

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6162631号  
(P6162631)

(45) 発行日 平成29年7月12日(2017.7.12)

(24) 登録日 平成29年6月23日(2017.6.23)

(51) Int.Cl. F1  
C01B 32/162 (2017.01) C01B 32/162

請求項の数 4 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2014-51630 (P2014-51630)	(73) 特許権者	000003207 トヨタ自動車株式会社
(22) 出願日	平成26年3月14日 (2014.3.14)		愛知県豊田市トヨタ町1番地
(65) 公開番号	特開2015-174789 (P2015-174789A)	(73) 特許権者	592032636
(43) 公開日	平成27年10月5日 (2015.10.5)		学校法人トヨタ学園
審査請求日	平成28年4月7日 (2016.4.7)		愛知県名古屋市天白区久方2丁目12番地1
		(74) 代理人	100103894 弁理士 冢入 健
		(72) 発明者	古川 雄一 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
		(72) 発明者	小原 佑太 愛知県名古屋市天白区久方2丁目12番地1 豊田工業大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノファイバの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

鉄を主成分とする基材上に硫黄粉末を載置して炉に収容するステップと、  
前記硫黄粉末が収容された前記炉内にアセチレンガスを供給しつつ、450 以上に前記炉内を加熱するステップと、を備え、  
前記炉内を加熱するステップにおいて、カーボンナノファイバを含む炭素塊が前記基材上にデンドライト状に成長し、

前記炭素塊を破砕するステップをさらに備える、  
カーボンナノファイバの製造方法。

【請求項2】

前記炉内を加熱するステップにおいて、  
前記炉内に前記アセチレンガスとともに窒素ガスを供給する、  
請求項1に記載のカーボンナノファイバの製造方法。

【請求項3】

前記炉内を加熱するステップにおいて、  
前記炉内の加熱温度を600 未満とする、  
請求項1又は2に記載のカーボンナノファイバの製造方法。

【請求項4】

前記炉内を加熱するステップにおいて、  
前記炉内の加熱温度を600 ~ 1000 とする、

請求項 1 又は 2 に記載のカーボンナノファイバの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カーボンナノファイバの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

カーボンナノファイバは、軽量でありながら強度、導電性に優れているため、金属や樹脂へのフィラーとして期待されている。具体的には、金属との複合化による金属材料の軽量化や樹脂との複合化による樹脂材料の高強度化が可能となる。

10

【0003】

発明者らによる特許文献 1 には、鉄を主成分とする基材の表面に希硫酸を塗布後、窒化条件下でアセチレンガスとともに基材を熱処理することにより、基材の窒化層上にカーボンナノファイバを含む炭素膜を形成する表面処理方法が開示されている。硫化水素ガスを用いることなく、基材の表面にカーボンナノファイバを含む炭素膜を形成することができる。ここで、本明細書におけるカーボンナノファイバは、カーボンナノコイル、カーボンナノチューブ及びカーボンナノフィラメントを含む。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2012 - 233221 号公報

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

発明者は以下の課題を見出した。

上述の通り、特許文献 1 に開示された方法は、基材の表面のみにカーボンナノファイバを含む炭素膜を形成するための表面処理方法であるため、カーボンナノファイバの製造方法としてはそもそも生産性に劣っている。さらに、基材と密着している部分の割合が大きいため、カーボンナノファイバを回収する際に基材に起因する鉄によって汚染される。そのため、特許文献 1 に開示された方法によって得られるカーボンナノファイバは、純度に劣るといった問題があった。

30

【0006】

本発明は、上記を鑑みなされたものであって、製造するカーボンナノファイバの純度に優れるとともに、生産性に優れるカーボンナノファイバの製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の一態様に係るカーボンナノファイバの製造方法は、

鉄を主成分とする基材上に硫黄粉末を載置して炉に収容するステップと、

前記硫黄粉末が収容された前記炉内にアセチレンガスを供給しつつ、450 以上に前記炉内を加熱するステップと、を備えるものである。

40

このような構成により、カーボンナノファイバを含む炭素塊が基材表面の上方向に dendrite 状に成長するため、1 回に大量のカーボンナノファイバを製造することができ、生産性に優れている。また、この炭素塊は、基材と密着している部分の割合が小さく、かつ、容易に基材から剥離することができるため、基材によって汚染されず、カーボンナノファイバの純度に優れている。

【0008】

前記炉内を加熱するステップにおいて、前記炉内に前記アセチレンガスとともに窒素ガスを供給することが好ましい。このような構成により、基材の高温酸化を防止できる。

また、前記炉内を加熱するステップにおいて、カーボンナノファイバを含む炭素塊が前

50

記基材上にデンドライト状に成長し、前記炭素塊を破碎するステップをさらに備えることが好ましい。このような構成により、得られた炭素片を金属や樹脂へのフィラーとして使用することができる。

【0009】

前記炉内を加熱するステップにおいて、前記炉内の加熱温度を600未満とすると、非晶質のカーボンナノファイバが得られる。

前記炉内を加熱するステップにおいて、前記炉内の加熱温度を600～1000とすると、結晶質のカーボンナノファイバが得られる。

【発明の効果】

【0010】

本発明により、製造するカーボンナノファイバの純度に優れるとともに、生産性に優れたカーボンナノファイバの製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】実施の形態1に係るカーボンナノファイバの製造装置の模式的斜視図である。

【図2】実施例1の熱処理前の上面写真である。

【図3】実施例1の熱処理後の上面写真及び側面写真である。

【図4】比較例1における加熱時間に対する排出アセチレンガス分圧及び排出水素ガス分圧の変化を示すグラフである。

【図5】実施例1における加熱時間に対する排出アセチレンガス分圧及び排出水素ガス分圧の変化を示すグラフである。

【図6】実施例1(510×60min)及び実施例2(600×60min)において得られた炭素塊を粉碎した炭素片のSEM写真である。

【図7】実施例3(700×60min)及び実施例4(800×60min)において得られた炭素塊を粉碎した炭素片のSEM写真である。

【図8】実施例1～5において得られたカーボンナノファイバの直径の熱処理温度依存性を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明を適用した具体的な実施の形態について、図面を参照しながら詳細に説明する。ただし、本発明が以下の実施の形態に限定される訳ではない。また、説明を明確にするため、以下の記載及び図面は、適宜、簡略化されている。

【0013】

(実施の形態1)

まず、図1を参照して、実施の形態1に係るカーボンナノファイバの製造装置について説明する。図1は、実施の形態1に係るカーボンナノファイバの製造装置の模式的斜視図である。図1に示すように、実施の形態1に係るカーボンナノファイバ製造装置は、雰囲気炉であって、炉心管11、搬送部12、基材13を備えている。

なお、当然のことながら、図1に示した右手系xyz座標は、構成要素の位置関係を説明するための便宜的なものである。図1におけるxy平面は水平面を構成し、z軸方向が鉛直方向である。より具体的には、z軸のプラス方向が鉛直上向きとなる。

【0014】

炉心管11は、y軸に平行な中心軸を有する円筒状の部材であって、例えば石英ガラスからなる。炉心管11は、周囲を炉心管11と同軸を有する環状ヒータ(不図示)によって覆われている。さらに、炉心管11の内部は、真空ポンプ(不図示)により減圧した後、所望のガスにより置換することができる。すなわち、炉心管11の内部を所望の雰囲気として、熱処理を行うことができる。

【0015】

搬送部12は、ロッド部12aと台座部12bとからなり、y軸方向に移動可能に設けられている。搬送部12は、製造するカーボンナノファイバの付着を防止するため、全体

10

20

30

40

50

が例えば石英ガラスにより覆われている。y軸方向に延設されたロッド部12aの一端に台座部12bが設けられている。台座部12bに基材13を載置した状態で、y軸方向プラス側へ移動することにより、基材13が炉心管11の内部へ搬入される。反対にy軸方向マイナス側へ移動することにより、基材13が炉心管11の外部へ搬出される。

【0016】

基材13は、カーボンナノファイバを含む炭素塊を形成するためのプレートであって、鉄を主成分とする金属材料から構成されている。図1に示すように、基材13の表面上に硫黄粉末を載置した状態で、基材13が炉心管11の内部へ搬入される。熱処理後には、基材13の表面全体にカーボンナノファイバを含む炭素塊が形成される。

【0017】

次に、実施の形態1に係るカーボンナノファイバの製造方法について説明する。

図1に示すように、実施の形態1に係るカーボンナノファイバの製造方法では、最初に、基材13上に硫黄粉末を載置して、炉心管11に収容する。

【0018】

次に、硫黄粉末を載せた基材13が収容された炉心管11の内部にアセチレンガスを供給しつつ、炉心管11の内部を450以上に加熱する。ここで、炉心管11の内部を減圧した後、炉心管11の内部に不活性ガスを充填してからアセチレンガスの供給を開始することが安全上好ましい。また、基材13が金属材料からなる場合、不活性ガスの充填により基材13の高温酸化も防止できる。さらに、アセチレンガスは不活性ガスとともに炉心管11の内部に供給することが好ましい。不活性ガスとしては、コスト的な観点から窒素ガスであることが好ましい。

【0019】

硫黄粉末の存在下で450以上に加熱すると、硫黄粉末の気化により、アセチレンガスの分解が促進され、カーボンナノファイバを含む炭素塊が基材13上に形成される。加熱時間は製造する炭素塊の量に応じて適宜決定すればよい。この炭素塊は、酸化防止のため不活性ガス雰囲気下で冷却することが好ましい。ここで、カーボンナノファイバは炭素塊の表面に形成されている。この炭素塊は、基材13の表面のみに膜状に形成されずに、基材13の表面の上方向にデンドライト状に成長する。そのため、1回に大量のカーボンナノファイバを製造することができる。

【0020】

炭素塊が基材13の表面の上方向にデンドライト状に成長するメカニズムの詳細は明らかではないが、以下のように考えることができる。まず、基材13の表面に気化した硫黄が吸着することによりFeSが形成される。そして、このFeSを触媒として基材13の表面上に形成されたカーボンが起点となって、気相中で分解されたアセチレン由来のカーボンが上方向へ次々と堆積していくものと推察される。

【0021】

最後に、得られた炭素塊を破碎することにより、表面にカーボンナノファイバを多数有する炭素片を製造する。この炭素片を金属や樹脂へのフィラーとして使用することができる。この炭素片は、表面に多数形成されたカーボンナノファイバにより、マトリクスとの界面におけるアンカー効果が期待できる。

【0022】

以上に説明したように、実施の形態1に係るカーボンナノファイバの製造方法は、1回に大量のカーボンナノファイバを製造することができ、生産性に優れている。また、製造された炭素塊は、基材13と密着している部分の割合が小さく、かつ、容易に基材13から剥離することができる。そのため、基材によって汚染されることもない。このように、実施の形態1に係るカーボンナノファイバの製造方法は、製造するカーボンナノファイバの純度に優れるとともに、生産性に優れている。

【実施例】

【0023】

以下、実施例、比較例を挙げて本実施の形態を詳細に説明する。しかしながら、本実施

10

20

30

40

50

の形態は、以下の実施例のみに限定されるものではない。

上述の通り、硫黄粉末の存在下で450以上に加熱すると、硫黄粉末の気化により、アセチレンガスの分解が促進され、カーボンナノファイバが生成される。比較例1及び実施例1により、硫黄粉末の有無がアセチレンガスの分解に及ぼす影響について調査した。以下に比較例1及び実施例1の試験条件を示す。

【0024】

(比較例1)

JIS規格SKD61材からなる幅10mm×長さ20mm×厚さ5mmの基材13を搬送部12上に2つ並べて炉心管11に収容し、510に加熱した。ここで、基材13上には何も載せなかった。炉心管11に導入するアセチレンガス流量は5mL/min、窒素ガス流量は45mL/minとした。ガスクロマトグラフィを使用して炉心管11から排出されるアセチレンガス及び水素の分圧を測定することにより、アセチレンガスの分解を調査した。

【0025】

(実施例1)

一方の基材13上に25mgの硫黄粉末を載せた以外は、比較例1と同様の条件とした。図2は、実施例1の熱処理前の上面写真である。搬送部12上に基材13が2つ並べて載置され、一方の基材13上に硫黄粉末が載置されている。

【0026】

以下に結果について説明する。

図3は、実施例1の60分間熱処理後の上面写真及び側面写真である。図3の上面写真は図2の上面写真に対応している。図3に示すように、実施例1では、硫黄粉末を載せた基材13のみでなく、両方の基材13の表面全体にカーボンナノファイバを含む炭素塊が形成された。また、図3に示すように、この炭素塊は、基材13の表面のみに膜状に形成されるのではなく、基材13の表面の上方向にデンドライト状に成長した。

【0027】

詳細には後述するように、炭素塊は多数の炭素片の集合体であって、各炭素片の表面には多数のカーボンナノファイバが形成されていた。なお、図示しないが、比較例1では熱処理後も基材13上に何も形成されなかった。

【0028】

図4は、比較例1(硫黄粉末が存在しない場合)における加熱時間に対する排出アセチレンガス分圧及び排出水素ガス分圧の変化を示すグラフである。図5は、実施例1(硫黄粉末が存在する場合)における加熱時間に対する排出アセチレンガス分圧及び排出水素ガス分圧の変化を示すグラフである。図4、図5において、横軸は加熱時間、縦軸は炉心管11から排出されるガスにおけるアセチレンガスの分圧(排出アセチレンガス分圧)及び水素ガスの分圧(排出水素ガス分圧)を示している。排出アセチレンガス分圧は黒丸印で示され、排出水素ガス分圧は白丸印で示されている。ここで、排出アセチレンガス分圧及び排出水素ガス分圧は、炉心管11へ導入されるガスにおけるアセチレンガスの分圧(導入アセチレンガス分圧)により規格化されている。

【0029】

排出アセチレンガス分圧及び排出水素ガス分圧は、アセチレンガスの分解の指標となる。図4、図5に示すように、加熱していない場合(加熱時間が0minの場合)、アセチレンガスは分解しないため、排出アセチレンガス分圧は導入アセチレンガス分圧に等しく、導入アセチレンガス分圧により規格化された排出アセチレンガス分圧の値は1.0となる。一方、排出水素ガス分圧は0となる。アセチレンガスが分解すると、水素が発生するため、排出アセチレンガス分圧が低下するとともに、排出水素ガス分圧が上昇する。

【0030】

図4に示すように、硫黄粉末が存在しない場合、加熱温度510ではアセチレンガスの分解は進行しない。そのため、加熱温度510ではカーボンナノファイバも生成されない。一方、図5に示すように、硫黄粉末が存在する場合、加熱温度510でも時間の

10

20

30

40

50

経過とともにアセチレンガスの分解が進行する。そのため、カーボンナノファイバが生成される。図4、5に示した比較例1及び実施例1の結果から、加熱に伴う硫黄粉末の気化により、アセチレンの分解が促進され、カーボンナノファイバが生成されると推察される。なお、硫黄粉末が存在しない場合にアセチレンガスを分解するには、加熱温度を800程度まで上げる必要がある。

**【0031】**

次に、実施例1～5を参照して、カーボンナノファイバの形態に及ぼす熱処理温度の影響を調査した。以下に実施例1の結果並びに実施例2～5の試験条件及び結果を示す。図6は、実施例1(510 x 60 min)及び実施例2(600 x 60 min)において得られた炭素塊を粉碎した炭素片のSEM写真である。図7は、実施例3(700 x 60 min)及び実施例4(800 x 60 min)において得られた炭素塊を粉碎した炭素片のSEM写真である。図6、図7において、上段は炭素片の写真、下段は炭素片の表面に形成されたカーボンナノファイバの拡大写真である。

10

**【0032】**

(実施例1)

図6に示すように、炭素片の表面に直径200nm程度の比較的太い非晶質のカーボンナノファイバが観察された。また、他の実施例に比べ、ファイバ同士の間隔も広がった。さらに、基材13に起因する鉄は検出されなかった。

**【0033】**

(実施例2)

熱処理温度を600 x 60 minとした以外は、実施例1と同様の条件とした。図6に示すように、炭素片の表面に直径10nm以下の極めて細かい結晶質のカーボンナノファイバが観察された。また、基材13に起因する鉄は検出されなかった。

20

**【0034】**

(実施例3)

熱処理温度を700 x 60 minとした以外は、実施例1と同様の条件とした。図7に示すように、炭素片の表面に直径50nm程度の結晶質のカーボンナノファイバが観察された。また、基材13に起因する鉄は検出されなかった。

**【0035】**

(実施例4)

熱処理温度を800 x 60 minとした以外は、実施例1と同様の条件とした。図7に示すように、炭素片の表面に直径50nm程度の結晶質のカーボンナノファイバが観察された。また、基材13に起因する鉄は検出されなかった。

30

**【0036】**

(実施例5)

熱処理温度を900 x 60 minとした以外は、実施例1と同様の条件とした。実施例3、実施例4と同様に、炭素片の表面に直径50nm程度の結晶質のカーボンナノファイバが観察された。また、基材13に起因する鉄は検出されなかった。

**【0037】**

図8は上記の実施例1～5の結果をまとめた図であって、実施例1～5において得られたカーボンナノファイバの直径の熱処理温度依存性を示すグラフである。図8のデータ点における数字(1～5)は実施例の番号を示している。図8に示すように、熱処理温度を600未満とすることにより、比較的直径が大きく、含油性に優れる非晶質のカーボンナノファイバが得られた。

40

**【0038】**

一方、熱処理温度を600以上とすることにより、高強度の結晶質のカーボンナノファイバが得られた。上述の通り、熱処理温度が600では10nm以下の極めて細かいカーボンナノファイバが得られた。他方、熱処理温度が700～900では、いずれもカーボンナノファイバの直径は50nm程度であって安定していた。基材13の劣化防止、エネルギー効率などの観点から、熱処理温度は1000以下とすることが好ましい。

50

【0039】

(その他の実施例)

硫黄粉末を5mgとした以外は実施例1~5と同様とした実施例についても、上述の実施例1~5と同様の結果が得られた。

【0040】

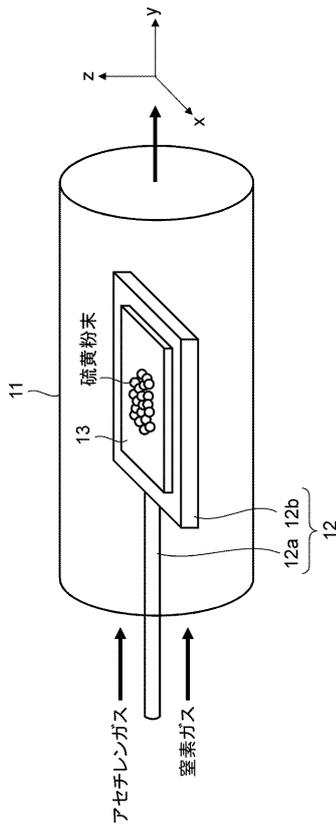
なお、本発明は上記実施の形態に限られたものではなく、趣旨を逸脱しない範囲で適宜変更することが可能である。

【符号の説明】

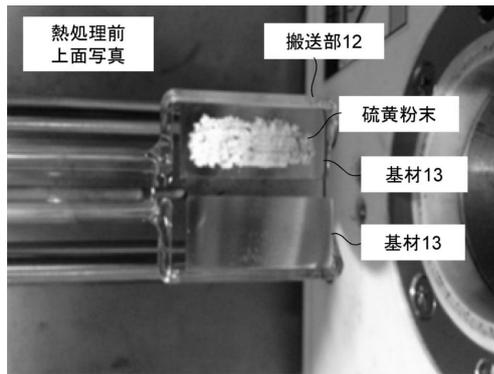
【0041】

- 11 炉心管
- 12 搬送部
- 12a ロッド部
- 12b 台座部
- 13 基材

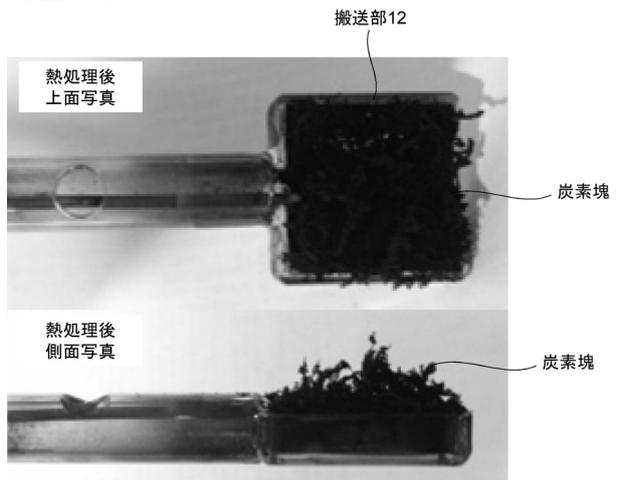
【図1】



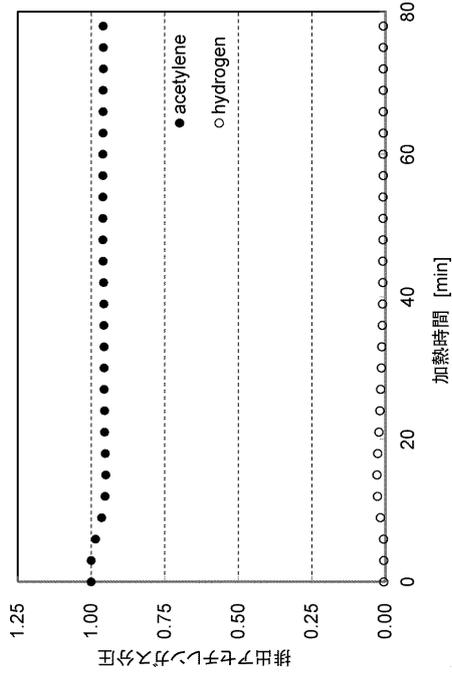
【図2】



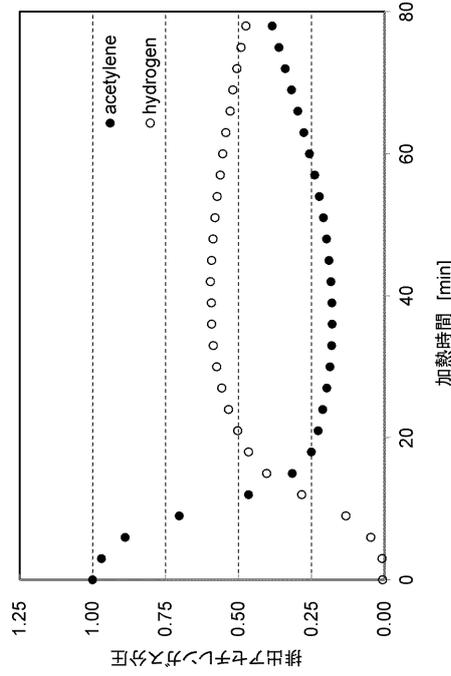
【図3】



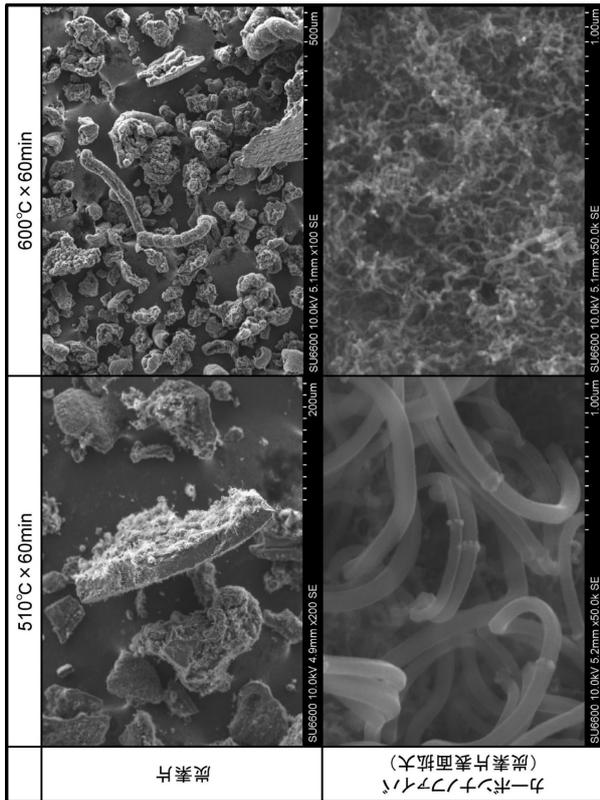
【 図 4 】



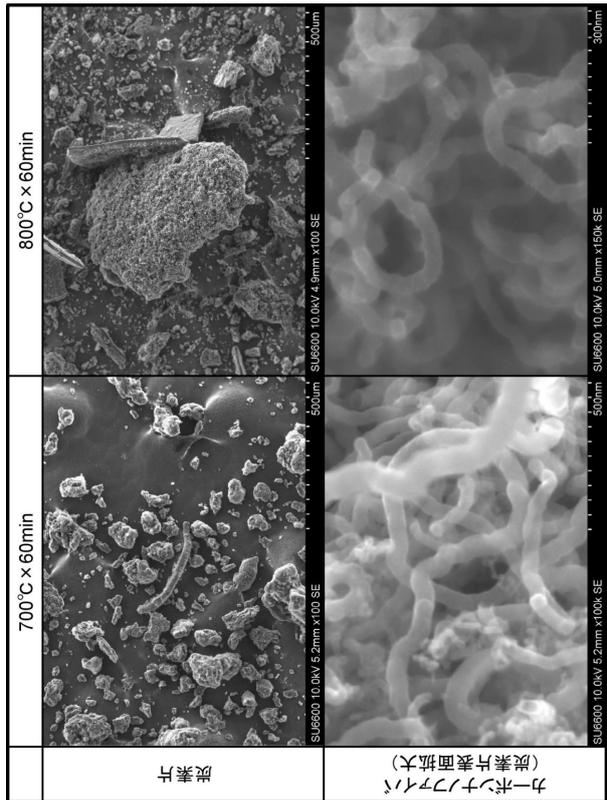
【 図 5 】



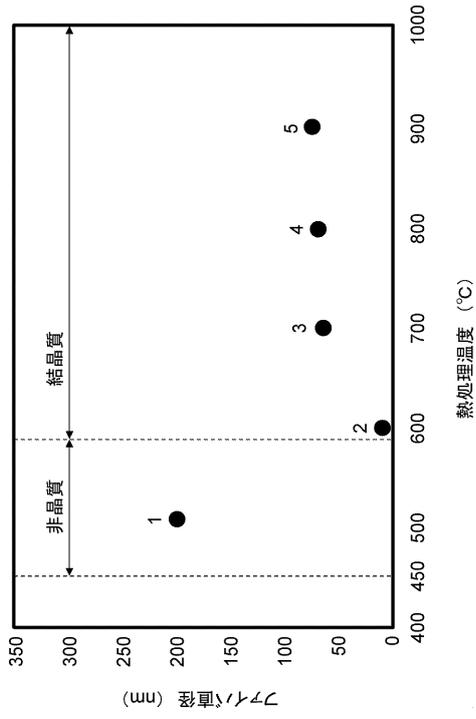
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 奥宮 正洋  
愛知県名古屋市天白区久方2丁目12番地1 豊田工業大学内
- (72)発明者 恒川 好樹  
愛知県名古屋市天白区久方2丁目12番地1 豊田工業大学内

審査官 山口 俊樹

- (56)参考文献 国際公開第2010/076885(WO, A1)  
特開2011-190172(JP, A)  
特開2004-210555(JP, A)  
特表2012-524015(JP, A)  
中国特許出願公開第103011130(CN, A)  
L. CAMILLI et al., A three-dimensional carbon nanotube network for water treatment, Na  
notechnology, 2014年, 25, 065701, Published 16 January 2014

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C01B32/00-32/991  
JSTPlus(JDreamIII)  
JST7580(JDreamIII)  
JSTChina(JDreamIII)  
CAplus(STN)