

(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2016-153353

(P2016-153353A)

(43) 公開日 平成28年8月25日(2016.8.25)

(51) Int.Cl.  
CO1B 31/02 (2006.01)

F I  
CO1B 31/02 IO1F

テーマコード(参考)  
4G146

審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2015-32114(P2015-32114)  
(22) 出願日 平成27年2月20日(2015.2.20)

(出願人による申告)平成24年度、独立行政法人科学技術振興機構、戦略的創造研究事業「カーボンナノチューブの合成・薄膜化の気相プロセス開発」委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(71) 出願人 899000068  
学校法人早稲田大学  
東京都新宿区戸塚町1丁目104番地  
(74) 代理人 100080089  
弁理士 牛木 護  
(74) 代理人 100161665  
弁理士 高橋 知之  
(74) 代理人 100133639  
弁理士 矢野 卓哉  
(72) 発明者 野田 優  
東京都新宿区大久保三丁目4番1号 学校法人早稲田大学内  
(72) 発明者 山口 麻衣  
東京都新宿区大久保三丁目4番1号 学校法人早稲田大学内

最終頁に続く

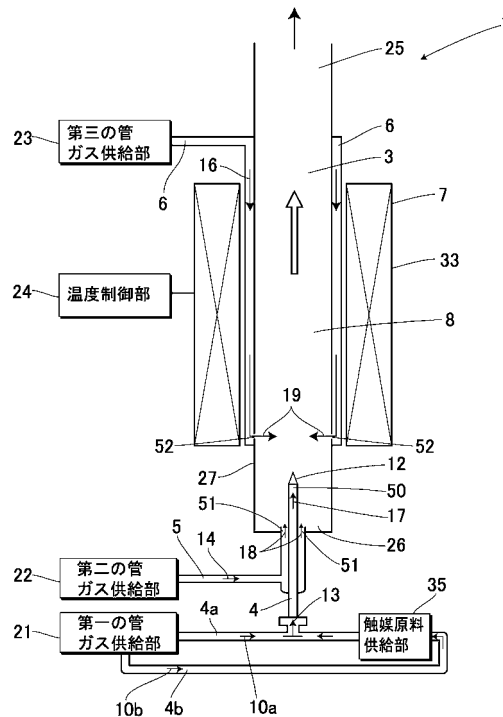
(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブの製造装置

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】大量生産を目指した生産性のよいプロセスであって、主にチャンバー内の反応領域の温度と触媒原料ガス・キャリアガス・炭素源ガスの混合過程を制御することにより、結晶性に優れた良質なカーボンナノチューブを、低コストかつ高い収率・収量で合成可能な製造装置の提供。

【解決手段】製造装置1の内部に設けられたカーボンナノチューブが合成されるチャンバー3と、チャンバー3に接続され、触媒原料を含む予混合火炎12を形成し、触媒原料を分解する1つ以上の第一の管4と、チャンバー3に接続され、キャリアガス14を供給して、分解した触媒原料と混合し、触媒粒子を発生させる1つ以上の第二の管5と、チャンバー3に接続され、炭素源ガス16を供給して触媒粒子と混合し、カーボンナノチューブを成長させる1つ以上の第三の管6と、チャンバー3の外周に設けられた保温手段7とを備える構成としたカーボンナノチューブの製造装置1。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

カーボンナノチューブの製造装置であって、  
 その内部に設けられたカーボンナノチューブが合成されるチャンバーと、  
 前記チャンバーに接続され、触媒原料を含む予混合火炎を形成し、前記触媒原料を分解する 1 つ以上の第一の管と、  
 前記チャンバーに接続され、キャリアガスを供給して、分解した前記触媒原料と混合し、触媒粒子を発生させる 1 つ以上の第二の管と、  
 前記チャンバーに接続され、炭素源ガスを供給して前記触媒粒子と混合し、前記カーボンナノチューブを成長させる 1 つ以上の第三の管と、  
 前記チャンバーの外周に設けられた保温手段とを備えることを特徴とするカーボンナノチューブの製造装置。

10

## 【請求項 2】

前記第一の管から流出するガスが、前記第二の管から流出するガスと合流した後に、前記第三の管から流出するガスが合流するように、第一の管流出口、第二の管流出口および第三の管流出口が設置されていることを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンナノチューブの製造装置。

## 【請求項 3】

前記第三の管は、前記炭素源ガスが、前記保温手段によって直接、または、前記チャンパー内部のガスと熱交換して、または、前記第三の管に設置された予熱器によって予熱された後に、前記カーボンナノチューブを成長させる反応領域に供給されるように、前記チャンパーに接続され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チューブの製造装置。

20

## 【請求項 4】

前記第一の管および第二の管の少なくとも一方から助触媒を供給することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のカーボンナノチューブの製造装置。

## 【請求項 5】

前記保温手段が加熱炉または断熱材からなることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に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】

30

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明はカーボンナノチューブの製造装置に関し、特に予混合火炎用の管・バーナーを備えたカーボンナノチューブの製造装置に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

単層カーボンナノチューブは、直径が 0.6 ~ 数 nm で長さが数  $\mu\text{m}$  以上になり、アスペクト比が非常に大きい。こうした細長い形状から走査プローブの針や電子放出源として省電力の薄型テレビへの応用が期待されている。また、その優れた電気・電子的特性と安定性から、トランジスタや透明電極、バッテリー・キャパシタの電極等、様々な応用が提案されている。

40

## 【0003】

カーボンナノチューブの合成法は種々開発されてきた。しかしながら、特に直径が小さい単層カーボンナノチューブの大量合成は実現しておらず、1 g あたり数万円以上と依然として非常に高価である。

## 【0004】

一方、火炎合成法は、カーボンブラックやフラーレン等の炭素材料を無触媒反応で大量合成する方法として実績がある。この火炎合成法をカーボンナノチューブの合成に適用する例が報告されている（例えば、非特許文献 1 および 2 参照）。非特許文献 1 ではアセチレンおよび酸素の混合ガスの燃料等量比が 1.6 ~ 1.8 という狭い領域で単層カーボンナノチ

50

ューブが合成できたとしている。非特許文献2では燃料をメタン、触媒原料をフェロセンとし、フラーレン合成でスケールアップした実績のあるバーナーを用いることで、5g/hの生産量が得られたとしている。

【0005】

また、すす無し火炎を確立し、ポスト火炎領域中で単層ナノチューブを合成するための非担持触媒を提供することが提案されている(例えば、特許文献1参照)。

【0006】

また、燃料に炭素を含む予混合火炎に対して触媒金属を近接させ、触媒金属上にカーボンナノチューブを合成する方法が提案されている(例えば、特許文献2参照)。

【0007】

また、燃料、酸化剤および金属触媒微粒子を供給して火炎を形成し、浮遊する金属触媒微粒子上にカーボンナノチューブを生成・成長させる方法が提案されている(例えば、特許文献3参照)。

【0008】

そして、その他の燃焼法によるカーボンナノチューブの製造方法も、多数報告されている(例えば、特許文献4~7参照)。

【0009】

また、支持体上に担持された触媒上に炭素源を供給してカーボンナノチューブを合成する際に、加熱炉により支持体を加熱することで触媒を高温化して、カーボンナノチューブを合成する提案がなされている(例えば、特許文献8参照)。

【0010】

また、硫黄を添加することでカーボンナノチューブの収量が増加することが知られている(例えば、非特許文献3参照)。硫黄源としてはパウダーの硫黄やチオフェン、硫化水素を用いる例がある(例えば、非特許文献4~6参照)。また、触媒に硫黄を添加すると、鉄の表面エネルギーを下げ、小さい粒子を安定化させる効果があるとされている(例えば、非特許文献7参照)。さらに、FeSの共晶を作ることによって鉄触媒粒子からの炭素析出を促進するとも言われている(例えば、非特許文献7および8参照)。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0011】

【非特許文献1】Murry J. height et al, Proceedings of the Combustion Institute 30, 2537-2543(2005).

【非特許文献2】Henning Richter et al, Nanoscience and Nanotechnology 8, 6065-6074(2008).

【非特許文献3】Hui Ming Cheng at al, Applied Physics Letters 72 (25), 3282-3284 (1998)

【非特許文献4】Wencai Ren et al, Journal of Nanoscience and Nanotechnology 6, 1339-1345(2006).

【非特許文献5】Cui et al. Nanoscale Research Letters 6, 77(2011).

【非特許文献6】Gary C. Tibbetts at al, Carbon 32 (4), 569-576(1994)

【非特許文献7】Lili Zhang et al, J. Phys. Chem. Lett. 5, 1427-1432(2014).

【非特許文献8】Wencai Ren, Feng Li, Hui-Ming Cheng, J. Phys. Chem. B 110, 16941-16946(2006).

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】特表2006-523175号公報

【特許文献2】特開2005-247644号公報

【特許文献3】特開2010-126390号公報

【特許文献4】特開平11-116218号公報

【特許文献5】特表2009-502730号公報

10

20

30

40

50

【特許文献6】国際公開第W O 2 0 0 9 / 1 1 6 2 6 1号公報

【特許文献7】国際公開第W O 2 0 0 7 / 0 8 8 8 6 7号公報

【特許文献8】国際公開第W O 2 0 0 8 / 0 2 9 9 2 7号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

しかしながら、上述の先行技術文献に記載された従来の火炎合成または燃焼合成では、火炎の未燃分の炭素を原料にカーボンナノチューブを合成していたり、触媒を担持してしまっているので燃焼法の長所を失っていたりして、良質なカーボンナノチューブの効率的な合成には至っていない。これに対し、本発明では、火炎を触媒原料の分解および加熱に用い、炭素原料は別に供給することで、本発明によるカーボンナノチューブの合成法を化学気相成長(CVD)法の一つとみなし、結晶性に優れたカーボンナノチューブ、特に単層カーボンナノチューブの大量合成を目指す。

10

【0014】

本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、カーボンナノチューブを合成する製造装置において、大量生産を目指した生産性のよいプロセスを確立し、主にチャンパー内の反応領域の温度と触媒原料ガス・キャリアガス・炭素源ガスの混合過程を制御することにより、結晶性に優れた良質なカーボンナノチューブを、低コストかつ高い収率・収量で合成可能な装置を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

20

【0015】

請求項1記載の発明は、カーボンナノチューブの製造装置であって、その内部に設けられたカーボンナノチューブが合成されるチャンパーと、前記チャンパーに接続され、触媒原料を含む予混合火炎を形成し、前記触媒原料を分解する1つ以上の第一の管と、前記チャンパーに接続され、キャリアガスを供給して、分解した前記触媒原料と混合し、触媒粒子を発生させる1つ以上の第二の管と、前記チャンパーに接続され、炭素源ガスを供給して前記触媒粒子と混合し、前記カーボンナノチューブを成長させる1つ以上の第三の管と、前記チャンパーの外周に設けられた保温手段とを備えることを特徴とする装置である。

【0016】

請求項2記載の発明は、前記第一の管から流出するガスが、前記第二の管から流出するガスと合流した後に、前記第三の管から流出するガスが合流するように、第一の管流出口、第二の管流出口および第三の管流出口が設置されていることを特徴とするものである。

30

【0017】

請求項3記載の発明は、前記第三の管は、前記炭素源ガスが、前記保温手段によって直接、または、前記チャンパー内部のガスと熱交換して、または、前記第三の管に設置された予熱器によって予熱された後に、前記カーボンナノチューブを成長させる反応領域に供給されるように、前記チャンパーに接続されることを特徴とするものである。

【0018】

請求項4記載の発明は、前記第一の管および第二の管の少なくとも一方から助触媒を供給することを特徴とするものである。

40

【0019】

請求項5記載の発明は、前記保温手段が加熱炉または断熱材からなることを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0020】

請求項1記載の装置によれば、保温手段を設けることでカーボンナノチューブの合成温度を維持してカーボンナノチューブの成長を持続させ、長尺で純度が高く良質のカーボンナノチューブを高収率で合成可能な製造装置を提供することができる。

【0021】

請求項2記載の装置によれば、第二の管からキャリアガスを流して第一の管からのガス

50

に合流させることで、触媒粒子の形成を最適化することができる。

【0022】

請求項3記載の装置によれば、第三の管から炭素原料を含む炭素源ガスを予熱した上で供給することで、カーボンナノチューブの成長に適切な温度を維持し、結晶性の高いカーボンナノチューブを合成することができる。

【0023】

請求項4記載の装置によれば、助触媒を添加することで、カーボンナノチューブの収量を増大させることができる。

【0024】

請求項5記載の装置によれば、加熱炉または断熱材を用いることで、チャンバー内において、カーボンナノチューブの成長温度の範囲を増大させることができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】本発明の実施例1を示すカーボンナノチューブの製造装置の概略図である。

【図2】同上、フェロセン供給部の概略図である。

【図3】同上、予混合火炎を通過するガスの流れを示す概念図である。

【図4】同上、加熱炉の有無によるチャンバー内の温度分布の違いを示すシミュレーション結果を示す図である。

【図5】同上、バーナーの長さを説明するための概略図である。

【図6】同上、カーボンナノチューブの合成メカニズムを説明するための概念図である。

20

【図7】同上、カーボンナノチューブの合成メカニズムを説明するための概念図である。

【図8】同上、カーボンナノチューブの合成メカニズムを説明するための概念図である。

【図9】同上、カーボンナノチューブの合成メカニズムを説明するための概念図である。

【図10】同上、加熱炉の温度を変化させた各条件で生成され、メンブレンフィルター上に捕集された生成物のSEM画像である。

【図11】本発明の実施例2を示すカーボンナノチューブの製造装置の概略図である。

【図12】同上、第一の管、第二の管および第三の管の概略図である。

【図13】本発明の実施例3を示すカーボンナノチューブの製造装置の概略図である。

【図14】同上、メンブレンフィルターで捕集した合成後の生成物の写真である。

【図15】同上、メンブレンフィルターからはがれた生成物の写真である。

30

【図16】同上、硫黄の供給量を変化させた各条件で生成され、メンブレンフィルター上に捕集された生成物のSEM画像である。

【図17】同上、硫黄の供給量を変化させた各条件で生成され、メンブレンフィルター上に捕集された生成物のラマンスペクトルである。

【図18】同上、メンブレンフィルター上に捕集された生成物のSEM画像である。

【図19】本発明の実施例4の製造装置で生成され、メンブレンフィルター上に捕集された生成物のSEM画像である。

【図20】本発明の実施例4の製造装置で生成され、メンブレンフィルター上に捕集された生成物のラマンスペクトルである。

【図21】本発明のその他の実施例を示す製造装置の概略図である。

40

【図22】本発明のその他の実施例を示す製造装置の概略図である。

【図23】本発明のその他の実施例を示す製造装置の概略図である。

【図24】本発明のその他の実施例を示す製造装置の概略図である。

【図25】本発明のその他の実施例を示す製造装置の概略図である。

【図26】本発明のその他の実施例を示す製造装置の概略図である。

【図27】本発明のその他の実施例を示す製造装置の概略図である。

【図28】本発明のその他の実施例を示す製造装置の概略図である。

【図29】本発明のその他の実施例を示す製造装置の概略図である。

【図30】本発明の実施例1、3および4に用いた製造装置の概略図である。

【図31】本発明のその他の実施例を示す製造装置の概略図である。

50

【図32】本発明のその他の実施例を示す製造装置の概略図である。

【発明を実施するための形態】

【実施例1】

【0026】

以下、本発明に係るカーボンナノチューブの製造装置について、図面に基づいて説明する。図1は、例えば図8に示すカーボンナノチューブ2を合成するための製造装置1の実施例1を示す概略図である。

【0027】

本実施例は、製造装置1の内部に設けられたカーボンナノチューブ2が合成されるチャンパー3と、チャンパー3に接続される第一の管4、第二の管5および第三の管6と、チャンパー3の外周に設けられる保温手段7とを備える。

10

【0028】

チャンパー3は例えばセラミックスないしステンレス鋼からなる円筒状の容器で形成される。チャンパー3内の反応領域8は、後述するメカニズムによりカーボンナノチューブ2の成長が行われる領域である。

【0029】

第一の管4は、チャンパー3のチャンパー底部26に接続され、予混合火炎12のバーナーを構成する。第一の管4aには、第一の管ガス供給部21から、例えばエチレン( $C_2H_4$ )等の燃料ガス10aがアルゴン(Ar)とともに供給される。一方で、触媒原料11であるフェロセン( $Fe(C_5H_5)_2$ )を供給する目的で、第一の管ガス供給部21から第一の管4bを経由して、例えば酸素( $O_2$ )等の酸化ガス10bをアルゴン等とともに、例えば触媒原料11たるフェロセンを供給する触媒原料供給部35に供給する。そして、触媒原料供給部35で昇華されたフェロセンを含むガスを前述の燃料ガス10aと混合する。こうして第一の管4たるバーナーの先端に触媒原料11を含む予混合火炎12を形成し、第一の管4から第一の管流出口50を経由してチャンパー3内に触媒原料11を含む予混合ガス13が供給される。この触媒原料11を含む予混合ガス13が予混合火炎12を通過する際に、触媒原料11が分解される。

20

【0030】

図2に、触媒原料11たるフェロセンを供給する場合の触媒原料供給部35の一例を示す。触媒原料供給部35は、例えば石英管からなる触媒原料供給部の壁36内に直接フェロセン粉末37を仕込み、その両側を例えば石英綿からなる触媒原料保持材38で塞ぐ。このような構成により、フェロセンの供給量を、フェロセン粉末37の仕込み量に依らず、蒸気圧、すなわち温度のみに依存するようにすることができる。温度管理は熱電対39を用いて行う。

30

【0031】

触媒原料11は、触媒成分に鉄、コバルト、ニッケル、モリブデン、イットリウムおよび銅の中から選択される1以上の金属元素を含むものを使用することができる。これらの中で特に好ましいものは鉄であり、触媒原料11として特に好ましいものはフェロセンである。

【0032】

予混合火炎12は、自己発熱であるので、スケールアップが容易である。また、火炎伝播とガス流速が釣り合う位置に自動的に火炎面が形成されるため制御しやすく、安定な火炎面を形成することができるので、図3に示すように全ての触媒原料11が高温の火炎面を通過し分解される。そして、燃料等量比が1付近、好ましくは0.9~1.1の安定な火炎を形成し、燃料ガス10とともに昇華させたフェロセン等の触媒原料11を流すことにより、火炎の2000以上の高温で、フェロセンが一瞬で分解されることができる。

40

【0033】

第二の管5は、第一の管4と同様に、チャンパー3のチャンパー底部26に接続される。第二の管5には、第二の管ガス供給部22から、例えばアルゴン等のキャリアガス14が供給され、第一の管4の端部の予混合火炎12で分解された触媒原料11と混合し、触媒粒子15を発生させる。キャリアガス14は、第二の管流出口51からチャンパー3内に供給される。本

50

実施例では、第二の管5の第二の管流出口51が第一の管4の周囲に一体的に形成される。しかしながら、キャリアガス14が分解された触媒原料11と混合されることができれば、第二の管流出口51は第一の管4と別体として設けられてもよい。本実施例では、分解された触媒原料11をキャリアガス14と混合して触媒粒子15を形成した後に、炭素源ガス16と混合する。これにより、炭素源ガス16と予混合火炎12が直接接触することを防ぐことができる。その結果、十分に成長する前の触媒粒子15の炭化失活を防ぎ、触媒利用率の向上を図ることができる。

【0034】

第三の管6は、チャンパー3の外周に、チャンパー3のチャンパー側部27を覆うようにして設けられる。第三の管6には、第三の管ガス供給部23から、例えばメタン( $\text{CH}_4$ )等の炭素源ガス16が、アルゴンとともに供給される。炭素源ガス16は触媒粒子15と混合し、カーボンナノチューブ2を成長させる。炭素源ガス16は、チャンパー上部25からチャンパー底部26の方向、すなわち上から下方向に向かって流れ、チャンパー側部27に設けられた第三の管流出口52から、水平方向にチャンパー3内に供給される。

10

【0035】

以上のような構成により、第一の管流出口50、第二の管流出口51および第三の管流出口52は、第一の管4から流出するガスが、第二の管5から流出するガスと合流した後に、第三の管6から流出するガスが合流するように設置されている。

【0036】

本実施例では、第一の管4、第二の管5および第三の管6は、それぞれ1つずつであるが、それぞれ複数個設けてもよい。この場合の実施例は[その他の実施例]で後述する。

20

【0037】

保温手段7は、チャンパー3の外周に設けられる。本実施例では、保温手段7は、加熱炉33で構成される。加熱炉33は、第三の管6の外周に設けられ、温度制御部24により温度を管理する。加熱炉33は例えばニクロム線等に電流を流して加熱する電気炉を使用することができる。後述する本実施例の製造条件では、加熱炉33の温度は900~1000 に保つことが好ましい。この加熱炉33により、チャンパー3内の反応領域8の温度を管理して、カーボンナノチューブ2の成長温度を維持し、成長時間の増大を図る。さらに、加熱炉33により、第三の管6内を流れる炭素源ガス16を予熱する。炭素源ガス16は、この予熱後に、チャンパー3内に供給される。

30

【0038】

図4は(A)加熱炉33ありの場合、および、(B)加熱炉33なしの場合のチャンパー3内の温度分布を示すシミュレーション結果である。加熱炉33なしの場合、反応領域8におけるガスの冷却が早く、カーボンナノチューブ2の成長温度にあたる空間が狭い。これに対し、加熱炉33ありの場合、加熱炉33で加熱を行うことにより、当該成長温度の範囲を増大させることができる。

【0039】

さらに、第三の管6が、炭素源ガス16を上から下方向に流す過程で予熱される構造とすることにより、炭素源ガス16と反応領域8のガスとの熱交換によって、反応領域8から排出されるガスを冷却し、炭素源ガス16の予熱を補助し、加熱炉33に必要なエネルギーを削減できる。

40

【0040】

保温手段7は、加熱炉33を用いずに、第三の管6の外周を覆うように断熱材56(図5等を参照)を設けるものであってもよい。炭素源ガス16は、加熱炉33を用いなくても、チャンパー3内の反応領域8のガスとの熱交換により予熱されることができる。断熱材56を使用する場合には、温度制御部24の構成を省略することができる。

【0041】

第一の管4、第二の管5および第三の管6の内部を流れるガスの流量は、第一の管ガス供給部21、第二の管ガス供給部22および第三の管ガス供給部23が備える図示しないマスフローコントローラにより制御されることができる。

50

## 【 0 0 4 2 】

第一の管 4 からチャンパー 3 内に伸びるバーナーとして、内径 1 mm と 2 mm の石英管を使用した。図 5 に示すように、バーナーの長さが長く、予混合火炎 12 と、炭素源ガス 16 がチャンパー 3 内に吹き出す第三の管流出口 52 との距離が近いと、炭素源ガス 16 が燃焼してすすの発生する量が増えてしまう。したがって、バーナーの長さは、バーナーの先端が第三の管流出口 52 よりも下方の位置になるようにすることが好ましい。なお、本実施例ではバーナーは 1 本であるが、複数本設けてもよい。

## 【 0 0 4 3 】

触媒原料を含む予混合ガスの流れ 17 は、チャンパー 3 内に伸びる第一の管 4 の先端の第一の管流出口 50 に向かって流れる。キャリアガスの流れ 18 は、第二の管 5 から第二の管流出口 51 に向かって流れる。炭素源ガスの流れ 19 は、第三の管 6 から第三の管流出口 52 に向かって流れる。第三の管 6 内の炭素源ガスの流れ 19 は、バーナー内の触媒原料を含む予混合ガスの流れ 17、および、第二の管流出口 51 からのキャリアガスの流れ 18 と逆方向である。そして、第三の管流出口 52 から吹き出す炭素源ガスの流れ 19 は、バーナーの端部の予混合火炎 12 で分解された触媒原料 20a の流れ、および、第二の管流出口 51 からのキャリアガスの流れ 18 と直交する方向（水平方向）である。

10

## 【 0 0 4 4 】

反応領域 8 で合成されたカーボンナノチューブ 2 は、チャンパー上部 25 の下流に設けられた捕集手段（図示せず）により捕集される。捕集手段は例えばメンブレンフィルター（図示せず）を備える。

20

## 【 0 0 4 5 】

第一の管 4 においてエチレンと酸素を原料に形成した予混合火炎 12 の温度を火炎温度  $T_{flame}$ 、第一の管 4 からの分解された触媒原料 11 と、第二の管 5 から供給されるアルゴンとの混合後の温度を触媒形成温度  $T_{cat}$ 、この混合後に第三の管 6 から供給される炭素源ガスを混合したときの温度を混合温度  $T_{cvd}$  とする。火炎温度  $T_{flame}$  および触媒形成温度  $T_{cat}$  は、燃焼熱がすべて顕熱になったときの温度と定義し、燃焼熱をガスの熱容量で割ることにより算出した。ただし、気体分子の分解および熱損失があるため、実際の温度は算出した温度よりも低いと考えられる。火炎温度  $T_{flame}$  の算出式を数 1 に示す。ここで、 $H$  は燃焼熱、 $F$  は体積流量、 $P$  は圧力（ $= 101325 [Pa]$ ）、 $R$  は気体定数（ $= 8.31 [J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}]$ ）、 $T$  は温度、 $C_p$  は定圧熱容量、 $\rho$  は密度、 $T_0$  は予混合ガス 13 の第一の管 4 の中での温度である。

30

## 【 0 0 4 6 】

## 【 数 1 】

$$T_{flame}[^{\circ}C] = \frac{\Delta H [J/mol] \times F \frac{P}{RT} [mol/s]}{C_p [J/kg \cdot K] \times \rho [kg/m^3] \times F [m^3/s]} + T_0 [^{\circ}C]$$

## 【 0 0 4 7 】

本実施例におけるカーボンナノチューブ 2 の合成メカニズムを説明する。まず、図 6 に示すように、触媒原料 11（フェロセン）が予混合火炎 12 の火炎面を通過して分解される。次に、図 7 に示すように、分解された触媒原料 11 は第二の管 5 から供給されるキャリアガス（アルゴン）の流れ 18 と合流して冷却され、触媒粒子 15（鉄粒子）が核生成される。このとき、図 9 に示すように、一部の触媒粒子 15 からは、炭素が核発生し、カーボンナノチューブ 2 が合成される場合もある。そして、図 8 に示すように、横方向から炭素源ガスの流れ 19 が合流し、失活していない触媒粒子 15 からカーボンナノチューブが成長する。

40

## 【 0 0 4 8 】

上記の各工程における各反応場の好ましい温度は以下の通りである。まず、触媒原料 11 の分解においては、実温度が 2000 ~ 4000 の範囲内に、 $T_{flame}$  で 2000 ~ 5000 の範囲内にあることが好ましい。次に、触媒粒子の核生成においては、実温度で 900 ~ 1500 の範囲内に、 $T_{cat}$  で 900 ~ 2000 の範囲内にあることが好ましい。さらに、カーボン

50



ナノチューブの成長においては、実温度で800～1400 の範囲内に、 $T_{CVD}$  で800～2000 の範囲内にあることが好ましい。

【0049】

本実施例の製造装置1で、カーボンナノチューブを合成し、評価を行った。製造条件を表1に示す。触媒反応を制御する目的で、加熱炉温度を900～1000 の範囲内で変化させた。

【0050】

【表1】

温度条件 [°C]		
	$T_{flame}$	3727
	$T_{cat}$	1127
	$T_{CVD}$	907
加熱炉 [°C]		可変
第一の管	$C_2H_4$	7.4vol%
	$O_2$	21vol%
	Ar	残り
総流量 [sccm]		812
燃料等量比 [-]		1.06
CH <sub>4</sub> 条件		10vol%
第二の管	Ar [sccm]	2500
第三の管	Ar [sccm]	2000
	CH <sub>4</sub> [sccm]	500

10

20

30

【0051】

図10に、加熱炉33の温度を変化させた各条件で生成され、メンブレンフィルター上に捕集された生成物のSEM画像を示す。加熱炉33の温度は、図10(A)が900、(B)が960、(C)が1000である。図10(D)～(F)は、それぞれ(A)～(C)の温度条件におけるサンプルをさらに拡大して観察したものである。

【0052】

これらのSEM画像から、加熱炉温度が900の場合に、カーボンナノチューブ2がよく合成されたことが分かる。このように、加熱炉温度を調整し、例えば加熱炉温度を $T_{CVD}$ とほぼ同温度にすることで、第二の管5から供給されるキャリアガス14や、第三の管6から供給される炭素源ガス16による十分な冷却速度が得られるとともに、カーボンナノチューブ2の成長時間が長くなったものと考えられる。

40

【実施例2】

【0053】

図11および12は、本発明の実施例2を示し、上記実施例と同一部分に同一符号を付し、その詳細な説明を省略して詳述する。図11は本実施例の製造装置1の概略図であり、図12は第一の管4、第二の管5および第三の管6の構成を示す概略図である。基本構成は実施例1と同じである。実施例1とは、第三の管6がチャンバー3の外周ではなく、第二の管5の外周に設けられる点で相違する。

【0054】

50

従来は、本実施例のような第二の管を設けずに、第一の管から触媒原料を含む予混合ガス13を供給し、そのすぐ外周に設けた第三の管から炭素源ガス16を供給していたので、触媒粒子15が十分に成長する前に炭素源ガス16と予混合火炎12が接触することで、触媒粒子15の炭化失活や炭素源ガス16の熱分解による煤生成が起きている可能性があった。また、炭素源ガス16が予混合火炎12に吸い込まれることで燃料等量比が変わり、火炎が消えやすく、合成の再現性が悪かった。そこで本実施例では、予混合火炎12から流出する分解された触媒原料11を第二の管5から供給されるキャリアガス14で冷却した後に、第三の管6から供給される炭素源ガス16と混合することにより、触媒粒子15の生成と炭素源の供給を分ける。その結果、十分に成長する前の触媒粒子15の炭化失活を防ぐことができる。さらに、炭素源ガス16が予混合火炎12に巻き込みを防止することで、炭素源ガス16の流量を増やしなが

10

【0055】

図11では、燃料ガス43としてエチレン( $C_2H_4$ )、酸化ガス44として酸素( $O_2$ )、キャリアガス14としてアルゴン(Ar)、炭素源ガス16としてアセチレン( $C_2H_2$ )を例示している。

【0056】

また、図12では、第一の管4の先端が広がるようにテーパを付けた第一の管テーパ部28が設けられている。また、第二の管5の先端にも同様な第二の管テーパ部29が設けられている。テーパ形状とすることで、分解された触媒原料11の冷却速度等を調整することができる。ただし、テーパ形状を必ず設ける必要はなく、ストレート管であっても構わない。また、第一の管4、第二の管5および第三の管6は、それぞれ別体に設けられてもよい。

20

【0057】

尚、図11において、符号34は加熱機構であり、例えばリボンヒーターを使用することができる。

【実施例3】

【0058】

図13は、本発明の実施例3を示し、上記実施例と同一部分に同一符号を付し、その詳細な説明を省略して詳述する。図13は本実施例の製造装置1を示す概略図である。基本構成は実施例1と同じである。実施例1とは、第二の管5から助触媒9を供給するための助触媒供給部41を備える点で相違する。

30

【0059】

助触媒供給部41から供給される助触媒9は、硫黄であることが好ましい。助触媒供給部41は、例えば石英管からなる助触媒供給部の壁54内で、助触媒粉末55の両側に例えば石英綿からなる助触媒保持材42を配置する構造となっている。硫黄源としては、パウダの硫黄やチオフェン、硫化水素を使用することができる。

【0060】

硫黄は、鉄の表面エネルギーを下げ、小さい触媒粒子を安定に形成させる効果があるため、分解された触媒原料11に助触媒9が混合されるとよい。また、硫化鉄( $FeS$ )の共晶を作ることで、鉄の触媒粒子15からの炭素析出を促進することも期待できる。

40

【0061】

本実施例では、フェロセンおよび硫黄の供給量を別に制御すること、および、硫黄の燃焼を防ぐことを目的として、第二の管5から硫黄を供給する。熱電対(図示せず)を石英管54内に挿入して、図示しないリボンヒーターで硫黄の温度制御を行う。製造条件を表2に示す。

【0062】

【表 2】

温度条件 [°C]		
	$T_{\text{flame}}$	3727
	$T_{\text{cat}}$	1127
	$T_{\text{CVD}}$	907
加熱炉 [°C]		900°C
第一の管	$\text{C}_2\text{H}_4$	7.4vol%
	$\text{O}_2$	21vol%
	Ar	残り
総流量 [sccm]		812
燃料等量比 [-]		1.06
CH <sub>4</sub> 条件		10vol%
第二の管	Ar [sccm]	2500
第三の管	Ar [sccm]	2000
	CH <sub>4</sub> [sccm]	500

10

20

## 【0063】

図14は、本実施例の製造装置1において合成された生成物が捕集されたメンブレンフィルターの写真である。図15はメンブレンフィルターからはがれた生成物（カーボンナノチューブ自立膜）の写真である。

## 【0064】

図16に、硫黄の供給量を変化させた各条件において生成され、メンブレンフィルター上に捕集された生成物のSEM画像を示す。硫黄と鉄のS/Feモル比は、図15(A)が0、(B)が0.04、(C)が0.13、(D)が0.45である。また、表3に各S/Feモル比に対する炭素と鉄のC/Feモル比を示す。S/Feモル比およびC/Feモル比は、合成された生成物膜の裏側から、エネルギー分散型X線分光分析(Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX)を使用して計算した。また、図17に同条件で合成し、メンブレンフィルター上に捕集された生成物のラマンスペクトルを示す。

30

## 【0065】

【表 3】

	S/Fe	C/Fe
(A)	0	1.61
(B)	0.04	0.90
(C)	0.13	9.06
(D)	0.45	1.41

10

## 【0066】

図17において、 $1590\text{ cm}^{-1}$ 付近に現れるピークは、G-bandと呼ばれ、六員環構造を有する炭素原子の面内方向の伸縮振動に由来するものである。また、 $1350\text{ cm}^{-1}$ 付近に現れるピークは、D-bandと呼ばれ、六員環構造に欠陥があると現れやすくなる。相対的なカーボンナノチューブ2の質は、D-bandに対するG-bandの比(G/D比)によって評価することができる。

20

## 【0067】

単層カーボンナノチューブの場合、 $100\sim 300\text{ cm}^{-1}$ 付近にRBM(Radial Breathing Mode)と呼ばれる複数のピークが現れる。これは、チューブの直径方向の振動に由来するもので、ピークの位置が単層カーボンナノチューブの直径に反比例することが知られている。孤立の単層カーボンナノチューブの場合、直径 $d[\text{nm}]$ とピーク波数 $[\text{cm}^{-1}]$ の間には $d=248/$ の関係があるとされている。本実施例では励起波長 $488\text{ nm}$ で分析を行った。

30

## 【0068】

メンブレンフィルターの重量を測定したところ、重量の変化から、硫黄を添加したことで生成物の収量が増えることが分かった。また、図16のSEM画像から、(C)のS/Fe=0.13の場合に最も単層カーボンナノチューブ2が合成されたことが分かる。さらに、(C)の場合に触媒鉄に対する単層カーボンナノチューブ量が最も大きいといえ、純度が向上することが確認された。(D)のS/Fe=0.45では硫黄の供給が過剰であり、(B)のS/Fe=0.04では硫黄の供給不足であることが示唆される。

## 【0069】

図17のラマンスペクトルから、合成されたカーボンナノチューブは単層カーボンナノチューブであること、および、RBMから直径が $0.97\sim 1.2\text{ nm}$ であることが分かった。(C)のS/Fe=0.13の場合において、生成物膜の内部をSEMで観察したところ、図18に示すように、付着物のないきれいな単層カーボンナノチューブ2が観察された。(C)における硫黄供給温度は $80^\circ\text{C}$ である。

40

## 【実施例4】

## 【0070】

実施例3では助触媒9たる硫黄を第二の管5から供給するのに対し、本実施例では硫黄を第一の管4から供給する。硫黄は、助触媒粉末50たる硫黄粉末を触媒原料11たるフェロセンに混ぜ、リボンヒーターで温める昇華法で供給した。供給温度はフェロセンの供給時と同じ $60^\circ\text{C}$ とした。硫黄と鉄の比は、混ぜる硫黄とフェロセンの重量比を変えることで制御した。製造条件は実施例3の表2と同じであり、硫黄と鉄の比すなわちS/Feモル比を変えて実験を行った。

50

## 【 0 0 7 1 】

表 4 に各S/Feモル比でのメンブレンフィルターの重量変化を示す。原料中の硫黄と鉄のS/Feモル比は、(A)が0、(B)が0.1、(C)が0.3、(D)が1.0、(E)が3.0である。図 1 9 に、各S/Feモル比で生成され、メンブレンフィルター上に捕集された生成物のSEM画像を示す。図 1 9 (F) ~ (J) は、(A) ~ (E) と同サンプルを拡大して観察した画像である。また、図 2 0 に同条件における生成物のラマンスペクトルを示す。

## 【 0 0 7 2 】

【表 4】

	S/Fe (原子比率)	粉末 硫黄/フェロセン (重量比)	メンブレンフィルターの 重量変化
(A)	0	0	+0.914 mg
(B)	0.1	0.017	+0.841 mg
(C)	0.3	0.052	+1.08 mg
(D)	1.0	0.17	+1.62 mg
(E)	3.0	0.52	+1.07 mg

10

20

## 【 0 0 7 3 】

メンブレンフィルターの重量変化およびSEM画像から、硫黄を添加することにより、カーボンナノチューブの収量が増えたことが分かる。また、ラマンスペクトルから、合成されたカーボンナノチューブは単層であり、RBMから、直径が0.97~1.4nmであることが分かった。

(その他の実施例)

## 【 0 0 7 4 】

図 2 1 ~ 2 3 は、実施例 1、3 および 4 と同様に、第三の管 6 がチャンバー 3 の外周を覆うように設けられた構成において、第一の管 4 および第二の管 5 の配置と、第二の管からのガスの合流点61および第三の管からのガスの合流点62とを変更した実施例の概略図である。

30

## 【 0 0 7 5 】

図 2 1 に示す実施例では、第二の管 5 とチャンバー 3 とが一体に形成されている。

## 【 0 0 7 6 】

図 2 2 に示す実施例では、図 2 1 に示す実施例に対し、第一の管 4 が複数設けられている。

## 【 0 0 7 7 】

図 2 3 に示す実施例では、複数の第一の管 4 のそれぞれの外側に第二の管 5 が設けられている。

## 【 0 0 7 8 】

図 2 4 ~ 2 6 は、実施例 2 と同様に、保温手段 7 が第三の管 6 を挟まずにチャンバー 3 の外周を覆うように設けられた構成において、第一の管 4 および第二の管 5 の配置と、第二の管からのガスの合流点61および第三の管からのガスの合流点62とを変更した実施例の概略図である。

40

## 【 0 0 7 9 】

図 2 4 に示す実施例では、第三の管 6 とチャンバー 3 とが一体に形成されている。

## 【 0 0 8 0 】

図 2 5 に示す実施例では、第三の管 6 は、複数設けられており、特に本実施例ではチャンパー側部27からガスが流入するように接続されている。

## 【 0 0 8 1 】

50

図 2 6 に示す実施例では、第三の管 6 は、チャンパー 3 の内部にチャンパー上部 25 からチャンパー底部 26 に向かって伸び、第一の管 4 および第二の管 5 から供給されるガスに対して逆向きにガスを供給する。

【 0 0 8 2 】

図 2 7 ~ 2 9 に示す実施例では、第三の管 6 の上流に予熱器 66 を別途設置し、予熱した炭素源ガス 16 を第三の管 6 を通してチャンパー 3 に供給する。第一の管 4、第二の管 5 および第三の管 6 の配置については、図 2 7 は実施例 2 の構成に対応し、図 2 8 は図 2 4 の実施例の構成に対応し、図 2 9 は図 2 6 の実施例の構成に対応する。

【 0 0 8 3 】

図 3 0 は実施例 1、3 および 4 で使用した装置の第一の管 4、第二の管 5 および第三の管 6 の配置を示す概略図である。図 3 1 に示す実施例では、図 3 0 の構成の装置を上下反対にした構成となっている。すなわち、第一の管 4 および第二の管 5 がチャンパー上部 67 に接続され、第三の管 6 がチャンパー側部 68 に接続されている。触媒原料を含む予混合ガスの流れ 17 およびキャリアガスの流れ 18 はチャンパー 3 の上から下方向の向きである。炭素源ガスの流れ 19 は、チャンパー側部 68 に沿ってチャンパー 3 の下から上方向に流れ、反応領域 8 に水平方向に流入する構成となっている。

10

【 0 0 8 4 】

図 3 2 に示す実施例では、図 3 0 の構成の装置を横向きにした構成となっている。すなわち、第一の管 4 および第二の管 5 がチャンパー側部 69 に接続され、第三の管 6 がチャンパー外周部 70 に接続されている。触媒原料を含む予混合ガスの流れ 17 およびキャリアガスの流れ 18 はチャンパー 3 の左から右方向の向きである。炭素源ガスの流れ 19 は、チャンパー外周部 70 に沿ってチャンパー 3 の右から左方向に流れ、反応領域 8 に垂直方向に流入する構成となっている。尚、当然ながら、本実施例とは左右反対の構成であってもよい。

20

【 0 0 8 5 】

このように上下反対および横向きにする構成は、上述したすべての実施例に対して適用可能である。

【 0 0 8 6 】

上記に説明したような実施例 1 の装置によれば、その内部に設けられたカーボンナノチューブ 2 が合成されるチャンパー 3 と、チャンパー 3 に接続され、触媒原料 11 を含む予混合火炎 12 を形成し、触媒原料 11 を分解する 1 つ以上の第一の管 4 と、チャンパー 3 に接続され、キャリアガス 14 を供給して、分解した触媒原料 11 と混合し、触媒粒子 15 を発生させる 1 つ以上の第二の管 5 と、チャンパー 3 に接続され、炭素源ガス 16 を供給して触媒粒子 15 と混合し、カーボンナノチューブ 2 を成長させる 1 つ以上の第三の管 6 と、チャンパー 3 の外周に設けられた保温手段 7 とを備えることから、カーボンナノチューブの合成温度を維持してカーボンナノチューブの成長を持続させ、純度が高く良質のカーボンナノチューブ 2 を高収率で合成可能な製造装置 1 を提供することができる。また、第三の管 6 は、炭素源ガス 16 が、保温手段 7 によって直接、または、チャンパー 3 内部のガスと熱交換して、または、第三の管 6 に設置された予熱器 66 により予熱された後に、カーボンナノチューブ 2 を成長させる反応領域 8 に供給されるように、チャンパー 3 に接続されるので、結晶性の高いカーボンナノチューブ 2 を合成することができる。さらに、第二の管 5 からキャリアガス 14 を流して第一の管 4 からのガスに合流させることで、触媒粒子 15 の形成を最適化することができることができる。

30

40

【 0 0 8 7 】

また、実施例 2 の製造装置 1 によれば、分解された触媒原料 11 を第二の管 5 から供給されるキャリアガス 14 で冷却した後に、第三の管 6 から供給される炭素源ガス 16 と混合することにより、触媒粒子 15 の生成と炭素源の供給を分ける結果、触媒粒子 15 形成前の炭化失活を防ぐことができる。さらに、炭素源ガス 16 が予混合火炎 12 に巻き込みを防止することで、炭素源ガス 16 の流量を増やしながらか予混合火炎 12 の安定化も可能になる。

【 0 0 8 8 】

また、実施例 3 の製造装置 1 によれば、助触媒 9 として硫黄を第二の管 5 から供給する

50

ことで、純度が高く良質なカーボンナノチューブ2を高収率で合成することができる。

【0089】

また、実施例4の製造装置1によれば、助触媒9として硫黄を第一の管4から供給することで、カーボンナノチューブの収量を増大させることができる。

【0090】

さらに、その他の実施例に示したように、第一の管4、第二の管5および第三の管6の配置は種々変更可能である。

【0091】

以上、本発明を実施例に基づいて説明したが、本発明は種々の変形実施をすることができる。例えば、上記実施例3および4では、第一の管4または第二の管5の一方から助触媒9を供給しているが、第一の管4および第二の管5の両方から助触媒9を供給してもよい。また、上記実施例においては、小型実験装置を用いたが、プラント等の大型の装置にスケールアップすることも可能である。

10

【符号の説明】

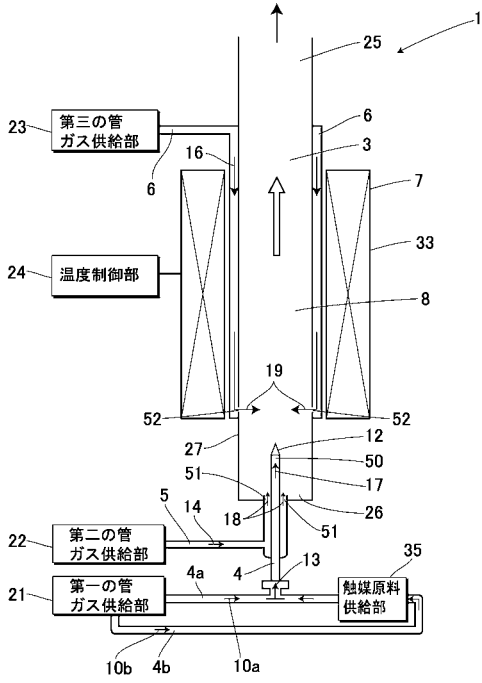
【0092】

- 1 製造装置
- 2 カーボンナノチューブ
- 3 チャンバー
- 4 第一の管
- 5 第二の管
- 6 第三の管
- 7 保温手段
- 8 反応領域
- 9 助触媒
- 11 触媒原料
- 12 予混合火炎
- 14 キャリアガス
- 15 触媒粒子
- 16 炭素源ガス
- 33 加熱炉
- 50 第一の管流出口
- 51 第二の管流出口
- 52 第三の管流出口
- 56 断熱材
- 66 予熱器

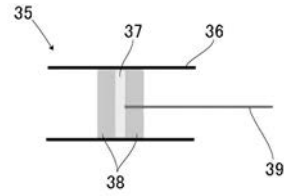
20

30

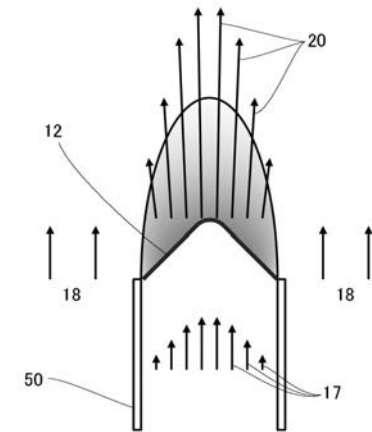
【 図 1 】



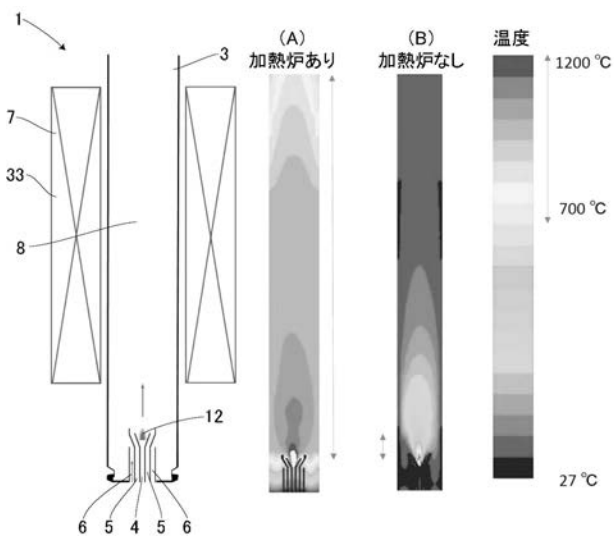
【 図 2 】



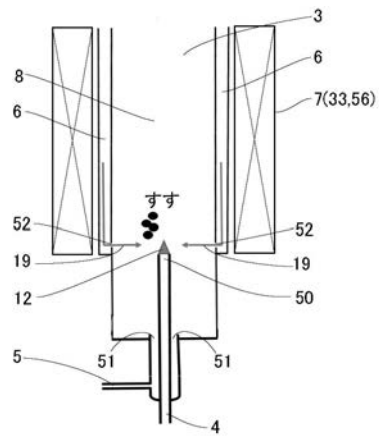
【 図 3 】



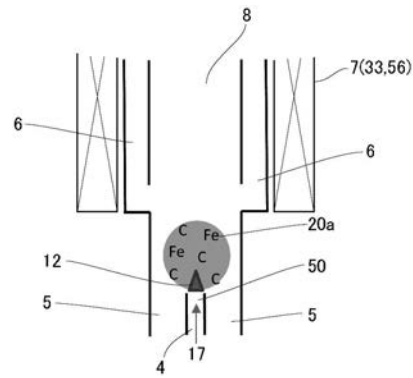
【 図 4 】



【 図 5 】

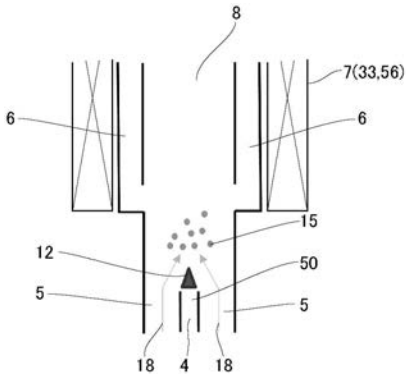


【 図 6 】

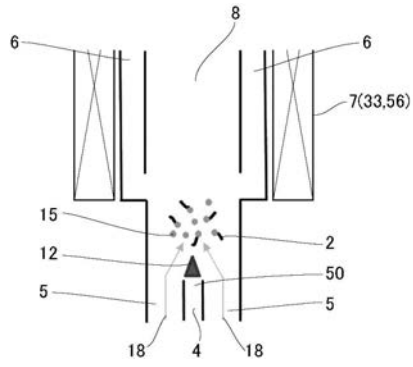




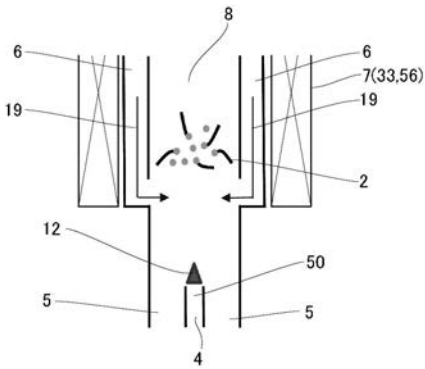
【 図 7 】



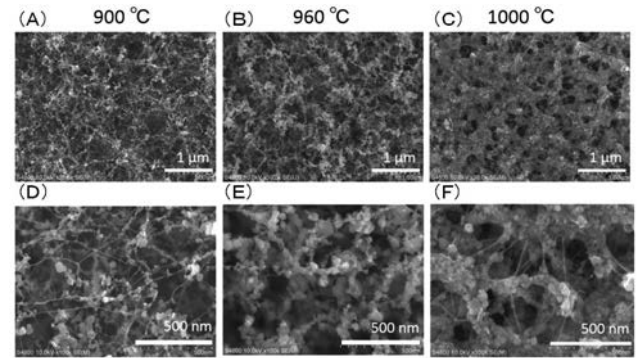
【 図 9 】



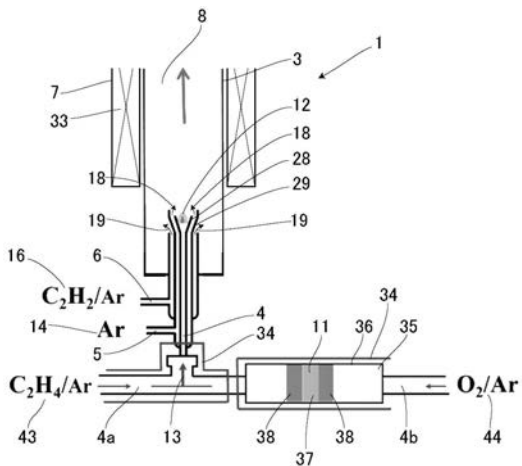
【 図 8 】



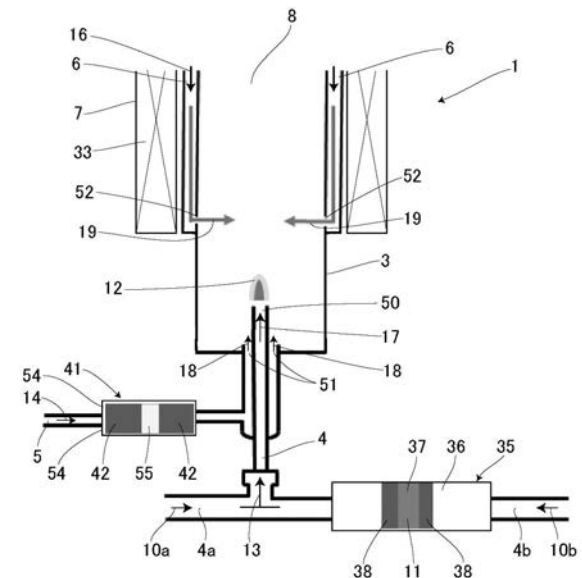
【 図 10 】



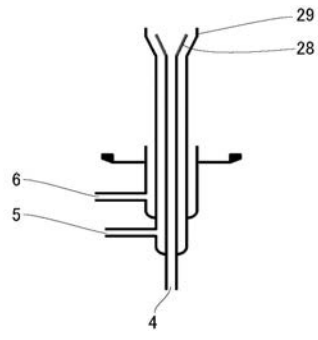
【 図 11 】



【 図 13 】



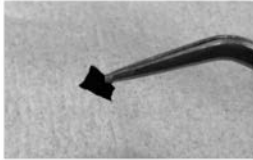
【 図 12 】



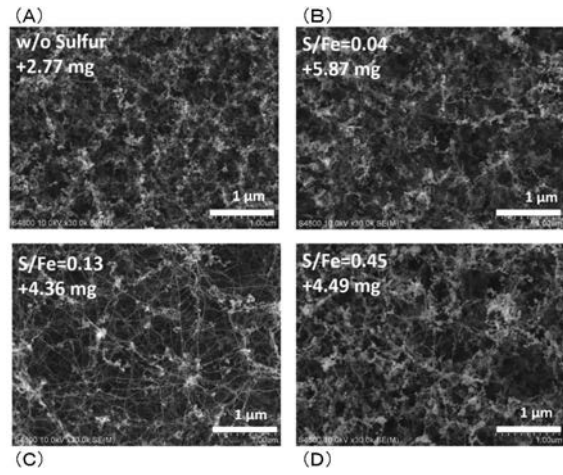
【 図 1 4 】



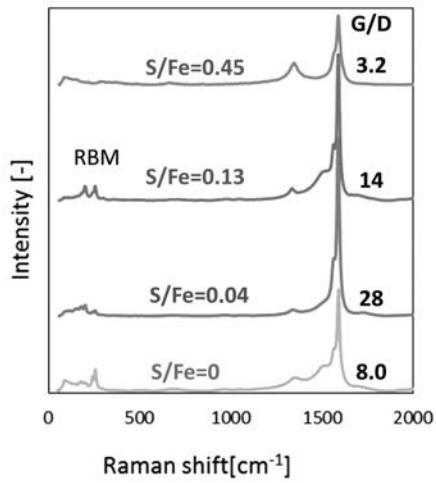
【 図 1 5 】



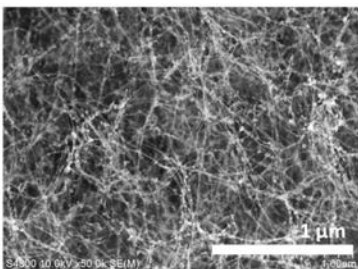
【 図 1 6 】



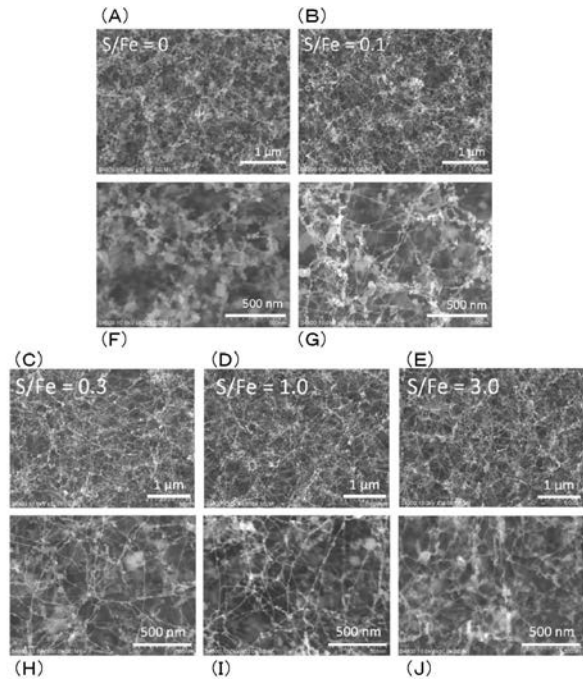
【 図 1 7 】



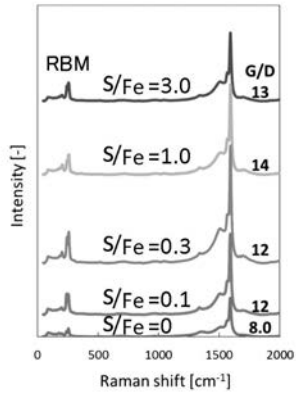
【 図 1 8 】



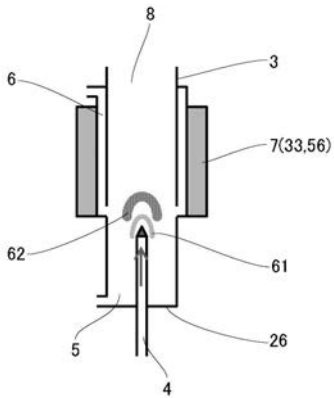
【 図 1 9 】



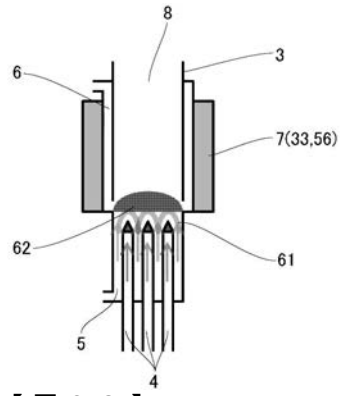
【 図 2 0 】



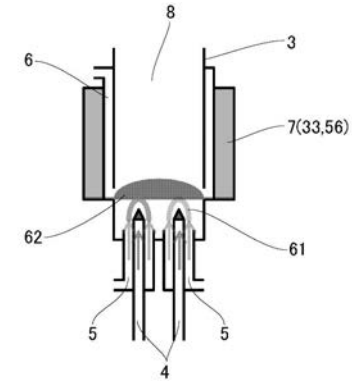
【 図 2 1 】



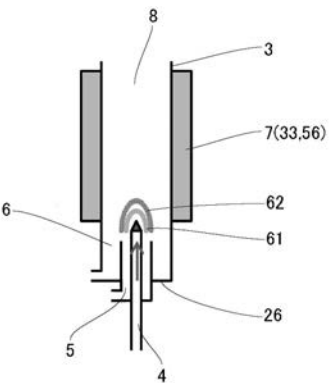
【 図 2 2 】



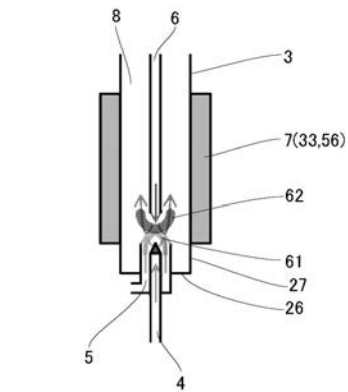
【 図 2 3 】



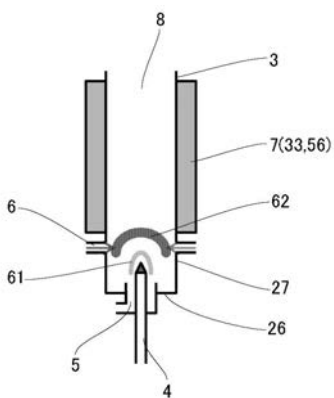
【 図 2 4 】



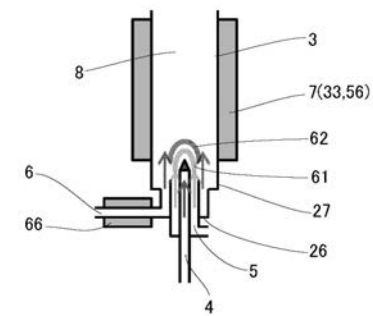
【 図 2 6 】



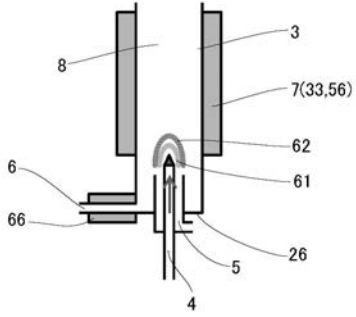
【 図 2 5 】



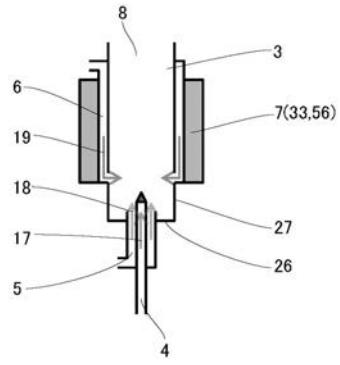
【 図 2 7 】



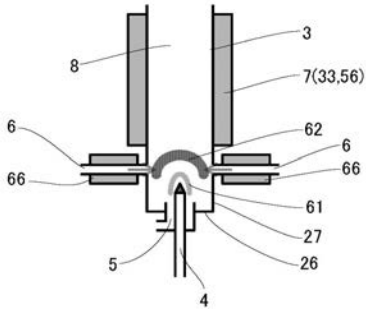
【 図 2 8 】



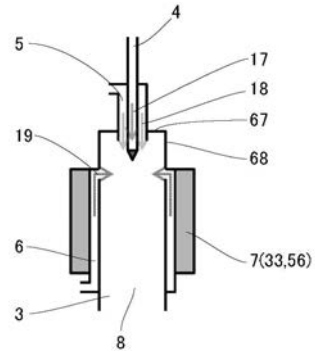
【 図 3 0 】



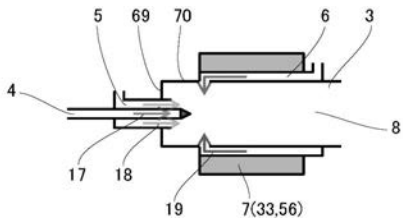
【 図 2 9 】



【 図 3 1 】



【 図 3 2 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 大沢 利男

東京都新宿区大久保三丁目4番1号 学校法人早稲田大学内

Fターム(参考) 4G146 AA11 BA12 BA48 BB22 BC23 BC42 BC44 BC47 DA03 DA13  
DA23 DA25 DA32 DA34 DA35 DA36 DA39