

(43) 国際公開日  
2006年3月30日 (30.03.2006)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2006/033367 A1(51) 国際特許分類:  
C01B 31/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/017419

(22) 国際出願日: 2005年9月21日 (21.09.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2004-278507 2004年9月24日 (24.09.2004) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立  
行政法人科学技術振興機構 (JAPAN SCIENCE AND  
TECHNOLOGY AGENCY) [JP/JP]; 〒3320012 埼玉  
県川口市本町四丁目1番8号 Saitama (JP). 大阪府  
(OSAKA PREFECTURAL GOVERNMENT) [JP/JP];  
〒5408571 大阪府大阪市中央区大手前2丁目1番  
22号 Osaka (JP). 大陽日酸株式会社 (TAIYO NIPPONSANSO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1428558 東京都品  
川区小山1-3-26 東洋ビルディング Tokyo (JP).  
大塚化学株式会社 (OTSUKA CHEMICAL CO., LTD.)  
[JP/JP]; 〒5400021 大阪府大阪市中央区大手通3丁目  
2番27号 Osaka (JP). 日新電機株式会社 (NISSIN  
ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6158686 京都府京  
都市右京区梅津高畝町47番地 Kyoto (JP).(71) 出願人 (日本についてのみ): 大研化学工業株式会社  
(DAIKEN CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5360011  
大阪府大阪市城東区放出西2丁目7番19号 Osaka  
(JP).

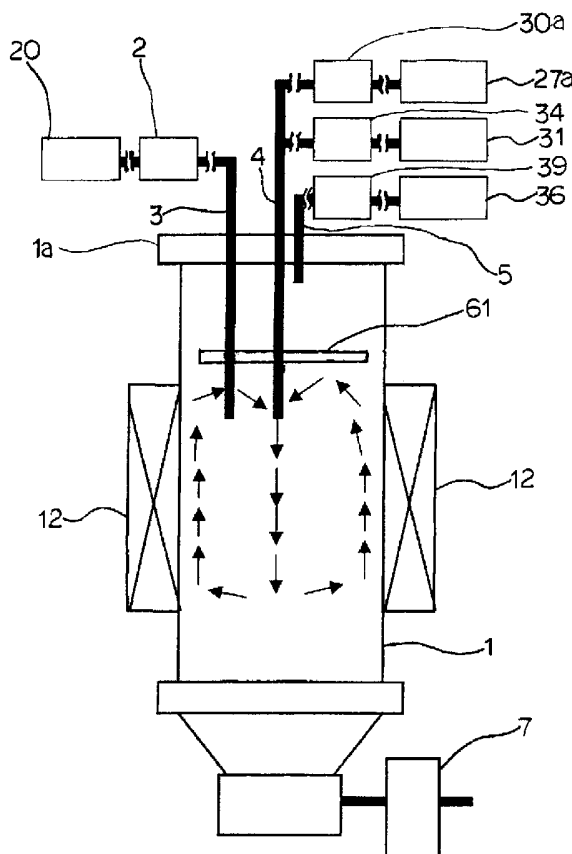
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中山 喜萬  
(NAKAYAMA, Yoshikazu). 土屋 宏之 (TSUCHIYA,  
Hiroyuki). 東 勇吾 (HIGASHI, Yugo). 後藤 俊樹  
(GOTO, Toshiki). 塩野 啓祐 (SHIONO, Keisuke). 長坂  
岳志 (NAGASAKA, Takeshi). 岡崎 信治 (OKAZAKI,  
Nobuharu).

/続葉有/

(54) Title: PROCESS AND APPARATUS FOR PRODUCING CARBON NANOSTRUCTURE

(54) 発明の名称: カーボンナノ構造物の製造方法及び製造装置



(57) Abstract: A feed gas and a catalyst are introduced through a feed supply line (4) and a catalyst supply line (3) together with a carrier gas into a reactor (1) equipped on its outer periphery with a heater (12) for thermally decomposing the feed gas. The reactor (1) has a convection regulator (61) fitted to the discharge opening of the catalyst supply pipe (3). The convection regulator (61) covers an edge side of the reactor (1) to regulate flows generating in the reactor (1) so as not to reach the edge side. Due to this, a convective state can be efficiently produced in a reaction region. Consequently, the fouling problem that the catalyst is cooled and aggregates in the low-temperature region in the reactor (1) and these aggregates and a product of decomposition of the feed gas adhere and deposit can be eliminated. Thus, the efficiency of carbon nanostructure production can be improved.

(57) 要約: 外周部に原料ガスを熱分解するための加熱ヒータ (12) が配設された反応炉 (1) には原料供給管路 (4) 及び触媒供給管路 (3) を通じてキャリアガスとともに原料ガス及び触媒が導入される。反応炉 (1) において、触媒供給管 (3) の排出口には、対流規制体 (61) が取り付けられている。対流規制体 (61) は反応炉 (1) 内で発生する流体流が反応炉 (1) の端面に達しないようにカパーして規制する。これにより、反応領域において対流状態を効率的に発生させることができるため、触媒が反応炉 (1) の低温領域において冷却され凝結し、凝固物や原料ガス分解生成物が付着堆積するといった汚染問題を解消でき、カーボンナノ構造物の生産効率の向上を図ることができる。



(74) 代理人：特許業務法人原謙三国際特許事務所 (HARAKENZO WORLD PATENT & TRADE-MARK); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋2丁目北2番6号 大和南森町ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## カーボンナノ構造物の製造方法及び製造装置

## 技術分野

- [0001] 本発明は、反応炉内において原料ガスと触媒とを接触させながら、カーボンナノチューブやカーボンナノコイル等のカーボンナノ構造物を製造する方法及び装置に関する。

## 背景技術

- [0002] カーボンナノ構造物とは炭素原子から構成されるナノサイズの物質であり、例えば、カーボンナノチューブ、カーボンナノチューブにビーズが形成されたビーズ付カーボンナノチューブ、カーボンナノチューブが多数林立したブラシ状カーボンナノチューブ、カーボンナノチューブが捩れを有したカーボンナノツイスト、コイル状のカーボンナノコイル、球殻状のフラーレンなどである。
- [0003] 例えば、カーボンナノコイルは、1994年にアメリンクス等 (Amelinckx, X. B. Zhang, D. Bernaerts, X. F. Zhang, V. Ivanov and J. B. Nagy, SCIENCE, 265 (1994) 635) によって化学的気相成長法 (Chemical Vapor Deposition、以下CVD法と称す) を使用して初めて合成された。以前から製造されていたカーボンマイクロコイルがアモルファス構造であるのに対し、カーボンナノコイルがグラファイト構造であることも解明された。
- [0004] 彼らの製造方法はCo、Fe、Niのような単一金属触媒を微小粉に成形し、この触媒近傍を600～700℃に加熱し、この触媒に接触するようにアセチレンやベンゼンのような有機ガスを流通させ、これらの有機分子を分解させる方法である。しかし、生成されたカーボンナノコイルの形状は様々であり、その収率も低くて偶然的に生成されたに過ぎないものであった。つまり、工業的に利用できるものではなく、より効率的な製造方法が求められた。
- [0005] 1999年にリー等 (W. Li, S. Xie, W. Liu, R. Zhao, Y. Zhang, W. Zhou and G. Wang, J. Material Sci. , 34 (1999) 2745) が、新たにカーボンナノコイルの生成に成功した。彼らの製造方法は、グラファイトシートの外周に鉄粒子を被覆した触媒を中央に

置き、この触媒近傍をニクロム線で700℃に加熱し、この触媒に接触するように体積で10%のアセチレンと90%の窒素ガスの混合ガスを反応させる方法である。しかし、この製造方法もコイル収率が小さく、工業的量産法としては不十分なものであった。

[0006] CVD法によるカーボンナノコイルの収率を増大させる鍵は適切な触媒の開発にある。この観点から、本発明者等の一部は、Fe・In・Sn系触媒を開発して90%以上の収率を得る事に成功し、その成果を特開2001-192204(特許文献1:2001年7月17日公開)として公開した。この触媒は、In酸化物とSn酸化物の混合薄膜を形成したITO(Indium-Tin-Oxide)基板の上に鉄薄膜を蒸着形成したものである。

[0007] また、本発明者等の一部は、Fe・In・Sn系触媒を別の方法で形成して、カーボンナノコイルを大量に製造することに成功し、その成果を特開2001-310130(特許文献2:2001年11月6日公開)として公開した。この触媒は、In有機化合物とSn有機化合物を有機溶媒に混合して有機液を形成し、この有機液を基板に塗布して有機膜を形成し、この有機膜を焼成してIn・Sn酸化物膜を形成し、このIn・Sn酸化物膜の上に鉄薄膜を形成して構成される。In・Sn酸化物膜は前述したITO膜(混合薄膜)に相当する。

[0008] ところで、本発明者等の一部は、触媒分散によるカーボンナノコイルの量産方法を特開2003-26410(特許文献3:2003年1月29日公開)として公開した。この触媒気相搬送によるCVD製法は、鉛直に配設したクォーツチューブからなる反応炉を加熱して炉内に炭化水素ガスを流通させ、この炭化水素ガス中に触媒を粒子状に分散させ、炭化水素を触媒近傍で分解しながら触媒粒子の表面にカーボンナノコイルを成長させる製法である。この製法によれば、分散させた触媒を用いてカーボンナノコイルを高密度に成長させ、カーボンナノコイルの成長と回収を繰り返すことによってカーボンナノコイルの連続生産を可能にする。また、縦型の反応管を用いた他のCVD製法として、原料ガスを供給ノズルを通じて該反応管の反応領域に吹き付けて圧送供給する方法が特開2003-138432(特許文献4:2003年5月14日公開)に開示されている。

特許文献1:特開2001-192204

特許文献2:特開2001-310130

特許文献3:特開2003-26410

特許文献4:特開2003-138432

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] CVD製法によれば、原料ガスと触媒の反応時間を十分に取ることで、触媒粒子の表面に成長するカーボンナノコイルなどの生成量を多く得ることができる。上記特許文献4の製法では、原料ガスを反応領域に向けて圧送するため、触媒との反応期間が短くなってしまうが、上記特許文献3の製法においては、反応炉内に原料ガスの炭化水素ガスを流通させながら、反応炉の上方から触媒をゆっくりと噴霧し反応炉内を降下させ、反応炉下方に配置した受け皿に、降下してきた触媒粒子を堆積させている。さらに、上記特許文献3においては、触媒や原料ガスの降下が遅くなるように反応炉内で上昇流や対流を形成する対流式製法を既に提案している。外部ヒータにより反応炉を加熱し、原料ガスや触媒を炉内に供給するとき、ヒータに近い炉壁側が炉心部より温度が高くなるため炉壁側に沿って上昇流が形成される。対流式製法はこの上昇流が反応炉上方において炉内の下降流と合流し対流を形成するのを利用するものであり、対流によって原料ガスと触媒との接触時間を長くすることができ、多くのカーボンナノ構造物の生産が可能となる。

[0010] しかしながら、この対流式製法を例えば、縦型反応炉を用いて実施する場合に以下の問題点を生じた。

[0011] 縦型反応炉では、炉上部のフランジ部の装置金属部と石英管等の反応炉チューブとの接続のためにOリング等により締め付けているため、炉装置の構造上、高熱源である外部ヒータを供給管取り付け部近傍まで近接して配設するのが実際上困難である。

このため、このような外部ヒータの配置制約上、また常時炉内より低温の原料ガス、触媒及びキャリアガスを導入するために、反応炉上方部(上部)は中央部に比べて温度が低くなる。したがって、反応炉上方部が中央に比べて低温化するため、強い上昇気流が発生し、反応炉上方部において循環流が形成される。その結果、触媒が反応炉上方部において冷却され凝結し、凝固物や原料ガス分解生成物が付着堆積する

といった汚染問題を生じた。すなわち、反応炉上方部において発生する触媒の凝固物によりカーボンナノ構造物の収率低下ないし歩留まりが安定しないといった事態を招く結果になった。しかも、反応炉上方部に堆積した触媒の凝固物や原料ガス分解生成物を除去清掃する作業工程を要するため、連続生産の効率的稼働を妨げる要因にもなった。

- [0012] 従って、本発明はカーボンナノ構造物の生産効率の向上を図ることができるカーボンナノ構造物の製造方法及びその製造装置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

- [0013] 本発明は上記課題を解決するためになされたものであり、本発明の一の形態は、反応炉を加熱し、原料ガスと触媒とを流動させながら前記反応炉内において反応させることによってカーボンナノ構造物を製造するカーボンナノ構造物の製造装置であって、前記原料ガスと触媒とを流動させる反応領域を、前記反応炉の加熱領域内に設定する反応領域設定手段を有するカーボンナノ構造物の製造装置である。
- [0014] 本発明の他の形態は、前記の形態において、前記反応炉は筒状であって、その外周部にヒータが配設されており、前記反応領域設定手段は、前記原料ガスと触媒とを流動させる反応領域を、前記ヒータが配設された領域の反応炉内に設定するカーボンナノ構造物の製造装置である。
- [0015] 本発明の他の形態は、前記の形態において、前記反応領域設定手段は、前記原料ガスと触媒とを流動させる反応領域を、前記反応炉内における、カーボンナノ構造物の合成温度以上の領域に設定するカーボンナノ構造物の製造装置である。
- [0016] 本発明の他の形態は、前記の形態において、前記所定温度は摂氏500度であるカーボンナノ構造物の製造装置である。
- [0017] 反応領域の温度が500度以上であれば、原料ガスの分解や触媒の活性化を十分に促進してカーボンナノ構造物を合成することができる一方、反応領域の温度が500度未満であれば、原料ガスの分解や触媒の活性化が生じにくくなるので、カーボンナノ構造物の合成が困難となるからである。
- [0018] 本発明の他の形態は、前記の形態において、前記反応領域設定手段は、前記反応炉内における前記反応領域以外の領域への流体流を規制する構造の規制体から

なるカーボンナノ構造物の製造装置である。

[0019] 本発明の他の形態は、前記の形態において、前記規制体は前記反応領域に向けて凹状のカバー体からなるカーボンナノ構造物の製造装置である。

[0020] 本発明の他の形態は、前記の形態において、前記反応領域設定手段は、前記反応炉内の流体流に気体を噴き付けることによって前記反応領域を設定するカーボンナノ構造物の製造装置である。

[0021] 本発明の他の形態は、前記の形態において、前記反応炉の内部では、炉内の温度差に起因する対流が生じているカーボンナノ構造物の製造装置である。

[0022] 本発明の他の形態は、反応炉の反応領域を加熱し、原料ガスと触媒を流動させながら反応炉内において対流状態を形成し、前記反応領域にて互いに接触させてカーボンナノ構造物を製造する製造装置であって、前記反応炉内における前記反応領域を設定する反応領域設定手段を有するカーボンナノ構造物の製造装置である。

[0023] 本発明の他の形態は、前記の形態において、前記反応領域設定手段は前記反応領域の大きさを可変する可変設定手段を含むカーボンナノ構造物の製造装置である。

[0024] 本発明の他の形態は、前記の形態において、前記反応領域設定手段は、前記反応炉の前記原料ガスの導入側に設けられ、前記対流状態において前記導入側に循環する前記反応炉内の流体流を規制する規制体からなるカーボンナノ構造物の製造装置である。

[0025] 本発明の他の形態は、前記の形態において、前記反応領域設定手段は、前記対流状態において前記反応炉の前記原料ガスの導入側に循環する循環流体に気体を噴き付けることにより形成される対流遮蔽領域によって前記反応領域を設定する対流遮蔽手段からなるカーボンナノ構造物の製造装置である。

[0026] 本発明の他の形態は、前記の形態において、前記規制体は前記反応領域に向けて凹状のカバー体からなるカーボンナノ構造物の製造装置である。

[0027] 本発明の他の形態は、前記のいずれかの形態において、前記原料ガス及び前記触媒の少なくとも一方を加熱しながら前記反応炉内に供給する加熱供給手段を有するカーボンナノ構造物の製造装置である。

- [0028] 本発明の他の形態は、前記のいずれかの形態において、前記原料ガス及び前記触媒の少なくとも一方を前記反応炉内の複数の異なる位置に供給する複数位置供給手段を前記反応炉内に設けたカーボンナノ構造物の製造装置である。
- [0029] 本発明の他の形態は、前記の形態において、前記複数位置供給手段は前記原料ガス及び前記触媒の少なくとも一方を前記反応炉内の複数の異なる位置に供給する複数の供給管からなるカーボンナノ構造物の製造装置である。
- [0030] 本発明の他の形態は、前記の形態において、前記複数位置供給手段は複数の異なる位置に形成した複数の排出口を備えた供給管からなり、前記複数の排出口より前記原料ガス及び前記触媒の少なくとも一方を排出させ前記反応炉内に供給するカーボンナノ構造物の製造装置である。
- [0031] 本発明の他の形態は、反応炉を加熱し、原料ガスと触媒とを流動させながら前記反応炉内において反応させることによってカーボンナノ構造物を製造するカーボンナノ構造物の製造方法であって、前記原料ガスと触媒とを流動させる反応領域を、前記反応炉の加熱領域内に設定する反応領域設定手段を前記反応炉に設け、前記反応領域設定手段により設定された前記反応領域においてカーボンナノ構造物を製造するカーボンナノ構造物の製造方法である。
- [0032] 本発明の他の形態は、反応炉の反応領域を加熱し、原料ガスと触媒を流動させながら反応炉内において対流状態を形成し、前記反応領域にて互いに接触させてカーボンナノ構造物を製造する製造方法であって、前記反応炉内における前記反応領域を設定する反応領域設定手段を前記反応炉に設け、前記反応領域設定手段により設定された前記反応領域においてカーボンナノ構造物を製造するカーボンナノ構造物の製造方法である。
- [0033] 本発明の他の形態は、前記の形態において、前記反応領域設定手段により前記反応領域の大きさを可変設定するカーボンナノ構造物の製造方法である。
- [0034] 本発明の他の形態は、前記の形態において、前記反応炉の前記原料ガスの導入側に設けられた規制体により、前記対流状態において前記導入側に循環する前記反応炉内の流体流を規制するカーボンナノ構造物の製造方法である。
- [0035] 本発明の他の形態は、前記の形態において、前記対流状態において前記反応炉

の前記原料ガスの導入側に循環する循環流体に気体を噴き付けることにより形成される対流遮蔽領域によって前記反応領域を設定するカーボンナノ構造物の製造方法である。

[0036] 本発明の他の形態は、前記のいずれかの形態において、前記原料ガス及び前記触媒の少なくとも一方を加熱しながら前記反応炉内に供給するカーボンナノ構造物の製造方法である。

[0037] 本発明の他の形態は、前記のいずれかの形態において、前記原料ガス及び前記触媒の少なくとも一方を前記反応炉内の複数の異なる位置に供給するカーボンナノ構造物の製造方法である。

[0038] 本発明の他の形態は、前記のいずれかの形態において、前記触媒に炭化物触媒を用いるカーボンナノ構造物の製造方法である。

[0039] 本発明の他の形態は、前記のいずれかの形態において、前記触媒に酸化物触媒を用いるカーボンナノ構造物の製造方法である。

[0040] (発明の効果)

本発明によれば、カーボンナノ構造物の製造装置における前記反応炉内の前記反応領域を設定する反応領域設定手段を有するので、例えば、前記反応炉の上方部より原料ガス、触媒及びキャリアガスを導入して供給する場合に、反応炉上方部に発生する低温領域を回避するように、前記反応領域設定手段によって前記反応領域を設定することができる。これにより、前記対流状態を前記反応領域において効率的に発生させることができるため、触媒が反応炉上方部において冷却され凝結し、凝固物や原料ガス分解生成物が付着堆積するといった汚染問題を解消でき、カーボンナノ構造物の生産効率の向上を図ることができる。しかも、反応炉上方部に触媒の凝固物等の堆積も抑制でき、凝固物の除去清掃を行う作業工程の大幅削減となり、カーボンナノ構造物の連続生産の効率的稼働を実現することができる。

[0041] 石英管の反応炉の場合、石英管径が太いほど、石英管中心部と管壁と温度差が大きくなり、炉内のガス流が強くなるが、後述の本発明にかかる規制体を炉内に設置することにより、ガス流の強さを調整してカーボンナノ構造物の合成時間を制御することができる。これにより、短い炉であっても長い合成時間を確保することができるため、

比較的合成時間の長いカーボンナノ構造物の大量生成に、反応炉の石英管長を短くすることができ、製造設備コストの大幅コスト削減を実現することができる。

[0042] 更に、本発明に係る製造装置は、縦型CVD装置に限定されるものではなく、前記反応炉内に対流を発生させれば、横型CVD装置を用いることができる。更に、傾斜配置された反応炉内に対流を発生させることにより、傾斜型CVD装置として用いることができる。従って、前記CVD装置は、製造装置の構成や機能に応じて、縦型、横型又は傾斜型などから所望の配置を選択することができる。

[0043] 本発明の他の形態によれば、前記の形態において、前記反応領域設定手段は前記反応領域の大きさを可変する可変設定手段を含むので、例えば原料ガスや触媒の種類、原料ガス、触媒及びキャリアガスの供給導入態様、あるいは前記反応領域における加熱温度等の環境条件等に基づいて決められるカーボンナノ構造物の生産条件に応じて前記反応領域を設定することができ、カーボンナノ構造物生産の多様化を実現できる、汎用性に富んだ製造装置の提供が可能となる。

[0044] 本発明の他の形態によれば、前記の形態において、前記反応領域設定手段は、前記反応炉の前記原料ガスの導入側に設けられ、前記対流状態において前記導入側に循環する前記反応炉内の流体流を規制する規制体からなるので、前記規制体により前記導入側に循環する前記反応炉内の流体流を規制することができ、前記対流状態を前記反応領域において効率的に発生させ、カーボンナノ構造物の生産効率の向上を図ることができる。

[0045] 本発明の他の形態によれば、前記の形態において、前記反応領域設定手段は、前記対流状態において前記反応炉の前記原料ガスの導入側に循環する循環流体に気体を噴き付けることにより形成される対流遮蔽領域によって前記反応領域を設定する対流遮蔽手段からなるので、前記対流遮蔽領域により前記導入側に循環する前記反応炉内の流体流を規制することができ、前記対流状態を前記反応領域において効率的に発生させ、カーボンナノ構造物の生産効率の向上を図ることができる。特に、本形態にかかる前記対流遮蔽手段は前記気体の噴き付けにより前記対流遮蔽領域を形成するため、前記反応炉内において簡易に設置することができる。更に、前記反応炉が縦型配置、横型配置又は傾斜配置されるなどのいずれの場合におい

ても、前記反応炉の所要領域を加熱して対流を発生させ、前記循環流体に気体を噴き付けることにより前記対流遮蔽領域を形成することができる。

[0046] 本発明の他の形態によれば、前記の形態において、前記規制体は前記反応領域に向けて凹状のカバー体からなるので、前記反応炉を加熱するときが発生する低温領域への流対流を炉心側に向け反射させ確実に規制することができる。したがって、効率よく前記対流状態を発生させることが可能になりカーボンナノ構造物の生産効率の向上に寄与する。

[0047] 本発明の他の形態によれば、前記のいずれかの形態において、前記原料ガス及び前記触媒の少なくとも一方を加熱しながら前記反応炉内に供給する加熱供給手段を有するので、前記反応炉に前記原料ガス及び／又は前記触媒を導入する際に発生する、その導入部近傍における低温化を防止できる。したがって、この低温化防止効果により、前記反応領域周辺における触媒の冷却による凝結現象の発生を抑制できるため、触媒の凝固物や原料ガス分解生成物が堆積するといった汚染問題を解消することができ、また上記導入部まで前記反応領域の拡大を図ることが可能となり、カーボンナノ構造物の生産効率の一層の向上に寄与する。特に、触媒凝固物等の堆積量の削減により凝固物等の除去清掃を行う作業工程の簡素化を行え、カーボンナノ構造物の連続生産の効率的稼働を実現することができる。

[0048] 本発明の他の形態によれば、前記のいずれかの形態において、前記原料ガス及び前記触媒の少なくとも一方を前記反応炉内の複数の異なる位置に供給する複数位置供給手段を前記反応炉内に設けたので、前記複数位置供給手段により前記原料ガス及び／又は前記触媒を、単一の供給手段により一定個所から供給する場合と比較して前記反応領域内により一様に分散供給することができる。したがって、前記反応領域内における一様分散供給により前記原料ガスと前記触媒とを前記対流状態の下で全領域にわたって効率よく反応させることができるため、カーボンナノ構造物の量産化を実現することができる。

[0049] 本発明の他の形態によれば、前記の形態において、前記複数位置供給手段は前記原料ガス及び前記触媒の少なくとも一方を前記反応炉内の複数の異なる位置に供給する複数の供給管からなるので、前記複数の供給管により前記原料ガス及び／

又は前記触媒を、単一の供給手段により一定個所から供給する場合と比較して前記反応領域内により一様に分散供給することができる。したがって、前記反応領域内における一様分散供給により前記原料ガスと前記触媒とを前記対流状態の下で全領域にわたって効率よく反応させることができるため、カーボンナノ構造物の量産化を実現することができる。

[0050] 本発明の他の形態によれば、前記の形態において、前記複数位置供給手段は複数の異なる位置に形成した複数の排出口を備えた供給管からなり、前記複数の排出口より前記原料ガス及び前記触媒の少なくとも一方を排出させ前記反応炉内に供給するので、前記複数の排出口を備えた供給管により前記原料ガス及び／又は前記触媒を前記反応領域内に一様に分散供給することができ、前記原料ガスと前記触媒とを前記対流状態の下で全領域にわたって効率よく反応させることができる。

[0051] 本発明の他の形態によれば、カーボンナノ構造物の製造方法において、前記反応炉内における前記反応領域を設定する反応領域設定手段を前記反応炉に設け、前記反応領域設定手段により設定された前記反応領域においてカーボンナノ構造物を製造するので、例えば、前記反応炉において、原料ガス、触媒及びキャリアガスを導入して供給する場合に、この反応炉の導入側に発生する低温領域を回避するように、前記反応領域設定手段によって前記反応領域を設定することにより、前記対流状態を前記反応領域において効率的に発生させることができる。

[0052] 本発明の他の形態によれば、前記の形態において、前記反応領域設定手段により前記反応領域の大きさを可変設定するので、例えば原料ガスや触媒の種類、原料ガス、触媒及びキャリアガスの供給導入態様、あるいは前記反応領域における加熱温度等の環境条件等に基づいて決められるカーボンナノ構造物の生産条件に応じて前記反応領域を可変設定することができ、カーボンナノ構造物生産の多様化に対処することができる。

[0053] 本発明の他の形態によれば、前記の形態において、前記反応炉の前記原料ガスの導入側に設けられた規制体により、前記対流状態において前記導入側に循環する前記反応炉内の流体流を規制するので、前記規制体により前記導入側に循環する前記反応炉内の流体流を規制することにより、前記対流状態を前記反応領域にお

いて効率的に発生させ、カーボンナノ構造物の生産効率の向上を図ることができる。

[0054] 本発明の他の形態によれば、前記の形態において、前記対流状態において前記反応炉の前記原料ガスの導入側に循環する循環流体に気体を噴き付けることにより形成される対流遮蔽領域によって前記反応領域を設定するので、前記対流遮蔽領域により前記導入側に循環する前記反応炉内の流体流を規制することにより、前記対流状態を前記反応領域において効率的に発生させ、カーボンナノ構造物の生産効率の向上を図ることができる。

[0055] 本発明の他の形態によれば、前記のいずれかの形態において、前記原料ガス及び前記触媒の少なくとも一方を加熱しながら前記反応炉内に供給するので、前記反応炉に前記原料ガス及び／又は前記触媒の導入する際に発生する、その導入部近傍における低温化を防止できる。したがって、この低温化防止効果により、前記反応領域周辺における触媒の冷却による凝結現象の発生を抑制できるため、触媒の凝固物が堆積するといった汚染問題を解消することができ、また上記導入部まで前記反応領域の拡大を図ることが可能となり、カーボンナノ構造物生産効率の一層の向上に寄与する。

[0056] 本発明の他の形態によれば、前記のいずれかの形態において、前記原料ガス及び前記触媒の少なくとも一方を前記反応炉内の複数の異なる位置に供給するので、前記原料ガス及び／又は前記触媒を前記反応炉内の複数の異なる位置に分散供給することにより、一定個所から供給する場合と比較して前記原料ガスと前記触媒とを前記対流状態の下で全領域にわたって効率よく反応させることができ、カーボンナノ構造物の量産化を実現することができる。

[0057] 本発明の他の形態によれば、前記のいずれかの形態において、前記触媒に炭化物触媒を用いるので、前記対流状態を効率的に発生させた前記反応領域において、前記原料ガスと前記多成分系触媒とを反応させてカーボンナノ構造物を量産することができる。

[0058] 本発明の他の形態によれば、前記のいずれかの形態において、前記触媒に酸化物触媒を用いるので、前記対流状態を効率的に発生させた前記反応領域において、前記原料ガスと前記酸化物触媒とを反応させてカーボンナノ構造物を量産すること

ができる。

## 図面の簡単な説明

- [0059] [図1]本発明の一実施形態に係るカーボンナノ構造物の製造装置の全体構成を示す概略構成図である。
- [図2]図1のA部分の拡大概略説明図である。
- [図3]本発明にかかる規制体を説明するための比較例用の反応炉模式図である。
- [図4]図3の比較例における炉内流速分布の模式図である。
- [図5]本発明にかかる規制体を説明するための反応炉模式図である。
- [図6]図5の反応炉に用いる供給管を示す反応炉上部模式図である。
- [図7]図6の供給管からの排出ガスの流速分布を示す流速分布図である。
- [図8]本発明にかかる供給管又は供給装置を示す概略構成図である。
- [図9]本発明にかかる規制体を用いた反応炉におけるガス流速分布の模式図である。
- [図10]本発明にかかる規制体を用いた反応炉における炉内ガス濃度分布の模式図である。
- [図11]本発明にかかる別の規制体を示す概略構成図である。
- [図12]本発明にかかるさらに別の規制体を示す概略構成図である。
- [図13]本発明に係る製造装置に用いる自動バルブ制御部を含む制御システムの概略構成図である。
- [図14]本発明にかかる規制体の設置効果を説明するための、実施例別の規制体設置位置を示す図である。
- [図15]図14の実施例及び比較例における実験結果を示す表である。
- [図16]図14の実施例2における回収カーボンナノコイルを示すSEM写真である。
- [図17]本発明にかかる別の実施形態である規制体の取り付け状態を示す概略構成図である。

## 符号の説明

- [0060] 1 反応炉  
1a フランジ

- 2 触媒貯留槽
- 3 触媒供給管路
- 4 原料供給管路
- 5 ガス導入路
- 6 排出路
- 7 回収槽
- 8 排出管
- 9 触媒供給管
- 10 原料ガス供給管
- 11 ガス供給路
- 12 加熱ヒータ
- 13 高圧パルスガス導入管
- 14 ガス導入路
- 15 ガス放出管
- 16 ヘリウムガスポンベ
- 17 流量レギュレータ
- 18 開閉弁
- 19 高圧パルスガス発生用ガス溜め部
- 20 ヘリウムガスポンベ
- 21 流量レギュレータ
- 22 開閉弁
- 23 ガス流量制御器
- 24 フィルタ
- 25 安全弁
- 27 ヘリウムガスポンベ
- 27a ヘリウムガスポンベ
- 28 流量レギュレータ
- 29 開閉弁29

- 30 ガス流量制御器
- 30a ガス流量制御器
- 31 原料ガスポンベ
- 32 流量レギュレータ
- 33 開閉弁
- 34 ガス流量制御器
- 35 開閉弁
- 36 ヘリウムガスポンベ
- 37 流量レギュレータ
- 38 開閉弁
- 39 ガス流量制御器
- 41 アセトン
- 42 触媒原料粉末
- 50 自動バルブ制御部
- 51 シーケンサ
- 60 予熱ヒータ
- 61 対流規制体
- 61a 対流規制体
- 61b 対流規制体
- 70 供給管
- 71 供給管
- 72 規制体
- 72a 規制体
- 72b 通気孔
- 73 排出口
- 74 流速強度
- 75 供給管
- 76 排出口

- 77 排出口
- 78 排出口
- 79 排出口
- 80 排出口
- 81 供給管
- 82 供給管
- 83 供給管
- a ガス流入口
- b ガス流出口
- c 低温領域境界部分
- G アセチレンガス
- H ヘリウムガス
- S 触媒
- Z 排出口
- V1 電磁開閉弁
- V2 電磁三方弁
- V3 電磁三方弁
- V10～V30 流速

### 発明を実施するための最良の形態

- [0061] 以下に、本発明にかかる、カーボンナノコイル等のカーボンナノ構造物の製造装置及びそれを用いたカーボンナノ構造物の製造方法の実施形態を添付する図面を参照して詳細に説明する。
- [0062] 図1は本発明に係るカーボンナノ構造物の製造装置の全体構成を示す。本形態の製造装置は触媒気相搬送によるCVD製法によるものである。
- [0063] 反応炉1は縦型石英管からなり、外周部に原料ガスを熱分解するための加熱ヒータ12が鉛直長手方向に沿って設けられている。反応炉1には触媒供給管路3及び原料供給管路4を通じてキャリアガスとともに触媒及び原料ガスが導入される。触媒供給管路3及び原料供給管路4の炉内導入部周辺Aの詳細を図2に示す。触媒供給

管路3は石英製触媒供給管9からなり、また原料供給管路4は石英製原料ガス供給管10からなる。反応炉1の石英管は炉上部の蓋部材であるSUS製フランジ1a(図2参照)にOリングにより密閉して取り付けられている。触媒供給管路3及び原料供給管路4はフランジ1aを貫通して炉内に導入されている。触媒供給管路3及び原料供給管路4の排出口先端は加熱ヒータ12の設置領域内、つまり炉内反応領域内に延設されている。触媒供給管路3及び原料供給管路4の下端部に、炉内反応領域に向けて平板状石英製の対流規制体61が移動機構(図示せず)によって上下方向に移動自在に取り付けられている。このような移動機構は任意の機械部材を用いて実現できる。例えば、炉上部から対流規制体61をつり下げるチェーンからなる上記移動機構を設けてもよい。また、上記移動機構の材質は特に問わないが、所定の耐熱性を有する好適な材質として金属やセラミックを用いることができる。

[0064] 対流規制体61は反応炉1内で発生する上昇流が反応炉1上端に達しないようにカバーして規制するために設けられている。対流規制体61の設置により、図2の矢印に示すように、炉壁側温度が炉心より高い温度勾配により下方に流れる中心流の一部が炉壁に沿って再び上昇する対流の上昇流を下面で反射させて、効率よく下方の炉内反応領域側に循環させることができ、炉内反応領域における適切な対流状態を形成することができる。

[0065] 反応炉1には、触媒供給管路3及び原料供給管路4とは別に、キャリアガスを炉内に流すためのガス導入路5がフランジ1aを貫通して炉内に導入されている。縦型炉内では上部より触媒や原料ガスを導入するため、および、前述のように、炉装置の構造上、高熱源である外部ヒータを供給管取り付け部近傍まで近接して配設しないために、炉内の下方が上方より比較的高くなる温度分布を生じ、対流によるガス上昇流が発生する。このガス上昇流によって触媒及び原料ガスの円滑な流下が妨げられるため、ガス導入路5よりキャリアガスのヘリウムを3slm流すことにより、対流によるガス上昇流を抑制し、カーボンナノ構造物の成長反応を効率よく促進することができる。この上昇流抑制ガス供給手段は、ヘリウムガスボンベ36、ヘリウムガスボンベ36のガス排出側に設けた流量レギュレータ37、開閉弁38、マスフローコントローラからなるガス流量制御器39及びガス導入路5によって構成されている。

- [0066] ここで、反応炉1内に対流規制体61を使用する場合と使用しない場合における流体モデルについての検証結果を説明する。
- [0067] 図3は対流規制体を使用しないときの反応炉1を示す比較例用模式図である。外部の加熱ヒータ12によって炉内中央部が700℃に加熱された反応炉1内に原料ガスのひとつであるアセチレンガスをヘリウムのキャリアガスとともに上部のガス流入口aから流し、下端のガス流出口bから排出する、規制体を使用しない場合の流体モデルを想定して検証する。この場合の流体条件は23vol%のアセチレンガスと77vol%キャリアガスとの混合ガスであり、流量6slmとする。混合ガス温度は20℃である。この流体モデルによる炉内流速分布を図4に示す。加熱ヒータ12の設置個所に対応する炉内がカーボンナノ構造物生成用の反応領域となるが、加熱ヒータ12の設置された炉壁より内側半径方向にいくにつれて温度勾配が形成されるため、炉壁に沿って上昇流が形成され、かつ炉心側には流入ガスによる下降流が形成されるため、炉心に向けて吸い込まれるような対流が反応領域に形成される。
- [0068] 反応炉1上部に形成される低温領域においては、反応領域における対流に合流しない流体流が発生してしまうため、触媒の凝固物等が上部内壁に固着する汚染原因となる。また、規制体を使用しない場合には反応炉1の炉心には下降流が発生し、図4の流速分布測定によれば、中心の下降流の流速V10は約1m/sであり、炉壁側の上昇流の流速V20(約0.2~0.8m/s)と比較して早い流れになっている。このような急速流下は触媒の接触時間が短くなり好ましくない。なお、図4に示すように、反応炉1上部の低温領域境界部分cにおける上昇流の流速V30は約0.8m/sと反応領域の対流並みの速度をもっている。
- [0069] また、反応炉1の反応領域上部には、反応炉1上部に形成される低温領域の対流の一部が常時流れ込むため、上記反応領域上部の温度は刻々と変化して安定しないが、熱電対温度計で上記反応領域上部の温度を測定したところ、約550~660℃であった。
- [0070] 前述のとおり、反応領域の温度が500度以上であれば、原料ガスの分解や触媒の活性化を十分に促進してカーボンナノ構造物を合成することができるので、図3のように、対流規制体を使用しない場合であっても、反応炉1内におけるカーボンナノ構造

物の合成は可能である。

[0071] しかしながら、外部ヒータの配置制約上、また常時炉内より低温の原料ガス、触媒、及びキャリアガスを導入するために、反応炉上部は中央部に比べて温度が低くなるので、対流規制体を使用しない場合には、反応炉内にて強い上昇気流が発生し、反応炉上部において循環流が形成される。その結果、触媒が反応炉上部において冷却され凝結し、カーボンナノ構造物の収率低下ないし歩留まりが安定しないといった事態

や、反応炉の汚染問題が発生することになる。

[0072] なお、本実施形態の反応炉1内の温度測定結果によると、反応炉1内の中央部と上部との温度差が約60～170℃の場合に、特に強い対流が反応炉1内に生じることがわかった。

[0073] 一方、本発明にかかる製造装置においては対流規制体61のような規制体を使用することにより、反応炉1上部に形成される低温領域による汚染問題の解消及び触媒の接触時間の増大化が可能になる。規制体を使用する場合のこれらの利点につき図5等により検証する。

[0074] 図5に示すように、図3の場合と同様に外部の加熱ヒータ12によって炉内中央部が700℃に加熱された反応炉1内に、炉内径より小さい外径の円板状規制体72を使用する場合の流体モデルを想定して検証する。この流体モデルでは、図15に示すように、アセチレンガスGをヘリウムのキャリアガスとともに、加熱ヒータ12の設置個所に対応する反応領域にわたって供給する多孔供給管70を使用する。多孔供給管70は管路の途中に形成した複数の排出孔73を有する。このような多孔供給管70を用いることにより該反応領域に効率良く原料ガスを供給することができる。このときの流体条件は図3と同様に23vol%のアセチレンガスと77vol%キャリアガスとの混合ガスであり、流量6slmとする。触媒Sも多孔供給管70と併置した供給管71によりヘリウムのキャリアガスとともに該反応領域のほぼ中央に排出供給される。流量は1slmとする。Hは対流によるガス上昇流を抑制するヘリウムのキャリアガスであり、流量は3slmとする。そして、規制体72を加熱ヒータ12の設置個所上端近傍に配設している。なお、図3の場合と同様に反応炉1下端の排出口Zよりガスの回収が行われる。また、触媒用供

給管71に多孔供給管70と同様の多孔供給管を用いて効率良く排出を行ってもよい。

[0075] 多孔供給管70の複数の排出孔73からの排出ガスの流速分布を図7に示す。図7における符号74で示したハッチング部分は流速強度を表す。この流速分布からわかるように、規制体72の付近の排出孔73からは下方の排出孔73より勢いよく噴出している。殊に、反応領域の鉛直方向に沿ってより一様に原料ガス又は触媒を供給する場合には、図8に示すような供給管ないし供給装置を用いればよい。図8の(8A)の供給管75は多孔供給管70の変形例であり、上から順に排出孔76～80の開口面積が拡大形成されている。このように下方にいくにつれて排出孔76～80の開口面積を拡大するので排出量が増加し、上下の間で排出量の均衡を図ることができ、一様な原料・触媒の供給を実現できる。なお、排出孔76～80の配置ピッチを下方にいくにつれ小さくするなどして排出量調整を行ってもよい。

[0076] また、図8の(8B)の供給装置は排出端部の位置が反応領域内の鉛直方向にずれた、互いに異なる位置に配設された供給管81～83からなる。供給管81と82、82と83の間にはそれぞれ間隔 $t_1$ 、 $t_2$ が設けられている。また、各供給管81～83の管径は同径であり、反応領域の異なる位置にすべての管が同じ排出速度で排出するために一様な原料・触媒の供給を実現できる。

[0077] 上記の流体モデルによる流速分布及び流体濃度分布をそれぞれ図9、図10に示す。規制体72の下側に炉壁側で上向き、炉心側で下向きの対流が形成され、規制体72の上側にも小さい対流が生じている。流速に関しては、規制体72を使用しない場合の $0.2 \sim 0.8 \text{ m/s}$ より小さくなっており、炉心及び炉壁付近で、ともに $0.1 \sim 0.2 \text{ m/s}$ の遅い流速が得られることがわかった。したがって、規制体72を使用することにより低温領域による対流のよどみもなく、上昇流を規制体72により下方に反射させて循環流となし、円滑な対流状態を形成することができるため、反応炉の反応領域内を安定した設定温度に保つことができる。それゆえ、本発明によれば反応領域内に効率的に原料ガス及び触媒を供給してカーボンナノ構造物の量産化を実現することができる。

[0078] 反応炉の内部において、原料ガスおよび触媒は上述の上昇流および循環流からな

る対流として数分間以上循環滞留し、その中で次第に合成され重量を増したカーボンナノ構造物が落下していくものと考えられる。したがって、本発明にかかる製造装置が、規制体72を使用することによって、炉心及び炉壁付近の流速を遅くしていることは、反応炉の内部における原料ガスおよび触媒の滞留時間を長くして、カーボンナノ構造物の合成をより促進する効果があるものと考えられる。

[0079] なお、コンピュータでシミュレーション計算を行った結果によれば、反応炉内の中央部(低温側)と炉壁付近(高温側)との温度差が約85～115℃の場合に、反応炉内の対流が効果的に生じることがわかった。

[0080] 供給原料ガスの濃度分布も調べた結果を図10に示す。図中符号90などで示す濃度は上方側で少し濃い部分はあるものの、約13%程度で均一な濃度分布を得ることができる。これらの検証結果から、循環流が円滑に発生することにより原料ガスや触媒の供給速度の低速化が可能となるということであり、対流式カーボンナノ構造物の製造において、原料ガスと触媒の接触時間の増大化を実現でき、より効率的にカーボンナノ構造物を製造することができる。

[0081] 本発明にかかる規制体の形態として、円板状の規制体72の他に、図11に示す傘型形状の対流規制体61bを使用することができる。図11においては、触媒供給管路3の石英製触媒供給管9に内部に、原料供給管路4の石英製原料ガス供給管10を挿通させた二重管構造となっている。また、触媒供給管9の途中外周には管内を流通する触媒及びキャリアガスを予熱する予熱ヒータ60が設置されている。触媒供給管9を通じて室温レベルの触媒がキャリアガスとともに導入されると、反応炉1上部の触媒及びガス導入部において急激な温度低下が起きてしまうのを防ぐために、予熱ヒータ60によって予熱した触媒及びキャリアガスを該触媒及びガス導入部に導入するようにしている。予熱温度は反応炉1内の反応領域における炉内加熱温度に近いのが好ましいが、触媒供給管9の耐久性等を考慮し、炉内加熱温度より低くてもできるだけ高温の状態に予熱するのがよい。また、予熱対象は触媒だけに限らず、原料ガスやキャリアガスも予熱してもよいし、設備状況に応じて原料ガスのみを予熱するようにしてもよい。さらに、予熱個所も触媒供給管9に限らず、後述の触媒貯留槽2自体を加温するようにしてもよく、またキャリアガスを予熱するときは後述のガス供給路11

に予熱ヒータを設置してもよい。

- [0082] 触媒供給管9の排出口の中央から原料ガス供給管10の排出端部が突き出た構成となっている。触媒供給管9の排出口には、炉内反応領域に向けて凹状のカバー体からなる対流規制体61bが取り付けられている。対流規制体61bは石英製傘型形状を備え、反応炉1内で発生する上昇流Tが反応炉1上端に達しないようにカバーして規制するために設けられている。対流規制体61は傘型形状を有するため、反応炉1内の上昇流Tを内側凹部で反射させて、効率よく下方の炉内反応領域側に循環させることができ、炉内反応領域における適切な対流状態を形成することができる。
- [0083] さらに、本発明にかかる規制体手段として、円板状の規制体72や傘型形状の対流規制体61bによる機構部品により構成する場合だけでなく、図5に示すように、例えば1slmのキャリアガスを供給管71から供給するときに、それよりガス圧の大きい、例えば3slmのヘリウムガスHを反応炉1上方から炉断面前面にわたり噴出させることにより、炉内の循環流体に噴き付けて対流遮蔽領域を形成し反応領域を設定するようにしてもよい。この気体による対流遮蔽領域によれば炉内に機構部品を導入しなくて済むため、反応領域設定手段の簡素化に寄与する。また、炉内の循環流体のうちキャリアガスを流通させるために、図12に示すように円板状規制体72aに通気孔72bを複数穿設してもよい。図12の(12A)は多孔規制体72aの平面図であり、また同図(12B)は(12A)のC-C縦断面図である。多孔規制体72aを用いれば、通気孔72bの位置や個数によって流通する流体量を調整することができる。
- [0084] 本実施形態にかかる製造装置は、以下に説明するように、粒径制御された触媒を反応炉1に供給する触媒供給構成を含む。
- [0085] 原料供給管路4より反応炉1に導入された原料ガスと分散状態にある触媒は加熱ヒータ12の加熱雰囲気中で気相中で接触し熱分解され、触媒微粒子の表面に原料ガスの一部がカーボンナノ構造物に変換され、カーボンナノ構造物の成長が起きる。原料ガス供給管10は、原料ガスポンプ31、原料ガスポンプ31のガス排出側に設けた流量レギュレータ32、開閉弁33、マスフローコントローラからなるガス流量制御器34及び開閉弁35によって原料ガス供給手段を構成している。
- [0086] なお、図1には示していないが、原料ガス供給には、ヘリウムガスポンプ27a、ヘリウ

ムガスボンベ27aのガス排出側に設けた流量レギュレータ、開閉弁、マスフローコントローラからなるガス流量制御器30aからなり、原料ガス供給管10内に原料ガス供給用キャリアガスを供給する原料ガス供給手段が設けられている。原料ガス供給用キャリアガスにより原料供給管路4の排出口が噴射ノズルとなって炉内に噴射される原料ガスの噴射量を調整できる。原料ガスとしては、炭化水素のみならず硫黄含有有機ガス、リン含有有機ガスなどの有機ガスが利用でき、特定構造のカーボンナノ構造物の生成に好適な有機ガスが選択される。

[0087] また、有機ガスの中でも余分な物質を生成しない意味で炭化水素が好適である。炭化水素としては、メタン、エタンなどのアルカン化合物、エチレン、ブタジエンなどのアルケン化合物、アセチレンなどのアルキン化合物、ベンゼン、トルエン、スチレンなどのアリール炭化水素化合物、インデン、ナフタリン、フェナントレンなどの縮合環を有する芳香族炭化水素、シクロプロパン、シクロヘキサンなどのシクロパラフィン化合物、シクロペンテンなどのシクロオレフィン化合物、ステロイドなどの縮合環を有する脂環式炭化水素化合物などが利用できる。また、以上の炭化水素化合物を2種以上混合した混合炭化水素ガスを使用することも可能である。特に、望ましくは炭化水素の中でも低分子、例えば、アセチレン、アリレン、エチレン、ベンゼン、トルエンなどが好適である。

[0088] 反応炉1の下端側には排出路6が設けられている。排出路6の排出側は回収槽7に導入されている。回収槽7にはアセトン41が収容されており、カーボンナノ構造物の成長反応に寄与しなかった未反応の原料ガスやキャリアガスは回収槽7のアセトン41内を流通した後、回収槽7の排出管8を通じて排気される。反応炉1において生成されたカーボンナノ構造物は排出路6を通じて排出され、アセトン41に溶解しない形態で回収槽7にバブリング回収される。回収されたカーボンナノ構造物は回収槽7のアセトン中に分散堆積し、アセトンを除去することにより取り出される。

[0089] 触媒貯留槽2は触媒微粒子の粒子径選択処理を行う触媒収容部である。触媒貯留槽2には触媒原料粉末42が約50g装填される。触媒貯留槽2内部には触媒浮遊作用を施すための高圧パルスガス導入管13が導入配置されている。ヘリウムガスボンベ16、ヘリウムガスボンベ16のガス排出側に設けた流量レギュレータ17、開閉弁18

、高圧パルスガス発生用ガス溜め部19、電磁開閉弁V1及び高圧パルスガス導入管13によって触媒浮遊作用手段が構成されている。

[0090] この触媒浮遊作用手段にはガス溜め部19のヘリウムガスを電磁開閉弁V1の間欠的開閉により0.3MPaの高圧ヘリウムガスをパルス状に発生させ、高圧パルスガス導入管13の先端より噴射させる噴射手段が含まれている。電磁開閉弁V1は図13に示す自動バルブ制御部50の制御下でシーケンサ51を介して200～1000回／分の開閉間隔で開閉制御される。自動バルブ制御部50は予め格納されたバルブ制御プログラムに基づきバルブ開閉制御信号をシーケンサ51に送信するマイコン制御部からなる。シーケンサ51は該マイコン制御部からの開閉又は切換信号を受信し、電磁開閉弁V1、後述の電磁三方弁V2、V3の開閉又は切換え制御信号を制御対象の各弁V1～V3のバルブ制御部に送信する。高圧パルスガスは高圧パルスガス導入管13の先端より噴射され、触媒貯留槽2内に堆積収納されている触媒に噴き付けられることにより触媒微粒子を浮遊させる。

[0091] 触媒貯留槽2には、ヘリウムのキャリアガスによって浮遊触媒微粒子を触媒供給管9側に搬送し、反応炉1に供給する触媒搬送手段が設けられている。触媒搬送手段はヘリウムガスポンプ20、ヘリウムガスポンプ20のガス排出側に設けた流量レギュレータ21、開閉弁22、マスフローコントローラからなるガス流量制御器23及び触媒貯留槽2にキャリアガスを導入するガス導入路14からなる。本実施形態においては浮遊作用発生のため的高圧パルスガスとして、触媒や原料ガスの搬送に用いるキャリアガスと同様にヘリウムガスを用いている。なお、キャリアガスとしては、ヘリウムのほかに、Ne、Ar、N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>などのガスが利用される。キャリアガスは原料ガスや触媒を搬送するガスであり、原料ガスが反応により消耗されるのに対し、キャリアガスは全く無反応で消耗しない特徴がある。

[0092] 触媒微粒子の沈降時間について計算モデルによって説明する。静止流体中における触媒微粒子の粒子径と沈降時間に関する関係を調べるために、下記のストークスの沈降式ESを用いた。

$$[0093] \quad U_t = D^2 (\rho_s - \rho_t) g / 18 \mu \cdots \cdots (ES)$$

U<sub>t</sub>: 沈降速度(終末速度)(m/s)

$D$  : 粒子径 (m)

$\rho_s$  : 粒子密度 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )

$\rho_t$  : 流体密度 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )

$g$  : 重力加速度 ( $\text{m}/\text{s}^2$ )

$\mu$  : 流体粘性係数 ( $\text{kg}/\text{m}\cdot\text{s}$ )

上記の式ESを用いて、モデルとして鉄微粒子を想定し、流体はヘリウムとし、粒子径を $0.1\mu\text{m}$ 及び $1\mu\text{m}$ について沈降速度を計算した。その結果、ヘリウム中での鉄微粒子の沈降速度は粒子径 $0.1\mu\text{m}$ の場合約 $10^{-7}\text{m}/\text{s}$ となり、粒子径 $1\mu\text{m}$ の場合約 $10^{-5}\text{m}/\text{s}$ となる。したがって、このモデル計算から、これら微粒子はほぼ浮遊状態であり、流体中での沈降速度はガス流速と同じであることが判明した。このことから反応炉への触媒投入はあらかじめガス中に浮遊させた触媒微粒子を加熱下の炉内に直接導入することが好ましいといえる。

[0094] 上記のモデル計算から分かるように、粒子径の大きいものほど沈降速度が早いため、高圧パルスガス導入管13の先端より噴射された高圧パルスガスによって浮遊状態となった触媒微粒子43は重力によって自由落下し、粒子径の大きい重い粒子は粒子径の小さい粒子よりも早く沈降し再び触媒貯留槽2内に堆積する。したがって、この沈降速度差を利用することによって触媒微粒子の粒子径の選択を簡易に、かつ精度良く行うことができる。すなわち、カーボンナノ構造物の生成に使用する粒子径の小さい微粒子のみを浮遊状態より選択し、選択された触媒微粒子を触媒供給管9を通じて反応炉1に導くことができる。

[0095] 使用される触媒はカーボンナノ構造物の種類に応じて異なるが、例えば鉄、コバルト、ニッケル、鉄合金、コバルト合金、ニッケル合金、鉄酸化物、コバルト酸化物、ニッケル酸化物、又はこれらの組み合わせあるいは炭化物触媒など各種の触媒を利用できる。特に、カーボンナノコイル等の製造においては、鉄・スズ系組成にインジウム、アルミニウム、クロムの3種類の元素を加えた3成分系等の多成分系触媒およびそれらを炭化した炭化物触媒、例えば、 $\text{Fe—In—Sn}$ 、 $\text{Fe—Al—Sn}$ 、 $\text{Fe—Cr—Sn}$ など、あるいは、多成分系の酸化物触媒およびそれらを炭化した炭化物触媒、例えば、 $\text{Fe—In—Sn—O}$ 、 $\text{Fe—Al—Sn—O}$ 、 $\text{Fe—Cr—Sn—O}$ などの混合触媒およびそれら

を炭化した炭化物触媒を用いるのが好ましい。

- [0096] 触媒貯留槽2には、触媒浮遊処理と、選択された浮遊触媒微粒子の反応炉1への搬送供給処理とを反応炉1における反応場への影響を与えないように、触媒安定供給処理手段を設けている。この触媒安定供給処理手段は、触媒供給管9側に設けられ、図13の自動バルブ制御部50により切換制御される電磁三方弁V2と、第2キャリアガスによって浮遊触媒微粒子を反応炉1に搬送供給する、触媒供給管9側に設けた第2の触媒搬送手段とからなる。この第2の触媒搬送手段はヘリウムガスポンペ27、ヘリウムガスポンペ27のガス排出側に設けた流量レギュレータ28、開閉弁29、マスフローコントローラからなるガス流量制御器30及び自動バルブ制御部50により切換制御される電磁三方弁V3からなる。電磁三方弁V2は自動バルブ制御部50の制御によりシーケンサ51を介して反応炉1側への触媒供給遮断状態と供給可能状態の2方向に切換制御される。
- [0097] 電磁開閉弁V1の間欠的開閉による高圧パルスガス噴射による触媒の浮遊処理中及びその後の静置状態中は、電磁三方弁V2は触媒供給遮断状態となり、図1の矢印a1によって示すように、触媒貯留槽2内のガスを触媒供給管9側に導かず、フィルタ26を通じて排出路側に放出させる。このとき、電磁三方弁V3はヘリウムガスポンペ27のキャリアガスを、触媒供給管9と合流し反応炉1に連通するガス供給路11を通じて反応炉1に供給するキャリアガス供給状態となり、電磁三方弁V2が触媒供給遮断状態となってヘリウムガスポンペ20からのキャリアガスの供給が遮断されても、反応炉1へのガス流通路内を同一の圧力状態に維持する。
- [0098] 一方、高圧パルスガス噴射による触媒の浮遊処理及びその後の静置を終了した後は、図1の矢印b1によって示すように、電磁三方弁V2は触媒供給可能状態となり、ヘリウムガスポンペ20からのキャリアガスの供給を受けて触媒貯留槽2内の浮遊触媒微粒子を触媒供給管9側に導き反応炉1に供給する。このとき、電磁三方弁V3はヘリウムガスポンペ20のキャリアガスのみによる触媒搬送を行わせるために、ヘリウムガスポンペ27からのキャリアガスを排出させるガス流路に切り換えるキャリアガス排出状態となる。上記の触媒安定供給処理手段を備えることにより、選択した触媒微粒子の供給状態と、触媒の浮遊作用時の触媒微粒子非供給状態において、反応炉1を炉

内に圧力変動を生じさせずに一定の圧力環境に維持させることができる。すなわち、触媒の浮遊作用時においても触媒供給管9側へのガス流通を遮断せずに触媒搬送を続けると、高圧パルスガス噴射による圧力変動が生じて、その圧力変動が反応炉1内に伝播して反応場に揺らぎを生じさせ、カーボンナノ構造物の安定成長に影響を与えるが、本実施形態においては、触媒微粒子の粒子径選択を前段工程で行う際、その前段工程を遮断しても上記の触媒安定供給処理手段におけるヘリウムガスポンベ27からのキャリアガス供給によりガス流通状態を維持し、反応炉1における反応場の揺らぎを生じさせず、安定したカーボンナノ構造物の連続生産を行うことができる。

- [0099] 対流規制体61を設置した上記製造装置を使用したカーボンナノ構造物の製造例を説明する。まず、反応炉1の炉内を約700℃の加熱条件で、原料ガスとして濃度8.4(vol%)の $C_2H_2$ ガスを使用し、キャリアガスとしてHeガスを用いた。触媒浮遊条件はパルス照射時間を3秒、高圧パルスガス照射後の静置時間を3秒、パルス照射サイクル時間を3分とした。この触媒浮遊条件により、反応炉1に対しての触媒投入量が $1.179 \times 10^{-1} \text{ (mg/min)}$ となる。11SCCMの $C_2H_2$ ガスが原料ガスポンベ31から反応炉1に供給され、60SCCMのキャリアガスがガスポンベ20、27から反応炉1に供給される。反応炉1に供給されるトータルガス流量はヘリウムガスポンベ36からの上昇流抑制用キャリアガス60SCCMを加えると、131SCCMとなる。なお、触媒はFe—In—Sn—Oを使用した。
- [0100] 上記製造条件による第1の製造例においては、反応炉1によるCVD処理を8時間連続稼働したとき、回収槽7より1.4gのカーボンナノコイル等のカーボンナノ構造物が最終的に回収できた。
- [0101] また、上記の触媒浮遊条件下において、原料ガス供給量、触媒投入量及びキャリアガス流量を変えて第2及び第3の8時間連続生産実験を行った。第2の製造例では、反応炉1に対しての触媒投入量を $1.546 \times 10^{-1} \text{ (mg/min)}$ とし、また120SCCMのキャリアガスを用いて14.5SCCMの $C_2H_2$ ガスを供給して、トータルガス流量を194.5SCCMとした。この第2の製造例においては2.9gのカーボンナノコイル等のカーボンナノ構造物が最終的に得られた。第3の製造例では、触媒投入量を $2.348 \times 10^{-1} \text{ (mg/min)}$ とし、また180SCCMのキャリアガスを用いて21.9SCCMの $C_2$

H<sub>2</sub> ガスを供給して、トータルガス流量を261. 9SCCMとした。この第3の製造例においては3. 9gのカーボンナノコイル等のカーボンナノ構造物が最終的に得られた。

[0102] 以上の第1～第3の製造例から分かるように、本実施形態に係る製造装置においては、8時間CVD連続処理を通じて回収されたカーボンナノ構造物の量が1. 4g、2. 9g、3. 9gと漸増しており、CVD中は連続的に触媒微粒子とC<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ガスが順次接触し効率よく反応していることが実証された。これに対し対流規制体61を設置しない場合、同様の条件下で実験を行うと、カーボンナノ構造物の重量が0. 7g、1. 5g、1. 9gと約半分に減少した。実験終了後、ヒータ上部の石英管内壁にアセチレン分解生成物とともに、触媒の凝結物が付着していた。

[0103] なお、本実施形態においては高圧パルスガス導入により触媒貯留槽2内において触媒浮遊作用を施して粒径制御を行うが、本発明は粉体、ミスト状、あるいはガス状の触媒を単に反応炉1に供給する方式にも適用できる。

[0104] 次に、本発明にかかる対流規制体61の設置効果を確認するために実施した実験例を説明する。なお、以下に示す実施例1～3では、上述の粒径制御に用いられる小型の反応炉(図1を参照)と異なり、図2に示した大型の反応炉が実験炉として用いられる。

[0105] 以下、比較実験結果を回収槽7の回収部内において回収されたカーボンナノ構造物の合成物の回収量によって図15に示す。この回収量の確認は触媒導入から3分以内、3～6分、6～9分経過した3段階で行った。

[0106] <実施例1>

図14の実線で示すように、対流規制体61を加熱ヒータ12が設置されている境目に設置した。本実験におけるガス流量条件を図15に示す。ヘリウムガスボンベ27aから供給される原料ガス供給用キャリアガス(以下、第1キャリアガスという。)、原料ガス、及びヘリウムガスボンベ36から供給される上昇流抑制ガス(以下、第2キャリアガスという。)の各ガス流量はそれぞれ2. 64slm、0. 36slm、3slmである。なお、原料ガスとしては、アセチレンを使用し、ヒータの炉内設定温度は700℃(以下の実施例等においても同じ)とした。

[0107] すなわち、本実施例では、反応炉内部のうち対流規制体61より下方の領域が反応

領域となっている。本実施例によれば、対流規制体61によって、反応炉上部に発生する低温領域から下方の反応領域への低温ガスの流入が抑制されるので、反応領域内の温度は安定する。実際に熱電対温度計を用いて、反応領域内の数カ所(対流規制体61の下面、炉内中央部など)を温度測定したところ、いずれも約700℃で時間的にも安定していた。

[0108] 図15に示すとおり、本実施例(実施例1)によれば、触媒導入後、3分ないし6分の経過時間内に0.21(g)、6分ないし9分の経過時間内に0.12(g)のカーボンナノ構造物を回収することができた。

[0109] <実施例2>

図14の二点鎖線で示すように、対流規制体61を加熱ヒータ12が設置されている境目より、前記移動機構によりD1(50mm)下降させて設置した。本実施例における第1キャリアガス、原料ガス、及び第2キャリアガスの各ガス流量は実施例1と同じである。

[0110] すなわち、本実施例では、加熱ヒータ12が設置されている境目(境界)より下方に対流規制体61を設けており、反応炉内部のうち対流規制体61より下方の領域が反応領域となっている。したがって、本実施例においては、反応領域上部(すなわち対流規制体61およびその近傍領域)においても、加熱ヒータ12によって十分に加熱されているので、反応領域内の上下方向における温度分布がより均一かつ安定したものとなっている。したがって、本実施例によれば、反応炉の内部における原料ガスおよび触媒をより効果的に加熱しながら滞留させることによって、カーボンナノ構造物の合成を促進する効果があるものと考えられる。

[0111] 図15に示すとおり、本実施例(実施例2)によれば、触媒導入後、3分ないし6分の経過時間内に0.11(g)、6分ないし9分の経過時間内に0.23(g)のカーボンナノ構造物を回収することができた。実施例1の結果と比較すれば、触媒導入後3分ないし9分の経過時間内に本実施例によって回収されたカーボンナノ構造物の総量は実施例1と同等であるが、本実施例によって回収されたカーボンナノ構造物では、より長い炉内滞留時間(触媒導入後、6分ないし9分)を経て回収されたものの比率が高いことがわかる。

[0112] <実施例3>

図14の一点鎖線で示すように、対流規制体61を加熱ヒータ12が設置されている境目より、前記移動機構によりD2(50mm)上昇させて設置した。第1キャリアガス、原料ガス、及び第2キャリアガスの各ガス流量はそれぞれ2.64slm、0.36slm、5slmである。

[0113] すなわち、本実施例では、加熱ヒータ12が設置されている境目(境界)より上方に対流規制体61を設けており、反応炉内部のうち対流規制体61より下方の領域が反応領域となっている。したがって、本実施例における反応領域は、実質的な加熱領域内に設定されてはいるが、反応領域の上部に、加熱ヒータ12が配設されていない領域を含んでいる。このような設計において、加熱ヒータ12が設置されている境目(境界)と対流規制体61との間隔を大きくし過ぎると、対流規制体61が低温領域に設けられることになる、すなわち反応領域が実質的な加熱領域以外の低温領域を含むものとなるので、本発明の意義が失われる。ここでは、対流規制体61の設置位置の有効許容範囲を確認する目的で本実施例を実施した。

[0114] 図15に示すとおり、本実施例(実施例3)によれば、触媒導入後、3分以内に0.08(g)、3分ないし6分の経過時間内に0.11(g)、6分ないし9分の経過時間内に0.12(g)のカーボンナノ構造物を回収することができた。

[0115] 実施例1および実施例2の結果と比較すれば、触媒導入後9分間に本実施例によって回収されたカーボンナノ構造物の総量は実施例1および実施例2よりやや少なく、本実施例によって回収されたカーボンナノ構造物では、より短い炉内滞留時間(触媒導入後3分以内)を経て回収されたものの比率が高いことがわかる。

[0116] <比較例1>

対流規制体61を取り外した場合で、ガス流量条件は実施例1及び2と同じである。図15に示すとおり、本比較例(比較例1)によれば、触媒導入後3分以内には0.12(g)のカーボンナノ構造物を回収することができたが、触媒導入後、3分ないし9分の経過時間内のカーボンナノ構造物の回収量は0(g)であった。

[0117] <比較例2>

実施例3において、ガス流量条件を実施例1及び2と同じにした。図15に示すとおり

、本比較例(比較例2)によれば、触媒導入後、3分以内に0.12(g)、3分ないし6分の経過時間内に0.07(g)のカーボンナノ構造物を回収することができた。しかしながら、触媒導入後、6分ないし9分の経過時間内のカーボンナノ構造物の回収量は0(g)であった。

[0118] さらに、以上の実施例ないし比較例によって回収されたカーボンナノ構造物の状態を調べたところ、次のとおりであった。

[0119] (1)対流規制体を設置した場合、触媒導入後から3分以内に回収された合成物は繊維状物質が主であったが、触媒導入後から3分以降に回収された合成物にはカーボンナノコイルが生成していた。

[0120] (2)対流規制体を設置しなかった比較例1では、すべて触媒導入後から3分以内に回収された。回収物は繊維状物質が主であった。対流規制体を設置しない場合、触媒粒子が強い上昇気流に乗り、ヒータ上部の石英管壁やSUS製フランジ1a内壁に触媒が付着してしまう。原料ガス分解生成物(アセチレン分解性生成物)も同様に上昇し、タールとなって同様の部位に付着する。これによって触媒粒子がさらに付着しやすくなる。したがって、触媒粒子が回収部に到達しなくなる。また、炉内のガス流速が早く、特に炉心部は下向きの早い流速であるため、触媒投入から3分以内の短時間で触媒が排出され、カーボンナノ構造物の合成が困難となる。

[0121] (3)特に、対流規制体を設置した実施例1では、すべて触媒投入から3分以内に3分以降に回収されカーボンナノコイルが生成していた。

[0122] (4)特に、対流規制体を50mm下降させた実施例2では、合成物が回収され、6～9分経過後での回収量が増加した。これは、対流規制体を下降させたことにより実施例1よりもガス対流が弱まることにより、触媒の炉内滞留時間が長くなるため、6分以降での回収量が増加したものと考えられる。実施例2において、6～9分経過後に回収されたカーボンナノコイルのSEM写真を図16に示す。対流規制体の移動による回収量変化から、対流規制体を加熱ヒータ12から上方に離すことにより対流を強くして合成時間の短縮化を図ることができる。逆に加熱ヒータ12の中側に移動させることにより、対流を弱め合成時間を長くすることができる。したがって、原料ガスや触媒の種類、原料ガス、触媒及びキャリアガスの供給導入態様、あるいは反応領域における

加熱温度等の環境条件等に基づいて決められるカーボンナノ構造物の生産条件に応じて反応領域を変更する必要がある場合もあるが、これにはあらかじめ対流規制体61や円板状の規制体72を位置調整可能に取付けておくことにより、カーボンナノ構造物生産の多様化に自在に対処することができる。

[0123] (5)特に、対流規制体を50mm上昇させ、実施例1及び2とガス流量条件を同じにした比較例2では、比較例1より回収量は増加したが、3分間以内に回収されたものが多く、それらは繊維状物質が主であった。これに対し、対流規制体を50mm上昇させ、第2キャリアガスを3slmから5slmに増加させた実施例3では3分以降の回収量が増加した。これは、対流規制体を上昇させることにより対流が強まったが、第2キャリアガスにより上昇気流を抑制できたからである。したがって、反応時間の制御が対流規制体の位置だけでなく第2キャリアガスの流量によっても可能となり、殊に、所定の反応時間の触媒を使用する場合に有用となる。

[0124] 既述のように、上記実施形態における対流規制体61は反応炉1の炉内径より小さい円板形態を有する。対流規制体61と炉壁との間に隙間が形成されるため、上昇流抑制ガスの上記第2キャリアガスがその隙間より反応領域側に流入する。この第2キャリアガスの流入により下向きの流れが生じて、原料ガスや触媒を含んだ上昇気流をブロックすることができる。したがって、原料ガス分解生成ガスが反応炉1上端に流入することを防ぎ、カーボンナノ構造物の合成効率を高めることができる。もちろん、第2キャリアガスを導入しない反応炉においては図17に示すように、反応炉1の炉内径とほぼ等しい外径の円板状対流規制体61aを用いてもよい。この場合、対流規制体61aと炉壁との間に隙間が形成されない上部閉塞反応領域を形成できるため、触媒や原料ガス分解生成ガスがヒータ加熱範囲より上方に舞い上がるのを確実に防止できる。また、対流規制体61a内側には対流T1が発生するだけとなり、炉内温度の均一化及び安定化を実現でき、カーボンナノ構造物の合成範囲を広げることが可能となる。さらに、上昇流の対流規制体61a裏側への回り込みがなくなるため、対流を弱めてカーボンナノ構造物の合成時間を長くすることができる。もちろん、対流規制体61aの設置位置も上記実施態様と同様に、上下に移動可能として反応領域範囲を可変設定可能にしてもよい。

[0125] なお、上記実施形態における反応炉1は、円柱状の石英管からなるものとして説明してきたが、本発明における反応炉の形状や材質は上記実施例のものに限定されるものではない。例えば、四角柱(直方体)や三角柱など多角柱形状の反応炉を用いることもできるし、この反応炉を金属構造としてもよい。反応炉の形状として多角柱形状等を採用する場合には、対流規制体の形状も反応炉の形状にあわせて設計することが好ましい。

[0126] また、本発明に係るカーボンナノ構造物の製造装置は、原料をバッチ毎に管理してカーボンナノ構造物を断続的に製造する回分式の反応炉運転方式であっても、原料を連続的に投入してカーボンナノ構造物を連続的に製造する連続式の反応炉運転方式であっても適用可能である。

[0127] 本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の技術的思想を逸脱しない範囲における種々の変形例、設計変更などをその技術的範囲内に包含することは云うまでもない。

#### 産業上の利用の可能性

[0128] 本発明の一の形態によれば、例えば、前記反応炉の上方部より原料ガス、触媒及びキャリアガスを導入して供給する場合に、反応炉上方部に発生する低温領域を回避するように、前記反応領域設定手段によって前記反応領域を設定することができるため、カーボンナノ構造物の生産効率の向上を図ることができる製造装置の提供が可能となる。

[0129] 本発明の他の形態によれば、前記反応領域設定手段は前記反応領域の大きさを可変する可変設定手段により、種々のカーボンナノ構造物の生産条件に応じて前記反応領域を設定することができるため、カーボンナノ構造物生産の多様化を実現できる、汎用性に富んだ製造装置を提供することができる。

[0130] 本発明の他の形態によれば、前記規制体により前記導入側に循環する前記反応炉内の流体流を規制することができ、前記対流状態を前記反応領域において効率的に発生させ、カーボンナノ構造物の生産効率の向上を図ることができる。

[0131] 本発明の他の形態によれば、前記気体の噴き付けにより形成される前記対流遮蔽領域により循環する前記反応炉内の流体流を規制することができるため、前記対流

状態を前記反応領域において効率的に発生させ、カーボンナノ構造物の生産効率の向上を図ることができる製造装置の提供が可能になる。特に、本形態にかかる前記対流遮蔽手段は前記気体の噴き付けにより前記対流遮蔽領域を形成するため、前記反応炉内において簡易に設置することができる。

[0132] 本発明の他の形態によれば、凹状のカバー体からなる前記規制体により、前記反応炉を加熱するときに発生する対流の上昇流を下流側の炉心側に向け反射させ確実に規制することができるため、効率よく前記対流状態を発生させることができ、カーボンナノ構造物の生産効率の向上に寄与する製造装置の提供が可能になる。

[0133] 本発明の他の形態によれば、前記原料ガス及び前記触媒の少なくとも一方を加熱しながら前記反応炉内に供給する加熱供給手段を有するので、前記反応炉に前記原料ガス及び／又は前記触媒を導入する際に発生する、その導入部近傍における低温化を抑制できる。したがって、この低温化防止効果により、触媒の凝固物や原料ガス分解生成物が堆積するといった汚染問題を解消することができ、また上記導入部まで前記反応領域の拡大を図ることが可能となり、カーボンナノ構造物の生産効率の一層の向上に寄与する製造装置の提供が可能になる。

[0134] 本発明の他の形態によれば、前記原料ガス及び前記触媒の少なくとも一方を前記反応炉内の複数の異なる位置に供給する複数位置供給手段を前記反応炉内に設けたので、前記複数位置供給手段により前記原料ガス及び／又は前記触媒を前記反応領域内に一様に分散供給して、前記原料ガスと前記触媒とを前記対流状態の下で全領域にわたって効率よく反応させることにより、カーボンナノ構造物の量産化を実現することができる製造装置の提供が可能になる。

[0135] 本発明の他の形態によれば、前記複数の供給管により前記原料ガス及び／又は前記触媒を前記反応領域内に一様に分散供給することができるため、前記原料ガスと前記触媒とを前記対流状態の下で全領域にわたって効率よく反応させ、カーボンナノ構造物の量産化を実現することができる製造装置の提供が可能になる。

[0136] 本発明の他の形態によれば、前記複数の排出口を備えた供給管により前記原料ガス及び／又は前記触媒を前記反応領域内に一様に分散供給ことができ、前記原料ガスと前記触媒とを前記対流状態の下で全領域にわたって効率よく反応させる

ことができる製造装置の提供が可能になる。

- [0137] 本発明の他の形態によれば、カーボンナノ構造物の製造方法において、例えば、前記反応炉の上方部より原料ガス、触媒及びキャリアガスを導入して供給する場合に、反応炉上方部に発生する低温領域を回避するように、前記反応領域設定手段によって前記反応領域を設定することにより、前記対流状態を前記反応領域において効率的に発生させ、カーボンナノ構造物の量産化を実現することができる。
- [0138] 本発明の他の形態によれば、前記反応領域設定手段により、種々のカーボンナノ構造物の生産条件に応じて前記反応領域を設定することができるため、カーボンナノ構造物生産の多様化に対処することができる。
- [0139] 本発明の他の形態によれば、前記規制体により前記導入側に循環する前記反応炉内の流体流を規制することにより、前記対流状態を前記反応領域において効率的に発生させ、カーボンナノ構造物の生産効率の向上を図ることができる。
- [0140] 本発明の他の形態によれば、前記気体を噴き付けることにより形成される対流遮蔽領域によって前記導入側に循環する前記反応炉内の流体流を規制することにより、前記対流状態を前記反応領域において効率的に発生させ、カーボンナノ構造物の生産効率の向上を図ることができる。
- [0141] 本発明の他の形態によれば、前記原料ガス及び前記触媒の少なくとも一方を加熱しながら前記反応炉内に供給するので、前記反応炉に前記原料ガス及び／又は前記触媒を導入する際に発生する、その導入部近傍における低温化を抑制できる低温化防止効果により、触媒の凝固物や原料ガス分解生成物が堆積するといった汚染問題を解消することができ、また上記導入部まで前記反応領域の拡大を図ることが可能となり、カーボンナノ構造物生産効率の一層の向上に寄与する。
- [0142] 本発明の他の形態によれば、前記原料ガス及び／又は前記触媒を前記反応炉内の複数の異なる位置に分散供給することにより、前記原料ガスと前記触媒とを前記対流状態の下で全領域にわたって効率よく反応させることができ、カーボンナノ構造物の量産化を実現することができる。
- [0143] 本発明の他の形態によれば、それぞれ前記触媒に前記炭化物触媒、前記酸化物触媒を用いるので、前記対流状態を効率的に発生させた前記反応領域において、

前記原料ガスと、前記炭化物触媒又は前記酸化物触媒と反応させてカーボンナノ構造物を量産することができる。

## 請求の範囲

- [1] 反応炉を加熱し、原料ガスと触媒とを流動させながら前記反応炉内において反応させることによってカーボンナノ構造物を製造するカーボンナノ構造物の製造装置であって、
- 前記原料ガスと触媒とを流動させる反応領域を、前記反応炉の加熱領域内に設定する反応領域設定手段を有するカーボンナノ構造物の製造装置。
- [2] 前記反応炉は筒状であって、その外周部にヒータが配設されており、
- 前記反応領域設定手段は、前記原料ガスと触媒とを流動させる反応領域を、前記ヒータが配設された領域の反応炉内に設定する請求項1に記載のカーボンナノ構造物の製造装置。
- [3] 前記反応領域設定手段は、前記原料ガスと触媒とを流動させる反応領域を、前記反応炉内における、カーボンナノ構造物の合成温度以上の領域に設定する請求項1または2に記載のカーボンナノ構造物の製造装置。
- [4] 前記所定温度は摂氏500度である請求項3に記載のカーボンナノ構造物の製造装置。
- [5] 前記反応領域設定手段は、前記反応炉内における前記反応領域以外の領域への流体流を規制する構造の規制体からなる請求項1乃至4のいずれか1項に記載のカーボンナノ構造物の製造装置。
- [6] 前記規制体は前記反応領域に向けて凹状のカバー体からなる請求項5に記載のカーボンナノ構造物の製造装置。
- [7] 前記反応領域設定手段は、前記反応炉内の流体流に気体を噴き付けることによって前記反応領域を設定することを請求項1乃至4のいずれか1項に記載のカーボンナノ構造物の製造装置。
- [8] 前記反応炉の内部では、炉内の温度差に起因する対流が生じている請求項1乃至7のいずれか1項に記載のカーボンナノ構造物の製造装置。
- [9] 反応炉の反応領域を加熱し、原料ガスと触媒を流動させながら反応炉内において対流状態を形成し、前記反応領域にて互いに接触させてカーボンナノ構造物を製造する製造装置であって、

前記反応炉内における前記反応領域を設定する反応領域設定手段を有するカーボンナノ構造物の製造装置。

- [10] 前記反応領域設定手段は前記反応領域の大きさを可変する可変設定手段を含む請求項1乃至9のいずれか1項に記載のカーボンナノ構造物の製造装置。
- [11] 前記反応領域設定手段は、前記反応炉の前記原料ガスの導入側に設けられ、前記対流状態において前記導入側に循環する前記反応炉内の流体流を規制する規制体からなる請求項9または10に記載のカーボンナノ構造物の製造装置。
- [12] 前記反応領域設定手段は、前記対流状態において前記反応炉の前記原料ガスの導入側に循環する循環流体に気体を噴き付けることにより形成される対流遮蔽領域によって前記反応領域を設定する対流遮蔽手段からなる請求項9または10に記載のカーボンナノ構造物の製造装置。
- [13] 前記規制体は前記反応領域に向けて凹状のカバー体からなる請求項11に記載のカーボンナノ構造物の製造装置。
- [14] 前記原料ガス及び前記触媒の少なくとも一方を加熱しながら前記反応炉内に供給する加熱供給手段を有する請求項1乃至13のいずれか1項に記載のカーボンナノ構造物の製造装置。
- [15] 前記原料ガス及び前記触媒の少なくとも一方を前記反応炉内の複数の異なる位置に供給する複数位置供給手段を前記反応炉内に設けた請求項1乃至14のいずれかに1項記載のカーボンナノ構造物の製造装置。
- [16] 前記複数位置供給手段は前記原料ガス及び前記触媒の少なくとも一方を前記反応炉内の複数の異なる位置に供給する複数の供給管からなる請求項15に記載のカーボンナノ構造物の製造装置。
- [17] 前記複数位置供給手段は複数の異なる位置に形成した複数の排出口を備えた供給管からなり、前記複数の排出口より前記原料ガス及び前記触媒の少なくとも一方を排出させ前記反応炉内に供給する請求項15に記載のカーボンナノ構造物の製造装置。
- [18] 反応炉を加熱し、原料ガスと触媒とを流動させながら前記反応炉内において反応させることによってカーボンナノ構造物を製造するカーボンナノ構造物の製造方法であ

って、

前記原料ガスと触媒とを流動させる反応領域を、前記反応炉の加熱領域内に設定する反応領域設定手段を前記反応炉に設け、前記反応領域設定手段により設定された前記反応領域においてカーボンナノ構造物を製造するカーボンナノ構造物の製造方法。

- [19] 反応炉の反応領域を加熱し、原料ガスと触媒を流動させながら反応炉内において対流状態を形成し、前記反応領域にて互いに接触させてカーボンナノ構造物を製造する製造方法であって、

前記反応炉内における前記反応領域を設定する反応領域設定手段を前記反応炉に設け、前記反応領域設定手段により設定された前記反応領域においてカーボンナノ構造物を製造するカーボンナノ構造物の製造方法。

- [20] 前記反応領域設定手段により前記反応領域の大きさを可変設定する請求項18または19に記載のカーボンナノ構造物の製造方法。

- [21] 前記反応炉の前記原料ガスの導入側に設けられた規制体により、前記対流状態において前記導入側に循環する前記反応炉内の流体流を規制する請求項18乃至20のいずれか1項に記載のカーボンナノ構造物の製造方法。

- [22] 前記対流状態において前記反応炉の前記原料ガスの導入側に循環する循環流体に気体を噴き付けることにより形成される対流遮蔽領域によって前記反応領域を設定する請求項18乃至20のいずれか1項に記載のカーボンナノ構造物の製造方法。

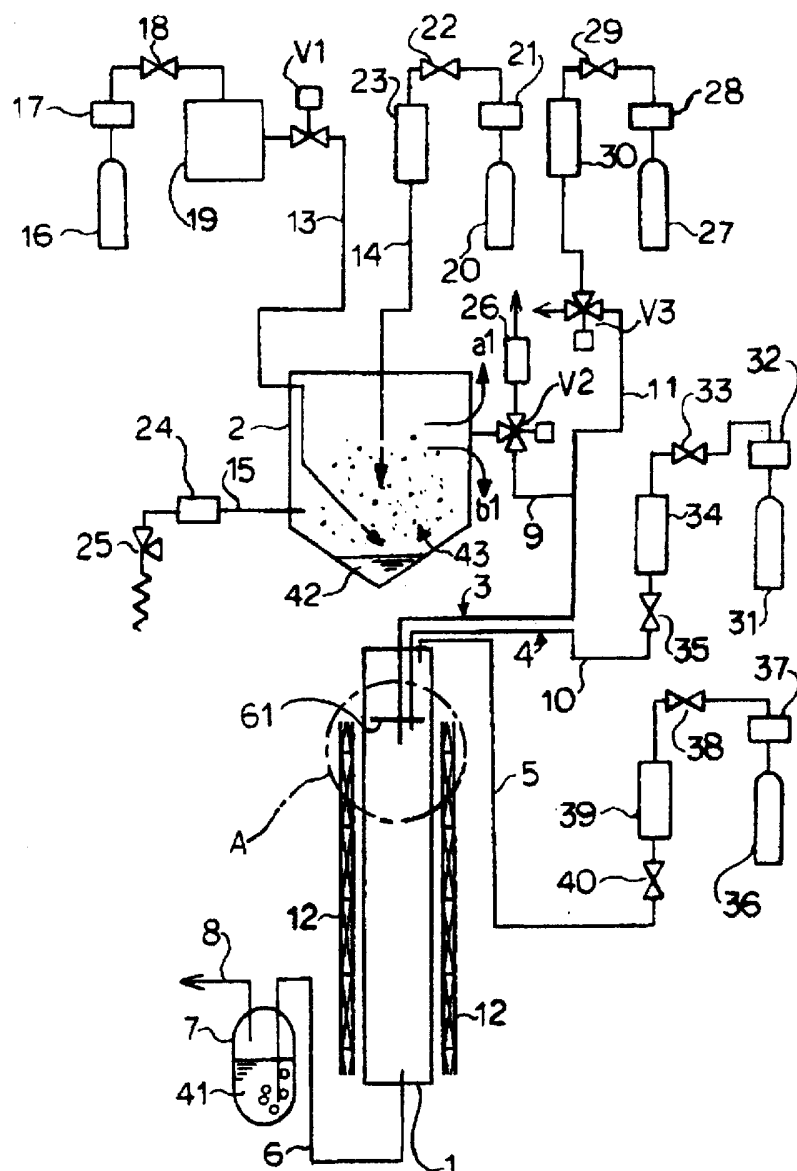
- [23] 前記原料ガス及び前記触媒の少なくとも一方を加熱しながら前記反応炉内に供給する請求項18乃至22のいずれか1項に記載のカーボンナノ構造物の製造方法。

- [24] 前記原料ガス及び前記触媒の少なくとも一方を前記反応炉内の複数の異なる位置に供給する請求項18乃至23のいずれか1項のいずれかに記載のカーボンナノ構造物の製造方法。

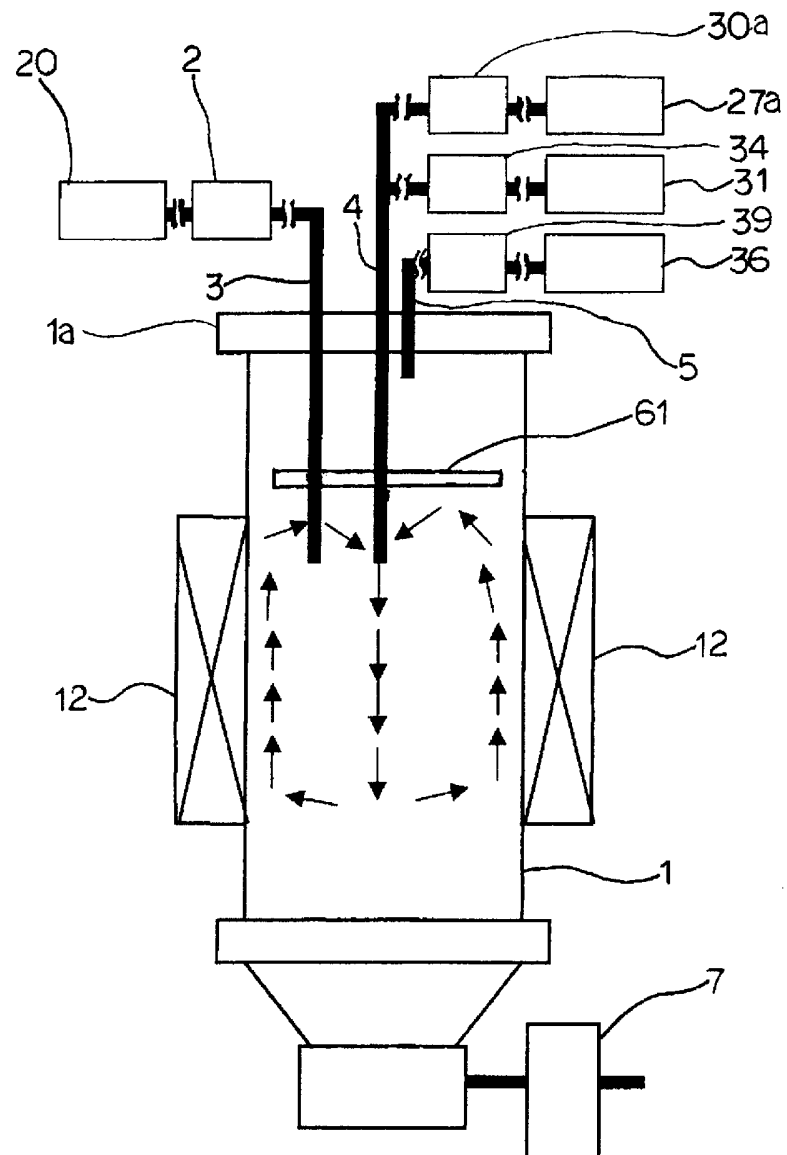
- [25] 前記触媒に炭化物触媒を用いる請求項18乃至24のいずれか1項に記載のカーボンナノ構造物の製造方法。

- [26] 前記触媒に酸化物触媒を用いる請求項18乃至25のいずれか1項のいずれかに記載のカーボンナノ構造物の製造方法。

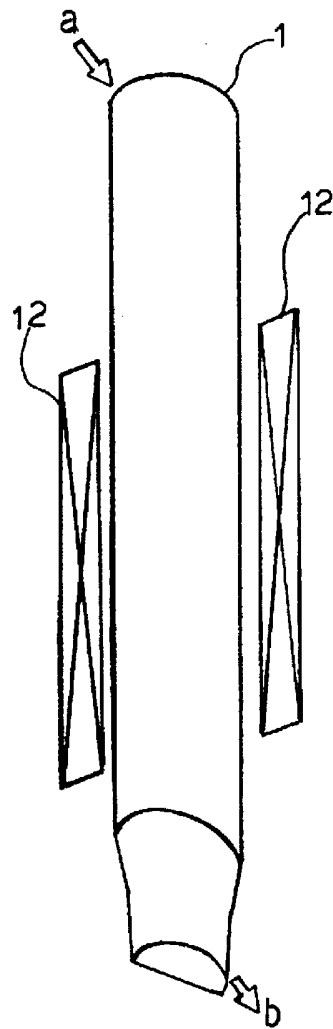
[図1]



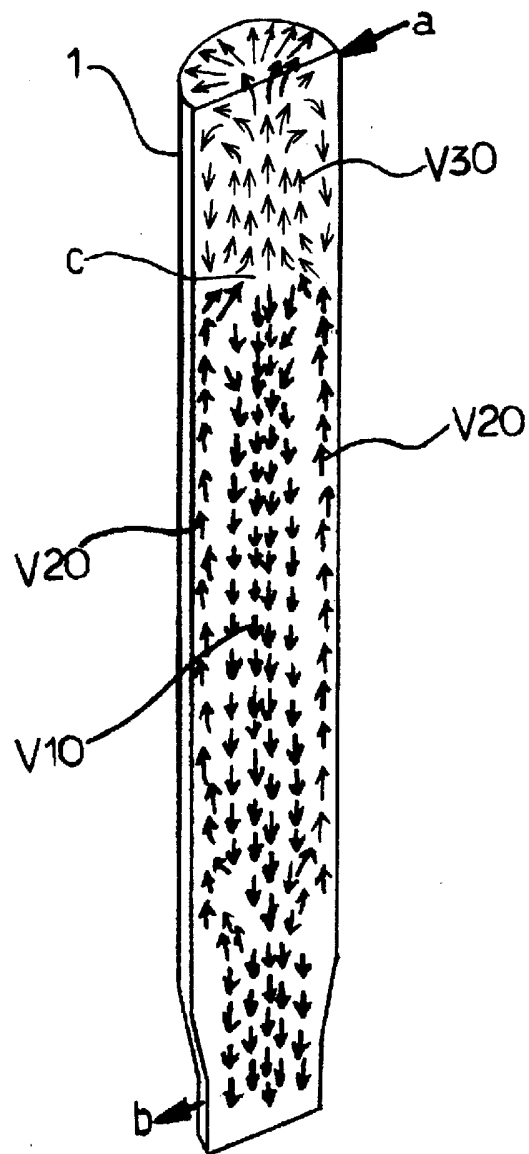
[図2]



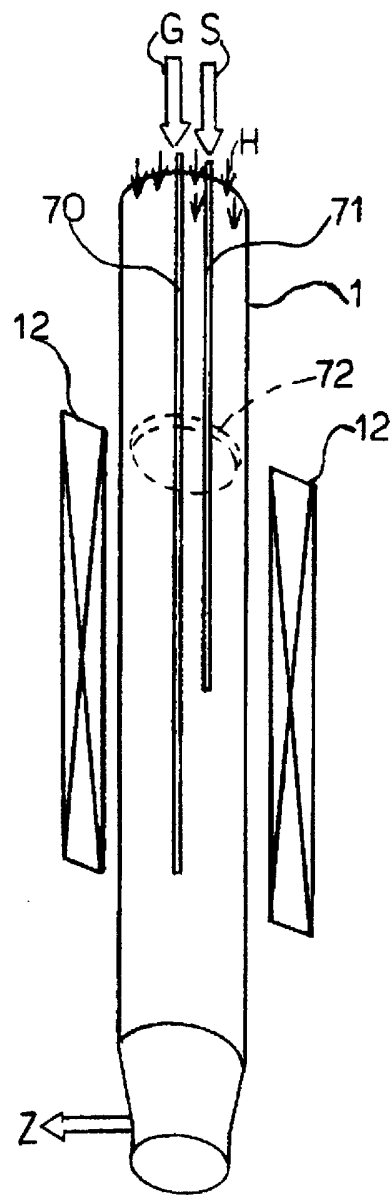
[図3]



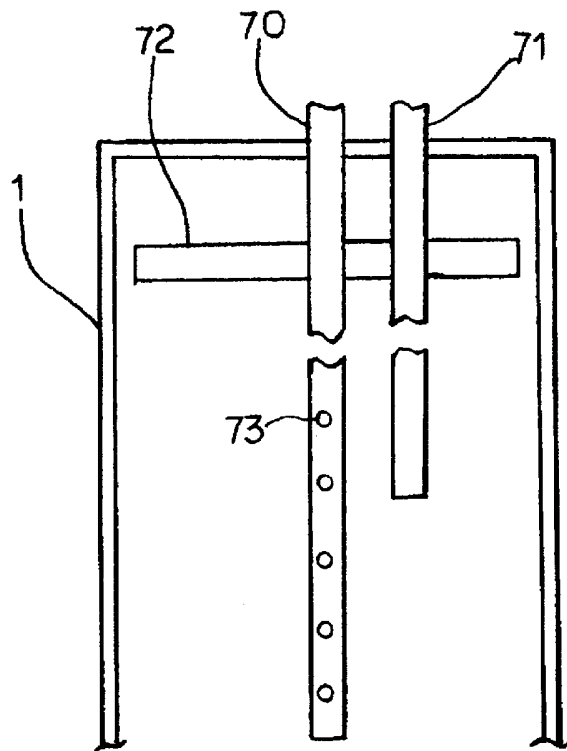
[図4]



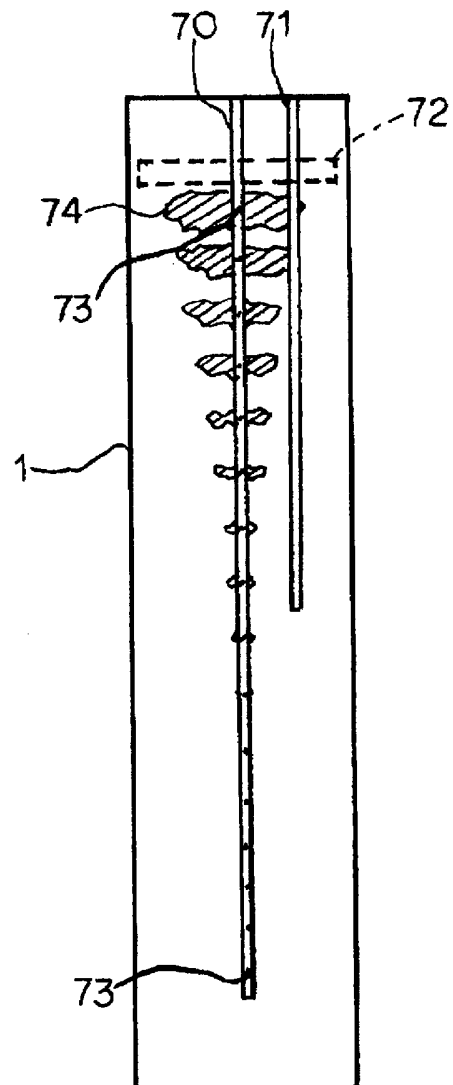
[図5]



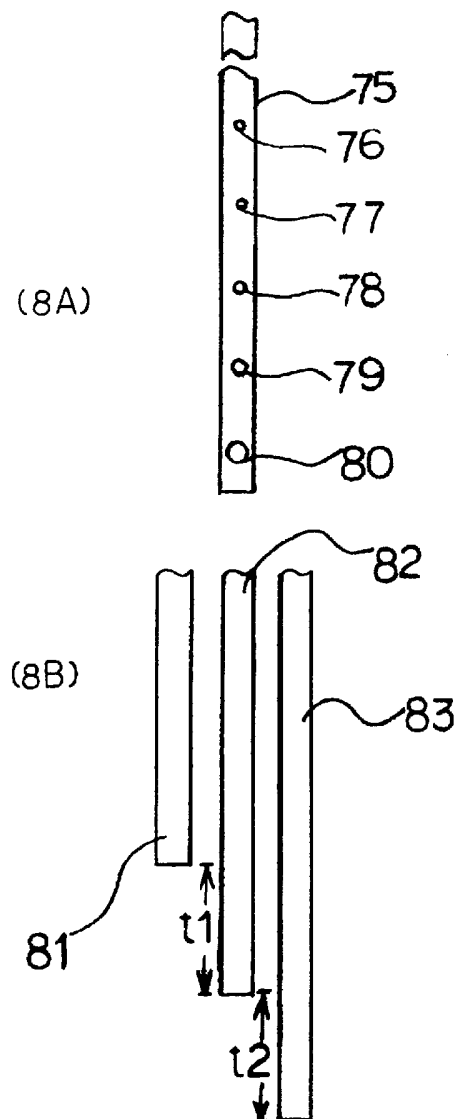
[図6]



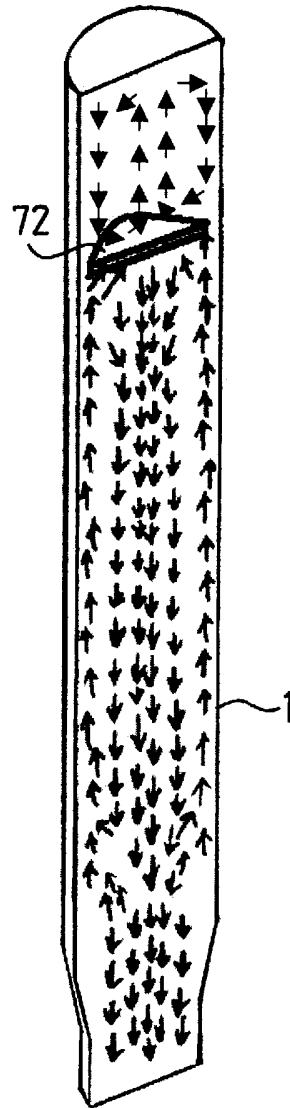
[図7]



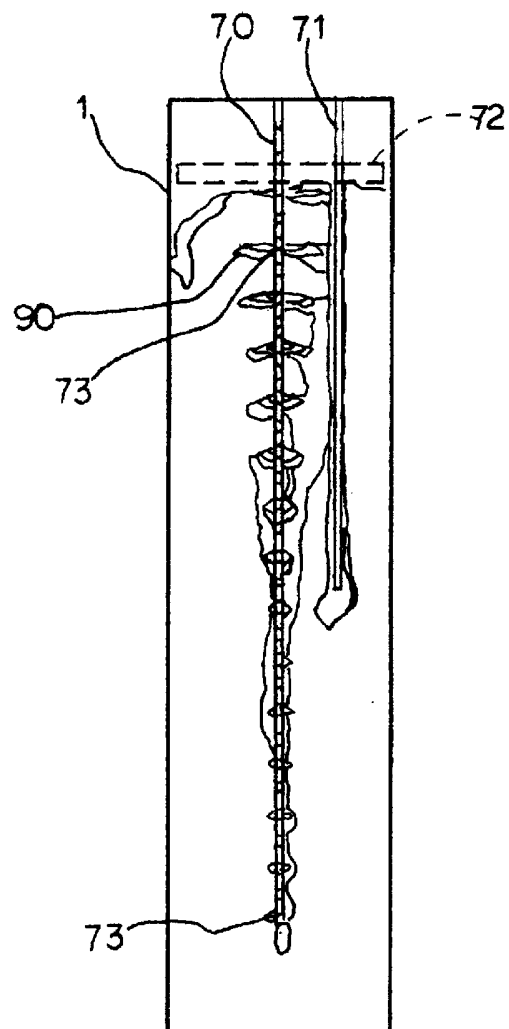
[図8]



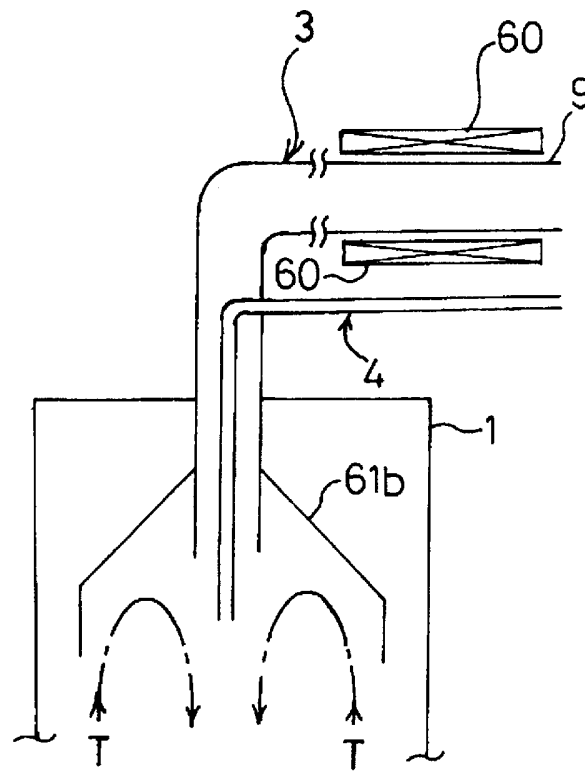
[図9]



[図10]

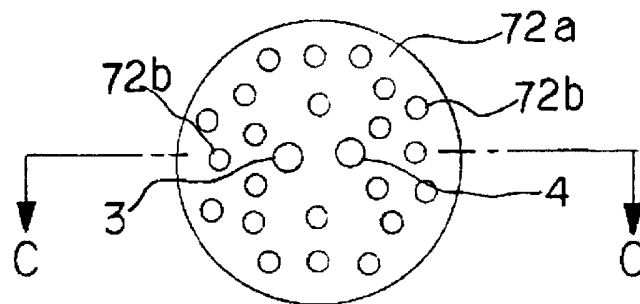


[図11]

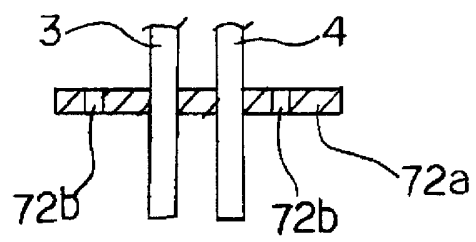


[図12]

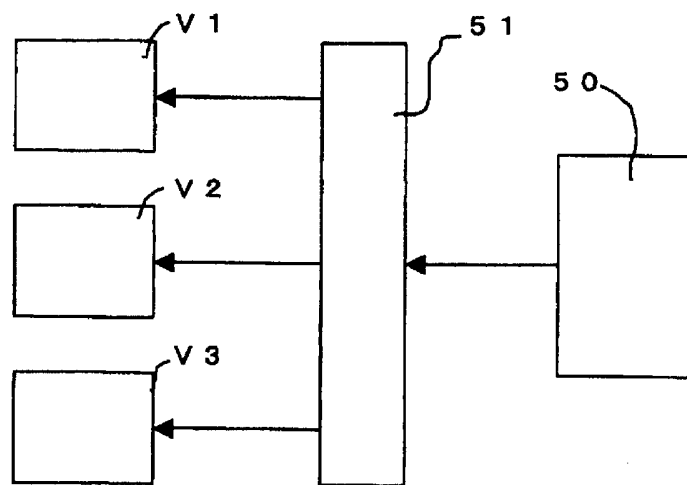
(12A)



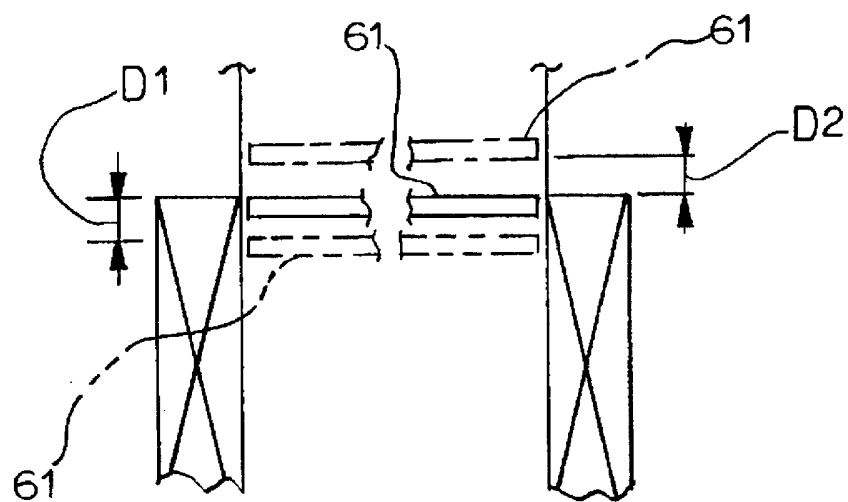
(12B)



[図13]



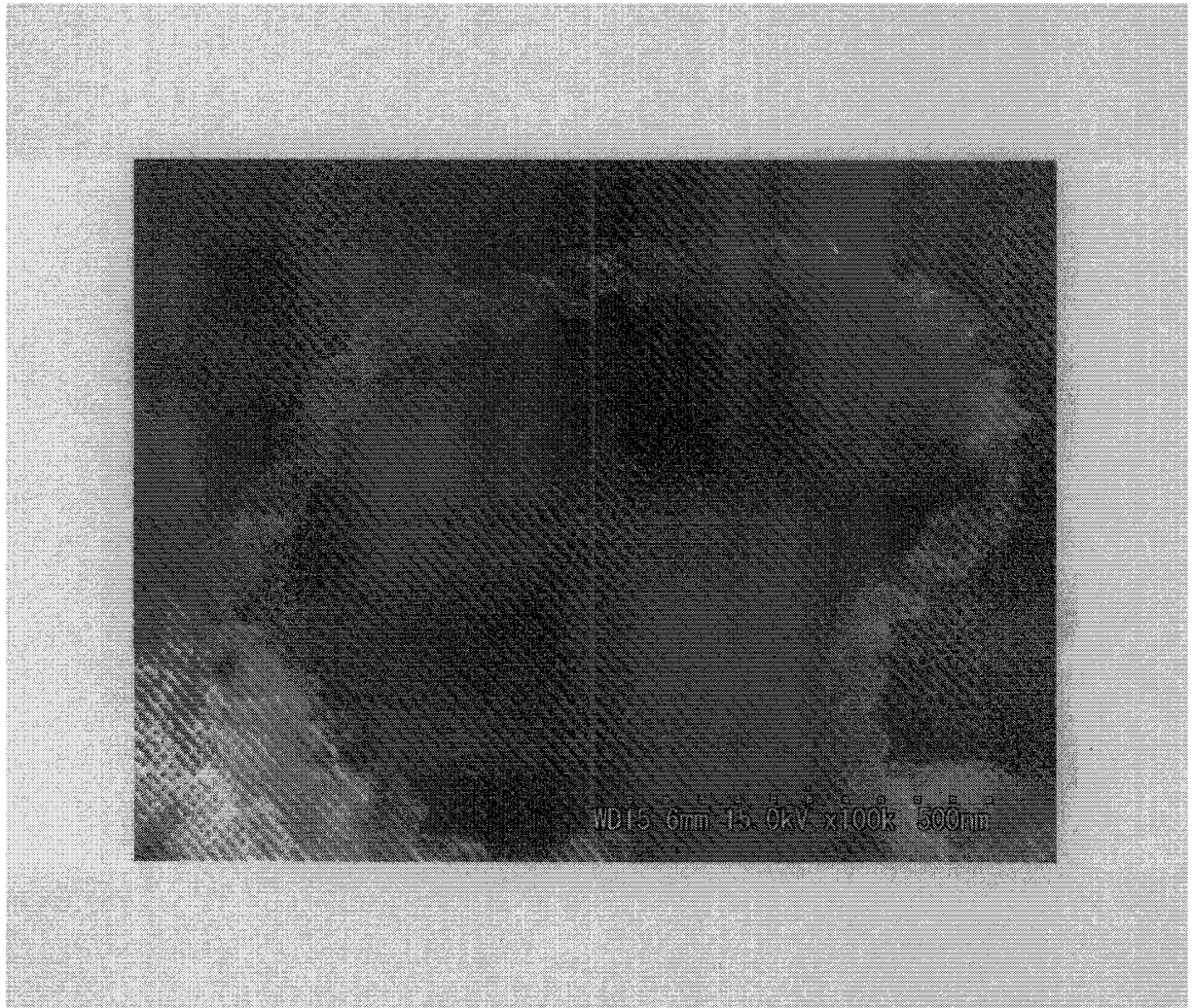
[図14]



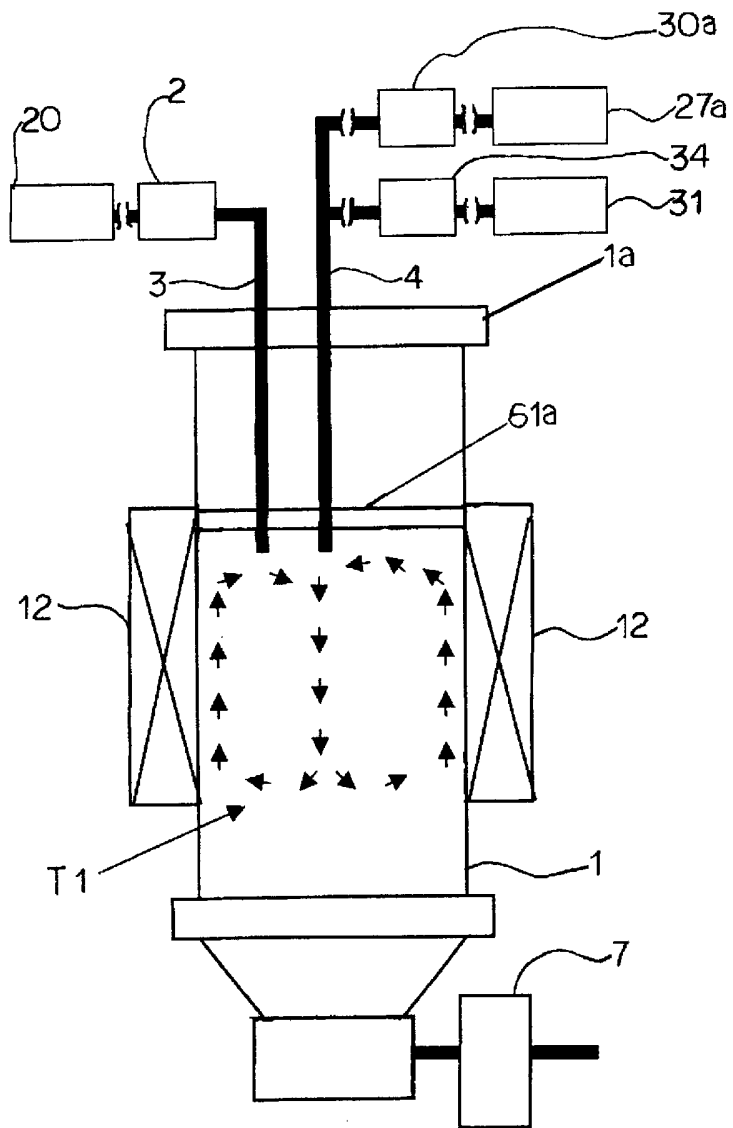
[図15]

| 実験番号 | 対流規制体 | ガス流量 (slm) |      |          |             | 回収部の合成物回収量 (g) |      |                     | 備考 |
|------|-------|------------|------|----------|-------------|----------------|------|---------------------|----|
|      |       | 原料ガス噴射     |      | 第2キャリアガス | 触媒導入<br>～3分 | 3～6分           | 6～9分 |                     |    |
|      |       | 第1キャリアガス   | 原料ガス |          |             |                |      |                     |    |
|      |       |            |      |          |             |                |      |                     |    |
| 実施例1 | 有り    | 2.64       | 0.36 | 3        | 0           | 0.21           | 0.12 |                     |    |
| 実施例2 | 有り    | 2.64       | 0.36 | 3        | 0           | 0.11           | 0.23 | 対流規制<br>体下降50<br>mm |    |
| 実施例3 | 有り    | 2.64       | 0.36 | 5        | 0.08        | 0.11           | 0.12 | 対流規制<br>体上昇50<br>mm |    |
| 比較例1 | 無し    | 2.64       | 0.36 | 3        | 0.12        | 0              | 0    |                     |    |
| 比較例2 | 有り    | 2.64       | 0.36 | 3        | 0.12        | 0.07           | 0    | 対流規制<br>体上昇50<br>mm |    |

[図16]



[図17]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/017419

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B31/02 (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B31/02, D01F9/08-9/32

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2005 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2005 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2005 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JOIS)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                      | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2003-213530 A (Futaba Corp.),<br>30 July, 2003 (30.07.03),<br>Full text<br>& US 2003/148097 A1 & KR 2003060801 A<br>& TW 200301785 A | 1-26                  |
| A         | JP 9-324325 A (Nikkiso Co., Ltd.),<br>16 December, 1997 (16.12.97),<br>Full text<br>(Family: none)                                      | 1-26                  |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 December, 2005 (19.12.05)

Date of mailing of the international search report

27 December, 2005 (27.12.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                        |                                                        |         |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|---------|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))<br>Int.Cl. <b>C01B31/02</b> (2006.01)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                        |                                                        |         |
| B. 調査を行った分野<br>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))<br>Int.Cl. C01B31/02, D01F9/08-9/32                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                        |                                                        |         |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの<br>日本国実用新案公報 1922-1996年<br>日本国公開実用新案公報 1971-2005年<br>日本国実用新案登録公報 1996-2005年<br>日本国登録実用新案公報 1994-2005年                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                        |                                                        |         |
| 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)<br>JSTPlus(JOIS)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                        |                                                        |         |
| C. 関連すると認められる文献                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                        |                                                        |         |
| 引用文献の<br>カテゴリー*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                      | 関連する<br>請求の範囲の番号                                       |         |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | JP 2003-213530 A (双葉電子工業株式会社) 2003.07.30<br>全文, & US 2003/148097 A1 & KR 2003060801 A & TW 200301785 A | 1-26                                                   |         |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | JP 9-324325 A (日機装株式会社) 1997.12.16<br>全文, (ファミリーなし)                                                    | 1-26                                                   |         |
| <input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                        |                                                        |         |
| * 引用文献のカテゴリー<br>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの<br>「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの<br>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)<br>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献<br>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの<br>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの<br>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの<br>「&」 同一パテントファミリー文献 |                                                                                                        |                                                        |         |
| 国際調査を完了した日<br>19.12.2005                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                        | 国際調査報告の発送日<br>27.12.2005                               |         |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁 (ISA/J P)<br>郵便番号100-8915<br>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                        | 特許庁審査官 (権限のある職員)<br>宮澤 尚之<br>電話番号 03-3581-1101 内線 3416 | 4G 9278 |