

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-170739

(P2005-170739A)

(43) 公開日 平成17年6月30日(2005.6.30)

(51) Int. Cl.⁷
C01B 31/02F I
C O 1 B 31/02 1 O 1 Fテーマコード(参考)
4 G 1 4 6

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2003-413134 (P2003-413134)
(22) 出願日 平成15年12月11日(2003.12.11)(71) 出願人 800000057
財団法人新産業創造研究機構
兵庫県神戸市中央区港島南町1丁目5-2(74) 代理人 100123504
弁理士 小倉 啓七(72) 発明者 佐野 紀彰
兵庫県姫路市辻井8丁目15-6-303
Fターム(参考) 4G146 AA11 AB01 AD24 BA02 BC17
DA17

(54) 【発明の名称】 カーボンナノホーンの製造方法及び製造装置

(57) 【要約】

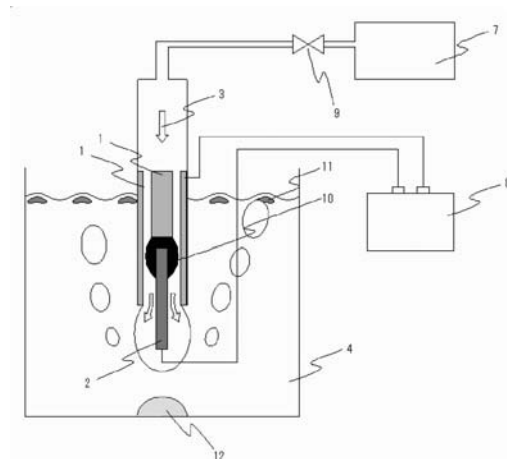
【課題】

本発明に係るカーボンナノ粒子の製造方法は、設備コスト及びランニングコストを大幅に低減し、生成されるカーボンナノ粒子から単層カーボンナノホーンを高い回収率で選別回収でき、カーボンナノホーン粒子の生成能力を大幅に向上する製造方法を提供する。

【解決手段】

アークプラズマ中に水蒸気が入って来ない条件の下で、窒素などの比較的不活性な気体をアーク放電場に導入し、発生した炭素蒸気を不活性ガスと共に水中に送り出すようにしてカーボンナノホーン粒子を生成する。具体的には、黒鉛陰極と黒鉛陽極との間に電圧を印加しアーク放電を発生させる工程と、アーク放電の発生領域に不活性な気体を導入する工程と、アーク放電の発生領域を覆う隔壁の中を通して、炭素蒸気を不活性な気体と共に水中に送り出す工程と、水中で浮遊するカーボンナノホーン粒子を回収する工程とを備える製造方法及びその方法を用いた製造装置である。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アーク放電によるカーボンナノ粒子の製造方法において、黒鉛陰極(1)と黒鉛陽極(2)との間に電圧を印加しアーク放電を発生させる工程と、不活性な気体を前記アーク放電の発生領域に導入する工程と、前記アーク放電の発生領域を覆う隔壁の中を通して、生成された炭素蒸気を不活性な気体と共に水中に送り出す工程と、水中で浮遊或いは堆積するカーボンナノ粒子を回収する工程とを備えたことを特徴とするカーボンナノ粒子の製造方法。

【請求項 2】

黒鉛陰極(1)が、一端の内部に空洞化部位(5)を有し、他の一端に空洞化部位(5)まで貫通する通気孔(6)を有し、黒鉛陽極(2)が空洞化部位(5)に遊挿され、前記不活性な気体が通気孔(6)を通してアーク放電場に導入され、前記炭素蒸気が空洞化部位(5)を導路管として不活性な気体と共に水中に送り出されることを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンナノ粒子の製造方法。

10

【請求項 3】

前記水に代えて、アーク放電発生温度以下で流動性ある液体を用いることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のカーボンナノ粒子の製造方法。

【請求項 4】

前記不活性な気体が、Ar, Heなどの希ガスや窒素ガスなどの反応性の低いガス成分、若しくはこれらの混合ガスであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のカーボンナノ粒子の製造方法。

20

【請求項 5】

前記水面に浮遊するカーボンナノ粒子が、単層カーボンナノホーンであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のカーボンナノ粒子の製造方法。

【請求項 6】

前記黒鉛陰極(1)の空洞化部位(5)の内面に堆積し、プラズマからの圧力および不活性な気体の流圧により剥離され、水底に沈殿堆積するカーボンナノ粒子が、多層のカーボンナノチューブ又は多層のカーボン粒子若しくはこれらの混合粒子であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のカーボンナノ粒子の製造方法。

【請求項 7】

前記アーク放電は、電極に直流電圧又は直流パルス電圧を印加することにより発生させることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のカーボンナノ粒子の製造方法。

30

【請求項 8】

前記アーク放電は、電極に交流電圧又は交流パルス電圧を印加することにより発生させることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のカーボンナノ粒子の製造方法。

【請求項 9】

請求項 1 または 2 に記載のカーボンナノ粒子の製造方法において、黒鉛電極(前記黒鉛陽極若しくは黒鉛陰極のいずれか一方又は双方)に代えて、添加物を含有若しくは内蔵している黒鉛電極、又は、添加物が表面の一部分若しくは全部に散布、塗布、メッキ又はコートされている黒鉛電極を用いることを特徴とするカーボンナノ粒子の製造方法。

40

【請求項 10】

一端の内部に空洞化部位を有し、他の一端に空洞化部位(5)まで貫通する通気孔(6)を有する第1の電極と、空洞化部位(5)に遊挿された第2の電極と、電極間に電圧を印加しアーク放電を発生させる機構と、通気孔(6)を通してアーク放電場に不活性な気体(3)を導入させる機構と、アーク放電により生成された炭素蒸気を空洞化部位(5)を導路管として不活性な気体と共に流体中(4)に送り出させる機構と、流体(4)に浮遊或いは堆積するカーボンナノ粒子を回収する機構とを備えたことを特徴とするカーボンナノ粒子の製造装置。

【請求項 11】

前記空洞化部位(5)の深さが、10~30ミリメートルであることを特徴とする請求

50

項 10 に記載のカーボンナノ粒子の製造装置。

【請求項 12】

前記黒鉛陰極(1)と、空洞化部位(5)に遊挿された黒鉛陽極(2)との隙間(空洞化部位の底と黒鉛陽極の先端部との間および空洞化部位の側面と黒鉛陽極の側面との間)が1~2ミリメートルであることを特徴とする請求項10または11に記載のカーボンナノ粒子の製造装置。

【請求項 13】

前記黒鉛陰極(1)に超音波などの振動を加える工程を付加したことを特徴とする請求項1または2に記載のカーボンナノ粒子の製造方法。

【請求項 14】

前記請求項1又は2に記載のカーボンナノ粒子の製造方法において、水中に送り出されるカーボンナノ粒子を超音波振動子等によりカーボンナノ粒子のコアキュレーションを分散させる工程と、炭素蒸気を送り出す部位の局所的な水温の上昇を防ぐため水槽の水を攪拌する工程と、水の温度を一定温度に維持するため水温を調整する工程とを備えて均一なカーボンナノ粒子を持続的に安定して得ることを特徴とするカーボンナノ粒子の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、カーボンナノ粒子の製造方法及びその方法を用いる製造装置に関するものであり、特に、カーボンナノホーンの製造方法及び装置に好適なものである。

【背景技術】

【0002】

従来、カーボンナノホーン粒子の製造方法には、レーザーアブレーション法、不活性ガス中の黒鉛電極間のアーク放電法、液体窒素中の黒鉛電極間のアーク放電法などがある。ここで、アーク放電法で製造したカーボンナノ粒子は、原子配列の欠陥が少なく、電界電子放出源や燃料電池材料に適していることが知られている(特許文献1、特許文献2、特許文献3)。

30

【0003】

不活性ガス中の黒鉛電極間のアーク放電法は、二つの黒鉛電極を容器内に対向して配置し、その容器にアルゴンやヘリウムなどの希ガス(不活性ガス)を充填し、炭素電極間に電圧を印加してアークプラズマを発生させ、アークの陽極表面から発生する炭素蒸気(すす)を冷却することにより、カーボンナノホーン粒子を生成するというものである。生成されたカーボンナノホーン粒子は、陰極表面に堆積したり、容器内面に付着したりしており、これを回収するものである。ここで、炭素蒸気を冷却する方法としては、容器から炭素蒸気を吸い上げ水で冷却する方法や、アークプラズマを電磁石によって圧縮、拡散させることにより冷却する方法などが知られている(非特許文献1、非特許文献2)。

【0004】

40

また、液体窒素中の黒鉛電極間のアーク放電法は、液体窒素の中で炭素電極間に電圧を印加してアークプラズマを発生させ、アークの陽極表面から発生する炭素蒸気を液体窒素で冷却することにより、カーボンナノホーン粒子を生成するというものである。

【0005】

また、不活性ガス中でなく、水中において炭素電極でアーク放電を発生させ、カーボンナノ粒子を生成する方法も開発されているが、この方法によって生成できるものはカーボンナノ粒子の一種であるカーボンナノオニオン(多層フラレン状ナノ粒子)である(非特許文献3)。その他、最近の報告で、水中において炭素電極でアーク放電を発生させると、多層カーボンナノチューブができることも知られている(非特許文献4)。

【0006】

50

【特許文献1】特開2002-348108号公報

【特許文献2】特開2001-064004号公報

【特許文献3】特開2003-020215号公報

【非特許文献1】日経産業新聞(2003年1月24日朝刊1面) 「カーボンナノホーン 生成能力、倍に エアールブイ 装置を共同開発」

【非特許文献2】日本経済新聞(2003年2月13日朝刊37面) 「カーボンナノホーン 生成量、従来の倍 エアールブイと豊橋技科大助教授 新装置を開発」

【非特許文献3】Proceedings of the Seventh Applied Diamond Conference/Third Frontier Carbon Technology Joint Conference(ADC/FCT2003) 「Large-scale synthesis of single-walled carbon nanohorns using the arc in liquid method」

10

【非特許文献4】N. Sano, H. Wang, I. Alexandrou, M. Chhowalla, K. B. K. Teo, G. A.J. Amaratunga, K. Iimura, 「Properties of nano carbon particles produced by an arc discharge in water」 Journal of Applied Physics, vol 92, pp. 2783-2788, year 2002.

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上述した従来のカーボンナノホーンの製造方法は、いずれも炭素を気化させて比較的不活性な気体中で、急速に冷却させるとカーボンナノホーンができるという現象を利用して

20

いる。しかし、レーザーアブレーション法は、炭素を気化させるためにCO₂パルスレーザーを使用するので設備に要するコストが高くなるといった問題がある。

【0008】

また、液体窒素中のアーク放電法は、液体窒素中で炭素電極間を放電するだけの簡単な方法であり、設備に要するコストは低いという利点がある一方で、液体窒素が早く消耗するためランニングコストが高くなるという問題に加え、カーボンナノ粒子を大量生産する場合には補充用の液体窒素用タンクを必要とするといった問題がある。

【0009】

また、不活性ガス中のアーク放電法は、真空容器、真空排気装置などが必要となるため設備に要するコストが高いのに加え、カーボンナノ粒子を生成する毎に排気・大気解放を繰り返さなければならず、また、容器の内壁や陰極に付着堆積したカーボンナノ粒子を回収するといった工程が必要であり、製造工程が煩雑となることから連続大量生産には適していないという問題がある。また、このアーク放電法では、回収したカーボンナノ粒子から、生成目的のもの、例えば、カーボンナノホーンをカーボン粒子から単離させ、選別して回収するなどの工程が必要となるという問題がある。

30

【0010】

さらに、水中におけるアーク放電によるカーボンナノ粒子の生成方法では、生成されるカーボンナノ粒子はナノオニオン(多層フラーレン状カーボンナノ粒子)や多層カーボンナノチューブであり、単層カーボンナノホーンを生成することは困難であった。

【0011】

本発明に係るカーボンナノホーンの製造方法は、液体窒素中で炭素電極間を放電する方法におけるランニングコストの問題を解決し、従来の既知の製造方法と比較して、製造設備のコスト及びランニングコストを大幅に低減することを目的とする。

40

【0012】

また、アーク放電法における真空容器、真空排気装置などの設備を不要とし、装置コストを大幅低減すると共に、カーボンナノホーンを生成する毎に必要なとされていた排気・大気解放を繰り返す工程と、容器の内壁や陰極に付着堆積したカーボンナノホーンを回収するといった煩雑な回収工程を無くすことを目的とする。

【0013】

また、生成されるカーボンナノホーンから単層カーボンナノホーンと多層カーボンナノ

50

チューブやナノ粒子を容易に分別回収できることを目的とする。

さらに、単層カーボンナノホーンを高い回収率で回収し、単層カーボンナノホーンの生成能力を従来の製造方法と比較して向上させ、大量生産可能な生成能力を確保することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者は、カーボンナノホーンの製造方法について鋭意研究及び実験を重ねた結果、アークプラズマ中に水蒸気が入って来ない条件で、水中におけるアーク放電場に窒素などの比較的不活性な気体を送り込むことにより、カーボンナノホーンが生成できることを知見し、本発明を完成した。以下、上述の課題を解決するための手段について説明する。

10

【0015】

第1の解決手段は、黒鉛陰極と黒鉛陽極との間に電圧を印加しアーク放電を発生させる工程と、不活性な気体をアーク放電の発生領域に導入する工程と、アーク放電の発生領域を覆う隔壁の中を通して、アーク放電により生成された炭素蒸気を不活性な気体と共に水中に送り出す工程と、水中で浮遊或いは堆積するカーボンナノ粒子を回収する工程とを備えるカーボンナノ粒子の製造方法である。

ここでの第1の特徴は、アーク放電によるカーボンナノ粒子の生成方法において、気体をアーク放電場に導入するという手段を用いた点である。この不活性な気体（例えば窒素ガス）をアーク放電場に導入することにより、液体窒素中でのアーク放電と同様な条件を作り出すことを可能とし、カーボンナノ粒子の生成工程において液体窒素や補充用液体窒素タンクを不要とすることができると共に、製造設備コストや製造ランニングコストを大幅に低減できることである。

20

【0016】

次に第2の特徴は、前記アーク放電の発生領域を覆う隔壁を設けることにより、アークプラズマ中に水蒸気や空気が入って来ないようにした点である。空気や水蒸気を遮断することによりカーボンナノホーンの間体がガスと反応して消失することを抑制でき、工業生産に拡張できる十分な単層のカーボンナノホーン粒子を生成することができる。仮に、アーク放電の発生領域を覆う隔壁を設けずに、単純に不活性ガスをノズルなどを用いてアークプラズマ中に吹き込んで、単層カーボンナノホーン粒子は生成されないことを確認している。また、隔壁の長さによって、カーボンナノホーン粒子の生成速度が変化する

30

【0017】

ここで、単層カーボンナノホーン粒子の製造過程を説明する。まず、アーク放電により生成された炭素蒸気が、不活性な気体と共に隔壁を移動拡散する。この時に多層カーボンナノチューブやサイズの大きいカーボン粒子は、隔壁に付着堆積する。炭素蒸気が隔壁から水中に送り出されることにより、急激に冷却され、炭素蒸気から単層カーボンナノホーン粒子が生成される。単層カーボンナノホーン粒子は、水面付近に浮遊するため、これを回収し、乾燥させる。これらの一連の工程によって、単層カーボンナノホーン粒子を製造することができるのである。

【0018】

上記の第1の解決手段は、カーボンナノ粒子の製造において、水と不活性な気体を用いるといったものであり、従来の既知の製造方法と比較し、製造設備のコスト及びランニングコストを大幅に低減でき、また、アーク放電法における真空容器、真空排気装置などの設備を不要とし、装置コストを低減できる。また、カーボンナノホーンを生成する毎に必要とされていた排気・大気解放を繰り返す工程と、容器の内壁や陰極に付着堆積したカーボンナノホーン粒子を回収するといった煩雑な回収工程を無くすことができると共に、生成物から単層カーボンナノホーンと多層カーボンナノチューブやナノ粒子の分別回収ができるのである。

40

【0019】

第2の解決手段は、上述の第1の解決手段の構成要素である黒鉛陰極と黒鉛陽極を工夫

50

した点が特徴である。具体的には、黒鉛陰極 1 が、一端の内部に空洞化部位 5 を有し、他の一端に空洞化部位 5 まで貫通する通気孔 6 を有し、黒鉛陽極 2 が空洞化部位 5 に遊挿され、前記不活性な気体が通気孔 6 を通してアーク放電場に導入され、前記炭素蒸気が空洞化部位 5 を導路管として不活性な気体と共に水中に送り出されることを特徴とするものである。

【0020】

ここで、黒鉛陰極 1 の一端の内部を空洞化することにより、アーク放電の発生領域を覆う隔壁を容易に設けることができるのである。すなわち、空洞化部位 5 の穴底と黒鉛陰極 2 の先端との間にアーク放電の隙間（以下、「アークギャップ」と称する）を保持して、黒鉛陽極 2 が非接触で挿入されるので、黒鉛陰極と黒鉛陽極の間でアーク放電が生じると、この空洞化部位 5 の側面部分が隔壁となってアーク放電の発生領域を覆うことができる。

10

【0021】

また、黒鉛陰極 1 の空洞化部位 5 の側面部分の隔壁と、黒鉛陽極 2 の側面部分との距離を調整し、アーク放電が生じやすい距離にすることで、黒鉛陽極の先端部分のみならず、側面部分でもアーク放電が生じさせることができ、アーク放電の発生領域を大きくすることができる作用がある。アーク放電領域が大きくなることで、黒鉛陽極から発生する炭素蒸気が増え、ナノカーボン粒子の発生速度を向上させることができるのである。

【0022】

次に、黒鉛陰極 1 に、空洞化部位 5 まで貫通する通気孔 6 を設けるのは、不活性な気体をアーク放電の発生領域に導入させるためである。前述した如く、アーク放電の発生領域を覆う隔壁を設けずに、単純に不活性な気体をノズルなどを用いてアークプラズマ中に吹き込んでも、単層カーボンナノホーン粒子は生成されない。この通気孔 6 を通して、黒鉛陰極 1 の空洞化部位 5 に不活性な気体を送り込むことで、アーク放電発生領域を覆う隔壁を設けた状態で、不活性な気体を導入させることができるのである。

20

【0023】

さらに、アーク放電により発生した炭素蒸気は、黒鉛陰極 1 の空洞化部位 5 を導路管として、不活性な気体と共に水中に送り出されるのである。この時、多層カーボンナノチューブやサイズの大きいカーボン粒子は、黒鉛陰極 1 の空洞化部位 5 の側面に付着堆積する。炭素蒸気が空洞化した部分から水中に送り出されることにより、急激に冷却され、炭素蒸気から単層カーボンナノホーン粒子が生成されるのは上述のとおりである。

30

【0024】

ここで、前述の第 1 の解決手段および第 2 の解決手段において、炭素蒸気を急速に冷却する液体としては水を採用しているが、この代わりに、アーク放電発生温度以下で流動性ある液体を用いたとしても、同様の作用が生じる。

【0025】

また、前述の第 1 の解決手段および第 2 の解決手段において、不活性な気体を、窒素ガス以外に他の反応性の低いガス成分、例えば Ar, He などの希ガス、若しくはこれらの混合ガスとしても、同様の作用が生じる。なお、反応性のあるガスが少し導入ガスに混ざっていても濃度が低く混合ガスの反応活性が十分に低ければ問題ないことは勿論のことである。

40

【0026】

また、前述の第 1 の解決手段および第 2 の解決手段において、生成されるカーボンナノ粒子のうち、水面に浮遊するのは単層カーボンナノホーンであることが特徴であるが、同時に、多層カーボンナノチューブやサイズの大きいカーボン粒子は、黒鉛陰極 1 の空洞化部位 5 の側面に付着堆積し、それらは、アークプラズマから受ける圧力や送り込まれる不活性な気体の流圧によって、剥離され水底に沈殿堆積する。従来のアーク放電の場合と異なり、水面に浮遊するものと水底に沈殿堆積するものとで、生成されるカーボンナノ粒子の性状が異なり、自然に分別ができる点が特徴である。また、生成されたカーボンナノホーン粒子は水により捕獲されるため、従来のアーク放電の場合と異なり、容器の側面に付

50

着したものを回収するといった煩雑な回収作業が不要であるのと同時に、水で完全に捕獲され、大気中に放出されるといったことがなく、カーボンナノ粒子の回収率がほぼ100%近くになり、従来の場合よりも回収率が大幅に向上する。

なお、水底に沈殿堆積する多層カーボンナノチューブやサイズの大きいカーボン粒子に混じって、ごく微量の単層カーボンナノホーンが含まれていることを顕微鏡観察により確認しているが、単層カーボンナノホーンの回収の効率性の観点からは、水面に浮遊する単層カーボンナノホーンを回収していく方が有利と考えている。

【0027】

また、前述の第1の解決手段および第2の解決手段において、電極に直流電圧を印加することによりアーク放電を発生させているが、直流パルス電圧でも同様の作用が生じるのは勿論のことである。また、電極に交流電圧又は交流パルス電圧を印加することによりアーク放電を発生させた場合には、黒鉛陰極、黒鉛陽極が交互に入れ替わるため、双方の電極から炭素蒸気が発生し、双方の電極が消耗していくことになるが、同様にカーボンナノ粒子が生成される。

10

【0028】

次に、前述の第1の解決手段および第2の解決手段において、黒鉛電極（前記黒鉛陽極若しくは黒鉛陰極のいずれか一方又は双方）に代えて、添加物を含有若しくは内蔵している黒鉛電極、または、添加物が表面の一部分若しくは全部に散布、塗布、メッキ又はコートされている黒鉛電極を用いた場合においても、同様にカーボンナノホーン粒子を生成することができる。また、添加物を用いて生成反応を起こした場合において、例えば、添加物として鉄やニッケルなどの金属を用いた場合、カーボンナノホーン粒子に金属ナノ粒子を内包、すなわち、閉じた短い単層カーボンナノチューブが球状に凝集しているナノ粒子であるカーボンナノホーン粒子の中心付近に、金属ナノ粒子を入れることが可能である。

20

【0029】

ここで、黒鉛陰極や黒鉛陽極の炭素電極には、アーク放電が起こる程度の伝導性を有する黒鉛化度または純度を有する炭素電極を含む。例えば、アーク放電が起こる程度の伝導性を持つアモルファスカーボンや活性炭を、黒鉛電極の代わりに、電極に用いることは可能である。

【0030】

次に、前述の第1の解決手段および第2の解決手段であるカーボンナノホーンの製造方法を用いた製造装置に必要なコンポーネント機構を以下に列挙する。

30

- 1) 一端の内部に空洞化部位5と、他の一端に空洞化部位5まで貫通する通気孔6を有する第1の電極
- 2) 空洞化部位5に遊挿された第2の電極
- 3) 電極間に電圧を印加しアーク放電を発生させる機構
- 4) 通気孔6を通してアーク放電場に不活性な気体を導入させる機構
- 5) アーク放電により生成された炭素蒸気を空洞化部位5を導路管として不活性な気体と共に流体4中に送り出させる機構
- 6) 流体4に浮遊するカーボンナノ粒子を回収する機構

ここで、第1の電極および第2の電極の電極径や、アーク放電における放電電流値、不活性な気体の流速、空洞化部位5の穴の深さとの相関関係、最適値などについては、具体例を示しながら、実施例において詳細に説明することとする。

40

【0031】

次に、均一なカーボンナノ粒子を持続的に安定して得る量産化を考慮した製造方法について説明する。上述のカーボンナノ粒子の製造方法において、水中に送り出されるカーボンナノ粒子を超音波振動子等によりカーボンナノ粒子のコアキュレーションを分散させる工程と、炭素蒸気を送り出す部位の局部的な水温の上昇を防ぐため水槽の水を攪拌する工程と、水の温度を一定温度に維持するため水温を調整する工程を備えることにより、より均一なカーボンナノ粒子を持続的に安定して得ることができる。これらの工程は、生成工程において常時おこなうか、周期的に行うことが望ましい。

50

ここで、本発明により生成されたカーボンナノホーン粒子は、水面に浮いて集まるので、水が滞留する場合は、アーク放電操作中にナノホーン粒子の凝集を防ぐことは困難であるが、水が流水となって移動する場合に、超音波振動子などにより、水面を振動させることにより、カーボンナノ粒子のコアキュレーションを分散させる効果がある。

また、超音波振動子により、黒鉛陰極の空洞化部位の隔壁に沈着する粒子の固まりを防ぐことができるというメリットがある。なお、隔壁に沈着する粒子の固まりを防ぐ方法としては、放電にパルス放電を用いてもよい。通常の水中アーク放電を行う場合、連続放電と比較してパルス放電は、衝撃波を生じるために、隔壁の沈着物が形成されないからである。

その他の方法として、カーボンナノホーン粒子は、表面が疎水性なので界面活性剤などを水に添加すると水面での大きな凝集は防げるというメリットがあるが、反面、カーボンナノホーン粒子は水面に浮遊しなくなり水中で分散するために回収が困難になるというデメリットがある。

【0032】

また、炭素蒸気を送り出す部位の局部的な水温上昇を防ぐために水槽の水を攪拌する工程を設けること、及び、水の温度を一定温度に維持するため水温を調整する工程を設けることにより、より均一なカーボンナノ粒子を持続的に安定して得ることができる。なお、水の攪拌については、不活性な気体を送り込むことによるバブリングによる攪拌で代用することも可能である。水温の変化は、アークの温度(4000度程度)と水温(0~100度)との温度差と比較すると、カーボンナノホーン粒子の生成反応に大きな影響をもたらすものではないが、持続的に量産を続ける場合には、水温の調整も重要な生成パラメータとなってくると考える。

【発明の効果】

【0033】

本発明に係るカーボンナノホーンの製造方法は、上述の手段を用いることにより、液体窒素中で炭素電極間を放電するに類似した状態を作り出し、液体窒素中でのアーク放電法におけるランニングコストの問題を解決し、従来 of 既知の製造方法と比較して、製造設備のコスト及びランニングコストを大幅に低減する効果を有する。

【0034】

また、水中でアーク放電することにより、生成したカーボン粒子を水で100%近く回収できることから、真空容器、真空排気装置などの設備を不要とし、装置コストを低減すると共に、カーボンナノホーンを生成する毎に必要なとされていた排気・大気解放を繰り返す工程と、容器の内壁や陰極に付着堆積したカーボンナノホーン粒子を回収するといった煩雑な回収工程を無くす効果を有すると共に、単層カーボンナノホーン粒子を高い回収率で回収し、単層カーボンナノホーン粒子の生成能力を従来 of 製造方法と比較して向上させ、大量生産可能な生成能力を確保できるという効果を有する。

【0035】

さらに、生成される単層カーボンナノホーン粒子は、水に浮遊するため、単層カーボンナノホーン粒子と、多層カーボンナノチューブやカーボン粒子を簡単に分別回収できるという効果を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0036】

以下、本発明の実施の形態を図面に基づいて詳細に説明する。なお、本発明は図示の構成に限定されるわけでない。あるガス流速、電極径、放電電流値の条件において、図示の寸法に最適値があり、また、図示する製造装置の構成においても様々な設計変更が可能である。

【実施例1】

【0037】

図1は、本発明の一実施形態であるカーボンナノホーン粒子の製造装置である。本実施形態におけるカーボンナノホーンの生成過程について以下に詳細に説明する。まず、黒鉛

10

20

30

40

50

陰極 1 と黒鉛陽極 2 との間に直流電源 8 を用い、黒鉛陰極 1 と黒鉛陽極 2 に放電電流を流して、アーク放電を例えば短時間発生させ、黒鉛陽極 2 に含有されている炭素を蒸発させて、炭素蒸気を生成させる。この際、窒素などの比較的不活性な気体 3 をガスボンベ 7 から、アーク放電場 10 に送り込ませる。なお、製造過程においては、アーク放電を発生させる前から、不活性な気体 3 を送り込ませることとしている。アーク放電場 10 は隔壁で囲まれており、この隔壁を通して、アーク放電により生成された炭素蒸気は、不活性な気体と共に水 4 に送り出される。隔壁を通り抜けたあとは、不活性な気体がバブル状に水中を拡散すると同時に、不活性な気体に含まれた炭素蒸気が水で急冷され、カーボンナノ粒子が生成され、水面付近に浮遊する。また、隔壁にも、アーク放電による炭素蒸気が冷却されカーボンナノ粒子となり付着堆積する。一部の付着堆積物は、アークプラズマから受ける圧力や送り込まれる不活性な気体の流圧によって隔壁から剥離され、水底に沈殿堆積する。

10

ここで、水面付近に浮遊ものを乾燥させることで、単層カーボンナノホーン粒子を得ることができる。また、水底に沈殿堆積したものを乾燥させると、多層カーボンナノチューブおよびカーボン粒子を得ることができる。

【0038】

図 2 に、黒鉛陰極の模式図を示す。図 2 を用いて、上記の実施例の黒鉛陰極の構造を工夫した点を以下に説明する。具体的には、黒鉛陰極 1 の一端に、内部を空洞化した空洞化部位 5 と、他の一端に空洞化部位 5 まで貫通する通気孔 6 を有している構造である。

黒鉛陰極 1 の一端の内部を空洞化することにより、アーク放電の発生領域を覆う隔壁を黒鉛陰極自体で設けることができるのである。また、黒鉛陰極 1 の通気孔 6 は、不活性なガスをアーク放電の発生領域に導入するために設けるものである。図 2 では、穴を 2 個設けているが、この通気孔は 1 個でも 3 個以上にしても良い。

20

【0039】

図 3 は、黒鉛陰極 1 と黒鉛陽極 2 の間のアーク放電部分の配置図を示している。黒鉛陽極 2 が黒鉛陰極 1 の空洞化部位 5 に遊挿され、不活性な気体が通気孔 6 を通してアーク放電場に導入され、アーク放電により発生した炭素蒸気が空洞化部位 5 を導路管として不活性な気体と共に送り出されることができる電極の構造及び配置となっている。ここで、空洞化部位 5 の穴底と黒鉛陽極 2 の先端との間にアーク放電の隙間 D を保持して、黒鉛陽極 2 が非接触で挿入される。黒鉛陰極 1 と黒鉛陽極 2 の間でアーク放電が生じると、この空洞化部位 5 の側面部分が隔壁となってアーク放電の発生領域を覆い、アーク放電を閉じ込めることができる。黒鉛陰極 1 の空洞化部位 5 の側面部分の隔壁と、黒鉛陽極 2 の側面部分との距離 E を調整し、アーク放電が生じやすい距離にすることで、黒鉛陽極 2 の先端部分のみならず、側面部分でもアーク放電が生じさせることができ、アーク放電の発生領域を大きくすることができる。

30

【0040】

ここで、黒鉛陰極の穴底と黒鉛陽極の先端との間のアーク放電ギャップ D は、1 ~ 2 mm の距離が良く、アーク放電の発生に好適である。また、黒鉛陰極の側面と黒鉛陽極の側面との間のアーク放電ギャップ E は、1 ~ 2 mm の距離が良く、アーク放電の発生領域の拡大に好適である。

40

【0041】

また、隔壁の長さ F は、放電電流の値、電極径、不活性な気体の流速の条件により、異なる最適値が存在する。例えば、黒鉛陰極径 A が 3 mm で、黒鉛陰極径 B が 9 mm で、空洞化部位の隔壁の厚み C が 1 mm で、黒鉛陰極の穴底と黒鉛陽極の先端との間のアーク放電ギャップ D が 2 mm、黒鉛陰極の側面と黒鉛陽極の側面との間のアーク放電ギャップ E が 2 mm の場合において、カーボンナノホーンの生成速度、反応率、放電電流、隔壁の長さとの関係を測定した結果を以下に説明する。

【0042】

図 6 は、放電電流を変化させた場合において、放電時間および放電後のカーボンナノホーン粒子を含む水面に浮遊する粉末の重量を測定し、カーボンナノホーン粒子の生成速度

50

の電流依存性を求めた結果を示している。図6から、放電電流を増加させることによりカーボンナノホーン粒子の生成速度が増加することがわかる。また、図6から放電電流値が65 A以上では、増加率も急激に上がることがわかる。

ここで、放電電流を大きくすることで、生成速度を上げることが可能である。しかしながら、黒鉛陽極径が小さい場合には、あまりに放電電流を大きくすると、黒鉛陽極の消耗が早すぎて不安定になってしまう。黒鉛陽極径を大きくすることで放電電流をさらに大きくすることが可能であり、そのような設計変更を行うことで、1バッチの製造工程あたりのカーボンナノホーン粒子の生成量を増やすことが可能である。

【0043】

図7は、図6で放電電流を変化させた場合において、黒鉛陽極の消耗（重量の減少）を測定し、消耗した黒鉛陽極の重量あたりのカーボンナノホーン粒子の反応率を求めた結果を示している。図7からわかることは、カーボンナノホーン粒子の反応率は放電電流にあまり影響を受けないことである。

【0044】

図8は、放電電流を50 (A) に固定して、隔壁の長さ（陰極穴の深さ）を変化させたときのカーボンナノホーン粒子の生成速度（g/h）を測定した結果を示している。図8から、黒鉛陰極の空洞化部分による隔壁の長さが20 mmのとき、生成速度が最も速いことがわかる。この隔壁は、アーク放電場を広くする効果があると考えられるが、図8の結果が示すように、隔壁の長さを、例えば、30 mmに長くしたとしても、生成速度は増加せず、むしろ減少している。この理由としては、隔壁が長くなりすぎると炭素蒸気が隔壁に付着堆積する割合が大きくなり、不活性な気体と共に水中に追い出される炭素蒸気が減少することと、また、隔壁の長さを大きくしてもアーク放電電流が一定の条件では、アーク放電場の広がりには限界があるからである。

【0045】

図9は、黒鉛陽極の消耗を測定し、消耗した黒鉛陽極の重量あたりのカーボンナノホーン粒子の反応率を求めた結果を示している。図9に示すように、隔壁の長さが5 mmでは、その反応率は低い。隔壁の長さが15 mmになると、反応率が5 mmと比較し高くなっている。また、隔壁の長さが15 mm、20 mm、30 mmと変化させた場合、隔壁の長さを長くなっても、反応率はほぼ横ばいで変化せず、むしろ隔壁の長さが長くなるとわずかに反応率が低下している。

【0046】

図10は、電流50 A、陰極穴深さ15 mmで生成したカーボンナノホーン粒子を超音波でトルエン中に分散させた状態にした時の粒子径分布を動的光散乱によって求めた結果を示している。図10の分布では30 nm程度から大きい径へ分布があり、数の比では70 nm付近にピークを持っている。透過顕微鏡による観察においても、約70 nmの粒子径を持つカーボンナノホーン粒子がよく観察できる。

【0047】

窒素ガス吸着による粉末の比表面積の測定を行った結果を表1に示す。

結果として130 m²/g程度の値が示されているが、レーザー蒸発法で生成したカーボンナノホーン粒子凝集体の値が約300 m²/g程度と報告されている（K. Murata et al. / Chemical Physics Letters, vol. 331, pp.14-20 (2000)）。この値と比較すると表1で示す非表面積の値は低い値である。これは、同条件で合成した粉末に、カーボンナノホーン粒子よりも高密度でサイズの大きい不純物が混入していたと想定している。

【0048】

10

20

30

40

【表 1】

カソード穴	電流	比表面積
30 mm	50A	124 m ² /g
15 mm	50A	143 m ² /g

【0049】

次に、消耗する黒鉛陽極を繰り返し交換しながら同じ空洞化部位を有する黒鉛陰極を使用したときのその連続使用に関するデータを示す。陰極穴径7mm、深さ15mmの黒鉛陰極の空洞化部位に3mm径の黒鉛陽極を挿入して50Aで放電を行った場合、約60秒はカソードの空洞化部位の側面にできる沈着物が剥離して吐き出されながら放電が継続して進むが、それ以上の時間を放電しようとする、残留してくる沈着物が蓄積されてきて黒鉛陰極の空洞化部位の放電を持続できなくなる。この対処策としては、長時間放電においては、黒鉛陰極の空洞化部位の側面に沈着物が蓄積することを抑制するよう、ガス流量、黒鉛陰極の空洞化部位の長さ、黒鉛陽極とのアークギャップ距離を調整するか、または、黒鉛陰極に超音波などの振動を与えることによりアーク放電の時間を延ばすことができる。

【0050】

図11と図12に、本発明にかかる製造装置を用いて、生成した単層カーボンナノホーンの透過顕微鏡画像を示す。図11の高倍率透過顕微鏡画像から、生成したものが単層カーボンナノホンであることがわかる。

【実施例2】

【0051】

図4は、黒鉛陽極と黒鉛陰極間のアーク放電を水中ではなく、水面上で放電を生じさせた場合の製造装置の構成図を示している。図4に示すように、水面上でアーク放電を行う場合においても、黒鉛陰極の空洞化部位の隔壁の存在と、不活性な気体をアーク放電場に導入する工程により、実施例1の水中の場合と同様に、空気や水蒸気を遮断することができる。このため、実施例2の水面上の場合でも、カーボンナノホンの中間体がガスと反応して消失することを抑制でき、同様にカーボンナノホンが生成できるのである。この場合は、水中に炭素電極が入らないため、大量生産において炭素電極を交換する場合の工程が簡単になるという効果がある。

【0052】

しかしながら、この場合、電極の冷却が空冷になるため、水冷と比べて冷却効率が悪いために、電極温度が簡単に高くなり、単純な装置では連続操作が難しくなるというデメリットがある。すなわち、電極を支える部品やガスラインを工夫しないと熱で破損しやすくなる。また、隔壁自体の温度も簡単に高温になり、隔壁自体が空気に酸化されてガス化し、消耗してしまうことにより長時間もたなくなる。

このため、実施例1の如く水中でアーク放電を行うことの方が、隔壁を含む電極を効率良く冷却できるため、隔壁の温度上昇を抑制することができ、耐久性が向上するメリットがある。

【実施例3】

【0053】

図5は、黒鉛陰極の別の模式図を示している。図2と比較して、通気孔を側面から設けることで、通気孔の作成を容易にできるという効果がある。

【産業上の利用可能性】

【0054】

本発明に係るカーボンナノ粒子の製造方法にて製造された単層カーボンナノホン、多

10

20

30

40

50

層カーボンナノチューブなどは、F E D (Field Emission Display)などの電子放出源、燃料電池、水素吸蔵材などに利用できる。

ここで、燃料電池については、ナノホーン粒子の構造が、比表面積が大きく触媒微粒子を安定に付着させやすい構造であるため、白金などの触媒を担持した電極に使用に適している。

また、水素吸蔵材については、ナノホーン粒子の比表面積が大きいことに加え、熱処理により単層ナノホーンの構造に穴を開けることが可能であり、その効果によりナノホーン粒子に空けた穴を通して水素など小さいガス分子をナノホーンの内部に吸蔵させることができること、また、水素だけでなくメタンなど他の燃料ガスを吸着により保持することができることが知られている。

10

【図面の簡単な説明】

【0055】

【図1】カーボンナノホーン粒子の製造装置の構成図(1)

【図2】黒鉛陰極の模式図(1)

【図3】黒鉛陰極と黒鉛陽極の間のアーク放電部分の配置図

【図4】カーボンナノホーン粒子の製造装置の構成図(2)

【図5】黒鉛陰極の模式図(2)

【図6】カーボンナノホーン粒子の含有粉末の生成速度グラフ図

【図7】黒鉛陽極の消耗重量と生成カーボンナノホーン粒子の含有粉末重量とを比較した反応率グラフ図

20

【図8】カーボンナノホーン粒子の含有粉末の生成速度と黒鉛陰極の空洞化部位の穴深さとの相関グラフ図

【図9】黒鉛陽極の消耗重量と生成カーボンナノホーン粒子の含有粉末重量とを比較した反応率と黒鉛陰極の空洞化部位の穴深さとの相関グラフ図

【図10】動的光散乱法によるカーボンナノホーン粒子径分布の測定図

【図11】凝集したカーボンナノホーン粒子の高倍率透過顕微鏡画像

【図12】凝集したカーボンナノホーン粒子の低倍率透過顕微鏡画像

【符号の説明】

【0056】

1 黒鉛陰極

2 黒鉛陽極

3 不活性な気体

4 流体

5 空洞化部位

6 通気孔

7 ガスポンベ

8 直流電源

9 バルブ

10 アーク放電場

11 単層カーボンナノホーン粒子を含有する浮遊物

12 多層カーボンナノチューブおよびカーボン粒子を含有する沈殿堆積物

A 黒鉛陽極径

B 黒鉛陰極径

C 空洞化部位の隔壁の厚み

D 黒鉛陰極の穴底と黒鉛陽極の先端との間のアーク放電ギャップ

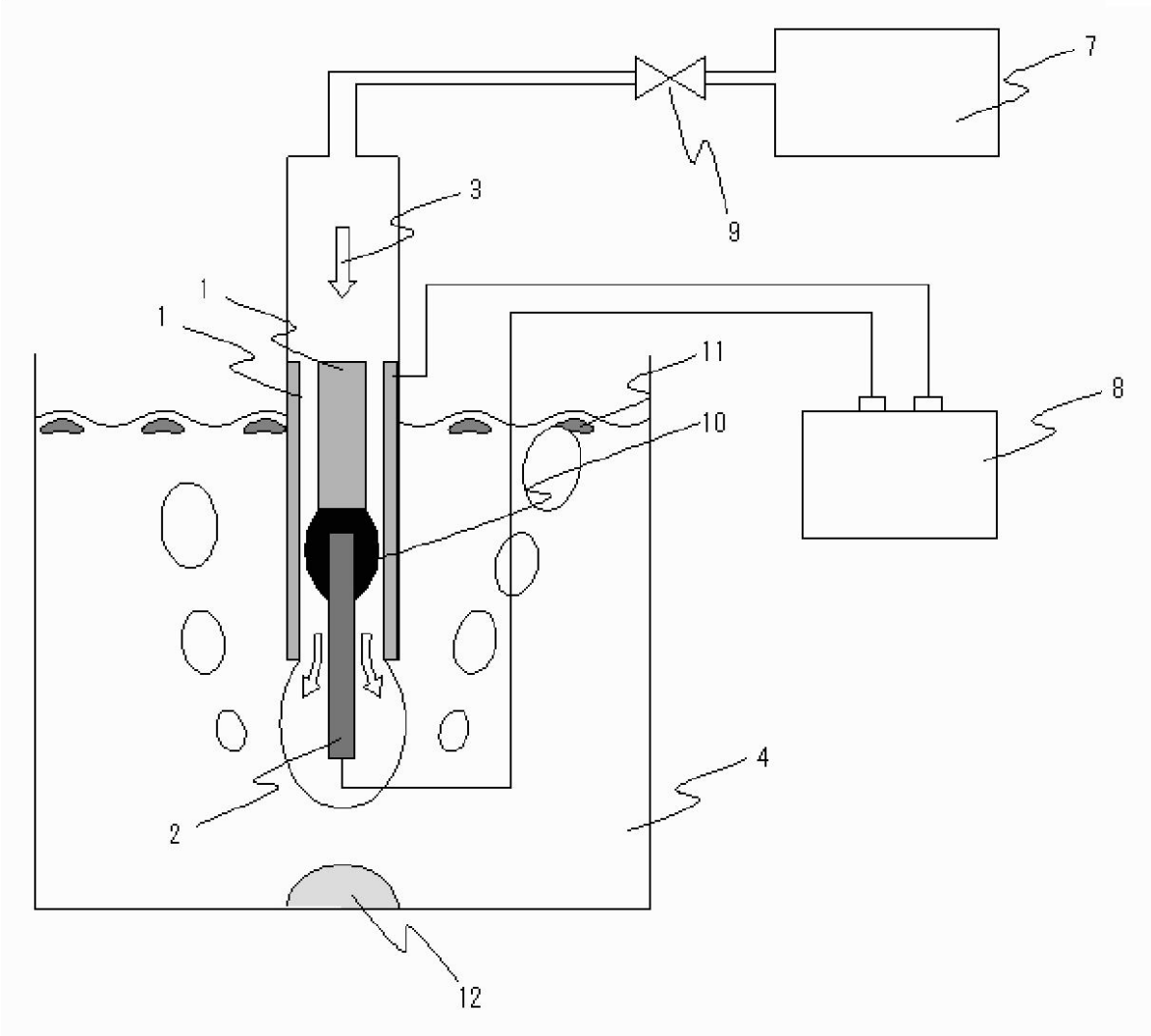
E 黒鉛陰極の側面と黒鉛陽極の側面との間のアーク放電ギャップ

F 隔壁の長さ

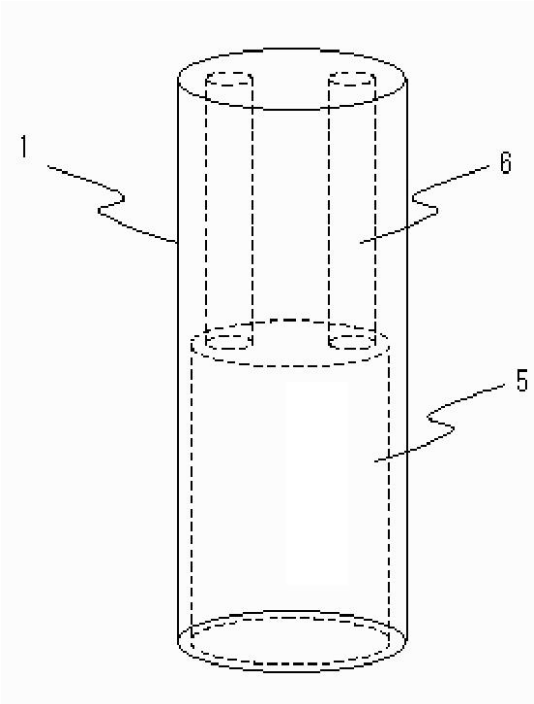
30

40

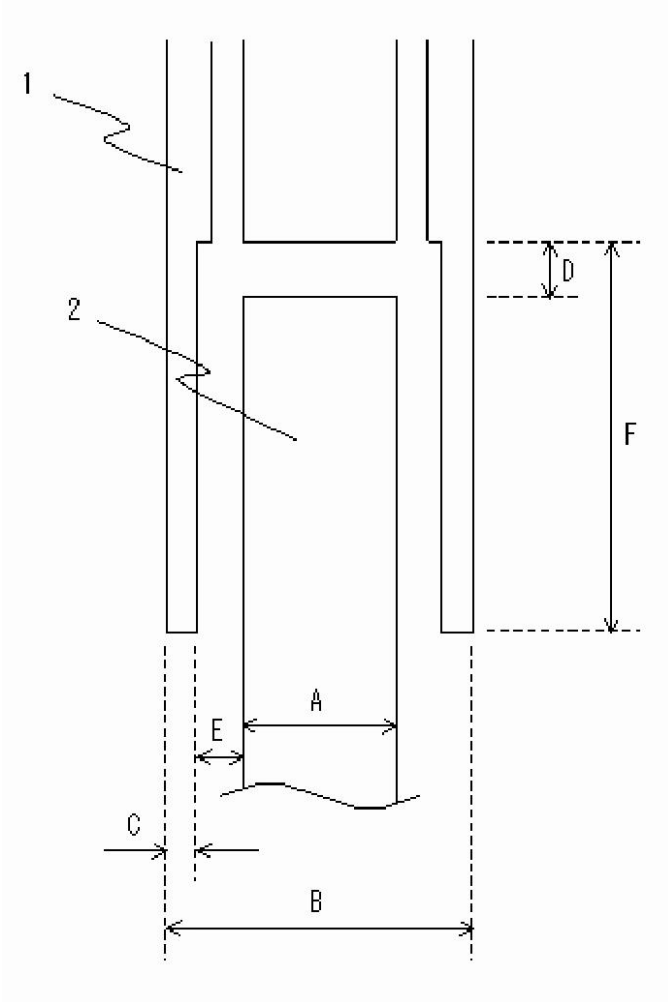
【図 1】



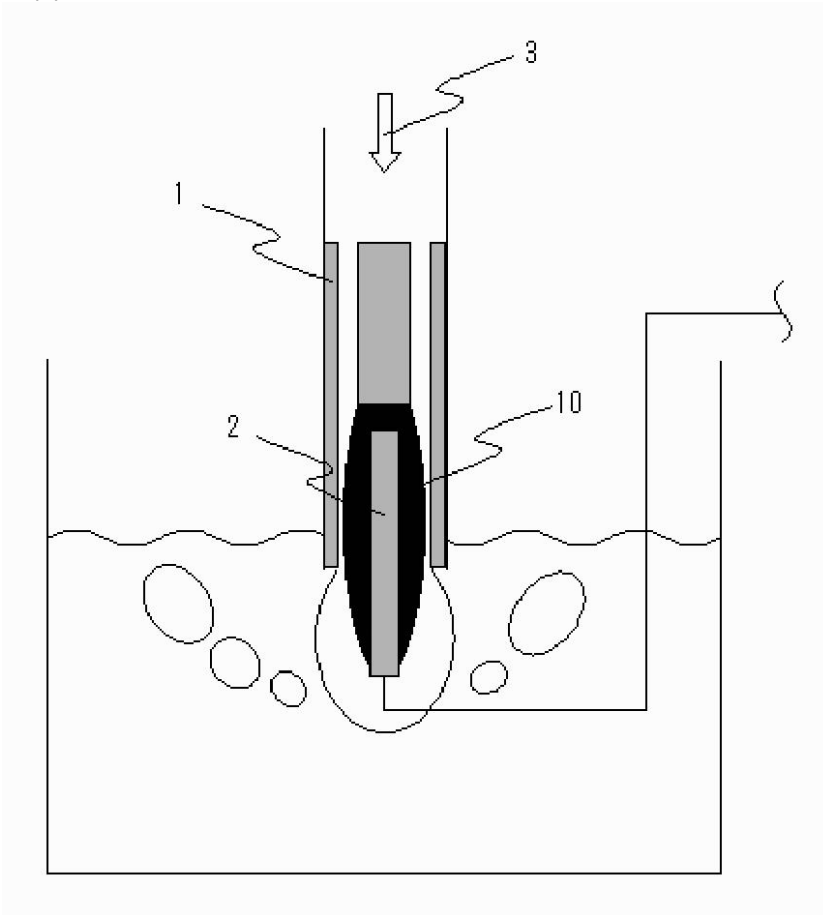
【図 2】



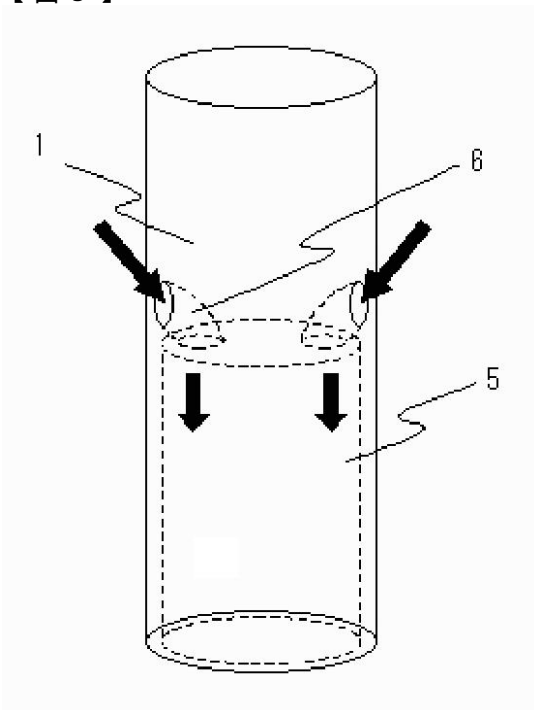
【 図 3 】



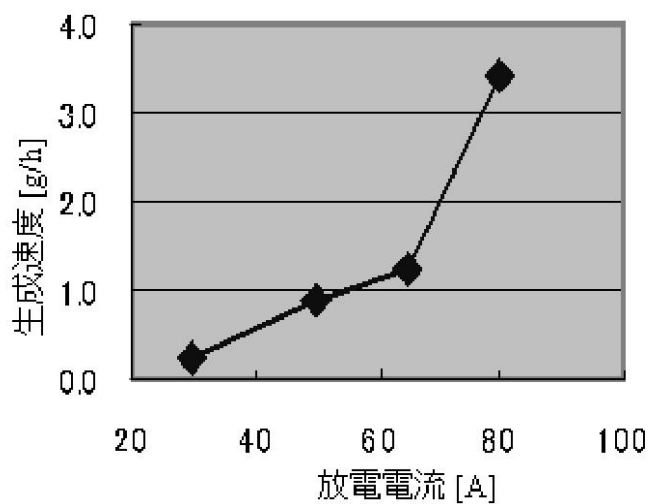
【 図 4 】



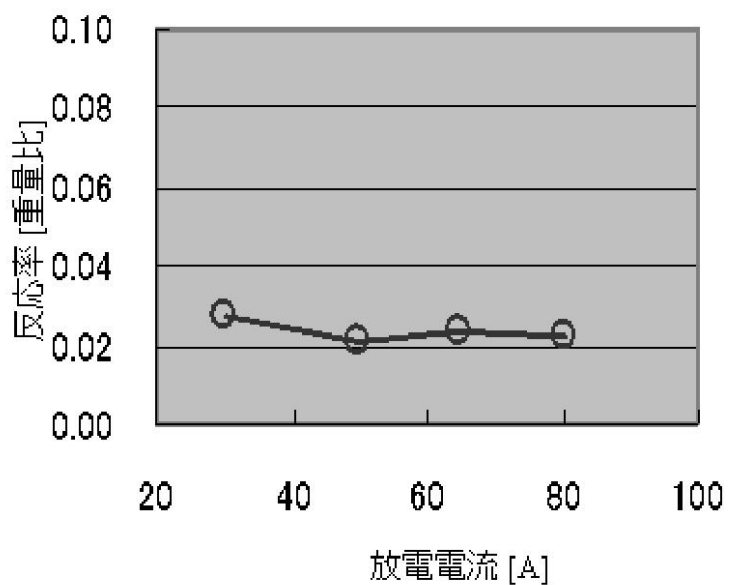
【 図 5 】



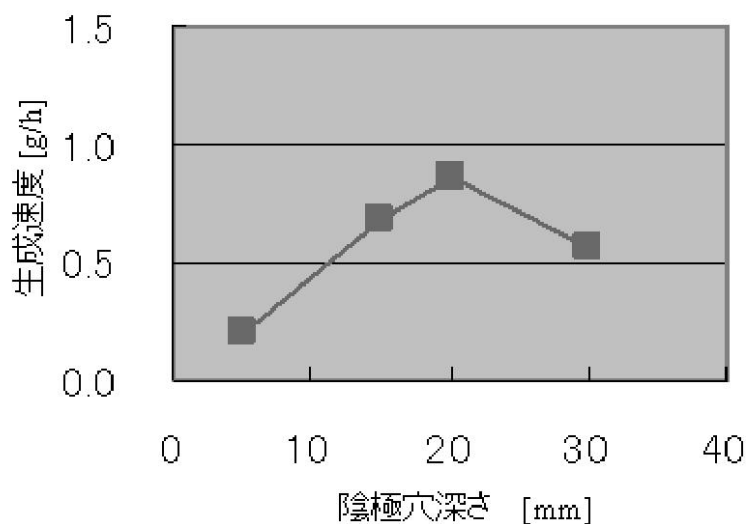
【 图 6 】



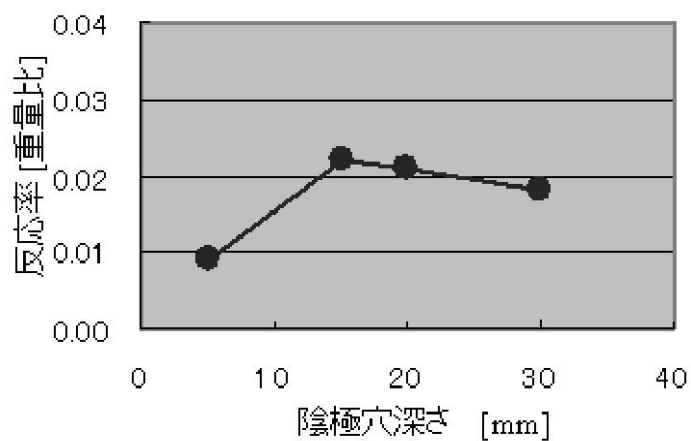
【 图 7 】



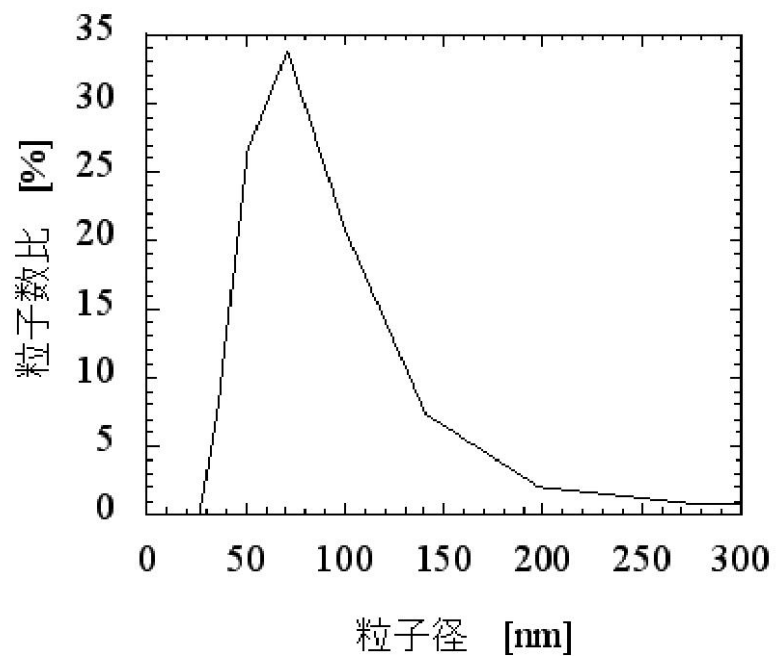
【 図 8 】



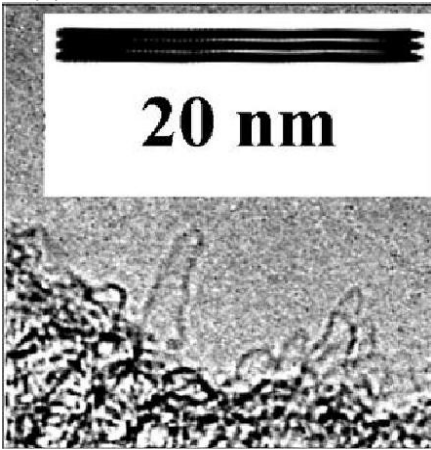
【 図 9 】



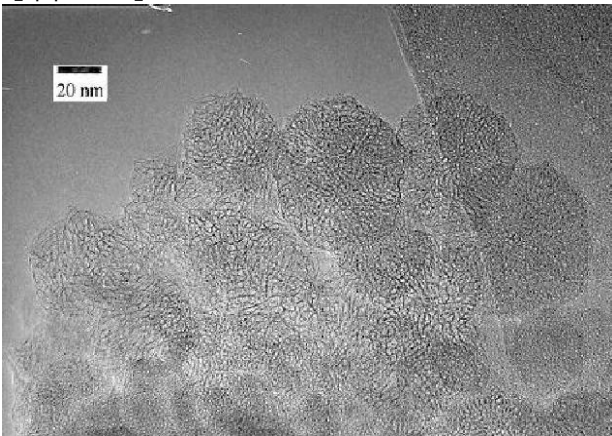
【 図 10 】



【 図 1 1 】



【 図 1 2 】



フロントページの続き

【要約の続き】