为 0.20cm/秒 以上。

13. 根据权利要求 12 所述的碳纳米管的制造方法,所述含碳化合物是碳数为 2 以上的含碳化合物。

14. 根据权利要求 1 或 2 所述的碳纳米管的制造方法,所述含碳化合物是甲烷或含有甲烷的混合物,使其以线速度为 $9.5 \times 10^{-3}\text{cm/秒}$ 以下的线速度与碳纳米管制造用催化剂进行接触。

15. 一种碳纳米管制造用催化剂,是在氧化镁上担载有金属的催化剂,其容积密度为 $0.40\text{g/mL} \sim 0.7\text{g/mL}$ 。

碳纳米管的制造方法和碳纳米管制造用催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及碳纳米管的制造方法。更详细地讲,涉及使在载体上担载有金属的催化剂与含碳化合物在立式反应器中进行接触来制造碳纳米管的方法。

背景技术

[0002] 碳纳米管具有将石墨的烯片卷曲形成为筒状的形状,将卷成为一层的碳纳米管称为单层碳纳米管(单壁碳纳米管),将卷成为两层的碳纳米管称为双层碳纳米管(双壁碳纳米管),将卷成为多层的碳纳米管称为多层碳纳米管(多壁碳纳米管)。碳纳米管具有高的机械强度和高的导电性,因此人们期待着作为燃料电池和锂二次电池用的负极材料、以及作为由与树脂、金属和有机半导体的复合材料形成的高强度树脂、导电性树脂、透明导电薄膜、金属电解粉、陶瓷复合体以及电磁波屏蔽材料的材料。此外,碳纳米管的L/D(长度/外径之比)较大,外径为几个纳米(nm),因此人们期待着其作为扫描式隧道显微镜用探针、电场电子放出源、太阳能电池元件以及微型镊子的材料。另外,碳纳米管具有纳米尺寸的空间,因此人们期待着其作为氢等的吸附材料、医疗用纳米囊以及MRI造影剂的材料。无论哪一种用途的场合,都要求高纯度的碳纳米管,外径细的单层和双层的碳纳米管是有利的。另外,石墨层的缺陷少的碳纳米管在特性上优异。

[0003] 作为碳纳米管的制造方法,已知电弧放电法、激光蒸发法、化学气相生长法(化学气相淀积法)等。其中,作为廉价地制造石墨层缺陷少的高品质的碳纳米管的方法,已知有催化剂化学气相生长法。在催化剂化学气相生长法中,已知有将催化剂担载于载体上来进行的方法。

[0004] 非专利文献1中曾报道了,作为载体使用具有介孔(mesoporous)细孔的氧化镁,作为碳源使用甲烷,作为金属使用钴的双层CNT的合成法。但是,反应器使用了卧式的,因此高效率地合成大量的碳纳米管是困难的。

[0005] 本发明者发现,使在载体上担载有金属的催化剂和含碳化合物在高温下进行接触的方法,是以高收获率得到高品质碳纳米管的方法。另外,以往一般通过将催化剂放置在卧式反应器中来合成碳纳米管,但本发明者们发现,通过使用立式的反应器,可以使原料气体与催化剂均匀地接触,能够高效率地反应(专利文献1)。使用了立式反应器的碳纳米管的合成,在专利文献2中也曾公开。

[0006] 非专利文献1:化学物理通讯(Chemical Physics Letters)368(2003),299~306

[0007] 专利文献1:日本特开2004-123505号公报

[0008] 专利文献2:日本特表2006-511437号公报

发明内容

[0009] 迄今为止在使在载体上担载有金属的催化剂和含碳化合物在立式反应器中进行接触来制作碳纳米管的方法中,精制工序中的载体的去除烦杂,另外,存在原料气体不能在载体上担载有金属的催化剂中均匀通过、引起短路通路等的问题。本发明是鉴于上述情

况而完成的,旨在提供高效率、大量地制造均匀且高品质的碳纳米管的方法。

[0010] 解决上述课题的本发明的碳纳米管的制造方法具有以下构成。

[0011] 一种碳纳米管的制造方法,通过使碳纳米管制造用催化剂存在于立式反应器中的反应器的水平断面方向整个面上,并使含碳化合物在该反应器内以铅垂方向通过,来使该含碳化合物和上述催化剂在 500 ~ 1200℃进行接触,所述碳纳米管制造用催化剂是在氧化镁上担载有金属的粉末状催化剂,其容积密度为 0.30g/mL 以上 0.70g/mL 以下。

[0012] 一种碳纳米管制造用催化剂,是在氧化镁上担载有金属的催化剂,其容积密度为 0.30g/mL 以上 0.70g/mL 以下。

[0013] 发明效果

[0014] 根据本发明,通过使用立式反应器以特定的形态使在氧化镁上担载有金属的特定的催化剂和含碳化合物进行接触来制造碳纳米管的方法,可以高效率地大量合成高品质的碳纳米管,而且精制工序也可以简便化。

附图说明

[0015] 图 1 中的图 1(a) 是表示在反应器 1 中的放置催化剂的台 2 上,催化剂 3 存在于反应器的断面方向整个面的状态的概念图;图 1(b) 是表示在反应器 1 中的放置催化剂的台 2 上,催化剂以外的物体与催化剂的混合物 4 存在于反应器的断面方向整个面的状态的概念图;图 1(c) 是表示从反应器 1 上部喷雾了的催化剂 5 扩展至反应器断面方向整个面上的状态的概念图。

[0016] 图 2 是在实施例 1 中得到的含有碳纳米管的组合物的拉曼分光光谱图。

[0017] 图 3 是在实施例 1 中得到的含有碳纳米管的组合物的分辨率透射电镜照片图。

[0018] 图 4 是在实施例 2 中得到的含有碳纳米管的组合物的拉曼分光光谱图。

[0019] 图 5 是在实施例 3 中得到的含有碳纳米管的组合物的分辨率透射电镜照片图。

[0020] 图 6 是在实施例 3 中得到的含有碳纳米管的组合物的拉曼分光光谱图。

[0021] 图 7 是在实施例 4 中得到的含有碳纳米管的组合物的拉曼分光光谱图。

[0022] 图 8 是在实施例 5 中得到的含有碳纳米管的组合物的拉曼分光光谱图。

[0023] 图 9 是在实施例 6 中得到的含有碳纳米管的组合物的拉曼分光光谱图。

[0024] 图 10 是在实施例 6 中得到的含有碳纳米管的组合物的场致发射型扫描电镜照片图。

[0025] 图 11 是在实施例 6 中得到的含有碳纳米管的组合物的分辨率透射电镜照片图。

[0026] 图 12 是在实施例 10 中使用的流化床装置的概念图。

[0027] 图 13 是在比较例 1 中得到的含有碳纳米管的组合物的拉曼分光光谱图。

[0028] 图 14 是在比较例 1 中得到的含有碳纳米管的组合物的分辨率透射电镜照片图。

[0029] 图 15 是在比较例 2 中得到的含有碳纳米管的组合物的拉曼分光光谱图。

[0030] 图 16 是在比较例 3 中得到的含有碳纳米管的组合物的拉曼分光光谱图。

[0031] 图 17 是在比较例 4 中得到的含有碳纳米管的组合物的拉曼分光光谱图。

[0032] 符号说明

[0033] 1:反应器;2:台;3:催化剂;4:催化剂以外的物体与催化剂的混合物;5:进行了喷雾的催化剂;100:反应器;101:石英烧结板;102:密闭型催化剂供给机;103:催化剂投

入管线 ;104 :原料气体供给管线 ;105 :废气管线 ;106 :加热器 ;107 :检查口 ;108 :催化层

具体实施方式

[0034] 本发明是一种使碳纳米管制造用催化剂存在于立式反应器中的反应器的水平断面方向整个面上的状态下,在 500 ~ 1200°C 使其与含碳化合物进行接触的碳纳米管的制造方法,所述碳纳米管制造用催化剂是在氧化镁上搭载有金属的粉末状的催化剂(以下有时简称为催化剂),其容积密度为 0.30g/mL 以上 0.70g/mL 以下。

[0035] 在本发明中,搭载金属的载体为氧化镁是必需的。通过使作为催化剂的金属搭载在作为载体的氧化镁上,就容易控制金属的粒径,另外,即使金属以高密度存在,在高温下也难以引起烧结(sintering)。因此,能够高效率地大量合成高品质的碳纳米管。此外,由于氧化镁可溶于酸性水溶液中,因此,合成碳纳米管后,只要将得到的组合物用酸性水溶液进行处理,就可以消除氧化镁和金属二者,可以简化精制工序。

[0036] 在本发明中,所谓立式反应器,是具有以铅垂方向(以下有时称为“纵向”)设置的反应器,并具备下述机构,即,含碳化合物以从该反应器的一个端部向另一个端部的方向进行流通,并且该含碳化合物能够以从由碳纳米管制造用催化剂形成的催化层中通过的形态进行流通的机构。反应器可以优选使用例如具有管形状的反应器。再者,在以上所述内容中,所谓铅垂方向,还包括相对于铅垂方向具有少许倾斜角度的方向(例如与水平面成 $90^{\circ} \pm 15^{\circ}$, 优选为 $90^{\circ} \pm 10^{\circ}$)。再者,优选的方向是铅垂方向。另外,含碳化合物的供给部和排出部未必需要为反应器的端部,只要含碳化合物沿上述方向流通,并在其流通过程中从催化层通过即可。

[0037] 在本发明中,催化剂处于其存在于立式反应器中的反应器的水平断面方向整个面的状态。通过这样设定,可以使在氧化镁上搭载有金属的催化剂和含碳化合物有效地接触。在卧式反应器的场合,为了形成为这样的状态,从重力作用的关系上来看,需要从左右夹持催化剂。但是,在碳纳米管的生成反应的场合,由于伴随反应在催化剂上生成碳纳米管,催化剂的体积增加,因此从左右夹持催化剂的方法并不优选。在本发明中,通过将反应器设为立式,在反应器内设置气体可透过的台,在该台上放置催化剂,不从两侧夹持催化剂,就能够使催化剂沿反应器的断面方向均匀地存在。在本发明中,所谓使催化剂存在于立式反应器的水平断面方向整个面的状态,是指催化剂沿水平断面方向扩展至整个台面而看不见催化剂底部的台的状态。作为这样的状态的优选实施方式,例如有以下的方式。

[0038] A. 在反应器内设置气体可以透过的放置催化剂的台(陶瓷过滤器等),以规定的厚度向该台上填充催化剂。该催化层的上下可以有些凹凸(图 1(a))。图 1(a) 是表示在反应器 1 中设置有放置催化剂的台 2,在该台上,催化剂 3 存在于反应器的水平断面方向整个面的状态的概念图。

[0039] B. 在放置与 A 同样的催化剂的台上,将催化剂以外的物体(填充材料)和催化剂混合进行填充。优选该催化层均匀,但上下可以有些凹凸(图 1(b))。图 1(b) 是表示在反应器 1 中设置有放置催化剂的台 2,在该台上,催化剂以外的物体与催化剂的混合物 4 存在于反应器的断面方向整个面的状态的概念图。

[0040] C. 是从反应器上部通过喷雾等使催化剂落下,催化剂粉末介由气体沿反应器水平断面方向均匀地存在的状态(图 1(c))。图 1(c) 是表示从反应器 1 上部喷雾了的催化剂 5

扩展至反应器水平断面方向整个面上的催化剂状态的概念图。

[0041] 立式反应器既可以是流化床型又可以是固定床型。作为流化床型的一例,可以列举如上述 C 的通过喷雾等使催化剂从反应器上部落下的形态、一般被称为沸腾床型的催化剂流动的形态。另外,作为固定床型的例子,可以列举如上述 A 或 B 那样的形态。

[0042] 流化床型例子,通过连续地供给催化剂,连续地取出含有反应后的催化剂和碳纳米管的组合物,可以进行连续的合成,并可以高效率地得到碳纳米管,因此是优选的。

[0043] 与立式反应器相对照,卧式反应器,是指在以横向(水平方向)设置的反应器内设有放置在石英板上的催化剂,含碳化合物从该催化剂上通过而与接触、进行反应的形态的反应装置。在该情况下,在催化剂表面生成碳纳米管,但由于含碳化合物未到达催化剂的内部,因此基本不进行反应。与此相对,采用立式反应器时,原料含碳化合物能够与催化剂整体进行接触,因此能够高效率地合成大量的碳纳米管。

[0044] 发现通过使催化剂的容积密度为 0.30g/mL 以上 0.7g/mL 以下,催化剂与含碳化合物的接触效率变得良好,能够高效率地大量合成高品质的碳纳米管。当催化剂的容积密度小于 0.30g/mL 时,存在难以操作催化剂的问题。另外,如果容积密度过小,在使其与含碳化合物接触时,在立式反应器中催化剂较严重地飞扬,有时催化剂偏离反应器的均热带,难以得到高品质的碳纳米管。而当催化剂的容积密度为 0.70g/mL 以上时,催化剂与含碳化合物难以均匀、高效率地接触,仍然难以得到高品质的碳纳米管。在催化剂的容积密度过大的场合,在立式反应器中设置催化剂时,催化剂致密地装填,因此不能与含碳化合物均匀接触,难以生成高品质的碳纳米管。当催化剂的容积密度为上述范围时,含碳化合物与催化剂金属的接触效率提高,因此可以高效率且大量地制造均匀而高品质的碳纳米管。另外,在催化剂的容积密度过大的场合,催化剂难以发挥作用,因此发生含碳化合物只从催化剂层的最容易通过的地方通过这一所谓的短路径通过(short-pass)的问题。当催化剂的容积密度为上述的范围时,由于催化剂发挥作用而难以产生固定了的短路径。因此,催化剂的容积密度为 0.3g/mL 以上 0.7g/mL 以下是必要的。催化剂的容积密度,优选为 0.40g/mL 以上 0.7g/mL 以下,进一步优选为 0.5g/mL 以上 0.7g/mL 以下。

[0045] 所谓容积密度,是指单位散装体积的粉体质量。以下示出容积密度的测定方法。粉体的容积密度往往受测定时的温度、湿度的影响。在此所说的容积密度,是在温度 $20 \pm 10^\circ\text{C}$ 、湿度 $60\% \pm 10\%$ 下测定时的值。使用 50mL 量筒作为测定容器,一边轻轻敲击量筒的底部一边加入粉末,使得其占有预先确定的容积。在测定容积密度时,优选添加 10mL 以上的粉末。然后,反复进行 20 次的使量筒从其底部距地面 1cm 的高度落下的操作,然后通过目视确认粉末所占的容积值的变化率为 $\pm 0.2\text{mL}$ 以内,完成装填的操作。只要通过目视看到容积值有 $\pm 0.2\text{mL}$ 以上的变化,就一边轻敲量筒底部一边追加粉末,再次反复进行 20 次的使量筒从底部距地面 1cm 的高度落下的操作,通过目视确认粉末所占的容积值没有 $\pm 0.2\text{mL}$ 以上的变化,完成操作。反复进行 3 次的采用上述方法求得装填的一定量的粉末的重量的工作,将其平均重量除以粉末所占的容积而得到的值(=重量(g)/体积(mL))作为粉末的容积密度。供测定用的碳纳米管制造用催化剂设为 $20\text{g} \pm 5\text{g}$ 。再者,碳纳米管制造用催化剂的量不满足上述量的场合,设为以可评价的量进行测定的催化剂。

[0046] 催化剂的容积密度最受影响是在加热温度下使催化剂与含碳化合物进行接触时。此时的催化剂的状态与催化剂制备时(反应前)比较如何地变化的详情不知。但是,在反

应前后催化剂的容积密度未较大地变化。因此,通过使催化剂制备时(反应前)的催化剂容积密度在上述范围,就可以得到高品质的碳纳米管。

[0047] 氧化镁既可以使用市售品又可以使用合成的氧化镁。作为氧化镁的优选的制造方法有:将金属镁在空气中加热、将氢氧化镁加热至 850℃ 以上、将碳酸氢氧化镁 $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 加热至 950℃ 以上等等的方法。

[0048] 在氧化镁中,优选轻质氧化镁。所谓轻质氧化镁,是容积密度小的氧化镁。在本发明中,所谓轻质氧化镁,是指容积密度为 0.16g/mL 以下的氧化镁。由于氧化镁本身的容积密度小,因此能够减小作为搭载了金属的催化剂整体的容积密度。

[0049] 另外,优选具有直径为 1~50nm 的细孔的氧化镁。通过使氧化镁中具有直径为 1~50nm 的细孔,细孔内存在一定量的空间体积,因此能够减小作为搭载了金属的催化剂整体的容积密度。在此,细孔直径为 1~50nm 意味着在如下述那样测定细孔分布时,峰顶部(peaktop)在该范围内。更优选细孔直径为 1~30nm,进一步优选细孔直径为 1~20nm。

[0050] 由在液氮温度下的氮的物理吸附,可以求得氧化镁的表面积和细孔分布。向置于减压下的氧化镁缓慢投入氮,制作从高真空到大气压的氮的吸附等温线,一到达大气压就缓慢减少氮,制作氮的解吸等温线即可。

[0051] 为了求出包括细孔径为 1nm~50nm 的范围的细孔径分布,通常使用解吸等温线进行计算。作为求出细孔径分布的理论式,已知有 Dollimore-Heal 法(以下简称为 D-H 法)。本发明中定义的细孔径分布,是用 D-H 法由氮的解吸等温线求得的。一般地,细孔径分布,是通过使横坐标为细孔径、使纵坐标为 $\Delta V_p / \Delta R_p$ (V_p :使吸附了的氮液化的场合的体积; R_p :细孔的半径)来求得。另外,细孔容量,可以由该曲线的面积求得。细孔容量优选具有 0.10mL/g 以上,进一步优选具有 0.15mL/g 以上。

[0052] 优选氧化镁本身的容积密度也低一些,但根据搭载的金属的种类、量、和搭载方法等不同,进行催化剂化时的容积密度大大不同。随着搭载的金属量增加,在氧化镁上搭载有金属的催化剂的容积密度有增加的倾向。

[0053] 用于催化剂的金属的种类没有特别限定,但优选使用 3~12 族的金属,特别优选使用 5~11 族的金属。其中,优选 V、Mo、Mn、Fe、Co、Ni、Pd、Pt、Rh、W、Cu 等。进一步优选为 Fe、Co 以及 Ni,最优选的金属为 Fe。在此,所谓金属并不限于 0 价的状态。可以推定为在反应中变成为 0 价的金属状态,可以为宽泛地含有金属的化合物或金属类。例如可以使用甲酸盐、乙酸盐、三氟乙酸盐、柠檬酸铵盐、硝酸盐、硫酸盐、卤化物盐等有机盐或无机盐、乙二胺四乙酸配位化合物和乙酰丙酮化物配位化合物之类的配盐等。另外,优选金属为微粒子。微粒子的粒径优选为 0.5~10nm。金属为微粒子时,容易生成外径细的碳纳米管。

[0054] 金属即可以只搭载一种又可以搭载两种以上。在搭载两种以上的金属的场合,特别优选含有 Fe。

[0055] 使氧化镁搭载金属的方法没有特别限定。例如,在溶解有想要搭载的金属的盐的非水溶液(例如乙醇溶液)中或水溶液中,浸渍氧化镁,通过搅拌、超声波照射等进行充分地分散混合后,使其干燥(浸渍法)。此外,通过在选自空气、氧、氮、氢、惰性气体以及它们的混合气体的气体中、或真空中、在高温(300~1000℃)下进行加热,也可以使氧化镁搭载金属。

[0056] 金属搭载量越多,碳纳米管的收获量越高,但当其过多时,金属的粒径增大,生成

的碳纳米管变粗。金属担载量少时,所担载的金属的粒径变小,可以得到外径细的碳纳米管,但存在收获率变低的倾向。最佳的金属担载量,因氧化镁的细孔容量和外表面积、担载方法的不同而不同,但优选相对于氧化镁担载 0.1 ~ 20 重量%的金属。在使用两种以上的金属的场合,其比率没有限定。

[0057] 将这样得到的担载了金属的氧化镁填充到立式反应器中。

[0058] 反应器优选为耐热性的,优选由石英、氧化铝等耐热材质制成。

[0059] 通过使含碳化合物从在反应器内设置的催化层的下部或上部通过、与催化剂进行接触并进行反应,由此生成碳纳米管。

[0060] 使催化剂和含碳化合物进行接触的温度为 500 ~ 1200℃。温度更优选为 600 ~ 950℃,进一步优选为 700℃ ~ 900℃的范围。当温度低于 600℃时,碳纳米管的收获率变差。而当温度高于 950℃时,在使用的反应器的材质受到制约的同时,碳纳米管相互的接合开始,碳纳米管的形状控制变得困难。即可以一边使含碳化合物接触一边将反应器控制在反应温度,又可以在利用热进行的前处理完成后使反应器在反应温度后,开始含碳化合物的供给。

[0061] 在生成碳纳米管的反应之前,可以对催化剂进行利用了热的前处理。利用热进行的前处理的时间没有特别限定,但当该时间过长时,会在氧化镁上引起金属的凝集,与之相伴有时生成外径粗的碳纳米管,因此优选为 120 分钟以内。前处理的温度,只要能发挥催化剂活性,就即可以为反应温度以下,又可以与反应温度相同,还可以为反应温度以上。通过进行利用了热的前处理,有时会使催化剂成为更有活性的状态。

[0062] 利用热进行的前处理以及生成碳纳米管的反应,优选在减压或大气压下进行。

[0063] 在减压下进行催化剂与含碳化合物的接触的场合,可以采用真空泵等使反应系处于减压。另外,在大气压下进行前处理或反应的场合,可以形成为混合了含碳化合物和稀释气体的混合气体并使其与催化剂进行接触。

[0064] 作为稀释气体,没有特别限定,但可以优选使用氧气以外的气体。由于氧存在爆炸的可能性,因此通常不使用,但如果在爆炸范围以外,就可以使用。作为稀释气体,可以优选使用氮、氩、氦、氢等。这些气体,具有对含碳化合物的线速度和浓度进行控制和作为载气的效果。氢在催化剂金属的活化上有效果,因此优选。氩之类的分子量大的气体,退火效果大,在以退火为目的的场合是优选的。特别优选氮和氩。

[0065] 优选使含碳化合物在其热分解率为 10% 以下的条件下与碳纳米管制造用催化剂进行接触。含碳化合物的热分解,促进焦油、煤、二聚物、低聚物等的副产,使生成的碳纳米管的石墨化度和纯度降低。含碳化合物的热分解,受浓度和线速度的影响较大,越是低浓度且高线速度,热分解就越受到抑制。另一方面,含碳化合物的反应性,即碳纳米管的收获量,与浓度和线速度成反比例,越是高浓度且低线速度,其收获量就越高。因此,为了较大量地得到高石墨化度且高纯度的碳纳米管,优选控制浓度和线速度、并选择热分解与生成收获量的平衡性最好的条件。热分解率优选为 8% 以下,最优选为 5% 以下。热分解率优选为 0.1% 以上,其中更优选为 1% 以上。

[0066] 所谓热分解率,是由于热能而使含碳化合物进行分解或反应的比例。含碳化合物的热分解率,除了为催化剂的非存在下以外,以同样的条件使含碳化合物在反应系中流通,求出含碳化合物的热分解率,由此进行测定。具体地讲,以如下方法求出。使含有含碳化合

物的原料气体在特定的温度区域流通,在特定的温度区域之前和之后取一定量的气体作为试样。对于取样的气体,分别通过色谱法对含碳化合物的量进行定量,求得在该特定的温度区域的前后的含碳化合物的减少量。例如,可以使用利用具备氢焰离子化检测器的气相色谱仪检测出的含碳化合物的峰面积,由下式求得热分解率。

[0067] 热分解率(%) = $[1 - \{(\text{流通后(热分解后)的峰面积}) / (\text{流通前(热分解前)的峰面积})\}] \times 100$

[0068] 在本发明中,使用的含碳化合物的线速度优选为 0.20cm/秒以上,进一步优选为 0.50cm/秒以上,更进一步优选为 1.00cm/秒以上。当线速度过慢时,含碳化合物的热分解率增高,碳纳米管合成反应以外的副反应进行,存在无定形碳等杂质增多的倾向。另外,生成的无定形碳附着在催化剂金属表面,使催化剂惰性化,会妨碍碳纳米管合成。而当线速度过快时,含碳化合物未得到有效利用而被排气,因此优选为 100cm/秒以下来使用。所谓线速度,是含碳化合物通过上述反应器的速度。线速度,可以通过原料气体(含碳化合物+载气)的流通速度($\text{cm}^3/\text{秒}$)除以含碳化合物流通的部位的断面积(cm^2)来求得。特别是在含碳化合物是碳数为 2 以上的含碳化合物的场合,优选为上述线速度的范围。

[0069] 另一方面,在含碳化合物为甲烷或含有甲烷的混合物的场合,线速度优选为 $9.5 \times 10^{-3} \text{cm}/\text{秒}$ 以下。在该场合下,即使如上述那样线速度为 0.20cm/秒以上也没有问题,但由于甲烷的热稳定性和化学稳定性高,因此即使是较慢的线速度,也难以发生由热分解所引起的副反应,从而生成高品质的碳纳米管。

[0070] 含碳化合物作为混合气体来流通的场合,含碳化合物的浓度可采用稀释气体来控制。当混合气体中的含碳化合物的浓度增高时,收获量提高,但存在生成粗的碳纳米管的倾向。混合气体中的含碳化合物的浓度优选为 2 体积%以下。另外,混合气体中的含碳化合物的浓度变低时,虽然可以生成细的碳纳米管,但存在收获量变低的倾向。混合气体中的含碳化合物的浓度优选为 0.1 体积%以上。更优选的含碳化合物浓度为 0.2 体积%以上 1.5 体积%以下。

[0071] 在本发明中,使用的含碳化合物没有特别限定,优选使用烃或含氧的碳化合物。烃即可以为芳香族的,又可以为非芳香族的。芳香族的烃,可以使用例如苯、甲苯、二甲苯、异丙苯、乙基苯、二乙基苯、三甲基苯、萘、菲、蒽或者它们的混合物等。另外,非芳香族的烃,可以使用例如甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、乙烯、丙烯或乙炔或者它们的混合物等。作为含氧的碳化合物,例如可以是甲醇或乙醇、丙醇、丁醇之类的醇类、丙酮之类的酮类、以及甲醛或乙醛之类的醛类、三噁烷、二噁烷、二甲醚、二乙醚之类的醚类、乙酸乙酯之类的酯类、一氧化碳或它们的混合物。在这些物质中,特别是甲烷、乙烷、乙烯、乙炔、丙烷和丙烯是最优选的含碳化合物。由于这些物质在常温、常压下是气体,因此作为气体规定供给量容易供反应用。其它的含碳化合物在常压下进行反应的场合,需要追加气化等工序。

[0072] 根据本发明的制造方法得到的含有碳纳米管的组合物,可以采用透射电镜进行观察。所谓含碳纳米管组合物,是含有碳纳米管的组合物。例如可以例举刚刚合成碳纳米管后的含有催化剂金属和无定形碳等副产物的组合物等。优选在含有碳纳米管的组合物中,100 根碳纳米管中 50 根以上是内径为 2nm 以下的碳纳米管。如上所述,100 根碳纳米管中 50 根以上是内径为 2nm 以下的碳纳米管时,就可以说主生成物是内径为 2nm 以下的碳纳米管。碳纳米管的内径的测定方法,是通过采用透射电镜在 100 万倍下对含有碳纳米管的组

合物进行观察,对于在 150nm 见方的视场中,从视场面积的 10%以上为碳纳米管的视场中任意抽取的 100 根碳纳米管测定内径。在一个视场中不能测定 100 根の場合,从多个视场进行测定直到达到 100 根碳纳米管。以对 10 个部位进行了上述测定的相加平均值进行评价。

[0073] 含有主生成物即内径为 2nm 以下的碳纳米管的组合物,作为电子放出材料、导电薄膜材料、电池电极材料等是有用的。例如,将含有碳纳米管的组合物用于场致发射的电子源の場合,由于内径细,为 2nm 以下,因此容易引起电荷的集中,因此可以将施加电压抑制得低一些。

[0074] 在本发明中,通过使作为催化剂的金属担载在作为载体的氧化镁上,就容易控制金属的粒径,可以作为微粒子进行担载。另外,通过使用氧化镁载体,即使金属以高密度存在,在高温下也难以引起金属的烧结。因此,能够合成内径为 2nm 以下的高品质的碳纳米管。

[0075] 另外,含有碳纳米管的组合物的品质,可以通过拉曼分光分析法进行评价。在拉曼分光分析法中使用的激光波长设定为 633nm。在拉曼谱中,在 1590cm^{-1} 附近看到的拉曼位移称为由来自于石墨的 G 谱带,在 1350cm^{-1} 附近看到的拉曼位移称为由来自于无定形碳、石墨的缺陷的 D 谱带。该 G/D 比越高的碳纳米管,石墨化度越高,品质越高。根据本发明的制造方法,在进行拉曼分光测定时,在 633nm 的波长下,可以得到 G/D 比大于 10 的高品质的碳纳米管。

[0076] 本发明的含有碳纳米管的组合物,可以在合成了的原样状态下使用,但优选去除氧化镁和金属后使用为宜。通过使含有碳纳米管的组合物与酸性水溶液进行接触,能够消除氧化镁和金属催化剂。

[0077] 另外,若使含有碳纳米管的组合物与氧进行接触后,用酸性水溶液进行处理,就能够以高纯度且高收获率得到碳纳米管,因此是优选的。这是因为,在含有碳纳米管的组合物中,金属由石墨等的碳化合物复盖着,因此难以溶解于酸性水溶液中,但通过一次地将金属周围的碳烧掉后使其与酸性水溶液进行接触,就能够高效率地去除金属。

[0078] 使含有碳纳米管的组合物与氧接触时的温度,只要是去除在组合物中存在的复盖金属的碳的温度即可。从不会在碳纳米管的石墨层中发生缺陷,并能够以高收获率进行回收来看,优选为 $200 \sim 800^{\circ}\text{C}$,更优选为 $300 \sim 600^{\circ}\text{C}$,进一步优选为 $350 \sim 500^{\circ}\text{C}$ 的温度。另外,无定形碳和纳米粒子的碳杂质,在比碳纳米管进行燃烧的温度低的温度下就开始燃烧,因此利用该燃烧温度之差,也可以在上述温度下去除这些碳杂质。使其与氧接触的时间,可以在碳纳米管的石墨层不产生缺陷的范围内任意地选择。

[0079] 作为与含有碳纳米管的组合物接触的酸性水溶液的种类,可以使用氢氟酸、硫酸、盐酸、硝酸等的水溶液,它们既可以单独使用,又可以混合两种以上。

[0080] 另外,从杂质的去除效率的观点来看,作为酸性水溶液,优选使用 pH 为 5 以下、更优选 pH 为 4 以下、进一步优选 pH 为 3 以下的酸性水溶液。

[0081] 使其与酸性水溶液接触的时间、浓度、温度和压力并没有特别限定,可以在可以高效率地去除杂质、碳纳米管的石墨层不产生缺陷的范围内任意地设定。只要在上述范围内,就既可以设定成高温且高压,又可以设定成可成为超临界状态的状态。作为更具体的操作方法,可以列举:将含有碳纳米管的组合物投入 pH 为 5 以下(优选 pH 为 4 以下,进一步优

选 pH 为 3 以下) 的酸性水溶液 (例如氢氟酸水溶液、盐酸水溶液、硫酸水溶液、硝酸水溶液等) 中, 搅拌 1 ~ 10 小时左右的方法。

[0082] 本发明的含有碳纳米管的组合物, 作为电子放出材料、导电薄膜材料、电池电极材料等是有用的。例如, 将本发明的含有碳纳米管的组合物用于场致发射电子源的场合, 由于外径细, 容易引起电荷的集中, 因此可以将施加电压抑制得低一些。

[0083] 以下, 通过实施例具体说明本发明。下述的实施例是为了例举而示出的, 并不能用作限定性地解释本发明的例子。

[0084] 实施例

[0085] 在实施例中, 各种物性评价采用以下的方法进行。

[0086] [容积密度]

[0087] 将 50mL 量筒作为测定容器使用, 一边轻轻敲击量筒的底部一边加入粉末, 使得粉末所占的容积为 20mL。然后, 反复进行 20 次的、使量筒从底部距地面 1cm 高度落下的操作之后, 确认了在上述方法中容积值没有变化。反复进行 3 次的、求得采用上述方法填装的粉末的重量的工作, 将其平均重量除以 20mL (= 重量 (g) / 体积 (mL)), 从而测定了粉末的容积密度。另外, 容积密度的评价是在温度 20°C ± 10°C、湿度 60% ± 10% 的范围进行的。

[0088] [热分析]

[0089] 将约 10mg 试样设置在热重量测定装置 (岛津制作所制 TGA-60) 中, 在空气中以 10°C / 分钟的升温速度从室温升温到 900°C。将此时的燃烧所引起的重量减少量用百分比 (%) 表示。

[0090] [拉曼分光分析]

[0091] 在共振拉曼分光计 (ホリバジヨバンイボン制 INF-300) 中设置粉末试样, 使用 633nm 的激光波长进行了测定。

[0092] [高分辨率透射电镜照片]

[0093] 将分散于乙醇中的试样滴加在栅格 (grid) 上进行了干燥。将这样地涂布了试样的栅格设置在透射电镜 (日立制作所制 H-9000UHR III) 内进行了测定。

[0094] < 实施例 1 >

[0095] (在轻质氧化镁上担载金属盐)

[0096] 将 2.46g 柠檬酸铵铁 (和光纯药工业公司制) 溶解在 125mL 甲醇 (关东化学公司制) 中。向该溶液加入 25.0g 轻质氧化镁 (和光纯药工业公司制), 用超声波洗涤机处理 60 分钟, 在 80°C 下进行干燥, 去除甲醇, 得到了在轻质氧化镁粉末上担载有金属盐的固体催化剂。所得到的催化剂的容积密度为 0.68g/mL。

[0097] (碳纳米管的合成)

[0098] 在二氧化硅 / 氧化铝制的无纺布上, 铺放上述制备的固体催化剂 4.0g, 导入到加热至 800°C 的以铅垂方向设置的内径 135mm 的石英制反应器的中心部, 由此设置了催化层。在反应器中的固体催化剂的存在形态如图 1(a) 所示。从反应器底部向反应器上部方向以 20L / 分钟的流量供给氩气 5 分钟, 使其流通并使得通过催化层。然后, 再以 160mL / 分钟导入乙炔气体 4 分钟, 进行通气使得其通过催化层, 进行反应。此时的乙炔气体的线速度为 2.35cm / 秒, 浓度为 0.79 体积%。停止乙炔气体的导入, 以 20L / 分钟流通氩气 1 分钟后, 取出含有催化剂和碳纳米管的组合物, 冷却到室温。

[0099] (含有碳纳米管的组合物的热分析)

[0100] 进行了如上述那样得到的含有碳纳米管的组合物的热分析,重量减少量为 11%,表明生成了大量的碳纳米管。

[0101] (含有碳纳米管的组合物的共振拉曼分光分析)

[0102] 使用共振拉曼分光计测定如上述那样得到的含有碳纳米管的组合物的结果,G/D 比为 14,可知是高品质的碳纳米管(图 2)。

[0103] (含有碳纳米管的组合物的分辨率透射电镜分析)

[0104] 使用分辨率透射电镜,采用上述的方法观察了如上述那样得到的含有碳纳米管的组合物,碳纳米管由清晰的石墨层构成,在 100 根碳纳米管中,内径为 2nm 以下的碳纳米管为 80 根以上。碳纳米管以外的碳杂质(富勒烯、纳米粒子、无定形碳等)基本观察不到(图 3)。

[0105] < 实施例 2 >

[0106] (在介孔氧化镁上担载金属盐)

[0107] 将 2.95g 柠檬酸铵铁(和光纯药工业公司制)溶解在 150mL 甲醇(关东化学公司制)中。向该溶液加入 30.0g 的スターマゲ HP10(神岛化学公司制,具有直径 3.6nm 的细孔、0.20mL/g 的细孔容量的氧化镁),用超声波洗涤机处理 60 分钟,在 80°C 下进行干燥去除甲醇,得到了在介孔氧化镁粉末上担载有金属盐的固体催化剂。得到的固体催化剂的容积密度为 0.50g/mL。

[0108] (碳纳米管的合成)

[0109] 除了使用上述制备的固体催化剂以外,在与实施例 1 同样的反应系和反应条件下进行反应,得到了含有催化剂和碳纳米管的组合物。

[0110] (含有碳纳米管的组合物的热分析)

[0111] 进行了如上述那样得到的含有碳纳米管的组合物的热分析,重量减少量为 14%,表明生成了大量的碳纳米管。

[0112] (含有碳纳米管的组合物的共振拉曼分光分析)

[0113] 使用拉曼分光计测定如上述那样得到的含有碳纳米管的组合物的结果,可知 G/D 比为 12,是高品质的单层碳纳米管(图 4)。

[0114] (含有碳纳米管的组合物的分辨率透射电镜分析)

[0115] 使用分辨率透射电镜观察了如上述那样得到的含有碳纳米管的组合物,碳纳米管由清晰的石墨层构成,内径为 2nm 以下的碳纳米管为 80 根以上。碳纳米管以外的碳杂质(富勒烯、纳米粒子、无定形碳等)基本观察不到。

[0116] < 实施例 3 >

[0117] (在轻质氧化镁上担载金属盐)

[0118] 将 0.5g 柠檬酸铵铁(和光纯药工业公司制)溶解在 25mL 甲醇(关东化学公司制)中。向该溶液加入 5g 轻质氧化镁(和光纯药工业公司制),用超声波洗涤机处理 60 分钟,在 40°C ~ 60°C 下一边搅拌一边进行干燥,去除甲醇,得到了在轻质氧化镁粉末上担载有金属盐的固体催化剂。所得到的催化剂的容积密度为 0.61g/mL。

[0119] (双层碳纳米管的合成)

[0120] 在内径 64mm 的立式石英管的中央部的石英棉(wool)上,铺放上述制备的固体催

化剂 1.0g,以 1600mL/分钟供给空气。将石英管设置在电炉中,用 120 分钟将中心温度升温到 900℃。到达 900℃后,采用氮气以 1000mL/分钟吹扫 10 分钟后,将甲烷气体(高压气体工业公司制)以 11mL/分钟、氮气以 225mL/分钟在反应压力 $1 \times 10^5 \text{Pa}$ (1 个大气压)的条件下供给 60 分钟后,停止甲烷气体的供给,在氮流通下将温度冷却到室温,取出含有催化剂和碳纳米管的组合物。该反应条件下的甲烷的线速度为 $5.64 \times 10^{-3} \text{cm/秒}$,浓度为 4.7 体积%。在反应管中流通的全部气体从下部向上部方向流通。

[0121] (含有碳纳米管的组合物的高分辨率透射电镜分析)

[0122] 使用高分辨率透射电镜观察了如上述那样得到的含有碳纳米管的组合物,如图 5 所示,碳纳米管由清晰的石墨层构成,外径为 2nm 左右、层数为两层的碳纳米管占碳纳米管总根数的 70%,单层的碳纳米管占碳纳米管总根数的 10%。因此单层和双层的碳纳米管中,双层碳纳米管的比例为 80%以上。

[0123] (含有碳纳米管的组合物共振拉曼分光分析)

[0124] 对如上述那样得到的含有碳纳米管的组合物进行了拉曼分光测定。其结果,在 125cm^{-1} 以上且小于 136cm^{-1} 的波数区域检测出 1 个明显的峰,可知含有比 1.82nm 粗的双层碳纳米管。另外,在 125cm^{-1} 以上且小于 170cm^{-1} 的波数区域还检测出 3 个峰。另外,通过共振拉曼分光计测定可知,G/D 比为 20,是石墨化度高的高品质双层碳纳米管(图 6)。

[0125] (碳纳米管的精制)

[0126] 此外,为了从上述的碳纳米管去除催化剂,如以下那样进行了精制处理。在 400℃下在空气中烧成 1 小时后,添加到 6N 的盐酸水溶液中,在 80℃的水浴内搅拌 2 小时。将过滤得到的回收物再添加到 6N 的盐酸水溶液中,在 80℃的水浴内搅拌 1 小时。过滤并进行数次清洗后,通过将过滤物在 120℃的烘箱内干燥一夜,可以去除氧化镁和金属,可以精制碳纳米管。

[0127] < 实施例 4 >

[0128] 使用与实施例 3 同样的反应系和固体催化剂,达到 900℃后,将甲烷气体以 9.2mL/分钟、氮气以 188mL/分钟(甲烷浓度为 4.7 体积%) 在反应压力 $1 \times 10^5 \text{Pa}$ (1 个大气压)的条件下供给 60 分钟后,停止甲烷气体的供给,在氮流通下将温度冷却到室温,取出含有催化剂和碳纳米管的组合物。该反应条件下的甲烷的线速度为 $4.7 \times 10^{-3} \text{cm/秒}$ 。采用共振拉曼分光计对这样得到的含有碳纳米管的组合物进行了测定。其结果,在 125cm^{-1} 以上且小于 136cm^{-1} 的波数区域检测出 1 个明显的峰。还知道 G/D 比为 19,是高石墨化度的碳纳米管(图 7)。

[0129] < 实施例 5 >

[0130] 使用与实施例 3 同样的反应系和固体催化剂,达到 900℃后,将甲烷气体以 18mL/分钟、氮气以 376mL/分钟(甲烷浓度为 4.7 体积%) 在反应压力 $1 \times 10^5 \text{Pa}$ (1 个大气压)的条件下供给 60 分钟后,停止甲烷气体的供给,在氮流通下将温度冷却到室温,取出含有催化剂和碳纳米管的组合物。该反应条件下的甲烷的线速度为 $9.4 \times 10^{-3} \text{m/秒}$ 。采用共振拉曼分光计对这样得到的含有碳纳米管的组合物进行了测定。其结果,在 125cm^{-1} 以上且小于 136cm^{-1} 的波数区域检测出 1 个明显的峰。还知道 G/D 比为 20,是高石墨化度的碳纳米管(图 8)。

[0131] < 实施例 6 >

[0132] (在轻质氧化镁上担载金属盐)

[0133] 将 0.5g 柠檬酸铵铁(和光纯药工业公司制)溶解在 25mL 甲醇(关东化学公司制)中。向该溶液加入 5g 轻质氧化镁(和光纯药工业公司制),用超声波洗涤机处理 60 分钟,在 40℃下一边搅拌一边进行干燥,去除甲醇,得到了在轻质氧化镁粉末上担载有金属盐的固体催化剂。所得到的催化剂的容积密度为 0.61g/mL。

[0134] (碳纳米管的合成)

[0135] 在设置在电炉中的内径为 64mm 的立式石英管的中央部的石英棉上,铺放上述制备的固体催化剂 1.0g,以 1600mL/分钟供给氮。石英管内用氮气充分置换后,用 60 分钟将中心温度升温到 800℃。到达 800℃后,将乙烯气体以 36mL/分钟、氮气以 4500mL/分钟(乙烯浓度为 0.8 体积%,线速度为 2.35cm/秒)在反应压力 1×10^5 Pa(1 个大气压)的条件下供给 60 分钟后,停止乙烯气体的供给,在氮流通下将温度冷却到室温,取出含有催化剂和碳纳米管的组合物。该反应条件下的乙烯的热分解率为 1.7%。在反应管中流通的全部气体从下部向上部方向流通。

[0136] (含有碳纳米管的组合物的共振拉曼分光分析)

[0137] 使用拉曼分光计测定通过上述合成而得到的含有碳纳米管的组合物的结果示于图 9。使用了波长为 633nm 的激光测定的结果,G/D 比为 20,可知是石墨化度高的高品质碳纳米管。

[0138] (含有碳纳米管的组合物的差示热和热重量同时测定)

[0139] 采集通过上述合成而得到的含有碳纳米管的组合物的一部分,进行了差示热和热重量同时测定的结果,重量减少量为 8%。

[0140] (含有碳纳米管的组合物的场致发射式扫描电镜分析)

[0141] 用场致发射式扫描电镜观察了通过上述合成而得到的含有碳纳米管的组合物,如图 10 所示,观察到了形成几十纳米的管束(bundle)的单层碳纳米管。

[0142] (含有碳纳米管的组合物的分辨率透射电镜分析)

[0143] 使用高分辨率透射电镜观察了通过上述合成而得到的含有碳纳米管的组合物,如图 11 所示,碳纳米管由清晰的石墨层构成,外径为 1nm 左右的碳纳米管观察到很多。用上述高分辨率透射电镜确认了单层碳纳米管的比例,层数为单层的碳纳米管占碳纳米管总根数的 50%。

[0144] (碳纳米管的精制)

[0145] 另外,为了从通过上述合成而得到的碳纳米管去除催化剂,如以下那样进行了精制处理。将含有碳纳米管的组合物在 400℃下在空气存在下烧成 1 小时后,添加到 6N 的盐酸水溶液中,在 80℃的水浴内进行 2 小时搅拌。将过滤得到的回收物再添加到 6N 的盐酸水溶液中,在 80℃的水浴内进行 1 小时搅拌。过滤并进行数次水洗后,将过滤物添加到甲苯/水(= 1/1)的混合液中,进行 30 分钟的超声波处理后,振动 5 分钟。用分液漏斗分取甲苯相,过滤后,通过将过滤物在 120℃烘箱中干燥一夜,氧化镁和金属得到去除,可以得到精制了的碳纳米管。

[0146] (含有碳纳米管的组合物的稀氧处理)

[0147] 对于实施了上述精制处理的含有碳纳米管的组合物,利用 5%浓度的氧进行氧化处理,估算无定形碳等杂质的量。利用稀薄浓度的氧选择性地烧掉无定形碳等的低耐热性

的杂质,具有结晶性、耐热性高的碳纳米管残存下来,因此,可以估算杂质的混入量。

[0148] 在设置在电炉中的内径为 64mm 的立式石英管的中央部的石英棉上,放置装有 0.1g 的含有上述精制的碳纳米管的组合物的坩埚,以 1000mL/分钟供给氮。用 60 分钟将中心温度升温到 500℃后,以 2100mL/分钟的条件供给包含 5%氧和 95%氮的混合气体 30 分钟,然后停止氧的供给,在氮流通下将温度冷却到室温,取出含有催化剂和碳纳米管的组合物。在反应管中流通的全部的气体从上部向下部方向流通。此时的含有碳纳米管的组合物的重量减少率为 35%,即可以认为 65%为碳纳米管。

[0149] < 实施例 7 >

[0150] 使用与实施例 6 同样的反应系和固体催化剂,到达 800℃后,将乙烯气体以 5.4mL/分钟、氮气以 671mL/分钟(乙烯浓度为 0.8%,线速度为 0.35cm/秒)在反应压力 $1 \times 10^5 \text{Pa}$ (1 个大气压)的条件下供给 60 分钟后,停止乙烯气体的供给,在氮流通下将温度冷却到室温,取出含有碳纳米管的组合物。该反应条件下的乙烯的热分解率为 9.5%。对于这样得到的含有碳纳米管的组合物,用共振拉曼分光计测定的结果,G/D 比为 17,可知是高石墨化度的碳纳米管。

[0151] < 实施例 8 >

[0152] 使用与实施例 6 同样的反应系和固体催化剂,反应温度为 900℃,除此以外,在与实施例 6 同样的反应条件下,合成了含有催化剂和碳纳米管的组合物。该反应条件下的乙烯的热分解率为 8.2%。对于这样得到的含有碳纳米管的组合物,用共振拉曼分光计测定的结果,G/D 比为 23,可知是高石墨化度的碳纳米管。

[0153] < 实施例 9 >

[0154] 将 0.16g 柠檬酸铵铁(和光纯药工业公司制)溶解在 25mL 甲醇(关东化学公司制)中。向该溶液加入 5g 轻质氧化镁(和光纯药工业公司制),用超声波洗涤机处理 60 分钟,在 40℃下一边搅拌一边进行干燥,去除甲醇,得到了在轻质氧化镁粉末上搭载有金属盐的固体催化剂。所得到的催化剂的容积密度为 0.60g/mL。

[0155] (碳纳米管的合成)

[0156] 在与实施例 6 同样的反应系和反应条件下,使上述催化剂反应,得到了含有催化剂和碳纳米管的组合物。对于这样得到的含有碳纳米管的组合物,用共振拉曼分光计测定的结果,G/D 比为 19,可知是高石墨化度的碳纳米管。另外,对于上述的含有碳纳米管的组合物,进行差示热和热重量同时测定的结果,重量减少量为 9%。

[0157] 另外,进行与实施例 6 同样的稀薄氧化处理的结果,含有碳纳米管的组合物的重量减少率为 19%,即 81%是碳纳米管。

[0158] < 实施例 10 >

[0159] (在轻质氧化镁上搭载金属盐)

[0160] 将 10g 柠檬酸铵铁(和光纯药工业公司制)铺放在 500ml 茄子形的烧瓶中,加入 300mL 乙醇(关东化学公司制)使其溶解。接着,加入 100g 轻质氧化镁(和光纯药工业公司制),使其分散在乙醇溶剂中后,用超声波洗涤机处理 30 分钟,然后在 40℃下使用蒸发器去除乙醇,得到了在氧化镁上搭载有金属盐的固体催化剂。所得到的催化剂的容积密度为 0.60g/mL。

[0161] (碳纳米管的合成)

[0162] 用图 12 所示的立式反应器合成了碳纳米管。

[0163] 反应器 100 是内径 32mm、长 120mm 的圆筒形石英管，在中央部具备石英烧结板 101，在石英管下方部具备惰性气体和原料气体的供给管线 104，在其上部具备排气管线 105 和催化剂投入管线 103。此外，为了能够将反应器保持在任意温度，还具备包围反应器圆周的加热器 106。在加热器 106 上设置有检查口 107，以便可以确认装置内的流动状态。

[0164] 取固体混合催化剂 8g，通过催化剂投入管线 103，将催化剂放置在石英烧结板 101 上。接着，从气体供给管线 104 以 1000mL/分钟开始供给氩气，使反应器内处于氩气气氛下之后，进行加热使温度为 800℃（升温时间为 30 分钟）。

[0165] 到达 800℃后，保持温度，将气体供给管线 104 的氩气流量提高到 1980mL/分钟，使石英烧结板上的固体催化剂的流动化开始。从加热炉检查口 107 确认了流动化之后，切换成将气体组成调节为乙烯为 1 体积%、氩为 99 体积%的气体，以 20000mL/分钟开始供给至反应器中。供给该混合气体 30 分钟后，切换成只流通氩气，完成了合成。

[0166] 使加热停止，放置到室温，变为室温后从反应器中取出含有催化剂和碳纳米管的组合物。也有一部分的和废气一起从反应器漏出的催化剂，含有碳纳米管的组合物的量为 6.5g。

[0167] 使用热重量测定装置 (TGA) 热分析测定所得到的含有碳纳米管的组合物的结果，碳重量为 8%。用共振拉曼分光计测定的结果，G/D 比为 15，可知是高石墨化度的碳纳米管。

[0168] < 比较例 1 >

[0169] （在重质氧化镁上担载金属盐）

[0170] 将 4.92g 柠檬酸铵铁（和光纯药工业公司制）溶解在 250mL 甲醇（关东化学公司制）中。向该溶液加入 50.0g 重质氧化镁（和光纯药工业公司制），用超声波洗涤机处理 60 分钟，在 80℃下进行干燥，去除甲醇，得到了在重质氧化镁粉末上担载有金属盐的固体催化剂。得到的催化剂的容积密度为 0.72g/mL。

[0171] （碳纳米管的合成）

[0172] 除了使用上述制备的固体催化剂以外，在与实施例 1 同样的反应系和反应条件下进行反应，得到了含有催化剂和碳纳米管的组合物。

[0173] （含有碳纳米管的组合物的热分析）

[0174] 进行了如上述那样得到的含有碳纳米管的组合物的热分析，其重量减少量为 9%。

[0175] （含有碳纳米管的组合物的共振拉曼分光分析）

[0176] 使用拉曼分光计测定如上述那样得到的含有碳纳米管的组合物的结果，可知 G/D 比为 8（图 13）。由于 D 谱带高，因此可知无定形碳、CNT 的缺陷多。

[0177] （含有碳纳米管的组合物的高分辨率透射电镜分析）

[0178] 使用高分辨率透射电镜观察了如上述那样得到的含有碳纳米管的组合物，内径为 2nm 以下的碳纳米管基本观察不到（20 根以下），观察到了外径粗（3nm 以上）的碳纳米管（图 14）。

[0179] < 比较例 2 >

[0180] （在氧化镁上担载金属盐）

[0181] 将 0.5g 柠檬酸铵铁（和光纯药工业公司制）溶解在 25mL 甲醇（关东化学公司制）中。向该溶液加入 5g 氧化镁（赤穗化成公司制），用超声波洗涤机处理 60 分钟，在 40℃下

一边进行搅拌一边干燥,去除甲醇,得到了在轻质氧化镁粉末上担载有金属盐的固体催化剂。得到的催化剂的容积密度为 0.94g/mL。

[0182] (碳纳米管的合成)

[0183] 在设置在电炉中的内径为 64mm 的立式石英管的中央部的石英棉上,铺放上述制备的固体催化剂 1.0g,以 1600mL/分钟供给氮。石英管内由氮充分置换后,用 60 分钟将中心温度升温加热到 800°C,到达 800°C 后,将乙炔气体以 36mL/分钟、氮气以 4500mL/分钟(乙炔浓度为 0.79%,线速度为 2.35cm/秒)在反应压力 1×10^5 Pa(1 个大气压)的条件下供给 60 分钟后,停止乙炔气体的供给,在氮流通下将温度冷却到室温,取出含有催化剂和碳纳米管的组合物。在反应管中流通的全部的气体从下部向上部方向流通。

[0184] (含有碳纳米管的组合物的共振拉曼分光分析)

[0185] 使用拉曼分光计测定通过上述合成而得到的含有碳纳米管的组合物的结果示于图 15。使用了波长为 633nm 的激光进行测定,可知 G/D 比为 10。

[0186] <比较例 3>

[0187] (担载有金属的氧化镁的制备)

[0188] 将 0.07g 柠檬酸铵铁(和光纯药工业公司制)溶解在 50mL 甲醇(关东化学公司制)中。向该溶液加入 14.6g 氢氧化镁(和光纯药工业公司制),搅拌 5 分钟后,在 40°C 下一边进行搅拌一边干燥,去除了甲醇。然后,通过在大气下、在 550°C 下进行 3 小时的烧成,得到了在氧化镁粉末上担载有金属盐的固体催化剂。得到的催化剂的容积密度为 0.26g/mL。

[0189] (碳纳米管的合成)

[0190] 在设置在电炉中的内径为 64mm 的立式石英管的中央部的石英棉上,铺放上述制备的固体催化剂 1.0g,以 1600mL/分钟供给氮。石英管内由氮充分置换后,用 60 分钟将中心温度升温到 800°C。到达 800°C 后,将乙炔气体以 36mL/分钟、氮气以 4500mL/分钟(乙炔浓度为 0.79%,线速度为 2.35cm/秒)在反应压力 1×10^5 Pa(1 个大气压)的条件下供给 60 分钟后,停止乙炔气体的供给,在氮流通下将温度冷却到室温。连反应管内的比催化剂装填位置高的位置都变黑,可以认为催化剂飞散了。在反应管中流通的全部的气体是从下部向上部方向流通。

[0191] (含有碳纳米管的组合物的共振拉曼分光分析)

[0192] 使用共振拉曼分光计测定了通过上述合成而得到的含有碳纳米管的组合物,G/D 比为 1.0,可知无定形碳、CNT 的缺陷较多。

[0193] <比较例 4>

[0194] (在二氧化硅上担载金属盐)

[0195] 将 0.5g 柠檬酸铵铁(和光纯药工业公司制)溶解在 25mL 甲醇(关东化学公司制)中。向该溶液加入 5.0g 二氧化硅(日本触媒学会参比催化剂 JRC-SiO-5),用超声波洗涤机处理 60 分钟,在 80°C 下进行干燥,去除甲醇,得到了在二氧化硅粉末上担载有金属盐的固体催化剂。得到的催化剂的容积密度为 0.29g/mL。

[0196] (碳纳米管的合成)

[0197] 使用上述制备的固体催化剂,除此以外,以与实施例 1 同样的反应系和反应条件,进行反应,得到了含有碳纳米管的组合物。

- [0198] (含有碳纳米管的组合物的热分析)
- [0199] 进行了如上述那样得到的含有碳纳米管的组合物的热分析,其重量减少量为30%。
- [0200] (含有碳纳米管的组合物的共振拉曼分光分析)
- [0201] 使用拉曼分光计测定如上述那样得到的含有碳纳米管的组合物的结果,可知G/D比为2.0(图16)。D谱带高,知道无定形碳和CNT的缺陷较多。
- [0202] <比较例5>
- [0203] (在氧化铝上担载金属盐)
- [0204] 将0.5g柠檬酸铵铁(和光纯药工业公司制)溶解在25mL甲醇(关东化学公司制)中。向该溶液加入5.0g氧化铝(日本触媒学会参照触媒JRC-ALO-4),用超声波清洗机处理60分钟,在80°C下进行干燥,去除甲醇。得到了在氧化铝粉末上金属盐的固体催化剂。得到的催化剂的容积密度为0.71g/mL。
- [0205] (碳纳米管的合成)
- [0206] 除了使用上述制备的固体催化剂以外,在与实施例1同样的反应系和反应条件下进行反应,得到了含有碳纳米管的组合物。
- [0207] (含有碳纳米管的组合物的热分析)
- [0208] 进行了如上述那样得到的含有碳纳米管的组合物的热分析,其重量减少量为21.4%。
- [0209] (含有碳纳米管的组合物的共振拉曼分光分析)
- [0210] 使用共振拉曼分光计对如上述那样得到的含有碳纳米管的组合物进行测定的结果,可知G/D比为1.7(图17)。由于D谱带高,因此可知无定形碳和CNT的缺陷较多。
- [0211] <比较例6>
- [0212] (在氧化镁上担载金属盐)
- [0213] 将10g柠檬酸铵铁(关东化学公司制)放入500ml茄子形烧瓶中,加入300mL乙醇(关东化学公司制),使其溶解。接着,加入100g氧化镁UBE95(宇部マテリアルズ公司制),使其分散在乙醇溶剂中后,用超声波清洗机处理30分钟。然后在40°C下使用蒸发器去除乙醇,得到了在氧化镁上担载有金属盐的固体催化剂。所得到的催化剂的容积密度为1.44g/mL。
- [0214] (碳纳米管的合成)
- [0215] 除了使用上述制备的固体催化剂以外,在与实施例10同样的反应系和反应条件下进行了反应,基本不能得到碳纳米管。
- [0216] 表1
- [0217]

	载体	催化剂容积密度 (g/mL)	含碳化合物	线速度 (cm/秒)	拉曼 G/D 比
实施例 1	氧化镁	0.68	乙炔	2.35	14

实施例 2	氧化镁	0.50	乙炔	2.35	12
实施例 3	氧化镁	0.61	甲烷	5.64×10^{-3}	20
实施例 4	氧化镁	0.61	甲烷	4.7×10^{-3}	19
实施例 5	氧化镁	0.61	甲烷	9.4×10^{-3}	20
实施例 6	氧化镁	0.61	乙烯	2.35	20
实施例 7	氧化镁	0.61	乙烯	0.35	17
实施例 8	氧化镁	0.61	乙烯	2.35	23
实施例 9	氧化镁	0.60	乙烯	2.35	19
实施例 10	氧化镁	0.60	乙烯	41.4	15
比较例 1	氧化镁	0.72	乙炔	2.35	8
比较例 2	氧化镁	0.94	乙炔	2.35	10
比较例 3	氧化镁	0.26	乙炔	2.35	1.0
比较例 4	二氧化硅	0.29	乙炔	2.35	2.0
比较例 5	氧化铝	0.71	乙炔	2.35	1.7
比较例 6	氧化镁	1.44	乙烯	41.4	-

[0218] 产业上的利用可能性

[0219] 根据本发明,可以高效率、大量地合成均匀且高品质的碳纳米管。

[0220] 本发明中表示数值范围的“以上”和“以下”均包括本数。

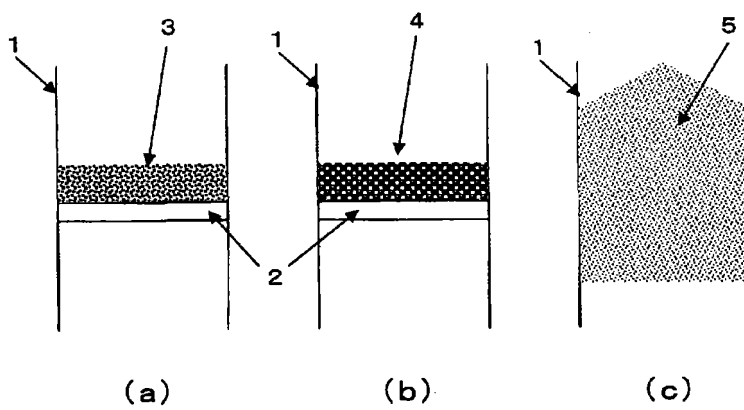


图 1

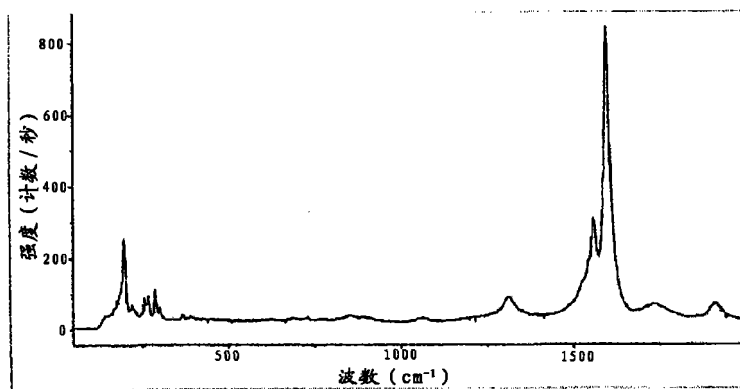


图 2



图 3

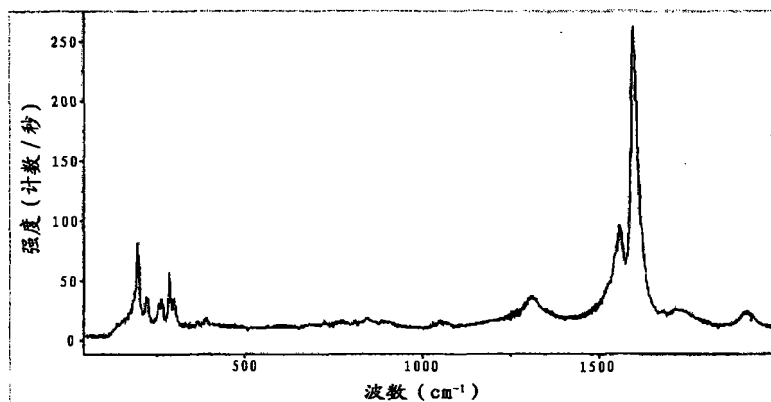


图 4



图 5

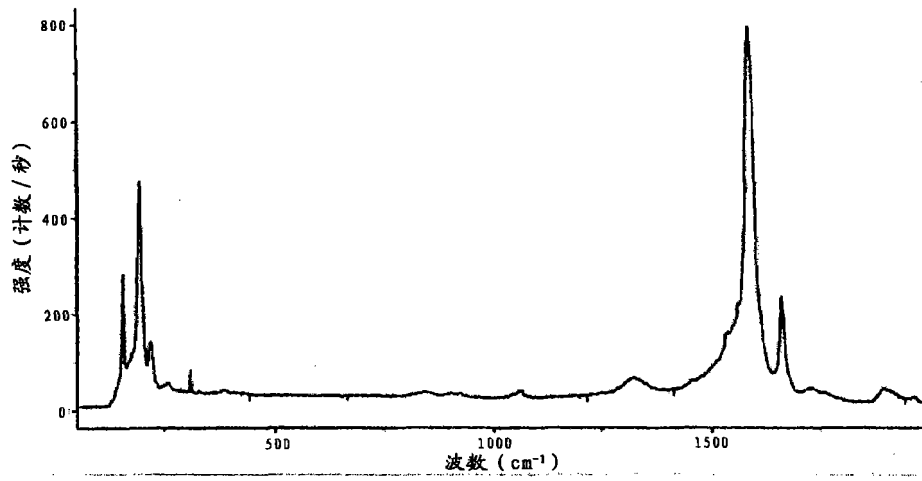


图 6

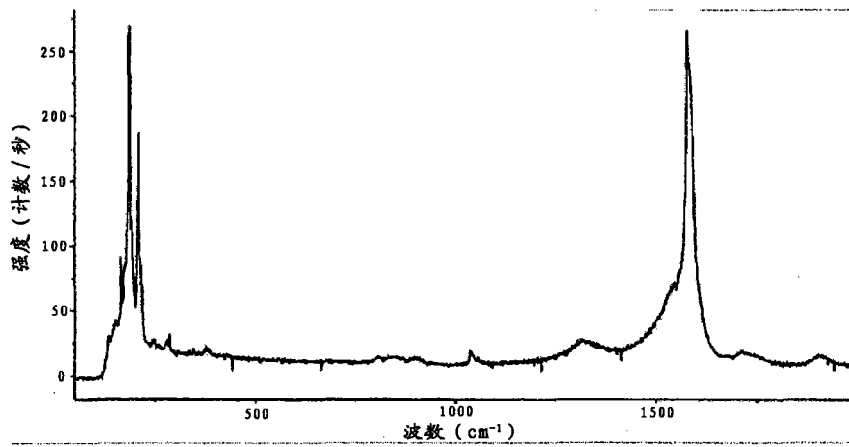


图 7

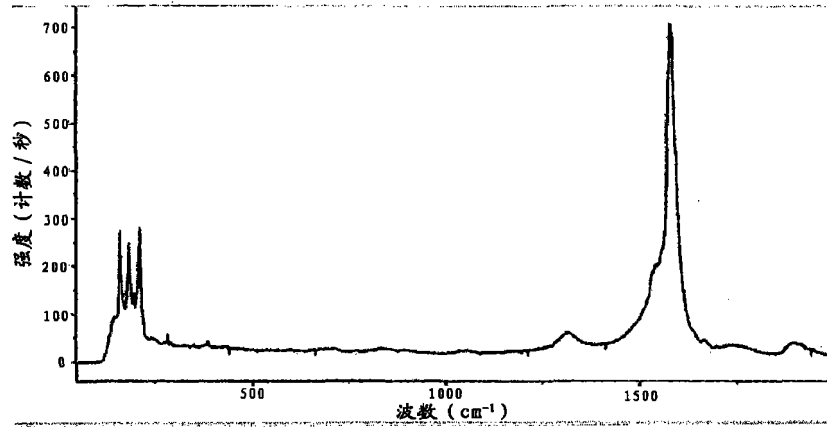


图 8

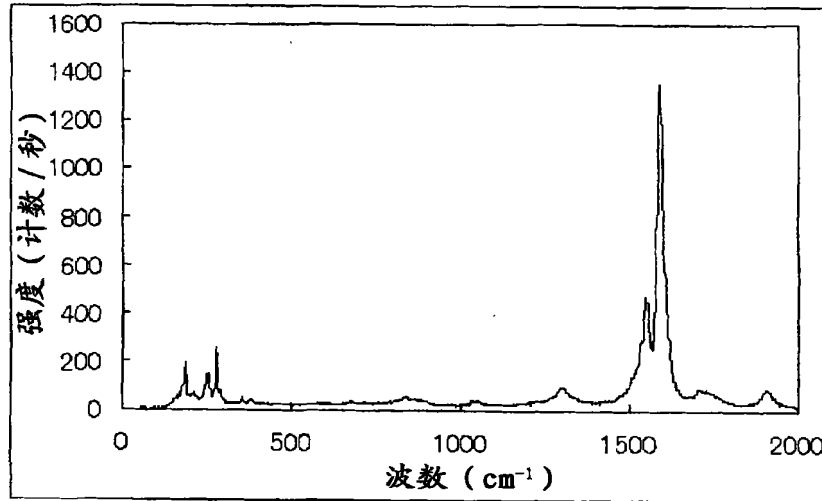


图 9

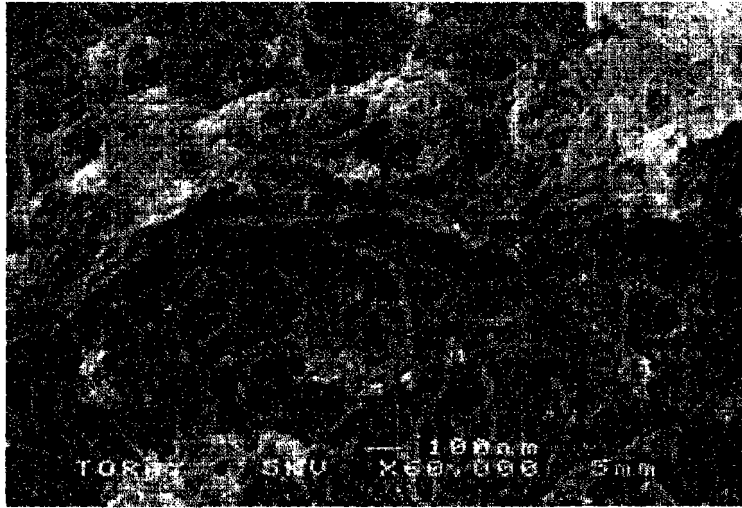


图 10

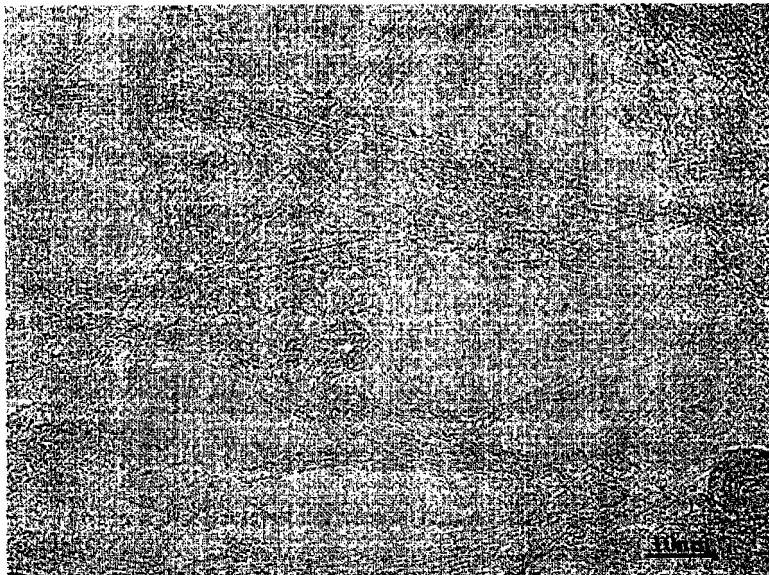


图 11

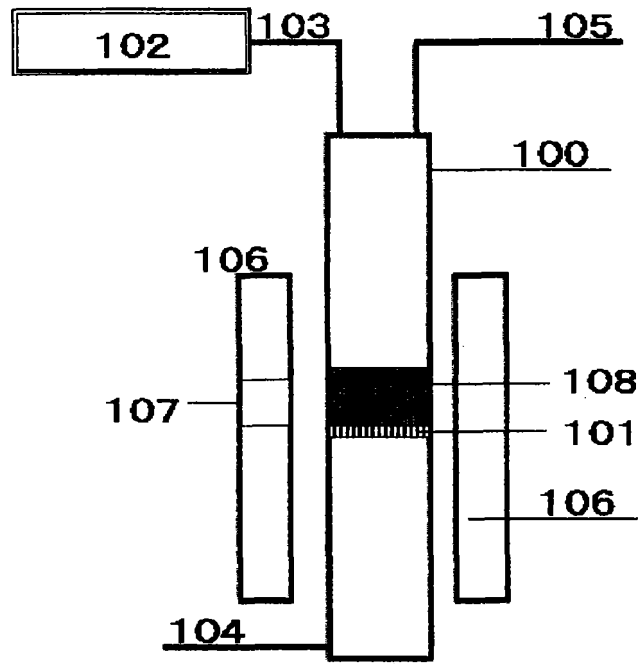


图 12

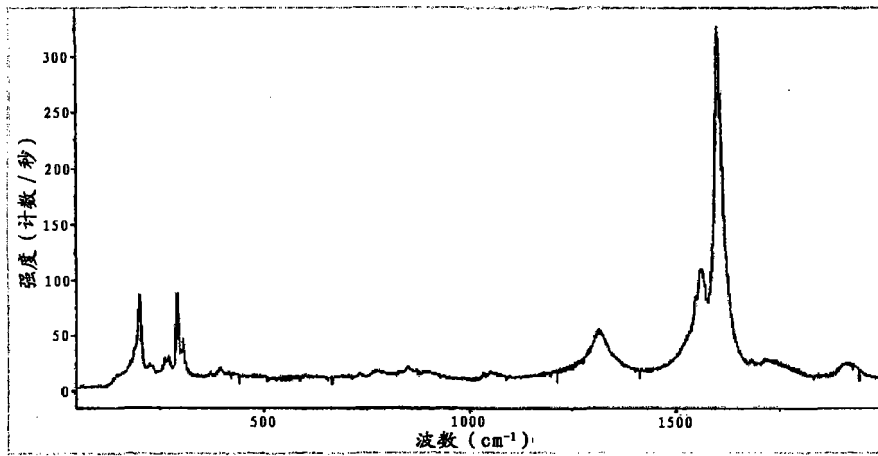


图 13



图 14

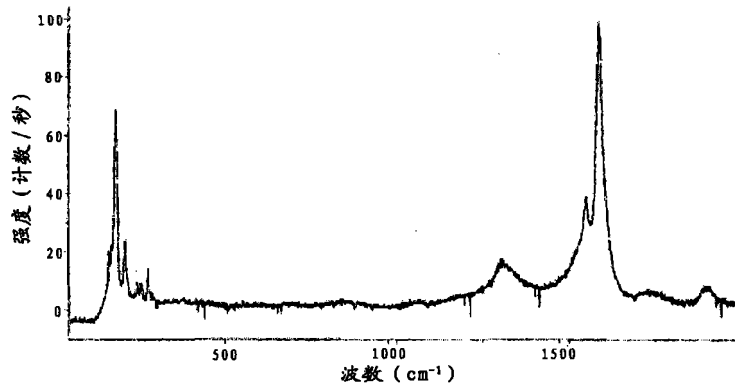


图 15

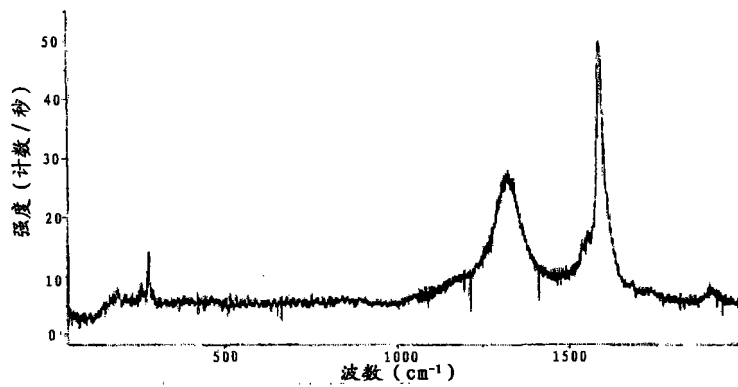


图 16

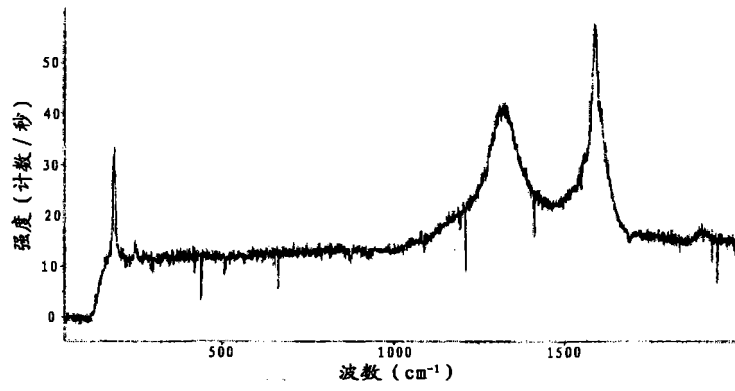


图 17