(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2011 年 3 月 17 日(17.03.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/030821 A1

(51) 国際特許分類:
*C01B 31/02* (2006.01) *B01J 37/08* (2006.01)
*B01J 23/745* (2006.01) *C01B 3/26* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/065514

(22) 国際出願日: 2010 年 9 月 9 日(09.09.2010)

(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 2009-209844 2009 年 9 月 10 日(10.09.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人東京大学 **(The University of Tokyo)** [JP/JP]; 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目３番１号 Tokyo (JP). 日立化成工業株式会社 **(HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.)** [JP/JP]; 〒1630449 東京都新宿区西新宿二丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 野田 優 **(NODA Suguru)** [JP/JP]; 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目３番１号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 金 東榮 **(KIM Dong Young)** [KR/JP]; 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目３番１号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 大沢 利男 **(OSAWA Toshio)** [JP/JP]; 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目３番１号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 杉目 恒志 **(SUGIME Hisashi)** [JP/JP]; 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目３番１号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 長谷川 馨 **(HASEGAWA Kei)** [JP/JP]; 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目３番１号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 羽場 英介 **(HABA Eisuke)** [JP/JP]; 〒3004247 茨城県つくば市和台４８ 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外 **(HASEGAWA Yoshiki et al.)**; 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目１番１号丸の内 ＭＹ ＰＬＡＺＡ（明治安田生命ビル） ９階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,

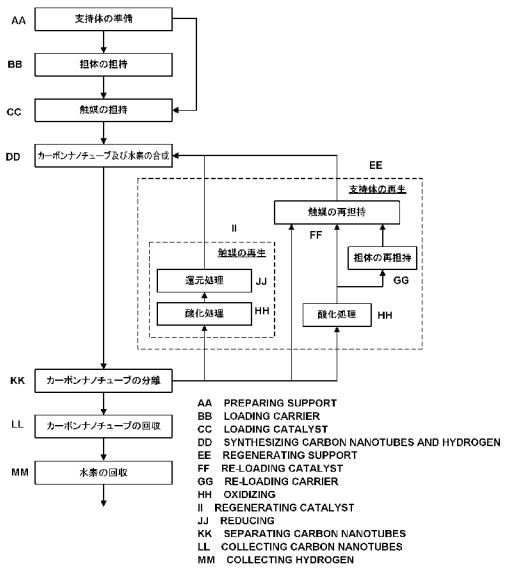
[続葉有]

WO 2011/030821 A1

(54) **Title**: METHOD FOR SIMULTANEOUSLY PRODUCING CARBON NANOTUBES AND HYDROGEN, AND DEVICE FOR SIMULTANEOUSLY PRODUCING CARBON NANOTUBES AND HYDROGEN

(54) 発明の名称 : カーボンナノチューブ及び水素の同時製造方法、並びに、カーボンナノチューブ及び水素の同時製造装置

[図3]




(57) **Abstract**: Disclosed is a method for simultaneously producing carbon nanotubes and hydrogen, comprising: using a carbon source, which contains carbon atoms and hydrogen atoms and is decomposed in a heated state, and a catalyst for generating carbon nanotubes and $H_2$ from said carbon source; synthesizing said carbon nanotubes on a support in a heated state, said support being located in a reactor; and simultaneously synthesizing $H_2$ from said carbon source, characterized by involving a synthesis step for circulating a starting material gas containing said carbon source on said support, on which said catalyst is loaded, to thereby synthesize said carbon nanotubes on said support and simultaneously synthesizing $H_2$ in the gas stream.

(57) 要約: 本発明のカーボンナノチューブ及び水素の同時製造方法は、炭素原子及び水素原子を含有し加熱状態で分解される炭素源と、該炭素源からカーボンナノチューブ及び$H_2$を生成するための触媒と、を使用して、反応器中に配置された加熱状態の支持体上に上記カーボンナノチューブを合成し、同時に上記炭素源から上記$H_2$を合成するカーボンナノチューブ及び水素の同時製造方法であって、上記炭素源を含む原料ガスを、上記触媒を担持させた上記支持体上に流通させることで、上記支持体上に上記カーボンナノチューブを合成し、同時に気流中に上記$H_2$を合成する合成工程を有することを特徴とする方法である。

SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, LR, 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 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, 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（条約第 21 条(3)）

# 明　細　書

## 発明の名称 ：

# カーボンナノチューブ及び水素の同時製造方法、並びに、カーボンナノチューブ及び水素の同時製造装置

## 技術分野

[0001] 本発明は、カーボンナノチューブ及び水素の同時製造方法、並びに、カーボンナノチューブ及び水素の同時製造装置に関する。より詳しくは、本発明は、各種構造を有するカーボンナノチューブを低コスト且つ大規模で量産化し、同時に水素を製造するための製造方法、並びに、その製造方法に用いられるカーボンナノチューブ及び水素の同時製造装置に関する。

## 背景技術

[0002] カーボンナノチューブは、グラフェンシートを筒状に巻いた構造を有し、アスペクト比の非常に大きい一次元構造を有する材料である（非特許文献１を参照。）。カーボンナノチューブは、機械的にすばらしい強度と柔軟性、半導体的また金属的導電性、更に化学的にも非常に安定な性質を持つことが知られている。カーボンナノチューブの製造方法は、アーク放電法、レーザー蒸発法、化学気相成長法（以下、ＣＶＤ（Chemical Vapor Deposition）法という。）等が報告されている。特にＣＶＤ法は大量合成、連続合成、高純度化に適した合成方法として注目されている合成法である（齋藤理一郎、篠原久典　共編　「カーボンナノチューブの基礎と応用」培風館、２００４年発行を参考。）。

[0003] 特に単層カーボンナノチューブ（以下、「ＳＷＣＮＴ」という。）は巻き方やその直径によって金属的性質、半導体的性質を示すことが確認されており、電気電子素子等への応用が期待されている。ＳＷＣＮＴの合成には、ナノチューブを成長させる触媒ＣＶＤ法（例えば、非特許文献２を参照。）が主流となっている。この触媒ＣＶＤ法は、金属のナノ粒子を触媒とする。そして、気体の炭素源を供給しながら、高温で炭素源を熱分解し、触媒の金属

のナノ粒子からナノチューブを成長させる。この際、ナノ粒子の触媒を気相分散状態（Ａ方法）で用いて製造している。また、ナノ粒子の触媒を基板担持状態（Ｂ方法）で用いる方法もある。Ａ方法とＢ方法は各々一長一短がある。

[0004] 〔既存のＳＷＣＮＴ製造法について〕

気相分散触媒のＡ方法の概要を図１４に図示している。この方法では、外熱式反応器へ、触媒源と炭素源を同時に吹き込んでナノチューブの合成を行っている。このＡ方法に分類される代表的な合成方法としてはHiPco法（例えば、非特許文献３を参照。）等がある。このＡ方法は、反応器の３次元空間を有効に利用することができる。しかし、触媒が反応ガスに同伴される為、触媒が反応器内に滞留する時間が短くなり、かつ、生成物のナノチューブに触媒が混入してしまう。また触媒のナノ粒子が数ｎｍと小さく、凝集が速いために、触媒の空間濃度を上げることが困難で、反応器容積１Ｌあたりのナノチューブ合成速度は１ｇ／日程度である。

[0005] 基板担持触媒のＢ方法の概要を図１５に図示している。このＢ方法は、触媒を基板上に担持し、触媒上へ炭素源を供給して、触媒上にナノチューブを成長させるものである。Super Growth法（例えば、非特許文献４を参照。）等がこのＢ方法に分類され、その代表的な合成方法である。このＢ方法は、高速成長が可能である。例えば、２．５ｍｍ／１０ｍｉｎの高速成長が行われている（非特許文献４）。また、触媒が基板上に固定され、これによって、合成されたナノチューブへ触媒が混入されることが抑えられる。しかし、反応器は平面の２次元空間しか利用できないため、反応器内の空間利用がＡ方法に比べて劣る。

[0006] 更に、Ｂ方法では、合成されたナノチューブの分離のための分離工程が必用である。ナノチューブの大量生産の場合は、触媒付き基板の繰り返し使用が不可欠であり、この技術はまだ確立されていない。Ｂ方法にて触媒の固定に基板の代わりに粒子を用いて、流動層によりカーボンナノチューブを合成する特許文献は、多数存在する。例えば、特許文献１には、チューブ状炭素

物質の製造装置が開示されている。ここでは、カーボンナノチューブを連続的に生成する、流動層反応炉が開示されている（特許文献１の段落［０００７］を参考。）。

[0007] 更に、流動層を用いたカーボンナノチューブの製造技術としては、CoMoCAT（登録商標）製法がある（URL: http://www.ou.edu/engineering/nanotube/comocat.html）。この製造技術は、コバルト（Ｃｏ）等のＶＩＩＩ族系金属やモリブデン（Ｍｏ）等のＶＩａ族系金属を含有する触媒と、炭素含有ガスを接触させてカーボンナノチューブを製造する方法であり、米国オクラホマ大学が開発し、サウスウェスト・ナノテクノロジーズ社が実用化したものである。特許文献２～１０は、このカーボンナノチューブの製造技術に関する米国特許で、米国オクラホマ大学が所有する特許の一覧である。

[0008] これらの流動層による合成方法では、多孔質シリカなどの支持体粒子上に触媒を担持してナノチューブを合成し、支持体粒子ごとナノチューブを流動層装置から取り出し、支持体粒子と触媒を酸などにより溶かしてナノチューブを回収している。しかし、触媒粒子付きの支持体粒子を使い捨てにしており、ナノチューブから支持体・触媒を除去する工程が複雑で、かつ操作が回分式であり生産性が高くない為、ＳＷＣＮＴの値段は５万円／ｇ以上と非常に高価である。

[0009] また、近年、クリーンエネルギーとして水素（$H_2$）の需要が高まりつつある。そのため、水素を効率的に製造する方法が検討されている。従来の水素の製造方法としては、炭化水素を原料として水蒸気改質反応により製造する方法が一般的である（例えば、特許文献１１及び１２を参照。）。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0010] 特許文献1：特開２００３－２８６０１５号公報

特許文献2：米国特許第６，３３３，０１６号、「Method of Producing Nanotubes」

特許文献3：米国特許第６，４１３，４８７号、「Method and Apparatus for

Producing Nanotubes」

特許文献4：米国特許第６，９１９，０６４号、「Process and Apparatus for Producing Single-Walled Carbon Nanotubes」

特許文献5：米国特許第６，９５５，８００号、「Method and Apparatus for Producing Single-Walled Carbon Nanotubes」

特許文献6：米国特許第６，９６２，８９２号、「Metallic Catalytic Particle for Producing Single-Walled Carbon Nanotubes」

特許文献7：米国特許第６，９９４，９０７号、「Carbon Nanotube Product Comprising Single-Walled Carbon Nanotubes」

特許文献8：米国特許第７，０９４，３８６号、「Method of Producing Single-Walled Carbon Nanotubes/Ceramic Composites」

特許文献9：米国特許第７，１５３，９０３号、「Carbon Nanotube-Filled Composites Prepared by In-situ Polymerization」

特許文献10：米国特許第７，２７９，２４７号、「Carbon Nanotube Pastes and Methods of Use」

特許文献11：特開平８－２２５３０２号公報

特許文献12：特許第３０３５０３８号

## 非特許文献

[0011] 非特許文献1：S.Iijima, Nature 354, 56 (1991).

非特許文献2：H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, and R. E. Smalley, Chem. Phys. Lett. 260, 471 (1996).

非特許文献3：HiPco法:M.J.Bronikowski, P.A.Willis, D.T.Colbert, K.A.Smith, and R.E.Smalley, J.Vac.Sci.Technol.A 19, 1800(2001).

非特許文献4：K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, and S. Iijima, Science 306, 1362 (2004).

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0012] 市場で、ＳＷＣＮＴの取引値は、貴金属より高価である。ＳＷＣＮＴの高

価格は、ＳＷＣＮＴの機械的な特長や導電特性を利用した応用への大きなネックになっている。大規模及び低コストでカーボンナノチューブの製造が可能になれば様々な応用が急速に実現できることが期待できる。よって、カーボンナノチューブの製造技術の革新及び製造コストの低価格化が必須である。Ｂ方法の支持体を用いるカーボンナノチューブの合成法では、低温で触媒を担持し、温度を上げてカーボンナノチューブを合成し、温度を下げてカーボンナノチューブを回収している。

[0013] この温度の上げ下げにほとんどの時間を費やす為、生産性が極端に低い。Ａ方法の支持体を用いない触媒噴霧合成では、触媒担持、カーボンナノチューブの成長、カーボンナノチューブの回収を全て同時に行なうので、温度一定となる。このＡ方法では、触媒もカーボンナノチューブも気相中を浮遊していて、反応器から排出されるガス流と一緒に流れて出てくる。触媒が浮遊しているので触媒の数密度を増やせない、またカーボンナノチューブと触媒が混ざって回収されるという欠点がある。

[0014] 特許文献１では、流動化用のガス、炭素源ガス、触媒原料ガスを別々の供給部を設けて供給している。特許文献１では、これら三種類のガスを連続的に供給することを前提にしているようであり、ガスの切り替え操作については一切言及されていない。更に、特許文献１の方法では、カーボンナノチューブに触媒が付着してしまうため、生成物に不純物が混入する。また、更に、特許文献１の方法では、流動層に残留する炭素析出物を除去できず、蓄積される。結果として、カーボンナノチューブを多く得る前に、流動化媒体である粒子が炭素で覆われて、使用不能になる。

[0015] このように、従来の流動層の製造方法では、純度の高いカーボンナノチューブを作ることができない。そして、生産性が低い。カーボンナノチューブ合成と触媒担持を同時に行っているので、触媒の高度な制御も困難である。

[0016] 一方、特許文献１１及び１２に記載の水素の製造方法では、水素を作るために多くのエネルギーを必要とするとともに、水素製造時に二酸化炭素や一酸化炭素が発生するという問題がある。

[0017] 本発明は上述のような技術背景のもとになされたものであり、下記の目的を達成する。すなわち、本発明の目的は、カーボンナノチューブを大規模及び低コストで製造でき、同時に水素（$H_2$）を製造することができるカーボンナノチューブ及び水素の同時製造方法及び同時製造装置を提供することにある。

[0018] 本発明の他の目的は、基板担持触媒をＣＶＤ反応器の３次元空間へ展開することにより、気相分散触媒と基板担持触媒の長所を合わせ持ったカーボンナノチューブ及び水素の同時製造方法を提供することにある。

[0019] 本発明の更に他の目的は、反応器を加熱状態に保ちつつ、カーボンナノチューブ及び水素の生成が擬連続的、具体的には、支持体を用い、触媒の担持、カーボンナノチューブの成長、水素の合成、カーボンナノチューブの回収、水素の回収を、繰り返して行なう、カーボンナノチューブ及び水素の同時製造方法を提供することにある。

## 課題を解決するための手段

[0020] 上記目的を達成するために、本発明は、炭素原子及び水素原子を含有し加熱状態で分解される炭素源と、該炭素源からカーボンナノチューブ及び$H_2$を生成するための触媒と、を使用して、反応器中に配置された加熱状態の支持体上に上記カーボンナノチューブを合成し、同時に上記炭素源から上記$H_2$を合成するカーボンナノチューブ及び水素の同時製造方法であって、上記炭素源を含む原料ガスを、上記触媒を担持させた上記支持体上に流通させることで、上記支持体上に上記カーボンナノチューブを合成し、同時に気流中に上記$H_2$を合成する合成工程を有することを特徴とする、カーボンナノチューブ及び水素の同時製造方法を提供する。かかる製造方法によれば、カーボンナノチューブを大規模及び低コストで製造でき、同時に水素（$H_2$）を製造することができる。カーボンナノチューブを製造する際の炭素源中の主な構成要素は炭素原子と水素原子であり、本発明によれば、前者はカーボンナノチューブに、後者は$H_2$に変化させて、何れも有用物として回収することができる。

[0021] 本発明のカーボンナノチューブ及び水素の同時製造方法において、反応器の容積あたりのカーボンナノチューブ及び水素（$H_2$）の生産性を向上させる観点から、上記合成工程における上記原料ガスの供給量は、上記反応器の容積１$m^3$あたり０．０１～１００$m^3$／ｓであることが好ましい。

[0022] 本発明のカーボンナノチューブ及び水素の同時製造方法において、炭素源の多くを反応させてカーボンナノチューブ及び水素（$H_2$）の収率を向上させることと、炭素源を高速に流通させてカーボンナノチューブ及び水素（$H_2$）の生産性を向上させることを、両立させる観点から、上記支持体は、該支持体の内部もしくは周囲に幅０．０３ｍｍ以上３０ｍｍ以下のガス流路を有することが好ましい。

[0023] 本発明のカーボンナノチューブ及び水素の同時製造方法において、炭素源の多くを反応させてカーボンナノチューブ及び水素（$H_2$）の収率を向上させることと、炭素源を高速に流通させてカーボンナノチューブ及び水素（$H_2$）の生産性を向上させることを、両立させる観点から、上記支持体は、粉末状、ビーズ状、ハニカム状、多孔質状、ファイバー状、チューブ状、ワイヤー状、網状、格子状、スポンジ状、板状及び層状の中から選択される１つの形状を有する構造物であることが好ましい。

[0024] 本発明のカーボンナノチューブ及び水素の同時製造方法において、炭素源の多くを反応させてカーボンナノチューブ及び水素（$H_2$）の収率を向上させることと、炭素源を高速に流通させてカーボンナノチューブ及び水素（$H_2$）の生産性を向上させることを、両立させる観点から、上記支持体は、粉末状又はビーズ状であり、流動層状態で上記合成工程を行うことが好ましい。

[0025] 本発明のカーボンナノチューブ及び水素の同時製造方法において、上記触媒は、担体層と触媒粒子とからなることが好ましい。このとき、上記触媒粒子は、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｍｏ、W及びＡｕからなる群より選択される少なくとも一種の元素を含むものであることが好ましい。また、上記担体層は、Ｓｉ、Ａｌ、Ｍｇ、Ｚｒ、Ｔｉ、Ｏ、Ｎ、Ｃ、Ｍｏ、Ｔａ及びWからなる群より選択される少なくとも一種の元素を含む

ものであることが好ましい。

[0026] 本発明のカーボンナノチューブ及び水素の同時製造方法において、上記支持体の素材は、Ｓｉ、Ａｌ、Ｍｇ、Ｚｒ、Ｔｉ、Ｏ、Ｎ、Ｃ、Ｍｏ、Ｔａ及びWからなる群より選択される少なくとも一種の元素を含むことが好ましい。このとき、支持体は触媒担体としての役割を兼ねることもでき、上記触媒を担持させた上記支持体は、触媒粒子を触媒担体の役割を兼ねた上記支持体に担持させたものであることも好ましい。

[0027] 本発明のカーボンナノチューブ及び水素の同時製造方法は、上記合成工程の前に、上記触媒の原料となる触媒原料を加熱状態の上記支持体上に流通させることで上記支持体上に上記触媒を担持させる触媒担持工程を有することが好ましい。

[0028] 本発明のカーボンナノチューブ及び水素の同時製造方法は、上記カーボンナノチューブを合成した上記支持体上に分離ガスを流通させることで、上記支持体から上記カーボンナノチューブを上記分離ガス中に分離する分離工程と、上記カーボンナノチューブを分離した後の上記支持体上に酸化ガスを流通させることで、上記支持体上に残留した炭素を酸化除去する除去工程と、を有し、カーボンナノチューブ及び水素の同時製造方法における各工程を、上記支持体を加熱状態に保ったまま、上記反応器に供給するガスを切り替えることで繰り返し行うことが好ましい。このとき、本発明のカーボンナノチューブ及び水素の同時製造方法は、上記反応器から排出される排出ガス中からカーボンナノチューブを回収するカーボンナノチューブ回収工程と、上記排出ガス中から$H_2$を回収する水素回収工程と、を有することが好ましい。

[0029] 本発明のカーボンナノチューブ及び水素の同時製造方法は、上記合成工程の前に、上記触媒の原料となる触媒原料を上記支持体上に付着させ、上記触媒原料の付着した上記支持体を上記反応器中に導入し、上記触媒原料の付着した上記支持体を上記反応器中で加熱処理することで上記支持体上に上記触媒を担持させる触媒担持工程を有することも好ましい。また、本発明のカーボンナノチューブ及び水素の同時製造方法は、上記合成工程の前に、上記触

媒を担持させた上記支持体を上記反応器に導入する導入工程を有することも好ましい。

[0030] これらの触媒担持工程又は導入工程を有する場合、本発明のカーボンナノチューブ及び水素の同時製造方法は、上記合成工程後、上記カーボンナノチューブを合成した上記支持体を上記反応器中から回収する支持体回収工程を有し、カーボンナノチューブ及び水素の同時製造方法における各工程を繰り返し行うことが好ましい。このとき、本発明のカーボンナノチューブ及び水素の同時製造方法は、上記カーボンナノチューブを合成した上記支持体上からカーボンナノチューブを分離回収するカーボンナノチューブ回収工程と、上記反応器から排出される排出ガス中から$H_2$を回収する水素回収工程と、を有することが好ましい。

[0031] また、これらの触媒担持工程又は導入工程を有する場合、本発明のカーボンナノチューブ及び水素の同時製造方法は、上記カーボンナノチューブを合成した上記支持体上に分離ガスを流通させることで、上記支持体から上記カーボンナノチューブを上記分離ガス中に分離する分離工程と、上記カーボンナノチューブを分離した後の上記支持体を上記反応器中から回収する支持体回収工程と、を有し、カーボンナノチューブ及び水素の同時製造方法における各工程を繰り返し行うことも好ましい。このとき、本発明のカーボンナノチューブ及び水素の同時製造方法は、上記反応器から排出される排出ガス中からカーボンナノチューブを回収するカーボンナノチューブ回収工程と、上記排出ガス中から$H_2$を回収する水素回収工程と、を有することが好ましい。

[0032] 本発明はまた、炭素原子及び水素原子を含有し加熱状態で分解される炭素源を供給する炭素源供給装置と、支持体上に担持した触媒により上記炭素源を分解して上記支持体上にカーボンナノチューブを合成するとともに気流中に$H_2$を合成する触媒反応装置と、上記カーボンナノチューブを上記触媒反応装置から回収するカーボンナノチューブ回収装置と、上記$H_2$を上記触媒反応装置から回収する$H_2$回収装置と、を備えることを特徴とする、カーボンナノチューブ及び水素の同時製造装置を提供する。かかる製造装置によれば、カ

ーボンナノチューブを大規模及び低コストで製造及び回収することができ、同時に水素（$H_2$）を製造及び回収することができる。

[0033] 本発明のカーボンナノチューブ及び水素の同時製造装置において、上記カーボンナノチューブ回収装置は、上記カーボンナノチューブが上記支持体上に保持された状態で、上記支持体ごと上記カーボンナノチューブを回収するものであり、上記$H_2$回収装置は、上記触媒反応装置から排出される排出ガス中から上記$H_2$を回収するものであることが好ましい。

[0034] また、本発明のカーボンナノチューブ及び水素の同時製造装置は、上記カーボンナノチューブを上記支持体から気流中に分離する分離ガスを供給する分離ガス供給装置を更に備え、上記カーボンナノチューブ回収装置は、上記カーボンナノチューブを上記触媒反応装置から排出される排出ガス中から回収するものであり、上記$H_2$回収装置は、上記排出ガス中から上記$H_2$を回収するものであることも好ましい。このとき、本発明のカーボンナノチューブ及び水素の同時製造装置は、上記カーボンナノチューブが分離された上記支持体上に残留する炭素を除去する酸化ガスを供給する酸化ガス供給装置を更に備えることが好ましい。

[0035] 本発明のカーボンナノチューブ及び水素の同時製造装置は、上記支持体上に上記触媒の原料となる触媒原料を気体状態で供給する触媒原料供給装置を更に備えることが好ましい。

[0036] また、本発明のカーボンナノチューブ及び水素の同時製造装置は、上記触媒の原料となる触媒原料が担持された上記支持体を上記触媒反応装置に供給する支持体供給装置を更に備えることも好ましい。

[0037] 更に、本発明のカーボンナノチューブ及び水素の同時製造装置は、上記触媒が担持された上記支持体を上記触媒反応装置に供給する支持体供給装置を更に備えることも好ましい。

[0038] 本発明のカーボンナノチューブ及び水素の同時製造装置は、上記炭素源、上記分離ガス、上記触媒原料、上記酸化ガス及び上記支持体のうちの何れか２以上の供給を切り替える切替え装置を更に備えることが好ましい。

[0039] 〔用語の定義〕

本発明の明細書、請求の範囲で用いる用語を定義する。

「カーボンナノチューブ」は、グラフェンシートを筒状に巻いた構造を有した、微細な構造物を言う。

[0040] 「支持体」は、触媒、触媒担体（担体層）（定義は後述する。）等を、反応器中に保持するための構造体であり、固体材料でできている。触媒は、例えば、触媒の原料を気体化させ、その気体原料を支持体上に接触させることで担持することができる。または、触媒は、触媒の原料を支持体上に付着させ、加熱処理することで支持体に担持させることができる。

[0041] 「触媒」とは、支持体上に担持されたものであり、一般的な触媒を意味する。「触媒」に炭素源を供給してカーボンナノチューブを合成するとき、「触媒」は、カーボンナノチューブの合成の仲介、促進、効率化等の働きをし、それにより炭素材料からカーボンナノチューブが合成される。また、「触媒」の働きによってカーボンナノチューブが合成されるのと同時に、水素（$H_2$）も合成される。「触媒」は、炭素源を取り込み、カーボンナノチューブ及び水素を吐き出す役割を持つ材料を意味する。更に、「触媒」は、ナノメーターオーダーの大きさを有するナノ粒子を意味する。

[0042] 「触媒担体」（担体層）とは、触媒のナノ粒子が付着している材料のことである。「触媒担体」は、支持体上に形成され、その上に金属のナノ粒子の触媒が担持される。支持体が触媒担体の機能を兼ねることもできる。

[0043] 「カーボンナノチューブの合成」は、炭素が触媒上にチューブ状の構造を作りながら成長することを言う。カーボンナノチューブの合成の同意語として「カーボンナノチューブの成長」を用いる。

[0044] 「原料ガス」は、炭素原子及び水素原子を含有し且つ加熱状態で分解される炭素源を含むガスであり、例えば、炭素源とキャリアガスとから構成される。

[0045] 「反応器」は、その中に支持体が配置された装置であり、触媒担体の原料、触媒の原料、炭素源を含む原料ガス、キャリアガス、分離ガスなどの気体

流を供給するための供給管、合成後の気体流が排出されるための排出管が接続されている密閉装置である。

[0046] 気体流の「切り替え」は、触媒担体の原料、触媒の原料、炭素源を含む原料ガス、分離ガス、酸化ガス等を、時間的に分けて、反応器に供給することを言う。

[0047] カーボンナノチューブ及び水素の製造方法における「各工程」とは、少なくとも合成工程を含み、更に触媒担持工程、支持体導入工程、支持体とカーボンナノチューブの分離工程、支持体上の残留炭素の除去工程、支持体回収工程、カーボンナノチューブ回収工程、水素回収工程を行う場合には、それらの工程も含む。

[0048] 「繰り返し」は、カーボンナノチューブ及び水素を製造する一連の工程、すなわち、触媒担体の担持、触媒の担持、触媒を担持した支持体の導入、カーボンナノチューブ及び水素の合成、支持体の回収、カーボンナノチューブの分離及び回収、水素の回収、支持体上に残留する炭素の除去等のうちの実施する工程を一つの周期とし、その周期を繰り返して行なうことを言う。触媒担持工程を行う場合は、少なくとも、触媒の担持とカーボンナノチューブ及び水素の合成とを時間的に分け、カーボンナノチューブの分離及び回収を含めて、繰り返して行なう。

[0049] 「カーボンナノチューブの分離」は、触媒上に合成されたカーボンナノチューブを、例えば、分離ガス流によって、触媒及び支持体から分離することを言う。なお、原料ガスが分離ガスを兼ねることもできる。また、カーボンナノチューブが付着した状態の支持体を反応器中から回収した後に、支持体からカーボンナノチューブの分離を行ってもよい。

[0050] 「カーボンナノチューブの回収」は、例えば、上記分離ガス流によって支持体からカーボンナノチューブを分離した場合、反応器から排出される分離ガス流（排出ガス）からカーボンナノチューブのみを分別し、回収することを意味する。

[0051] 「水素の回収」は、原料ガスを流通させてカーボンナノチューブ及び水素

の合成を行った後、反応器から排出される排出ガス中から水素のみを分別し、回収することを意味する。

[0052] 「支持体の再生」は、カーボンナノチューブ及び水素の生産により劣化、不活性化、又は消耗した支持体上に担持された触媒を、生産中に定期的、又は不定期に処理し、触媒機能を再現することをいう。具体的には、触媒粒子の炭化や酸化などにより触媒機能が低下した際は、酸化処理により触媒粒子から炭素を除去した上で、還元処理により触媒粒子を還元状態にし、触媒機能を再現する。ただし、触媒粒子が粗大化して残留してしまう問題があり、触媒の再生には限界がある。そこで、支持体の再生処理には、次に定義される「触媒の再担持」が含まれる。

[0053] 「触媒の再担持」は、粗大化してしまった触媒粒子上に担体を担持して被覆し、更に触媒粒子を担持し直すことである。触媒の再担持を行うことで、支持体上にカーボンナノチューブを繰り返し合成できるようになる。

## 発明の効果

[0054] 本発明のカーボンナノチューブ及び水素の同時製造方法によると、次の効果が奏される。すなわち、本発明のカーボンナノチューブ及び水素の同時製造方法によれば、カーボンナノチューブを大規模及び低コストで製造でき、同時に水素を効率的に製造することができる。また、本発明の製造方法は、単位体積当たりの面積が大きい支持体を用いることができるため、空間利用率が高く、カーボンナノチューブの大規模生産に適している。また、そのような支持体の構造は、圧力損失を抑え、ガスを高速に送気するのに適している。この為、支持体から、非定常のガスパルスないし定常のガス流によりカーボンナノチューブを容易に分離・回収し、かつ生成したカーボンナノチューブへの触媒の混入を抑えることができる。

[0055] 加えて、支持体上への触媒の再担持方法を提供することで、カーボンナノチューブ及び水素を繰り返して合成することが可能となる。支持体を加熱状態のまま触媒を担持し、カーボンナノチューブを成長させ且つ水素を合成し、カーボンナノチューブ及び水素を回収し、このサイクルを繰り返している

ので、合成と回収を行う度に反応器の温度を上げ下げする必要がなく、その時間を節約でき、生産性を大きく向上できるとともに、温度の上げ下げに伴うエネルギー消費を抑えることができる。

[0056] また、本発明の製造方法では、支持体を加熱雰囲気中におき、上記の周期を繰り返し行うことにより、従来技術のように、気相中に浮遊している触媒とカーボンナノチューブが排出ガスと一緒に流れて出てくることが改善できる。このため、触媒が浮遊しているので触媒の数密度を増やせない、またカーボンナノチューブと触媒が混ざって回収されるという欠点が改良される。そして、従来の製造技術に比べ、カーボンナノチューブの生産効率は飛躍的に向上する。

## 図面の簡単な説明

[0057] [図1]図１は、本発明の実施の形態のカーボンナノチューブ及び水素の同時製造装置の概要を示す概略図である。

[図2]図２は、本発明の実施の形態の支持体上に形成されたナノ粒子の触媒の概要を示す概念図であり、図２の（ａ）は支持体が粒子の場合、図２の（ｂ）は支持体が固定基板の場合である。

[図3]図３は、カーボンナノチューブ及び水素を合成するときのプロセスフローを図示している図である。

[図4]図４は、カーボンナノチューブ及び水素を合成するときのプロセスフローを図示している図である。

[図5]図５は、本発明の実施の形態のカーボンナノチューブ及び水素の同時製造装置の他の例を示す概略図である。

[図6]図６は、本発明の実施例１で用いた縦置型ＣＶＤ装置の概念図である。

[図7]図７の（ａ）～（ｇ）は、実施例１におけるカーボンナノチューブの付着したアルミナビーズの走査型電子顕微鏡写真である。

[図8]図８は、実施例１において合成したカーボンナノチューブの透過型電子顕微鏡像である。

[図9]図９は、実施例１において合成した単層カーボンナノチューブの熱重量

測定結果である。

[図10]図１０の（ａ）～（ｃ）は、実施例２におけるカーボンナノチューブの付着したアルミナビーズの走査型電子顕微鏡写真である。

[図11]図１１の（ａ）～（ｂ）は、実施例３におけるカーボンナノチューブの付着したアルミナビーズの走査型電子顕微鏡写真である。

[図12]図１２の（ａ）～（ｍ）は、実施例４において回収したカーボンナノチューブの写真である。

[図13]図１３は、実施例４において合成したカーボンナノチューブの透過型電子顕微鏡像である。

[図14]図１４は、ナノ粒子触媒を気相分散状態（Ａ方法）で用いてカーボンナノチューブを製造する概要を示す図である（従来技術）。

[図15]図１５は、ナノ粒子触媒を基板担持状態（Ｂ方法）で用いてカーボンナノチューブを製造する概要を示す図である（従来技術）。

## 発明を実施するための形態

[0058] 以下、場合により図面を参照しつつ本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、図面中、同一又は相当部分には同一符号を付し、重複する説明は省略する。また、図面の寸法比率は図示の比率に限られるものではない。

[0059] 本発明の製造方法は、支持体上に原料ガスを流通させることでカーボンナノチューブの生成及び水素の合成を行い、カーボンナノチューブ及び水素を同時に製造するものである。

[0060] また、本発明の好ましい製造方法は、反応器の温度を高温に保ちつつ、カーボンナノチューブの合成及び分離回収、水素の合成及び回収、並びに触媒の再担持を繰り返して行い、カーボンナノチューブ及び水素を擬連続合成するものである。具体的には、支持体を用い、触媒担持、カーボンナノチューブ成長、カーボンナノチューブの分離、並びに、水素の合成及び回収を繰り返して、カーボンナノチューブ及び水素を擬連続的に製造する。

[0061] 以下、本発明のカーボンナノチューブ及び水素の製造方法を構成する主な

要素について、各要素毎にそれぞれ説明する。

[0062] 〔一般〕

本発明のカーボンナノチューブ及び水素の製造方法は、触媒が担持された支持体を用い、該支持体上に原料ガスを流通させることでカーボンナノチューブ及び水素の合成（合成工程）を行う方法である。また、本発明のカーボンナノチューブ及び水素の製造方法の好適な一実施形態は、支持体への触媒担持（触媒担持工程）、カーボンナノチューブ及び水素の合成（合成工程）、カーボンナノチューブの分離（分離工程）、カーボンナノチューブの回収（カーボンナノチューブ回収工程）、水素の回収（水素回収工程）を、好ましくは支持体を加熱状態に保ったまま行う方法であり、より好ましくは各工程を繰り返して行う方法である。なお、支持体として、予め触媒を担持させたものを用意してもよく、このような場合には、触媒担持工程を省略してもよい。本発明は、触媒担持、カーボンナノチューブ及び水素の合成、カーボンナノチューブの回収、水素の回収を連続で行なう連続式ではない。上記の好ましい本発明の製造方法は、ガス流を切り替えながら、各工程を変えて、カーボンナノチューブ及び水素の合成を繰り返し行なうものであり、擬連続合成といえる。本発明では、好ましくはカーボンナノチューブを熱ＣＶＤ法により合成する。この熱ＣＶＤ法は、高温にして気化された原料を、その蒸気の気相中、或いは基材表面で化学反応させることにより、固体材料を形成する方法である。

[0063] この化学反応を起こさせるエネルギーを、基材や反応容器壁から熱エネルギーの形で与えるものが熱ＣＶＤ法として知られている。特に、用いる支持体の状態の違いにより、支持体の設置の仕方を変えることが望ましい。支持体にハニカム状、多孔質状、ファイバー状、チューブ状、ワイヤー状、網状、格子状、スポンジ状、板状、層状等の構造物を用いるときは、支持体は反応器内に固定して設置され、高温に加熱される。その表面に触媒原料などを供給して、支持体の表面に触媒の担持を行い、そして、炭素源などを供給してカーボンナノチューブ及び水素の合成を行なう。

[0064] 支持体に粉末状、ビーズ状等の粒子を用いる場合、反応器内に粒子を充填する。この粒子からなる粒子層中を触媒原料、炭素源などのガスを流通させることで、固定層状態ないし流動層状態の粒子表面に触媒の担持、カーボンナノチューブの合成を行なう。特に流動層熱ＣＶＤ法の場合は、支持体粒子はキャリアガス等によって、反応器内にて流動化した状態を形成している。この雰囲気に、触媒原料、炭素源などを供給して、支持体の表面に触媒の担持、カーボンナノチューブの合成を行う。この場合、支持体としては、これらのガス流と一緒に反応器から排出されない程度の重さを持つ粒子を用いることができる。

[0065] 流動層熱ＣＶＤ法の場合は、支持体粒子上に成長したカーボンナノチューブを支持体粒子ごと回収する方法、支持体粒子上に成長したカーボンナノチューブを分離ガス流により支持体粒子から分離し排出ガスから分離・回収する方法、および支持体粒子上に成長するカーボンナノチューブが成長しながら剥れ合成と分離を同時に行う方法の、何れをとることもできる。一方で、水素は常に気流中に合成されるため、排出ガスから分離・回収する。反応器としては、気流層反応器、固定層反応器、移動層反応器、流動層反応器等を用いることができる。触媒の担持と、カーボンナノチューブの合成は、時間的に分けて行なうと好ましい。これにより、生成物への触媒や触媒原料等の混入を抑えることができる。反応器に供給される炭素源、触媒源、担体源、酸化ガス、及びキャリアガスの全て、又は、その一部は、常温で反応器に供給することができる。また、反応器に供給される炭素源、触媒源、担体源、酸化ガス、及びキャリアガスの全て、又は、その一部は、加熱した状態で供給することもできる。また、反応器から排出される排出ガスとの熱交換により、供給するガスを加熱してもよい。供給するガスを加熱することにより、支持体の温度の低下を防ぐことができる。

[0066] カーボンナノチューブを支持体粒子から分離ガス流により分離する工程を採用する場合は、カーボンナノチューブの分離後、支持体の酸化処理によって、分離しきれなかったカーボンナノチューブや副生成物であるグラファイ

ト・アモルファスカーボン等の残留炭素を除去してから、触媒の再担持を行うことができる。また、合成したカーボンナノチューブは、分離ガスにより支持体から分離した後、サイクロン式、フィルタ式、熱泳動式、スクラバー式等の回収手段によって回収すると良い。

[0067] また、合成された水素（$H_2$）は、排出ガス中に含有されて反応器から排出される。この排出ガス中に含有される水素は、一般的な水素回収方法により分離、回収することができる。水素回収方法としては、膜分離法、化学吸着法、物理吸着法、深冷分離法、吸着剤法等が挙げられる。これらの中でも、水素回収方法としては、膜分離法が好ましい。膜分離法に使用する水素分離膜としては、ポーラス材、パラジウム、合金系等からなる膜が挙げられる。水素の回収は、カーボンナノチューブの分離回収前に行っても良く、カーボンナノチューブの分離回収後に行っても良い。

[0068] また、本発明の製造方法では、液相担持法ないし気相担持法で触媒原料を支持体に付着させ、焼成することで支持体に触媒を担持させる方法を採用してもよい。この場合、焼成は反応器中で行ってもよく、焼成炉を別途用意して反応器外で支持体への触媒の担持を行った後、この触媒を担持した支持体を反応器内に導入してもよい。

[0069] また、本発明の製造方法では、必ずしも反応器中でカーボンナノチューブを支持体から分離する必要はない。すなわち、反応器中からカーボンナノチューブが付着した状態の支持体を回収し、反応器外で支持体からカーボンナノチューブを分離し、回収してもよい。このときの分離方法は特に限定されない。

[0070] 〔反応温度〕

上述の各工程及びその繰り返しは、支持体を１００℃以上、１２００℃以下の温度に保持した状態で行うことが好ましい。更に、各工程及びその繰り返しにおいて、支持体の温度の変動が５００℃以下であることが好ましい。支持体の温度の好ましい下限を１００℃としたのは、触媒の担持やカーボンナノチューブの分離などの工程において、反応器内に液体状態の水を導入し

ないことを意図している。液体状態の水を用いてしまうと、カーボンナノチューブ合成条件を整えるのに時間的、および熱的損失がとても大きくなる為である。支持体の温度の好ましい上限を１２００℃としたのは、炭素源が熱分解して煤になる温度以下にすることを意図している。この温度は、炭素源の種類によって異なる。また、カーボンナノチューブ及び水素をより効率的に合成する観点から、支持体は６００℃以上、１０００℃以下の温度に保持することがより好ましい。

[0071] ここで熱分解の温度を幾つか例示する。炭素源が反応性の低い芳香族やメタンの場合は、熱分解の温度は１２００℃程度である。他のアルカンの場合は、熱分解の温度は１０００℃程度である。反応性の高いアルコール、アルケン、アルキンの場合は、熱分解の温度は９００℃程度である。支持体の温度変動は小さい方が好ましいが、残留炭素の燃焼等によって５００℃以下程度の変動は生じる。５００℃以下程度の温度変動は時間的ロスも小さい。また、カーボンナノチューブ及び水素をより効率的に合成する観点から、支持体の温度変動は１００℃以下に抑えることがより好ましい。

[0072] 〔反応時間〕

上述の各工程を繰り返し行う場合、その繰り返しの周期は、１０秒以上１０時間以内であると良い。繰り返しの周期中のカーボンナノチューブ及び水素の合成時間は、繰り返し周期の時間の１０％以上、９９．９９％以下であると良い。繰り返しの周期中のカーボンナノチューブの分離と触媒再担持の時間は、数十秒で良い。カーボンナノチューブ及び水素の合成の時間範囲は、カーボンナノチューブの長さをどの程度にするかの目的に応じて変わる。合成時間が長ければ、長いカーボンナノチューブの合成ができる。この合成時間は、材料の種類、必要なカーボンナノチューブの長さによって、決定されるものであり、上述の値に限定されるものではない。同様に、カーボンナノチューブの分離、触媒の再担持、支持体の再生に必要な時間は、材料の種類、加熱温度等によって、決定されるものであるため、上述の値に限定されるものではない。

[0073] 〔支持体〕

支持体は、可能な限り支持体の表面積を大きくできるものが良い。しかし、１μｍよりも小さい微細構造を支持体に形成して支持体の表面積を増やしても、カーボンナノチューブによって微細構造は速やかに閉塞してしまい、また微細構造内からカーボンナノチューブを回収するのは困難な為、実質的な効果はない。そこで、支持体がその内部もしくは周囲に幅０．０３ｍｍ以上３０ｍｍ以下のガス流路を有すことが好ましい。

[0074] つまり、幅０．０３ｍｍ以上３０ｍｍ以下の流路では、露出している支持体の表面積を大きく保ちつつ、同時に小さい抵抗でガスを流通させやすく、カーボンナノチューブの回収も容易である。上述のように、支持体は、単位体積当たりの表面積が大きいものが良く、具体的には１μｍより小さい微細構造による表面を除外した表面として、０．１$mm^2$／$mm^3$以上の比表面積を有するものが好ましい。更に、支持体は、１$mm^2$／$mm^3$以上１０００$mm^2$／$mm^3$以下の比表面積を有するものが最も好ましい。また、支持体は、例えば、断面形状が四角形の四角パイプを並べたような構造として知られているハニカム構造であっても良い。

[0075] ハニカム構造以外でも、支持体は、多数の板材を並べたもの、波形の板材を並べたもの、断面矩形の角パイプを並べたような構造のもの等であっても良い。また、支持体は、多孔質状、ファイバー状、チューブ状、ワイヤー状、網状、格子状、スポンジ状、板状、層状等の構造のものであっても良く、これらの支持体は反応器中に固定されて利用されると良い。更に、支持体は、粉末状、ビーズ状等の粒子であっても良い。粒子の場合は、反応器中に充填し、固定層状態ないし流動層状態で用いる。特に流動層状態で用いると均一に混合でき、更にカーボンナノチューブ合成中ないし合成後に粒子間の摩擦によりカーボンナノチューブを粒子から分離できる為に、特に好ましい。

[0076] 耐熱性、耐腐食性、耐薬品性、機械的強度特性等が良い理由から、セラミックスを支持体の材料に用いることが好ましい。支持体には、Ｏ、Ｎ、Ｃ、Ｓｉ、Ａｌ、Ｚｒ、及びＭｇの中から選択される１以上の元素を含む公知の

酸化物系、窒化物系、炭化ケイ素系等のセラミックスを用いると良い。しかしながら、支持体はセラミックスに限定されるものではなく、W、Ｔａ、Ｍｏ、Ｔｉ、Ａｌ、Ｆｅ、Ｃｏ、及びＮｉの中から選択される１以上の元素を含む金属又は合金からなる金属素材や、炭素を用いても良い。特に、支持体は、アルミナビーズないしジルコニアビーズであることが最も好ましい。

[0077] 前述した支持体の加熱は、次の方法を採用して行うと良い。支持体を加熱することで触媒を高温化し、炭素源を含む原料ガスを供給してカーボンナノチューブ及び水素の合成を行う。支持体の加熱は、その支持体を直接加熱又は間接的に加熱する手段により行うことができる。特に、高温に加熱された加熱炉内に支持体を配置する手段を用いることが好ましい。具体的には、本発明では、カーボンナノチューブを熱ＣＶＤ法により合成する。この熱ＣＶＤ法は、気体、又は液体原料を気化し、その蒸気の気相中、或いは基材表面での化学反応により薄膜を形成する方法である。

[0078] この化学反応を起こさせるエネルギーを、基材や反応容器壁から熱エネルギーの形で与えるものが熱ＣＶＤ法として知られている。この加熱方法は、反応器全体を加熱炉により加熱することでカーボンナノチューブを合成するものでも良い。また、支持体を通電加熱することでカーボンナノチューブを合成しても良い。つまり、反応器全体を加熱炉により加熱する代わりに、支持体を通電加熱することでカーボンナノチューブを合成しても良い。

[0079] 〔担体とその供給〕

触媒担体（担体層）は、Ｓｉ、Ａｌ、Ｍｇ、Ｚｒ、Ｔｉ、Ｏ、Ｎ、Ｃ、Ｍｏ、Ｔａ及びWの中から選択される１以上の元素を含む。例えば、触媒担体は、$SiO_2$、$Al_2O_3$やＭｇＯ等の酸化物、$Si_3N_4$やＡｌＮ等の窒化物、ＳｉＣ等の炭化物で形成されていると良い。特に$Al_2O_3$－$SiO_2$の複合酸化物が好ましい。触媒担体の原料は、反応器に、気体状態で供給される。触媒担体の原料が常温の液体又は固体の場合、これを気体化させて、反応器に、気体状態で供給することもできる。供給された気体状態の触媒担体の原料は、支持体上に接触して、担持され、支持体上に触媒担体を形成する。

[0080] 更に、反応器全体を加熱炉により加熱するときは、常温の液体又は固体の触媒担体の原料を、反応器内に直接供給することもできる。これらの原料は、加熱された反応器の熱によって蒸発される。よって、支持体に、気体状態の原料として供給される。また、触媒担体と触媒を同時に担持することもできる。触媒担体は、平均膜厚が１ｎｍ以上１００ｎｍ以下であると良い。触媒担体の再担持は、上述の触媒担体の担持と同様に、気体状態の触媒担体の原料を加熱雰囲気に供給して行なわれる。また、触媒担体の再担持は、触媒担体と触媒を同時に担持することで行うこともできる。

[0081] 更に、反応器の外で支持体粒子上に担体層ないし担体原料の層を形成することもできる。例えば、$Al_2O_3$担体を用いる場合は、硝酸塩、酢酸塩、塩化物、水酸化物等のＡｌを含む塩の水溶液を用い、水溶液に支持体粒子を浸漬させる、ないし支持体粒子に水溶液を塗布した後に、乾燥させることで担体原料の層を支持体粒子上に形成することができる。担体原料層の形成された支持体粒子を、高温の反応器内に導入することで、担体原料層を熱分解して$Al_2O_3$担体層を形成できる。また、反応器とは別の高温容器を用い、担体原料層をあらかじめ熱分解してから、反応器内に支持体粒子を導入することもできる。更に、アルミニウムのアルコキシドのアルコール溶液を用い、担体原料の層を形成しても良い。

[0082] 触媒は、成分にＶ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｍｏ、Ｗ及びＡｕの中から選択される１以上の元素を含むものが良い。また、触媒は、上述した触媒担体（担体層）又は触媒担体を兼ねた支持体の上に形成される。触媒の大きさは、直径が０．４ｎｍ以上１５ｎｍ以下であることが好ましい。触媒はＦｅまたはＣｏであることが好ましい。

[0083] 触媒担体と触媒との組み合わせとしては、カーボンナノチューブの生産性の観点から、触媒担体が$Al_2O_3$であり、触媒がＦｅであることが好ましい。また、直径が小さいカーボンナノチューブを効率的に得る観点からは、触媒担体が$Al_2O_3$であり、触媒がＣｏであることが好ましい。

[0084] 本発明の触媒の作製は次のように行う。本発明の触媒は、触媒の原料を気

体化させ、それを支持体上に接触させることで担持することができる。触媒は、反応器に、気体状態で供給される。触媒は、常温の液体又は固体の原料を反応器に供給して、反応器内の加熱雰囲気の熱によって原料を蒸発させて供給することもできる。触媒は、触媒の原料を気体化させた気体原料を支持体上に接触させることで担持する。支持体が触媒を担持する機能を有しない場合、触媒担体を支持体上に担持し、担持された触媒担体の上に触媒を担持する。

[0085] 更に、反応器の外で支持体粒子上の担体層上に、触媒粒子ないし触媒原料の層を形成することもできる。例えば、Ｆｅ粒子を触媒に用いる場合は、硝酸塩、酢酸塩、塩化物、水酸化物等のＦｅを含む塩の水溶液を用い、水溶液に支持体粒子を浸漬させる、ないし支持体粒子に水溶液を塗布した後に、乾燥させることで、触媒原料の層を支持体粒子上の担体層上に形成することができる。触媒原料層の形成された支持体粒子を、高温の反応器内に導入することで、触媒原料層を熱分解してＦｅ触媒粒子を形成できる。また、反応器とは別の高温容器を用い、触媒原料層をあらかじめ熱分解してから、反応器内に支持体粒子を導入することもできる。更に、担体原料と触媒原料の混合溶液を用いることで、支持体粒子上に担体と触媒を同時に担持することもできる。

[0086] 支持体が触媒を担持する機能を有する場合、支持体上に直接に触媒を担持する。また、触媒の再担持は、触媒担体と触媒とを同時に担持することで行うこともできる。再担持の前に、触媒が担持された支持体は再生処理することが好ましい。支持体の再生処理は、定期的、又は不定期に行うことができる。支持体の再生処理は、分離時に残留するカーボンナノチューブや、副生物のグラファイト・アモルファスカーボンを除去する為の酸化処理を伴うと良い。合成されたカーボンナノチューブの分離時に、触媒の多くは担体上に残る。

[0087] カーボンナノチューブ及び水素の合成を続けていると、触媒のナノ粒子は、粗大化して触媒機能を失うことがある。また、触媒のナノ粒子が粗大化す

ると、触媒上に合成されたカーボンナノチューブの特性が変化することがある。そのため、失活した触媒の上に触媒担体を担持し、更に触媒を担持することで、触媒の担持された支持体の機能の再生を行う。上記酸化処理は、酸素を元素として含むガスを加熱状態の支持体上に流通させる方法であっても良い。

[0088] 上記方法により支持体の再生処理を行い、触媒担体及び触媒の再担持を行うと、触媒担体及び触媒が十分な厚さで多層化され、触媒の活性が維持ないし向上するとともに、支持体からのカーボンナノチューブの分離も容易なものとなる。したがって、本発明の方法によりカーボンナノチューブ及び水素の合成を繰り返し行うことで、高い生産性でカーボンナノチューブ及び水素を製造することが可能となる。

[0089] 〔炭素源とその供給〕

炭素源は、炭素原子及び水素原子を含有し、加熱状態で分解されるものである。炭素源は、アルキン・アルケン（オレフィン炭化水素）、アルカン（パラフィン炭化水素）、アルコール類、エーテル類、アルデヒド類、ケトン類、芳香族炭化水素、熱分解性高分子及び石油の中から選択される１以上を含むと良い。これらの中でも、炭素源は、アルキン、アルケン、アルカン及び芳香族炭化水素のような、炭素原子及び水素原子のみからなる炭化水素であることが好ましく、反応性の高いアセチレンであることがより好ましい。炭素源は、反応器内に、気体状態で供給されると良い。炭素源は、常温の液体又は固体の原料を反応器に供給して、反応器内の加熱雰囲気の熱によって原料を蒸発させて供給することもできる。炭素源は、炭素源のみからなる気体として供給しても良く、キャリアガス等の気体と混合して供給しても良い。

[0090] 炭素源を含む原料ガスを、好ましくは０．００１ＭＰａ（０．０１気圧）から１．０１３ＭＰａ（１０気圧）で支持体上に流通させることで熱ＣＶＤ法を行う。具体的には、炭素源を含む気体を０．００１ＭＰａ（０．０１気圧）から１．０１３ＭＰａ（１０気圧）で前述した触媒に送気させることで

、カーボンナノチューブ及び水素の合成を行う。このとき、好ましくは、炭素源蒸気を、水素、アルゴン、窒素等のキャリアガスに混合して、前述した触媒に送気する。

[0091] 〔生成物〕

合成されたカーボンナノチューブの直径は、０．４ｎｍ以上１０ｎｍ以下であると良い。カーボンナノチューブの直径は、触媒の種類、その大きさによって決定されるものであり、この値に限定されるものではない。カーボンナノチューブの長さは、合成時間によって決定されるものであり、短いカーボンナノチューブを必要とする用途の場合は、合成時間を短くする。長いカーボンナノチューブを必要とする用途の場合は、合成時間を長くする。

[0092] カーボンナノチューブは、単層のものであっても良く、複数の層から構成されるものであっても良い。カーボンナノチューブは、１層以上１０層以下の層から構成されると良い。本発明のカーボナノチューブ及び水素の製造方法は、各種構造のカーボンナノチューブの製造が可能であるが、ＳＷＣＮＴの製造に適した方法である。また、本発明の製造方法では、触媒の大きさ、成分を制御することで、各種構造のカーボンナノチューブの製造が可能である。従来の製造方法では、ＳＷＣＮＴを効率良く生産することが困難であったが、本発明の製造方法によれば、ＳＷＣＮＴの生産効率を飛躍的に向上させることができる。

[0093] 〔分離・回収〕

合成されたカーボンナノチューブは、触媒、触媒担体、支持体等の表面又は近傍に、積層、又は滞留するので、これを分離してカーボンナノチューブのみを回収する、ないし支持体とともに回収する必要がある。

[0094] 反応器内でカーボンナノチューブの分離を行う場合、合成されたカーボンナノチューブは、触媒、触媒担体、支持体等の表面又は近傍に、積層、又は滞留しているところから、非定常のガスパルス又は定常の分離ガス流によりカーボンナノチューブを分離すると良い。非定常のガスパルスとは、アルゴン、窒素等の不活性ガスの流速を、一定周期でパルス状の流れを作ることを

いう。定常のガス流とは、流速が一定の不活性ガス流ないし炭素源ガス流をいう。支持体上のカーボンナノチューブは、分離ガス流による動圧で分離される。密度、速度を有する流体の有する運動エネルギーは、圧力のディメンジョンを有しており、これが動圧である。この動圧により分離されたカーボンナノチューブを含む気体から、適当な回収手段によって、カーボンナノチューブを回収することができる。回収手段としては、フィルター、サイクロン等を用いることができる。フィルターの場合、この動圧により分離されたカーボンナノチューブを含む気体をフィルターで濾過して、カーボンナノチューブをフィルター上で捕集することができる。

[0095] サイクロンの場合は、この動圧により分離されたカーボンナノチューブを含む気体から、サイクロン式の分離器によって、その慣性力の差を利用して、カーボンナノチューブを分離、回収できる。更に、分離されたカーボンナノチューブを含む気体を液体と接触させ、カーボンナノチューブを液体中に捕集することもできる。また更に、分離されたカーボンナノチューブを含む気体をガス流により、このガス流の温度より低温の固体壁又は液体壁に接触させて、カーボンナノチューブを熱泳動で捕集することもできる。

[0096] また、反応器外でカーボンナノチューブの分離を行う場合、カーボンナノチューブが付着した状態の支持体を反応器中から回収し、支持体からカーボンナノチューブの分離を行う。支持体が多孔質状、ファイバー状、チューブ状、ワイヤー状、網状、格子状、スポンジ状、板状、層状等の構造のものの場合は、機械操作で支持体を反応器から取り出すと良い。支持体が粉末状、ビーズ状等の粒子である場合は、ガス流により支持体を反応器から上方に流出させる方法、重力により支持体を反応器から下方に流出させる方法、機械的操作により支持体を取り出す方法などを採用できる。反応器外に取り出した支持体からのカーボンナノチューブの分離方法は特に限定されない。

[0097] 〔製造工程〕

本発明のカーボンナノチューブ及び水素の製造方法の概要は、次の通りである。本発明は、カーボンナノチューブを大量に製造でき、それと同時に水

素も製造できる点に特徴がある。まず、比表面積の大きい固体の支持体を用意する（第１工程）。そして、支持体上に触媒担体を担持する（第２工程）。支持体は、触媒担体を兼ねることもできる。担体原料蒸気を供給し触媒担体の層を成膜する方法に加え、例えば、支持体の表面を直接担体として利用することも、支持体の表面を酸化処理などして、酸化層を作り、これが触媒担体を兼ねることもできる。

[0098] そして、触媒担体上に、ナノ粒子の触媒を担持する（第３工程）。この支持体上の触媒を加熱し、原料ガスとして、キャリアガス等に混合された揮発性化合物である炭素源を供給しながらカーボンナノチューブを成長させ、同時に水素を合成する（第４工程）。カーボンナノチューブ及び水素の合成後、支持体、触媒、触媒担体等の表面又は近傍に、堆積、又は滞留しているカーボンナノチューブを、不活性ガス等の分離ガスを送風して分離する（第５工程）。この分離ガスは、一定周期で繰り返すパルス状で送風、又は一定速度で送風される。そして、分離されたカーボンナノチューブを、適当な回収手段によって回収する（第６工程）。更に、排出ガス中に含まれる水素を、適当な回収手段によって回収する（第７工程）。

[0099] その後、ナノ粒子の触媒が付いている支持体を再生する（第８工程）。つまり、支持体を繰り返し利用するためには、支持体上の触媒の再担持を行う。ただし、この支持体の再生は、定期、又不定期の間隔で行っても良い。言い換えると、この支持体の再生は、必要に応じて行なうことが好ましい。複数回繰り返してカーボンナノチューブの合成、回収を行なってから、触媒の触媒機能が低下したときに、この支持体の再生を行なうと良い。そして、前述した周期で支持体上の触媒を加熱し、炭素源を供給しながらカーボンナノチューブの成長及び水素の合成を行う（第４工程）。このように、ナノ粒子触媒付きの支持体を再生し、カーボンナノチューブ及び水素の合成を擬連続的に行う。

[0100] また、前述の第５工程にて、支持体、触媒、触媒担体等の表面又は近傍に、堆積、又は滞留しているカーボンナノチューブを、支持体ごと反応器の外

に回収しても良い（第５工程）。反応器の外に回収された支持体からカーボンナノチューブを、適当な手段によって分離・回収する（第６工程）。更に、排出ガス中に含まれる水素を、適当な回収手段によって回収する（第７工程）。

[0101] その後、あらかじめ触媒原料ないし触媒粒子を担持させた支持体を加熱状態の反応器内に導入する（第８工程）。つまり、支持体ごと触媒を入れ替えることで、触媒の機能を再生する。そして、前述した周期で支持体上の触媒を加熱し、炭素源を供給しながらカーボンナノチューブの成長及び水素の合成を行う（第４工程）。このように、ナノ粒子触媒付きの支持体の導入と回収を繰り返し、カーボンナノチューブ及び水素の合成を擬連続的に行う。このような製造方法においても、温度一定のまま、支持体ごとカーボンナノチューブを回収し、フレッシュな支持体を供給することで、良好な生産性を得ることができる。また、触媒は支持体上に固定されているため、カーボンナノチューブと触媒付き支持体との分離は容易に行うことができる。また、支持体ごとカーボンナノチューブを回収する場合でも、支持体の導入と、カーボンナノチューブ及び$H_2$の同時製造とは、時間的に切り替えて行う。すなわち、触媒原料を供給して支持体上に触媒を付着させる場合でも、触媒原料が付着した支持体を反応器に供給する場合でも、触媒粒子を担持させた支持体を反応器に供給する場合でも、触媒粒子を作る工程とカーボンナノチューブを合成する工程とが時間的に分かれているため、得られるカーボンナノチューブの純度の向上や触媒の高度な制御などが可能となる。

[0102] 以上の第１～第８工程は、本発明の製造方法の好適な一実施形態であるが、先に述べた通り、本発明の製造方法は他の実施形態も取り得る。

[0103] 上述した第１～第８工程を含む製造方法は、背景技術で説明した、Ａ方法とＢ方法を組み合わせた合成方法と位置づけることができる。つまり、Ｂ方法の担持触媒を、比表面積の大きい支持体を用いて作製することで、擬似的に二次元空間から三次元空間へと展開する方法である。更に、触媒担持、合成、分離の工程を時間的に切り替えて行ない、繰り返している。この切り替

え、繰り返しのとき、支持体を加熱状態に保っている。このため、カーボンナノチューブを大まかに連続的に、緊密に言えば、擬連続的に製造できる。

[0104] 上述した反応器内でカーボンナノチューブを分離ガスにより分離する方法を用いる第１～第８工程を含む製造方法では、支持体を加熱状態のまま、炭素源と触媒原料及び／又は炭素除去ガス流を、時間で切り替えて供給している。このように、ガス流を切り替えると、生成物のカーボンナノチューブに触媒が混入することを防ぐことができる。また、炭素源も、触媒原料も、１つの供給部から供給することが可能になる。よって、気体供給用の供給管の数を減らすことができ、コスト削減に貢献できる。本発明では、後述の実施例１に示したように、不純物は１％以下に抑えられる。

[0105] 実施例１には、平均膜厚１５ｎｍの担体層と平均膜厚１．５ｎｍの触媒を担持した後、約０．５ｍｍの長さのカーボンナノチューブを成長させている。カーボンナノチューブの分離時に、触媒の殆どが支持体上に残り、炭素以外の不純物は１％以下に抑えられる。

[0106] 以下、図面を参照しながら本発明の実施の形態を具体的に説明する。なお、以下では、上述した反応器内でカーボンナノチューブを分離ガスにより分離する方法を用いる第１～第８工程を含む本発明のカーボンナノチューブ及び水素の製造方法を行う上で好適な、カーボンナノチューブ及び水素の同時製造装置について説明する。図１は、カーボンナノチューブ及び水素を製造するための本発明の実施の形態のカーボンナノチューブ及び水素の同時製造装置の概要を示す概略図である。図１に図示するように、本発明のカーボンナノチューブ及び水素の同時製造装置は、縦置きに設置された反応器１、加熱器４、サイクロン７、水素回収装置１０からなる。反応器１は、カーボンナノチューブ及び水素を合成するための反応器である。反応器１の上部は直径が太くなっており、下部は多孔質板２により仕切られている。多孔質板２には、多数の孔を設けている。

[0107] 反応器１の下部には、気体を供給するための供給管５が接続されている。供給管５から気体が供給されて、多孔質板２の孔を通って、反応器１内に供

給される。この気体としては、担体原料蒸気、触媒原料蒸気、炭素源等の原料ガス、そして、水素、アルゴン、窒素等のキャリアガスが供給される。しかし、別の供給管を反応器の側部、上部に設けて、上述の原料ガス、キャリアガス等の一部を供給することができる。

[0108] 反応器１の上部には、反応器１から排出される気体用の排出管６が接続されている。この反応器１の中に、支持体の粒子３を充填し配置している。図１に示すように、反応器１の中に配置された粒子３は、点で示されている。反応器１の外側を覆うようにして、加熱器４が設けられている。加熱器４が駆動されると、これが発熱し、粒子３が熱伝導により加熱され、所定の温度にまで加熱される。図１に図示するように、サイクロン７は、反応器１から排出された気体からカーボンナノチューブを分離するためのものである。図１に図示するように、水素回収装置１０は、カーボンナノチューブが分離された排出ガスから水素を分離し、回収するためのものである。

[0109] 反応器１と接続されている排出管６は、サイクロン７に接続されている。これにより、反応器１からの排出気体が、サイクロン７に供給される。粒子３が加熱された状態で、担体原料蒸気および触媒原料蒸気を流通させると、粒子３の上に触媒が形成される。触媒付きの粒子３の概念図を図２の（ａ）に示している。図２の（ａ）に図示するように、粒子３の上に層状の担体（担体層）１４と、担体１４に一部埋もれた形で球状の触媒１５が形成される。触媒１５はナノ粒子であり、その粒径は約０．４ｎｍ～１５ｎｍである。粒子３が加熱されているため、その上に形成されている担体１４と触媒１５も加熱される。

[0110] これに炭素源が供給されると触媒１５にカーボンナノチューブが合成されて成長する。また、カーボンナノチューブが合成されるのと同時に、水素が合成される。炭素源蒸気は、反応器１の下方から、水素、アルゴン、窒素等のキャリアガスと共に原料ガスとして送られ、所定時間の間に炭素源が供給され、カーボンナノチューブ及び水素が合成される。カーボンナノチューブ及び水素の合成後には、カーボンナノチューブを粒子３から分離して、回収

する。カーボンナノチューブを粒子３から分離するためには、分離ガスを反応器１内に供給管５から供給して行う。この分離ガスの風速は、カーボンナノチューブを粒子３、つまり、触媒１５から分離する程度の強さでなければならない。

[0111] 分離ガスの供給は、分離ガスの供給、供給の停止を交互に繰り返して行う、即ちパルス状に送気される。更に、カーボンナノチューブは長く成長する程、小さい風速で分離できる為、一定流速で原料ガスを流通し、長く成長したカーボンナノチューブを粒子から分離することができる。また、カーボンナノチューブ合成時のガスに、分離ガスの機能を持たせることもできる。分離ガスに同伴されたカーボンナノチューブは、サイクロン７を通してカーボンナノチューブを回収する。サイクロン７に供給されたガスから、その慣性力の差を利用して、カーボンナノチューブを分離、回収できる。サイクロン７の第１排出口８から分離ガス、第２排出口９からカーボンナノチューブが排出される。

[0112] さらに、反応器１内で固定層状態でなく流動層状態でカーボンナノチューブの合成を行うと、粒子３同士が衝突する際の摩擦によりカーボンナノチューブが剥離してくるため、合成時に定常的にカーボンナノチューブを分離できて好適である。また、合成後に分離ガスを高速に通気し流動化状態を激しくすることで、カーボンナノチューブを定期的ないし不定期に分離しても良い。分離され気流に同伴されたカーボンナノチューブは、サイクロン７を通して回収される。

[0113] カーボンナノチューブと同時に合成された水素は、カーボンナノチューブの分離回収前、又は、カーボンナノチューブの分離回収後に回収される。例えば、カーボンナノチューブ合成時の原料ガスに分離ガスの機能を持たせ、カーボンナノチューブの合成を行いながらカーボンナノチューブの分離を行う場合には、カーボンナノチューブは水素を含む排出ガスに同伴されてサイクロン７に運ばれて回収され、続いてカーボンナノチューブと分離された排出ガスが水素回収装置１０に運ばれて水素が回収されることとなる。一方、

原料ガスの供給によるカーボンナノチューブ及び水素の合成と、分離ガスの供給によるカーボンナノチューブの分離とを別々に行う場合には、原料ガスを供給して合成を行った後の排出ガスが、水素を含有した状態で水素回収装置１０に運ばれて水素が回収され、続いて分離ガスの供給によって、カーボンナノチューブが分離ガスに同伴されてサイクロン７に運ばれ、回収されることとなる。

[0114] 図３には、カーボンナノチューブ及び水素を合成するときのプロセスフローを示している。全体としては、支持体の準備、担体の担持、触媒の担持、カーボンナノチューブ及び水素の合成、カーボンナノチューブの分離、カーボンナノチューブの回収、水素の回収、そして触媒の再生の工程からなる。各工程について詳しく説明する。

[0115] 支持体と触媒にどんな種類のものを用いるかで種々の変形態様が存在する。本実施の形態は、支持体の例として、ビーズ状の粒子を用いている。カーボンナノチューブの合成では、支持体の比表面積が生産性を左右する大きな要素である。しかし、ナノメータスケールの微細構造で比表面積を大きくしても、気体原料の拡散律速となり、つまり反応する気体原料が支持体に接触する速さによって反応速度がきまるので、表面の一部しか活用できない。

[0116] またナノメータスケールの微細構造は、成長してくるカーボンナノチューブにより閉塞してしまい速やかに機能を失ってしまう、また微細孔内に形成したカーボンナノチューブの回収が困難という問題がある。更に、支持体を通してガスを流通するのも困難となる。その為、ガス境膜と同程度のサイズスケールの構造体で比表面積を稼ぎ、同時にガスの流路を確保する必要がある。従来は、１枚の基板を支持体に用いてきた。基板は二次元構造を有しガス流路の確保も容易だが、反応器中の３次元空間の極一部しか利用できない。そこで、基板ではなく粒子とし、反応器中に充填することで、ガス流路を確保しつつ表面積を増やすことができる。

[0117] 例えば、直径ｄの粒子を$N^3$個充填すると表面積は$\pi d^2 N^3$となり、直径がＮｄの円板１枚を設置した場合の表面積$\pi N^2 d^2 / 4$とくらべ４Ｎ倍まで増

やすことができる。この観点からもビーズ状の粒子は理想的な構造を有す。粒子は、直径０．２ｍｍ～２ｍｍ程度のセラミックスで構成され、その比表面積は直径をｄとすると、（πｄ$^2$）／（πｄ$^3$／６）＝６／ｄ［ｍｍ$^2$／ｍｍ$^3$］で、ｄ＝０．５［ｍｍ］で１２［ｍｍ$^2$／ｍｍ$^3$］となる。一方で、粒子間の隙間は粒径と同程度となる為、０．０３ｍｍ以上３０ｍｍ以下のガス流路幅は十分に確保できる。

[0118] 〔担体及び触媒の担持〕

支持体として粒子を充填した反応器を加熱した上で、担体原料蒸気を流通し支持体を覆うように担体を堆積させる。支持体に担体の機能も持たせることも可能であり、その際には担体を担持する必要は必ずしもない。次に、触媒原料蒸気を流通して、触媒となるナノ粒子を担持する。なお、担体原料蒸気と触媒原料蒸気を同時に供給し、担体と触媒を同時に担持することもできる。

[0119] この際は、担体上に触媒が偏析し、やはり担体上に触媒ナノ粒子が形成する。なお、支持体粒子が固定層状態で担体と触媒の担持を行うこともできるが、支持体粒子が流動層状態で担体と触媒の担持を行うと支持体粒子が均一に混合される為、担体および触媒も均一に担持できてより好適である。

[0120] なお、図４のように、触媒の原料となる担体原料と触媒原料を支持体上に付着させ、反応器中で加熱処理することで支持体上に触媒を担持させてもよい。また、担体原料と触媒原料を付着させた支持体を活性化処理して触媒を担持させた支持体を用意し、これを反応器内に充填させてもよい。この場合、触媒を支持体に担持させる触媒担持工程を反応器内で行う必要はない。なお、担体原料と触媒原料を支持体上に付着させる方法として、これらの原料を溶解した溶液に支持体を含浸させた後に乾燥させても、これらの原料を溶解した溶液を支持体に塗布した後に乾燥させても良い。また、物理蒸着法、スパッタ法、ＣＶＤ法などで、気体状の担体原料と触媒原料を支持体の上に付着させても良い。更に支持体に担体の役割を兼ねさせて、支持体上に触媒原料を直接付着させても、支持体上に触媒粒子を直接担持させても良い。

[0121] 〔支持体上でのカーボンナノチューブ及び水素の合成〕

加熱された、触媒が担持された支持体上に炭素源蒸気を流通すると、支持体上にカーボンナノチューブを合成することができ、同時に水素を合成することができる。支持体粒子が固定層状態でカーボンナノチューブ及び水素の合成を行うこともできるが、支持体粒子が流動層状態でカーボンナノチューブ及び水素の合成を行うと支持体粒子が均一に混合される為、カーボンナノチューブを均一に合成できるとともに、水素を効率的に合成できてより好適である。

[0122] 〔支持体からのカーボンナノチューブの分離〕

合成されたカーボンナノチューブと担持触媒との分離は、分離ガスを供給して行われる。分離ガスは、合成に不活性な気体を一定速度で一定時間の間供給と停止を繰り返す方法、即ちパルス状に変化させて供給するガスパルス、又は連続した一定流速で供給する分離ガスでも良い。また、カーボンナノチューブ合成に活性な気体を、分離ガスとして用いても良い。さらに、固定層状態でなく流動層状態でカーボンナノチューブの合成を行うと、粒子同士が衝突する際の摩擦によりカーボンナノチューブが剥離してくるため、合成時に定常的にカーボンナノチューブを分離できてより好適である。また、合成後に分離ガスを高速に通気し流動化状態を激しくすることで、カーボンナノチューブを定期的ないし不定期に分離しても良い。

[0123] 〔支持体からのカーボンナノチューブの分離〕

合成されたカーボンナノチューブと担持触媒との分離は、分離ガスを供給して行われる。分離ガスは、合成に不活性な気体を一定速度で一定時間の間供給と停止を繰り返す方法、即ちパルス状に変化させて供給するガスパルス、又は連続した一定流速で供給する分離ガスでも良い。また、カーボンナノチューブ合成に活性な気体を、分離ガスとして用いても良い。さらに、固定層状態でなく流動層状態でカーボンナノチューブの合成を行うと、粒子同士が衝突する際の摩擦によりカーボンナノチューブが剥離してくるため、合成時に定常的にカーボンナノチューブを分離できてより好適である。また、合

成後に分離ガスを高速に通気し流動化状態を激しくすることで、カーボンナノチューブを定期的ないし不定期に分離しても良い。

[0124] なお、支持体からのカーボンナノチューブの分離は必ずしも反応器内で行う必要はなく、カーボンナノチューブが付着した状態の支持体を反応器中から回収した後に、支持体からのカーボンナノチューブの分離を行ってもよい。このときの分離方法は特に限定されない。また、この場合、下記のカーボンナノチューブの回収も反応器外で行う。

[0125] 〔カーボンナノチューブの回収〕

分離され気流に同伴されたカーボンナノチューブを回収する。この回収に関して種々の方法が可能である。例えば、分離されたカーボンナノチューブを含む気体をフィルターで濾過して、カーボンナノチューブをフィルター上に捕集することができる。また、サイクロンを利用して、カーボンナノチューブをその他の気体から分離できる。

[0126] 〔水素の回収〕

合成後に反応器から排出される排出ガスに含有された水素（$H_2$）を回収する。この排出ガス中に含有された水素は、一般的な水素回収方法により分離、回収することができる。水素回収方法としては、膜分離法、化学吸着法、物理吸着法、深冷分離法、吸着剤法等が挙げられる。これらの中でも、水素回収方法としては、膜分離法が好ましい。膜分離法に使用する水素分離膜としては、ポーラス材、パラジウム、合金系等からなる膜が挙げられる。また、図３のプロセスフローでは、水素の回収をカーボンナノチューブの回収の後としたが、水素の回収は、カーボンナノチューブの分離及び回収の前に行っても良い。

[0127] 〔触媒の再担持〕

カーボンナノチューブ及び水素の合成に伴い失活する触媒の再生は、カーボンナノチューブの大量合成、連続した生産、低価格化には重要な要素技術である。失活の原因には、触媒である金属ナノ粒子の酸化や炭化がまず挙げられるが、これらの失活した触媒は触媒を酸化した後に還元することで高活

性な金属状態に戻すことができる。しかしながら、より長時間触媒を利用すると、触媒である金属ナノ粒子の数が減り粒径が増える粗大化が起き、粗大化した金属ナノ粒子を再度微細化することは困難である。

[0128] 本実施の形態は、触媒を再担持することで、支持体の繰り返し利用を可能にした。このためには、まず、合成されたカーボンナノチューブを触媒から分離する。その後、残留したカーボンナノチューブや副生物であるグラファイト・アモルファスカーボンを除去する酸化処理を行う。酸化処理後は、担体原料蒸気を流通し、失活した粗大な触媒粒子を覆うように担体を堆積させる。更に、触媒原料蒸気を流通して、担体上に活性な微細な触媒粒子を再担持する。

[0129] なお、担体原料蒸気と触媒原料蒸気を同時に供給し、担体と触媒を同時に再担持することもできる。この際は、担体上に触媒が偏析し、やはり担体上に触媒粒子が形成する。なお、支持体粒子が固定層状態で担体と触媒の再担持を行うこともできるが、支持体粒子が流動層状態で担体と触媒の再担持を行うと支持体粒子が均一に混合される為、担体および触媒も均一に再担持できてより好適である。図３に示すように、酸化処理、担体の再担持は、必要に応じて行なうことができる。

[0130] また、カーボンナノチューブが付着した状態の支持体を反応器中から回収している場合には、新たに支持体を反応器中に導入し、触媒の担持を行う。このとき、図４のように予め触媒を担持させた支持体を導入してもよく、更にカーボンナノチューブを分離した支持体の上に触媒原料ないし触媒を担持した上で反応器に再度導入してもよい。

[0131] 〔繰り返し操作について〕

触媒の再担持の終わった支持体上に、炭素源蒸気を流通することでカーボンナノチューブ及び水素の合成を再開することができる。カーボンナノチューブ及び水素の合成、カーボンナノチューブの分離及び回収、水素の回収、支持体の酸化処理、担体と触媒の再担持の繰り返し操作の周期に対し、カーボンナノチューブ及び水素の合成の占める時間を長くすることが、カーボン

ナノチューブ生産性向上の鍵を握る。支持体粒子を固定層状態でカーボンナノチューブ及び水素の合成を行うと、カーボンナノチューブが長く成長するにつれ、炭素源蒸気が支持体上の触媒に届かなくなり、カーボンナノチューブ及び水素の合成速度が低下する。

[0132] この際は、カーボンナノチューブの支持体からの分離を早めに行う必要がある。一方で、支持体粒子を流動層状態でカーボンナノチューブ及び水素の合成を行うと、支持体粒子間の衝突の際の摩擦によりカーボンナノチューブが支持体粒子から剥離する。よって、支持体粒子上の触媒粒子への炭素源蒸気の供給が良好であり、触媒が失活するまでカーボンナノチューブ及び水素の合成を継続でき、より好適である。操作および合成条件等に依存するが、酸化処理と担体・触媒の再担持は１秒以上１０分以下で可能である。

[0133] 一方、カーボンナノチューブ及び水素の合成は１０秒以上１０時間以下で継続することが好ましい。よって、繰り返し操作の周期は１０秒以上１０時間以下であることが好ましく、周期の１０％以上９９．９９％以下の時間をカーボンナノチューブ及び水素の合成に用いることが好ましい。なお、繰り返し操作の周期とカーボンナノチューブ及び水素の合成の占める時間割合は上記に限定されるものではない。

[0134] 図５は、カーボンナノチューブ及び水素を製造するための本発明のカーボンナノチューブ及び水素の同時製造装置の他の例の概略図である。図５は、固定層ＣＶＤの場合の本発明のカーボンナノチューブ及び水素の同時製造装置の概要である。反応器２１は、上述と同様に横置型の円筒から構成されている。支持体の粒子２３は、ボード２２に積まれて、反応器２１内に配置されている。その他の動作は、上述の本発明のカーボンナノチューブ及び水素の同時製造装置と同様であり、その説明を省略する。また、図２の（ｂ）には、支持体が固定基板３の場合の触媒１５を示している。

## 実施例

[0135] 次に本発明の実施の形態を実施例によって詳細に説明する。

[0136] （実施例１）

本発明の実施例１を説明する。ここでは、支持体としてアルミナビーズを用い、その上に$Al_2O_3$担体を担持した。$Al_2O_3$担体は、アルミナビーズ上にスパッタ成膜した。アルミナビーズは、直径０．５ｍｍであった。$Al_2O_3$担体（担体層）の平均膜厚は、１５ｎｍであった。そして、$Al_2O_3$担体の上に、Ｆｅを触媒として担持した。この担持は、スパッタ担持により行った。$Al_2O_3$担体の上に担持したＦｅは、平均膜厚１．５ｎｍであった。この支持体を反応器に入れ、１．１ｖｏｌ％　$C_2H_2$／２６ｖｏｌ％　$H_2$／０．０６ｖｏｌ％$H_2O$／Ａｒ　ｂａｌａｎｃｅの常圧の原料ガスを、反応器に供給しながら、流動層状態にてカーボンナノチューブ及び水素を合成した。

[0137] 反応器は、図６に示した石英ガラス製のもので、固定層としても流動層としても利用できる縦置型ＣＶＤ反応器である。反応器内の反応部分の温度は、８２０℃であった。常圧の原料ガスの供給は、反応器の容積１$m^3$あたり６．７$m^3$／ｓ（室温換算で１．８$m^3$／ｓ）の供給量で１０分間行ない、カーボンナノチューブ及び水素を合成した。カーボンナノチューブ及び水素を合成後に、カーボンナノチューブの付着したアルミナビーズを反応器から取り出し、カーボンナノチューブを回収した。図７（ａ）～（ｇ）は、カーボンナノチューブの付着したアルミナビーズの走査型電子顕微鏡写真である。本実施例では、触媒の担持にスパッタ法を利用した為、アルミナビーズの半面にのみ触媒が担持された。そのため、カーボンナノチューブは、アルミナビーズの半面にのみ生えている。本実施例により流動層でカーボンナノチューブの合成をした結果、合成されたカーボンナノチューブは、高さ０．５ｍｍまで合成できた。１０分の合成時間の間に、反応器容積１$m^3$あたり$C_2H_2$を１３ｋｇ供給し、反応器容積１$m^3$あたり８．０ｋｇのカーボンナノチューブが合成できた。供給した１３ｋｇの$C_2H_2$には１２ｋｇの炭素原子と１ｋｇの水素原子が含まれているが、その内の６５％をカーボンナノチューブと$H_2$に変換できた。図８は、合成したカーボンナノチューブの透過型電子顕微鏡像である。直径３ｎｍ前後の単層カーボンナノチューブが合成できた。図９は、単層カーボンナノチューブの熱重量測定結果である。雰囲気ガスには空

気を用いた。４００℃以下での重量減少はアモルファスカーボンの燃焼によるものであり、アモルファスカーボンの混入は５ｗｔ％以下であった。６００℃前後での重量減少は単層カーボンナノチューブの燃焼によるものであり、７００℃以上に残留する重量は触媒の混入によるものである。触媒の混入は１ｗｔ％以下であった。

[0138] （実施例２）

本発明の実施例２を説明する。ここでは、支持体としてアルミナビーズを用いた。アルミナビーズは、直径０．５ｍｍであった。アルミナビーズを硝酸アルミニウム水溶液に含浸した後、乾燥・焼成することで、アルミナビーズの上に$Al_2O_3$担体を担持した。$Al_2O_3$担体が担持されたアルミナビーズを硝酸第二鉄水溶液に含浸した後、乾燥・焼成することで、アルミナビーズの上の$Al_2O_3$担体上にＦｅ粒子を担持した。この支持体を反応器に入れ、１．１ｖｏｌ％ $C_2H_2$／２６ｖｏｌ％ $H_2$／０．０６ｖｏｌ％$H_2O$／Ａｒ ｂａｌａｎｃｅの常圧の原料ガスを、反応器に供給しながら、流動層状態にてカーボンナノチューブ及び水素を合成した。

[0139] 反応器は、図６に示した石英ガラス製のもので、固定層としても流動層としても利用できる縦置型ＣＶＤ反応器である。反応器内の反応部分の温度は、８２０℃であった。常圧の原料ガスの供給は、反応器の容積１$m^3$あたり６．７$m^3$／ｓ（室温換算で１．８$m^3$／ｓ）の供給量で１０分間行ない、カーボンナノチューブ及び水素を合成した。カーボンナノチューブ及び水素を合成後に、カーボンナノチューブの付着したアルミナビーズを反応器から取り出し、カーボンナノチューブを回収した。図１０（ａ）～（ｃ）は、カーボンナノチューブの付着したアルミナビーズの走査型電子顕微鏡写真である。本実施例では、触媒の担持に溶液含浸法を利用した為、アルミナビーズの全面に触媒が担持された。そのため、カーボンナノチューブは、アルミナビーズの全面に生えている。本実施例により流動層でカーボンナノチューブの合成をした結果、合成されたカーボンナノチューブは、高さ０．２ｍｍまで合成できた。

[0140] （実施例３）

本発明の実施例３を説明する。ここでは、支持体としてアルミナビーズを用いた。アルミナビーズは、直径０．５ｍｍであった。反応器は、図６に示した石英ガラス製のもので、固定層としても流動層としても利用できる縦置型ＣＶＤ反応器である。アルミナビーズを反応器内に導入した後、反応器を８２０℃まで加熱し、保持した。Ａｒをキャリアガスとしてアルミニウムイソプロポキシド蒸気を反応器内に３分間導入し、$Al_2O_3$担体層をアルミナビーズ上に担持した。次に、Ａｒをキャリアガスとしてフェロセン蒸気を反応器内に１分間導入し、Ｆｅ触媒粒子を$Al_2O_3$担体層の上に担持した。

[0141] 次に、高温の反応器中に保持された、触媒の担持されたアルミナビーズの上に、原料ガスを供給することで、カーボンナノチューブ及び水素の同時合成を行った。常圧の原料ガスの供給は、反応器の容積１$m^3$あたり６．７$m^3$／ｓ（室温換算で１．８$m^3$／ｓ）の供給量で１０分間行ない、カーボンナノチューブ及び水素を合成した。カーボンナノチューブ及び水素を合成後に、カーボンナノチューブの付着したアルミナビーズを反応器から取り出し、カーボンナノチューブを回収した。図１１（ａ）～（ｂ）は、カーボンナノチューブの付着したアルミナビーズの走査型電子顕微鏡写真である。本実施例では、触媒の担持にＣＶＤ法を利用した為、アルミナビーズの全面に触媒が担持された。そのため、カーボンナノチューブは、アルミナビーズの全面に生えている。本実施例により流動層でカーボンナノチューブの合成をした結果、合成されたカーボンナノチューブは、高さ０．２ｍｍまで合成できた。

[0142] （実施例４）

本発明の実施例４を説明する。ここでは、支持体としてアルミナビーズを用いた。アルミナビーズは、直径０．５ｍｍであった。反応器は、図６に示した石英ガラス製のもので、固定層としても流動層としても利用できる縦置型ＣＶＤ反応器である。アルミナビーズを反応器内に導入した後、反応器を８２０℃まで加熱し、保持した。Ａｒをキャリアガスとしてアルミニウムイソプロポキシド蒸気を反応器内に１分間導入し、$Al_2O_3$担体層をアルミナ

ビーズ上に担持した。次に、Ａｒをキャリアガスとしてフェロセン蒸気を反応器内に１分間導入し、Ｆｅ触媒粒子を$Al_2O_3$担体層の上に担持した。

[0143] 次に、高温の反応器中に保持された、触媒の担持されたアルミナビーズの上に、原料ガスを供給することで、カーボンナノチューブ及び水素の同時合成を行った。常圧の原料ガスの供給は、反応器の容積１$m^3$あたり６．７$m^3$／ｓ（室温換算で１．８$m^3$／ｓ）の供給量で１０分間行ない、カーボンナノチューブ及び水素を合成した。カーボンナノチューブ及び水素を合成後に、分離ガスを導入して、アルミナビーズからカーボンナノチューブを分離して、更に排出ガスからカーボンナノチューブを分離・回収した。

[0144] 次に、酸素を含むＡｒガスを酸化ガスとして反応器内に１０分間導入し、カーボンナノチューブが分離されたアルミナビーズ上に残留する炭素を、酸化・除去した。次に、Ａｒをキャリアガスとしてアルミニウムイソプロポキシド蒸気を反応器内に１分間導入してアルミナビーズ上に$Al_2O_3$担体を再担持し、更にＡｒをキャリアガスとしてフェロセン蒸気を反応器内に１分間導入して$Al_2O_3$担体上にＦｅ触媒粒子を再担持した。以降、同様の操作で、カーボンナノチューブ及び水素の合成、支持体からのカーボンナノチューブの分離・回収、支持体上の残留炭素の除去、支持体上への担体・触媒の再担持を、反応器を８２０℃の加熱状態に保ったまま行った。

[0145] 図１２（ａ）～（ｍ）は、回収したカーボンナノチューブの写真である。繰り返し回数が増えるとともにカーボンナノチューブの量が増え、６回でカーボンナノチューブが満杯となった（図１２（ｇ））。回収器からカーボンナノチューブを取り出し、擬連続合成を続けると、次は２回（８回目）で回収器が満杯となった（図１２（ｉ））。以降は繰り返し操作２回毎に回収器が満杯となった（図１２（ｋ）、（ｍ））。繰り返し操作１回で、反応器容積１$m^3$あたり８．７ｋｇのカーボンナノチューブが合成できた。反応器容積１$m^3$あたりに供給した１３ｋｇの$C_2H_2$には１２ｋｇの炭素原子と１ｋｇの水素原子が含まれているが、その内の７０％をカーボンナノチューブと$H_2$に変換できた。図１３は、合成したカーボンナノチューブの透過型電子顕微鏡

像である。単層カーボンナノチューブを含む直径５～１０ｎｍ程度のカーボンナノチューブが合成できた。

## 産業上の利用可能性

[0146] 本発明のカーボンナノチューブ及び水素の製造方法は、カーボンナノチューブの大量生産が可能であり、その製造コストも大きく下げることができる。従って、本発明で製造されるカーボンナノチューブの用途は、透明電極、半導体薄膜、リチウムイオン電池の電極材料、燃料電池の電極材料、電気二重層キャパシタの電極材料、コンポジットポリマーのフィラー材料、電子放出銃、電界放出ディスプレイ、顕微鏡プローブ、ガス吸蔵材料等への応用が注目される。特に、本発明で製造される単層カーボンナノチューブの用途は、透明電極、リチウムイオン電池の電極材料、電気二重層キャパシタの電極材料等への応用が注目される。更に、本発明のカーボンナノチューブ及び水素の製造方法によれば、水素を同時に製造することができるため、その製造コストも大きく下げることができる。すなわち、カーボンナノチューブを製造する過程で水素を製造できるため、実質的に製造コストが掛からず、回収コストのみで水素を得ることが可能である。

## 符号の説明

[0147] １，２１…反応器、２…多孔質板、３…支持体（粒子、固定基板）、４，２４…加熱器、７…サイクロン、１０…水素回収装置、１４…担体、１５…触媒、２２…ボート。

# 請求の範囲

[請求項1] 炭素原子及び水素原子を含有し加熱状態で分解される炭素源と、該炭素源からカーボンナノチューブ及び$H_2$を生成するための触媒と、を使用して、反応器中に配置された加熱状態の支持体上に前記カーボンナノチューブを合成し、同時に前記炭素源から前記$H_2$を合成するカーボンナノチューブ及び水素の同時製造方法であって、

前記炭素源を含む原料ガスを、前記触媒を担持させた前記支持体上に流通させることで、前記支持体上に前記カーボンナノチューブを合成し、同時に気流中に前記$H_2$を合成する合成工程を有することを特徴とする、カーボンナノチューブ及び水素の同時製造方法。

[請求項2] 前記合成工程における前記原料ガスの供給量が、前記反応器の容積１$m^3$あたり０．０１～１００$m^3$／ｓであることを特徴とする、請求項１記載のカーボンナノチューブ及び水素の同時製造方法。

[請求項3] 前記支持体が、該支持体の内部もしくは周囲に幅０．０３ｍｍ以上３０ｍｍ以下のガス流路を有することを特徴とする、請求項１又は２記載のカーボンナノチューブ及び水素の同時製造方法。

[請求項4] 前記支持体が、粉末状、ビーズ状、ハニカム状、多孔質状、ファイバー状、チューブ状、ワイヤー状、網状、格子状、スポンジ状、板状及び層状の中から選択される１つの形状を有する構造物であることを特徴とする、請求項１～３のいずれか一項に記載のカーボンナノチューブ及び水素の同時製造方法。

[請求項5] 前記支持体が、粉末状又はビーズ状であり、流動層状態で前記合成工程を行うことを特徴とする、請求項４記載のカーボンナノチューブ及び水素の同時製造方法。

[請求項6] 前記触媒は、担体層と触媒粒子とからなることを特徴とする、請求項１～５のいずれか一項に記載のカーボンナノチューブ及び水素の同時製造方法。

[請求項7] 前記触媒粒子は、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ

、Ｍｏ、W及びＡｕからなる群より選択される少なくとも一種の元素を含むものであることを特徴とする、請求項６記載のカーボンナノチューブ及び水素の同時製造方法。

[請求項8] 前記担体層は、Ｓｉ、Ａｌ、Ｍｇ、Ｚｒ、Ｔｉ、Ｏ、Ｎ、Ｃ、Ｍｏ、Ｔａ及びWからなる群より選択される少なくとも一種の元素を含むものであることを特徴とする、請求項６又は７記載のカーボンナノチューブ及び水素の同時製造方法。

[請求項9] 前記支持体の素材が、Ｓｉ、Ａｌ、Ｍｇ、Ｚｒ、Ｔｉ、Ｏ、Ｎ、Ｃ、Ｍｏ、Ｔａ及びWからなる群より選択される少なくとも一種の元素を含むことを特徴とする、請求項１～５のいずれか一項に記載のカーボンナノチューブ及び水素の同時製造方法。

[請求項10] 前記支持体が前記担体層の役割を兼ね、前記触媒粒子を該支持体の上に直接担持する、請求項６～９のいずれか一項に記載のカーボンナノチューブ及び水素の同時製造方法。

[請求項11] 前記合成工程の前に、前記触媒の原料となる触媒原料を加熱状態の前記支持体上に流通させることで前記支持体上に前記触媒を担持させる触媒担持工程を有することを特徴とする、請求項１～１０のいずれか一項に記載のカーボンナノチューブ及び水素の同時製造方法。

[請求項12] 前記カーボンナノチューブを合成した前記支持体上に分離ガスを流通させることで、前記支持体から前記カーボンナノチューブを前記分離ガス中に分離する分離工程と、

前記カーボンナノチューブを分離した後の前記支持体上に酸化ガスを流通させることで、前記支持体上に残留した炭素を酸化除去する除去工程と、

を有し、

カーボンナノチューブ及び水素の同時製造方法における各工程を、前記支持体を加熱状態に保ったまま、前記反応器に供給するガスを切り替えることで繰り返し行うことを特徴とする、請求項１～１１のい

ずれか一項に記載のカーボンナノチューブ及び水素の同時製造方法。

[請求項13] 前記反応器から排出される排出ガス中からカーボンナノチューブを回収するカーボンナノチューブ回収工程と、

前記排出ガス中から$H_2$を回収する水素回収工程と、

を有することを特徴とする、請求項１２記載のカーボンナノチューブ及び水素の同時製造方法。

[請求項14] 前記合成工程の前に、前記触媒の原料となる触媒原料を前記支持体上に付着させ、前記触媒原料の付着した前記支持体を前記反応器中に導入し、前記触媒原料の付着した前記支持体を前記反応器中で加熱処理することで前記支持体上に前記触媒を担持させる触媒担持工程を有することを特徴とする、請求項１～１０のいずれか一項に記載のカーボンナノチューブ及び水素の同時製造方法。

[請求項15] 前記合成工程の前に、前記触媒を担持させた前記支持体を前記反応器に導入する導入工程を有することを特徴とする、請求項１～１０のいずれか一項に記載のカーボンナノチューブ及び水素の同時製造方法。

[請求項16] 前記合成工程後、前記カーボンナノチューブを合成した前記支持体を前記反応器中から回収する支持体回収工程を有し、

カーボンナノチューブ及び水素の同時製造方法における各工程を繰り返し行うことを特徴とする、請求項１４又は１５記載のカーボンナノチューブ及び水素の同時製造方法。

[請求項17] 前記カーボンナノチューブを合成した前記支持体上からカーボンナノチューブを分離回収するカーボンナノチューブ回収工程と、

前記反応器から排出される排出ガス中から$H_2$を回収する水素回収工程と、

を有することを特徴とする、請求項１６記載のカーボンナノチューブ及び水素の同時製造方法。

[請求項18] 前記カーボンナノチューブを合成した前記支持体上に分離ガスを流

通させることで、前記支持体から前記カーボンナノチューブを前記分離ガス中に分離する分離工程と、

前記カーボンナノチューブを分離した後の前記支持体を前記反応器中から回収する支持体回収工程と、

を有し、

カーボンナノチューブ及び水素の同時製造方法における各工程を繰り返し行うことを特徴とする、請求項１４又は１５記載のカーボンナノチューブ及び水素の同時製造方法。

[請求項19] 前記反応器から排出される排出ガス中からカーボンナノチューブを回収するカーボンナノチューブ回収工程と、

前記排出ガス中から$H_2$を回収する水素回収工程と、

を有することを特徴とする、請求項１８記載のカーボンナノチューブ及び水素の同時製造方法。

[請求項20] 炭素原子及び水素原子を含有し加熱状態で分解される炭素源を供給する炭素源供給装置と、

支持体上に担持した触媒により前記炭素源を分解して前記支持体上にカーボンナノチューブを合成するとともに気流中に$H_2$を合成する触媒反応装置と、

前記カーボンナノチューブを前記触媒反応装置から回収するカーボンナノチューブ回収装置と、

前記$H_2$を前記触媒反応装置から回収する$H_2$回収装置と、

を備えることを特徴とする、カーボンナノチューブ及び水素の同時製造装置。

[請求項21] 前記カーボンナノチューブ回収装置は、前記カーボンナノチューブが前記支持体上に保持された状態で、前記支持体ごと前記カーボンナノチューブを回収するものであり、

前記$H_2$回収装置は、前記触媒反応装置から排出される排出ガス中から前記$H_2$を回収するものであることを特徴とする、請求項２０記

載のカーボンナノチューブ及び水素の同時製造装置。

[請求項22] 前記カーボンナノチューブを前記支持体から気流中に分離する分離ガスを供給する分離ガス供給装置を更に備え、

前記カーボンナノチューブ回収装置は、前記カーボンナノチューブを前記触媒反応装置から排出される排出ガス中から回収するものであり、

前記$H_2$回収装置は、前記排出ガス中から前記$H_2$を回収するものであることを特徴とする、請求項２０記載のカーボンナノチューブ及び水素の同時製造装置。

[請求項23] 前記カーボンナノチューブが分離された前記支持体上に残留する炭素を除去する酸化ガスを供給する酸化ガス供給装置を更に備えることを特徴とする、請求項２２記載のカーボンナノチューブ及び水素の同時製造装置。

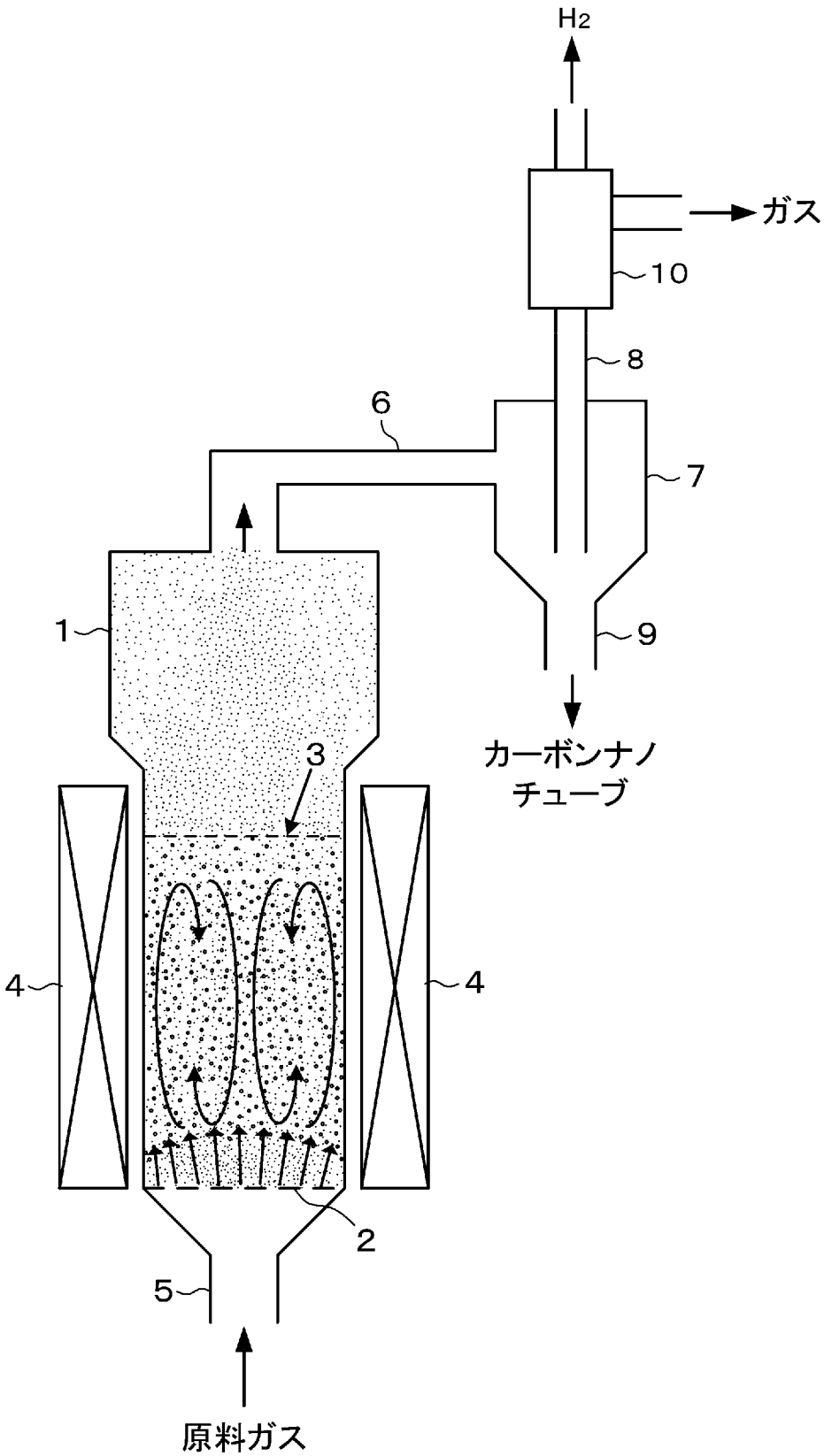
[請求項24] 前記支持体上に前記触媒の原料となる触媒原料を気体状態で供給する触媒原料供給装置を更に備えることを特徴とする、請求項２０～２３のいずれか一項に記載のカーボンナノチューブ及び水素の同時製造装置。

[請求項25] 前記触媒の原料となる触媒原料が担持された前記支持体を前記触媒反応装置に供給する支持体供給装置を更に備えることを特徴とする、請求項２０～２３のいずれか一項に記載のカーボンナノチューブ及び水素の同時製造装置。

[請求項26] 前記触媒が担持された前記支持体を前記触媒反応装置に供給する支持体供給装置を更に備えることを特徴とする、請求項２０～２３のいずれか一項に記載のカーボンナノチューブ及び水素の同時製造装置。

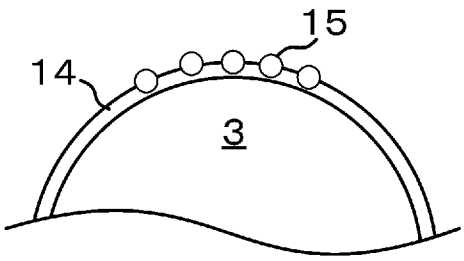
[請求項27] 前記炭素源、前記分離ガス、前記触媒原料、前記酸化ガス及び前記支持体のうちの何れか２以上の供給を切り替える切替え装置を更に備えることを特徴とする、請求項２０～２６のいずれか一項に記載のカーボンナノチューブ及び水素の同時製造装置。

[図1]

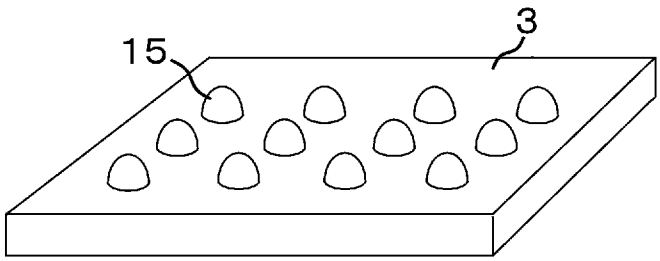


[図2]

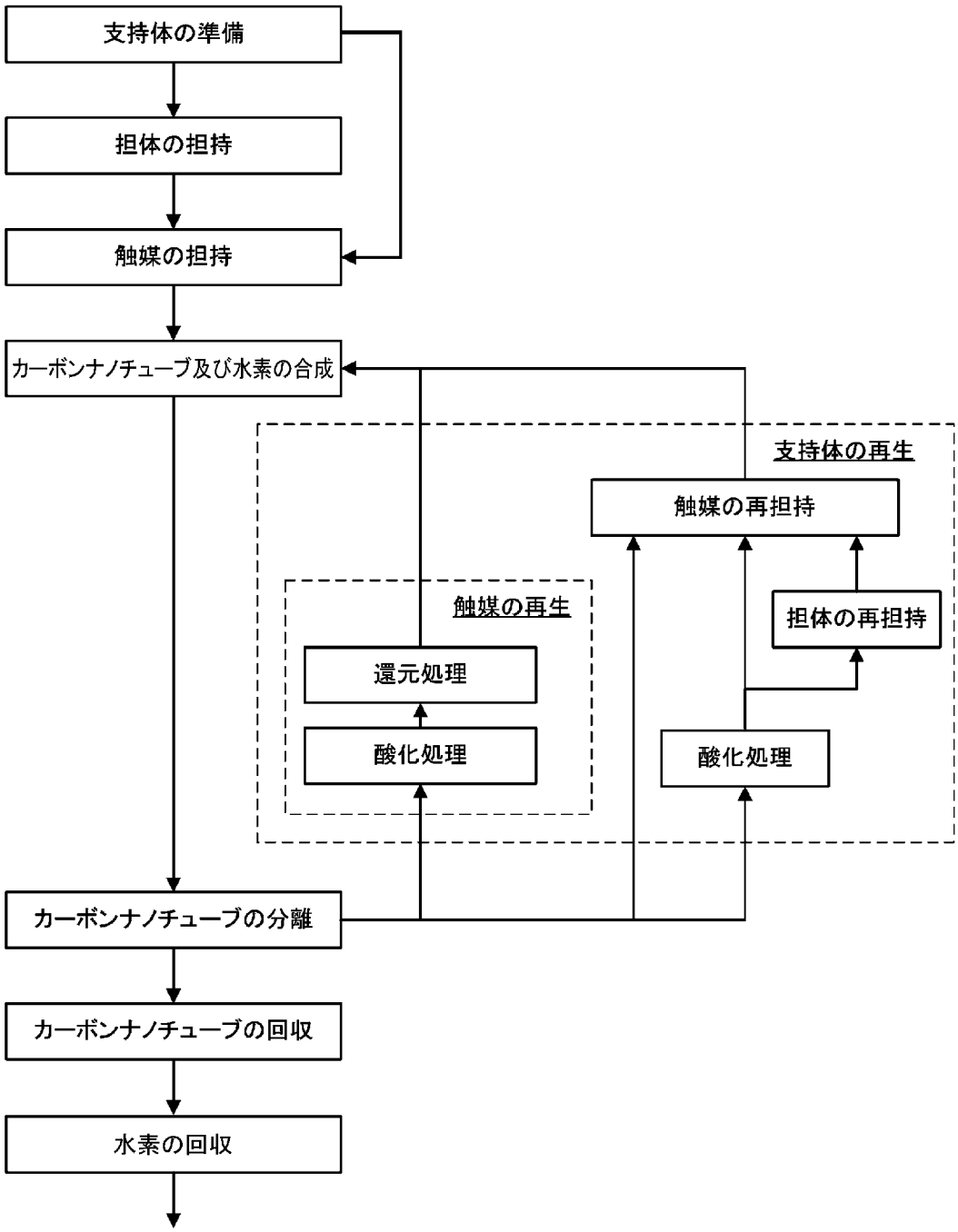
(a)



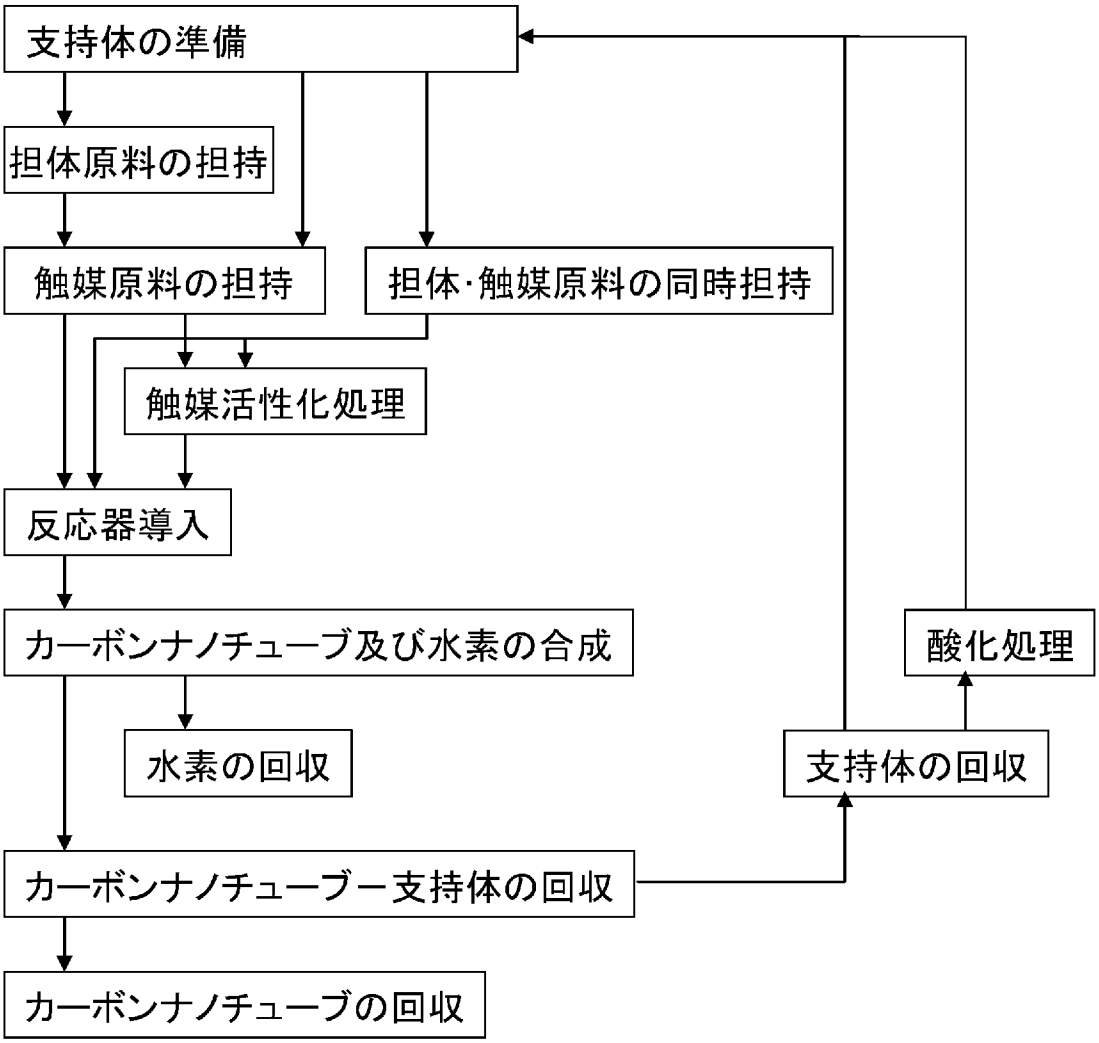

(b)



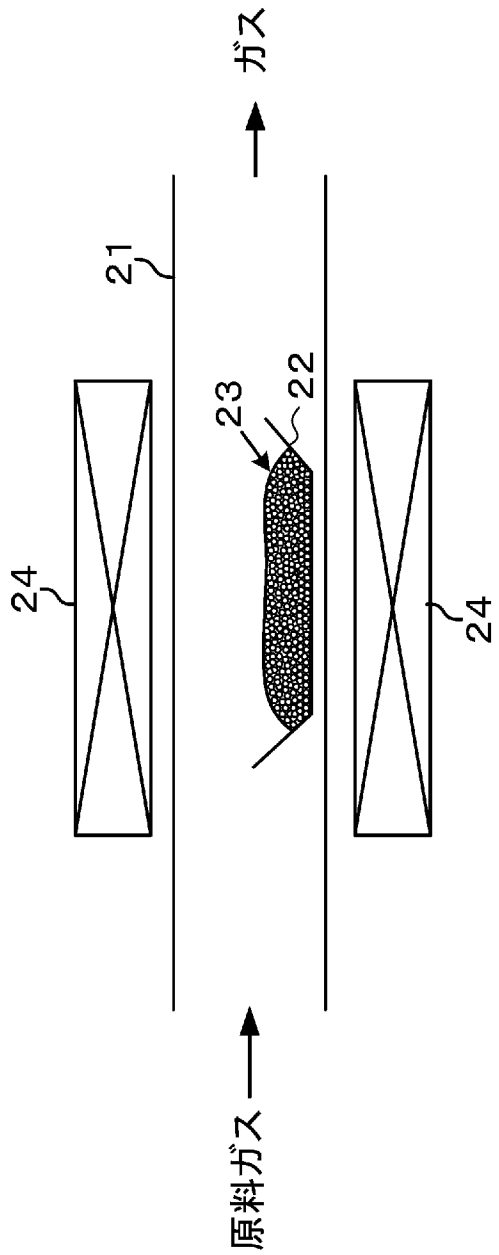
[図3]


支持体の準備
担体の担持
触媒の担持
カーボンナノチューブ及び水素の合成
支持体の再生
触媒の再担持
触媒の再生
担体の再担持
還元処理
酸化処理
酸化処理
カーボンナノチューブの分離
カーボンナノチューブの回収
水素の回収

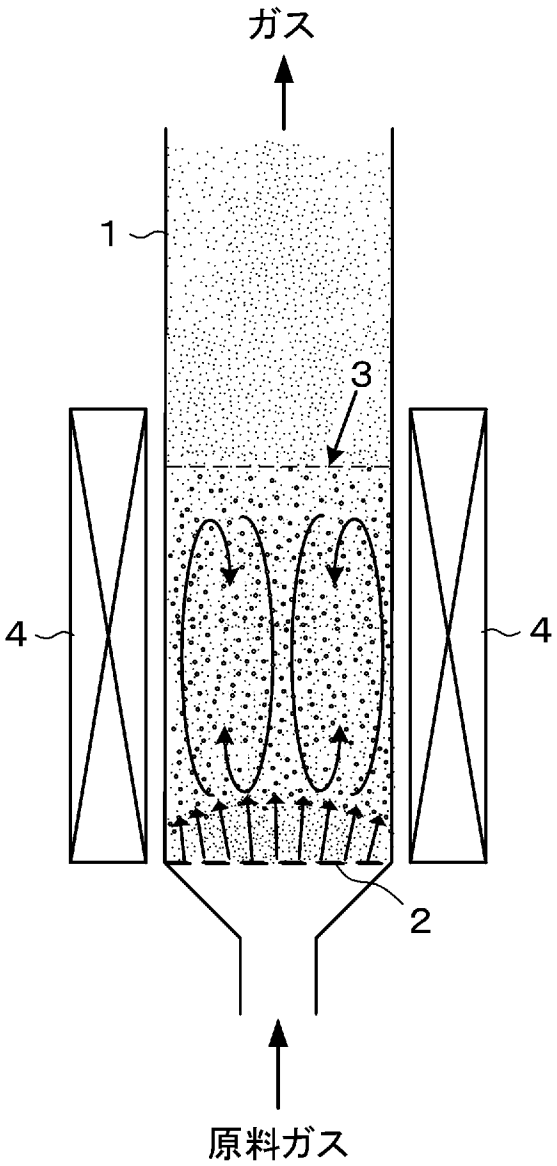
[図4]


支持体の準備
担体原料の担持
触媒原料の担持
担体･触媒原料の同時担持
触媒活性化処理
反応器導入
カーボンナノチューブ及び水素の合成
水素の回収
カーボンナノチューブー支持体の回収
カーボンナノチューブの回収
酸化処理
支持体の回収

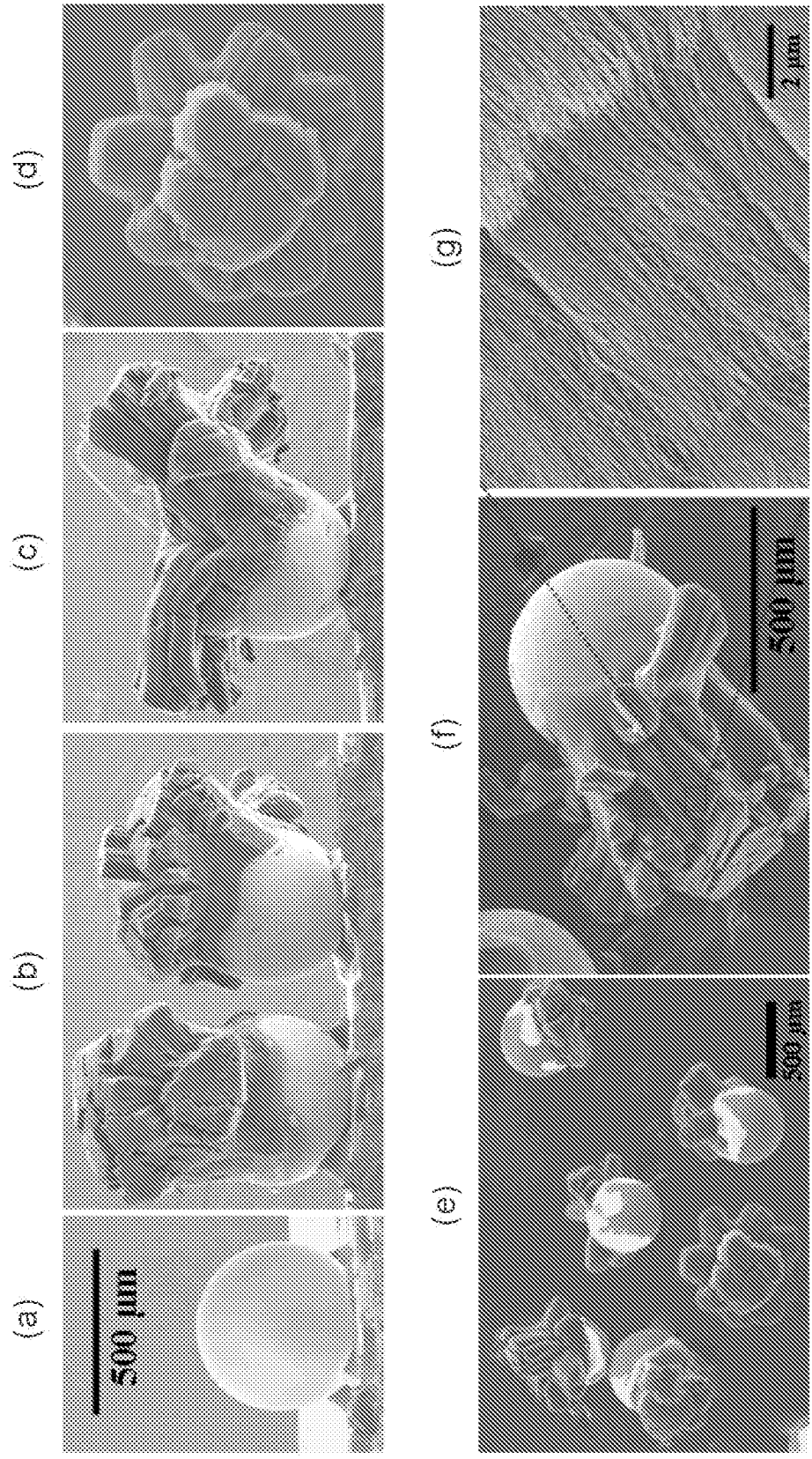
[図5]



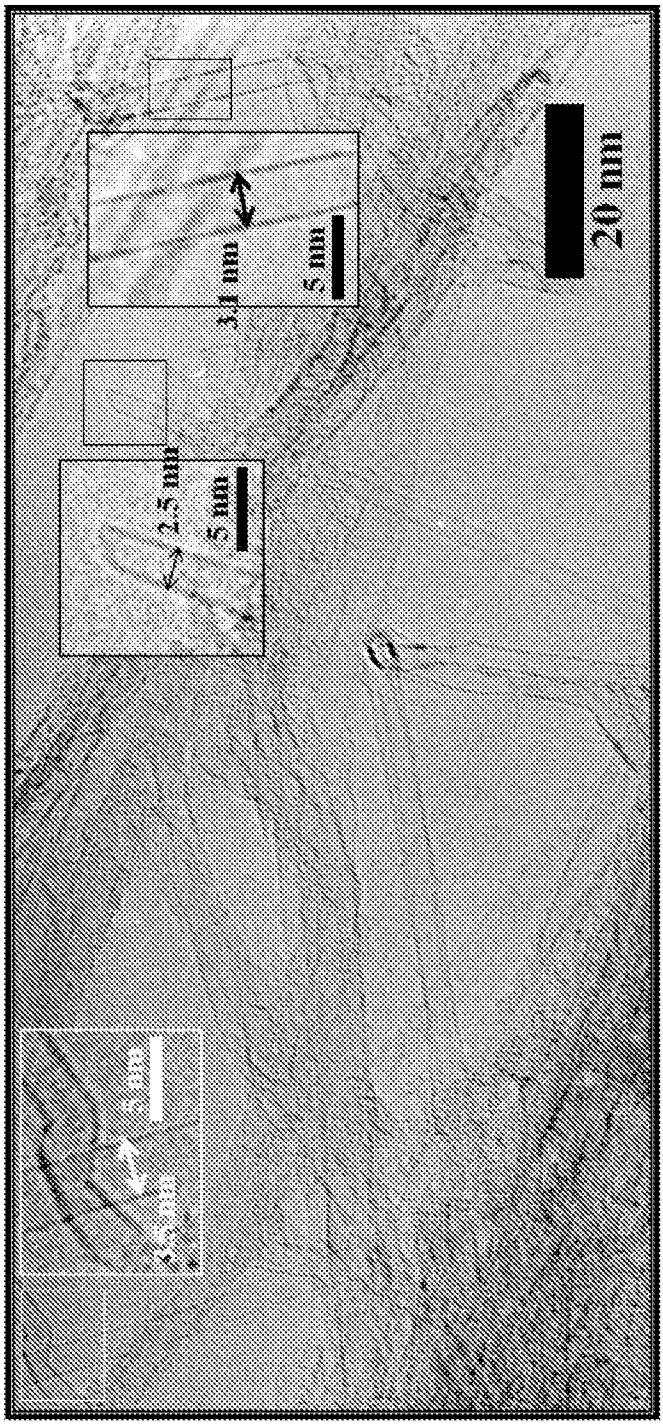
[図6]



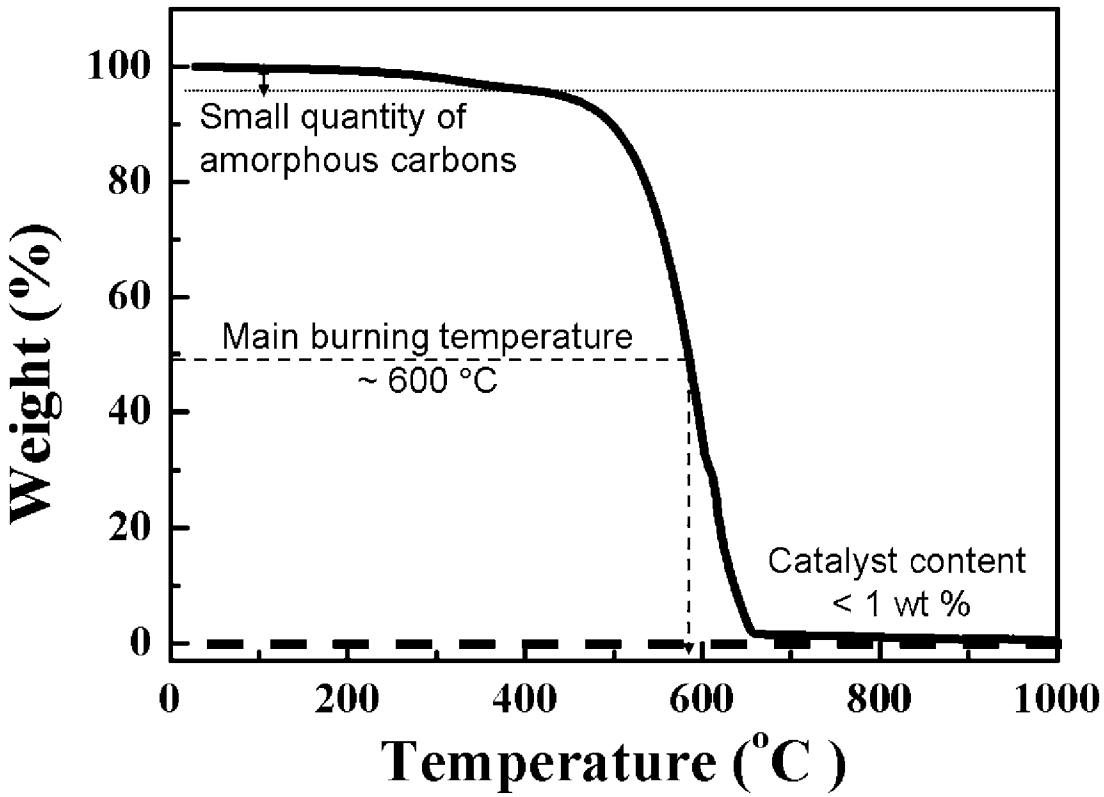
[図7]



[図8]

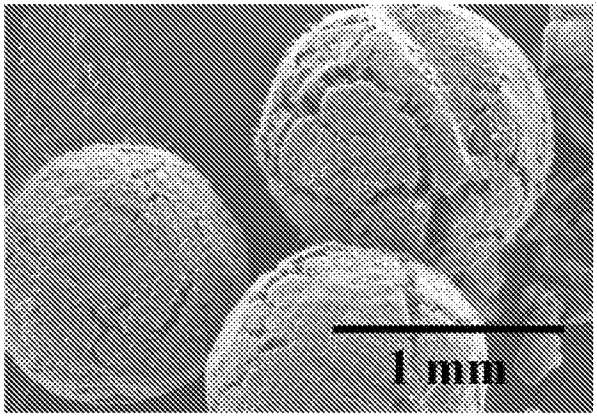


[図9]

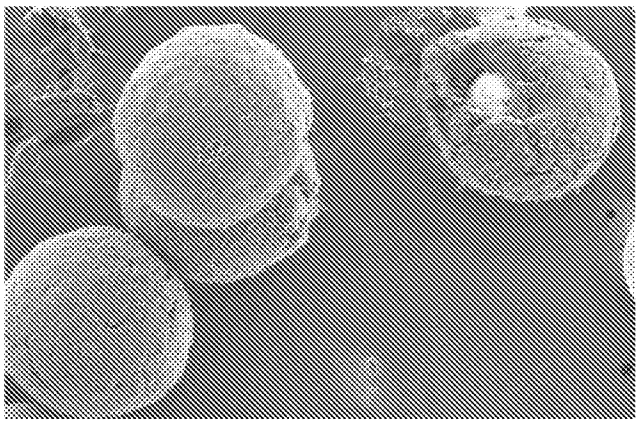

100
80
60
40
20
0
Weight (%)
Small quantity of
amorphous carbons
Main burning temperature
~ 600 °C
Catalyst content
< 1 wt %
0
200
400
600
800
1000
Temperature (°C )

[図10]

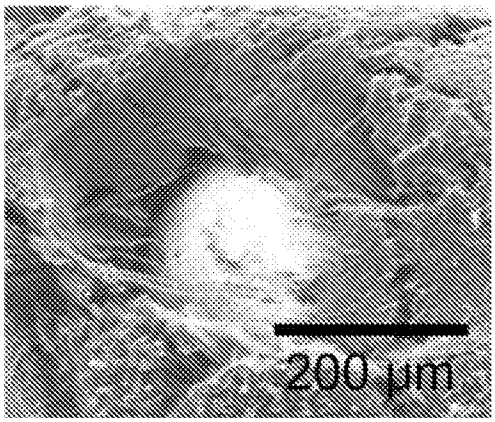
(a)




(b)

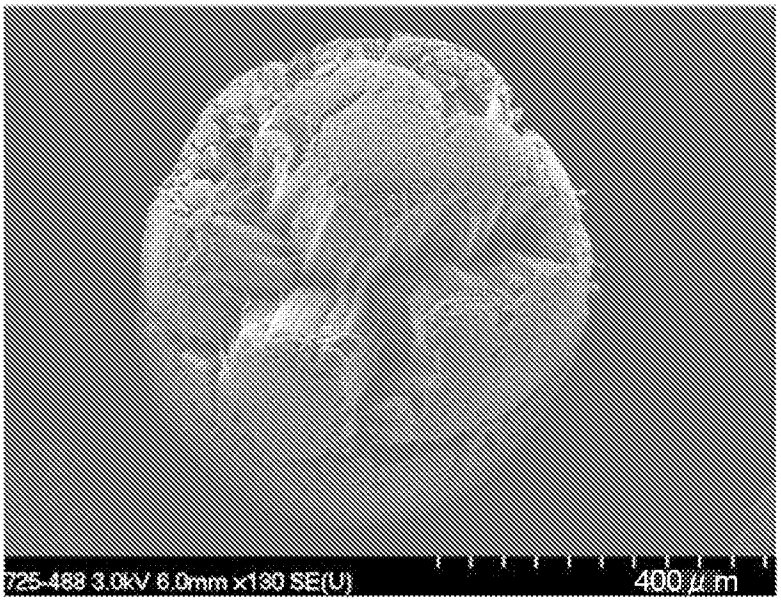


(c)

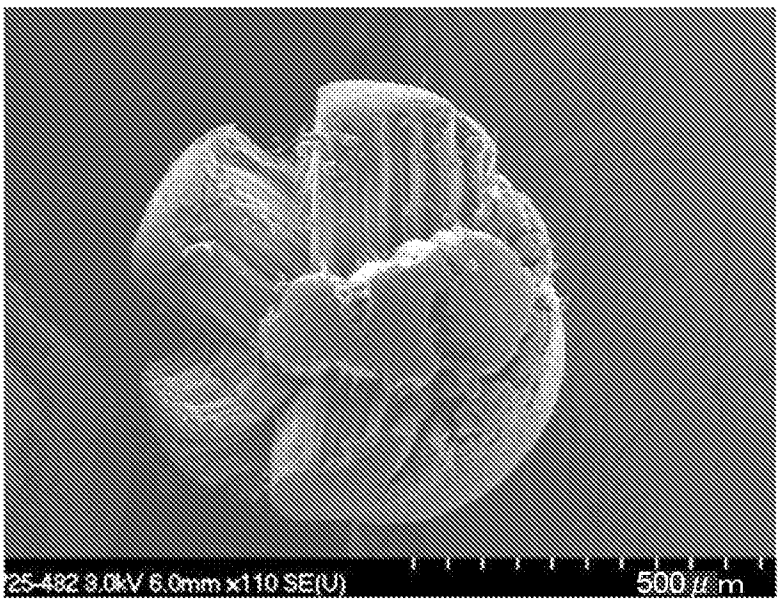


[図11]

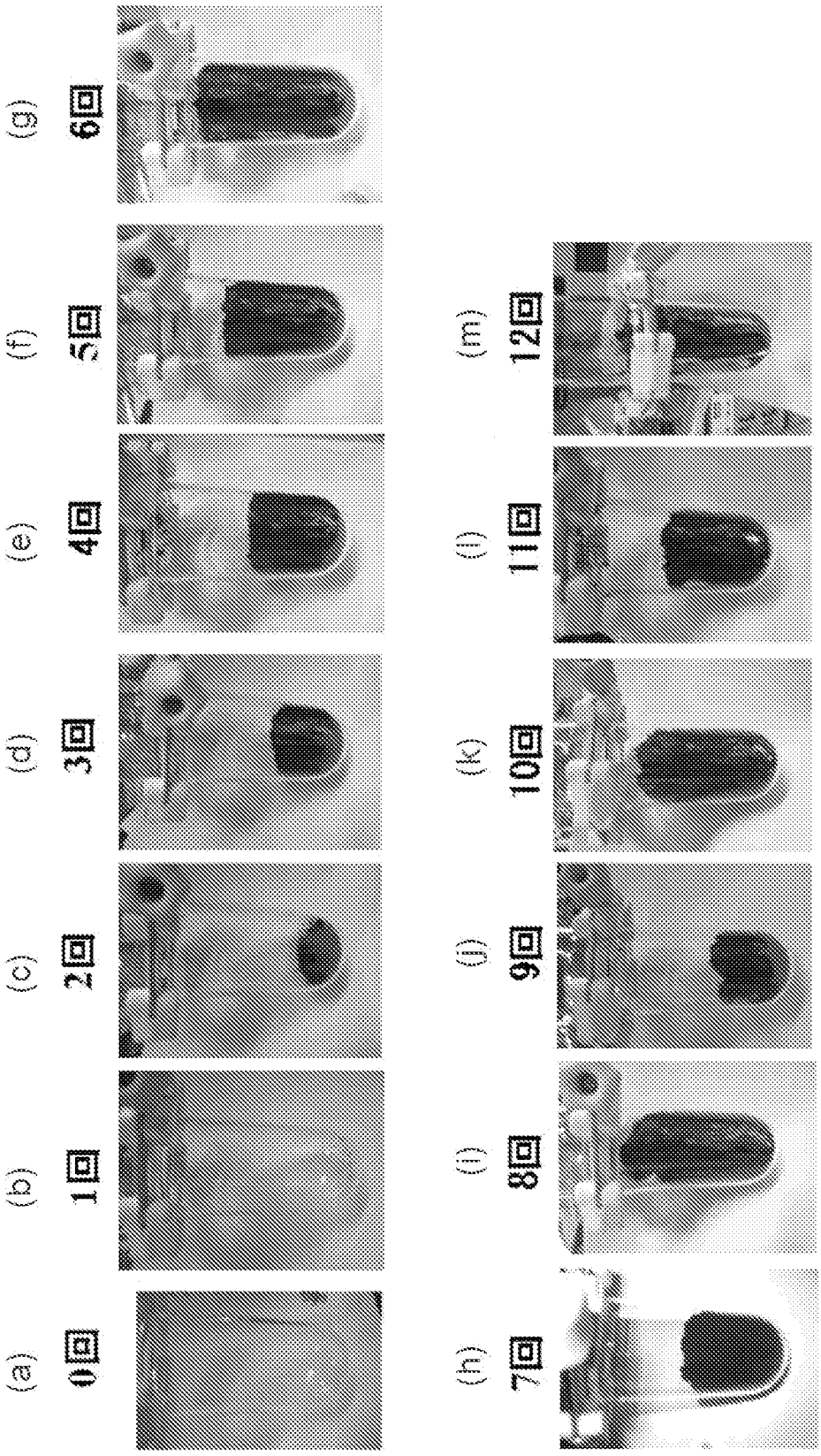
(a)


725-468 3.0kV 6.0mm x130 SE(U)
400 μm

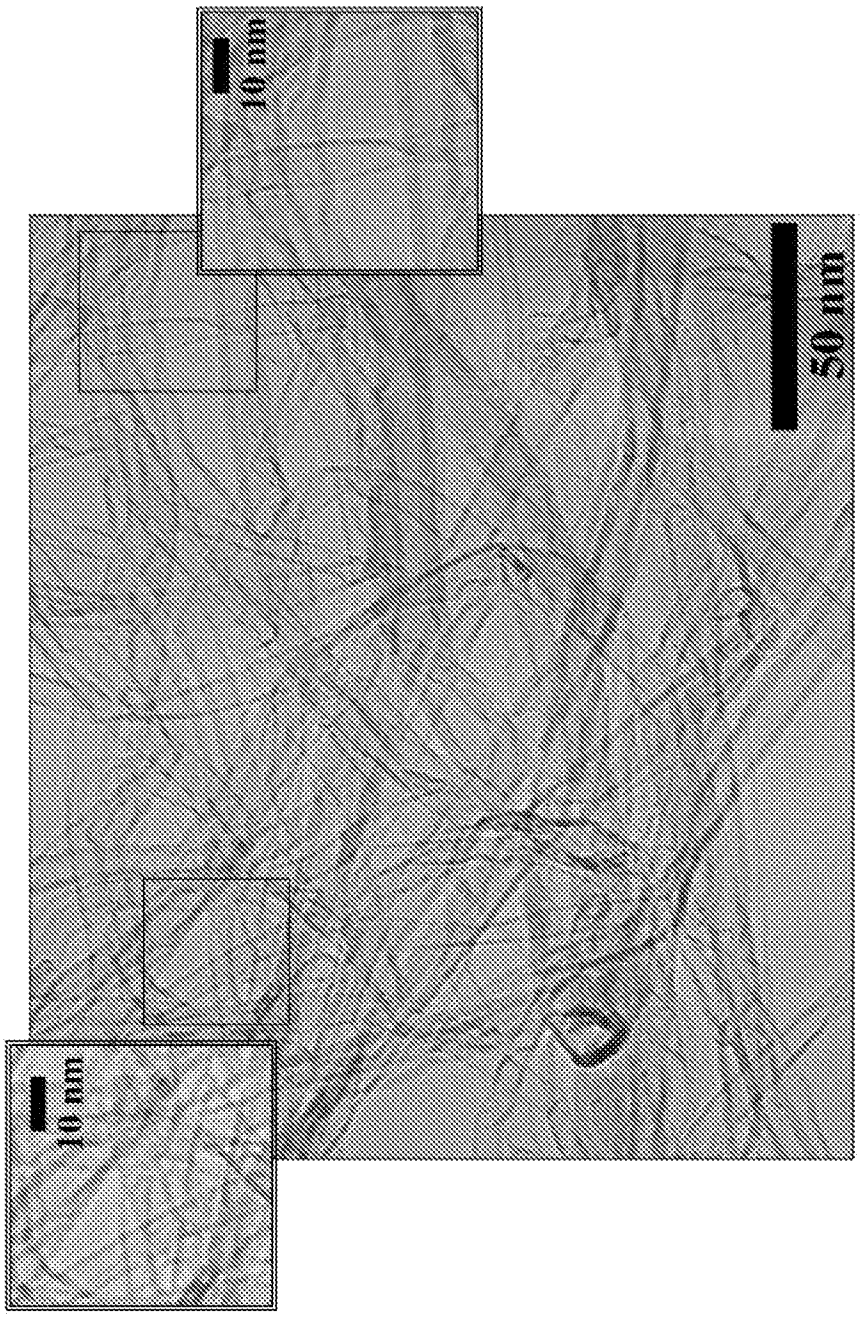
(b)


25-482 3.0kV 6.0mm x110 SE(U)
500 μm

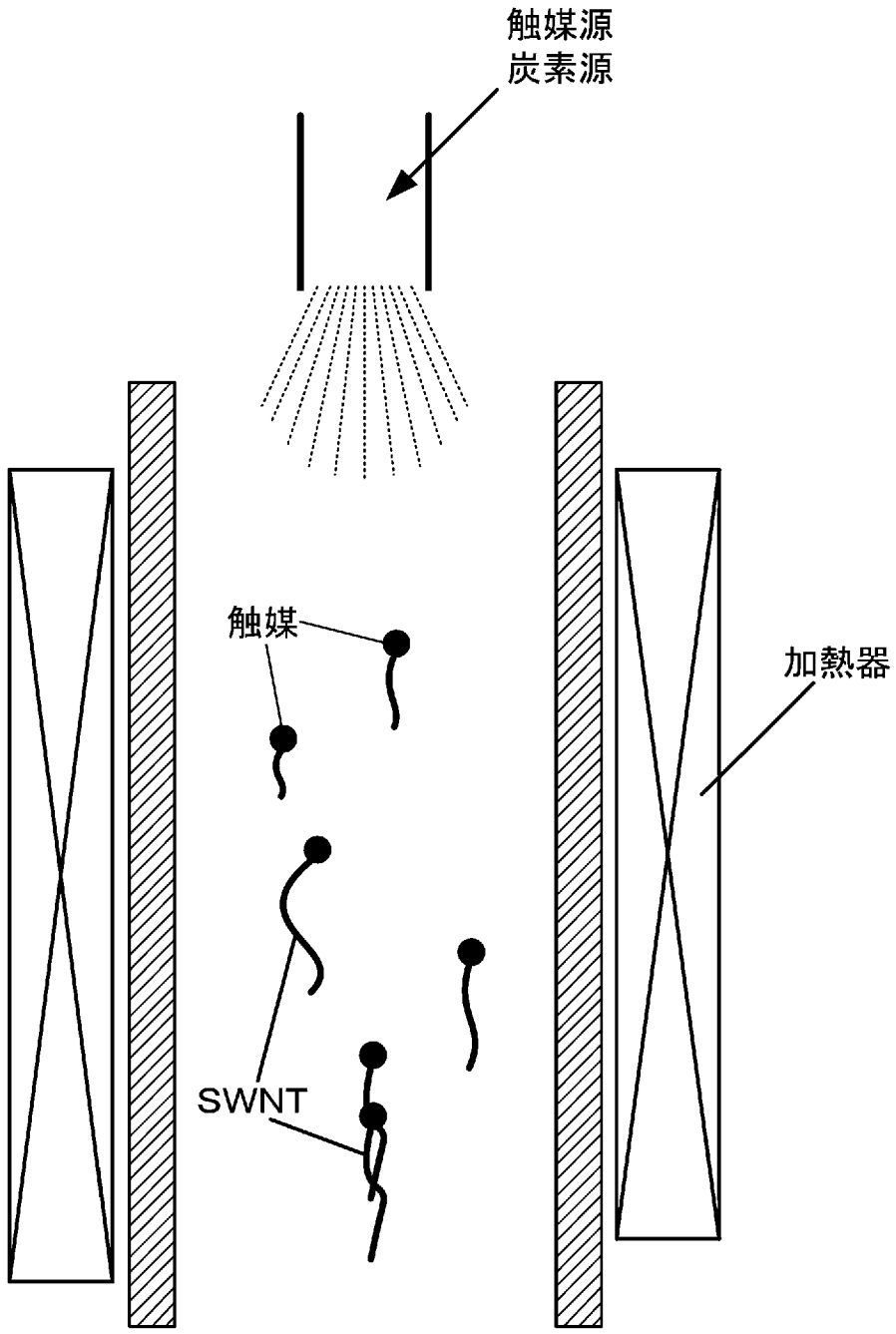
[図12]



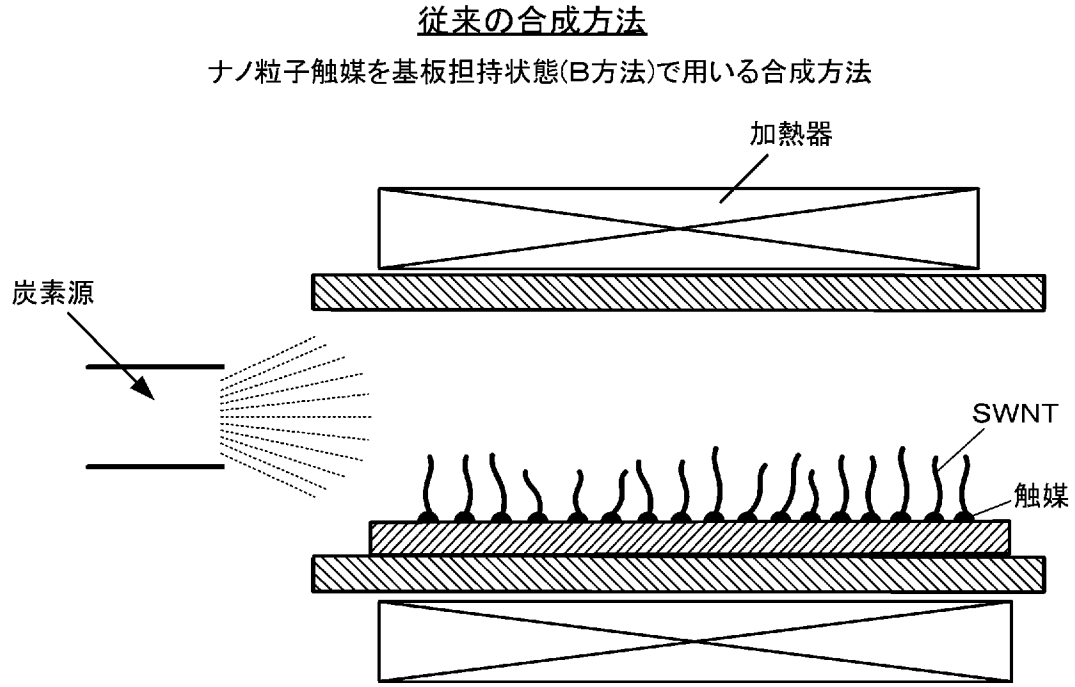
[図13]



[図14]



[図15]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/065514

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
*C01B31/02*(2006.01)i, *B01J23/745*(2006.01)i, *B01J37/08*(2006.01)i, *C01B3/26*(2006.01)i

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, B01J23/745, B01J37/08, C01B3/26

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 | 1996-2010 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2010 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2010 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
Science Direct, JSTPlus(JDreamII), G-Search

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X<br>Y | Eriko YAGASAKI, "Methane Bunkai ni yoru Suiso to Carbon Nanotube no Heisan", R&D News Kansai, 30 November 2004 (30.11.2004), no.423, pages 20 to 21 | 1,2,4,9,10,20,21,26<br>3,5-8,11-19,22-25,27 |
| X<br>Y | WENQIN SHEN, et al., Catalytic Nonoxidative Dehydrogenation of Ethane over Fe-Ni and Ni Catalysts Supported on Mg(Al)O to Produce Hydrogen and Easily Purified Carbon Nanotubes, Energy & Fuels, 2007.11, Vol.21, No.6, Page. 3520-3529 | 1,2,4,9,10,20,21,26<br>3,5-8,11-19,22-25,27 |
| X<br>Y | GANG WANG, et al., Simultaneous production of hydrogen and multi-walled carbon nanotubes by ethanol decomposition over Ni/Al2O3 catalysts, Appl Catal B Environ, Vol.88, No.1-2, 2009.04.29, Page.142-151 | 1,2,4,9,10,20,21,26<br>3,5-8,11-19,22-25,27 |

☒ 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
"&" document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 24 September, 2010 (24.09.10) | 05 October, 2010 (05.10.10) |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japanese Patent Office<br><br>Facsimile No. | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2010/065514

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| Y | DONG YOUNG KIM. et al., Fluidized bed synthesis of sub-millimeter-long single-walled carbon nanotubes, 36th Fullerene-Nanotubes General Symposium, 02 March 2009 (02.03.2009), page 47, [3-7] | 3,5-8,11-19, 22-25,27 |
| Y | Toei KIN, Hirofumi FUKAI, Hiroshi SUGIME, Kaoru HASEGAWA, Toshio OSAWA, Suguru NODA, "Ryudoso ni yoru Tanso Carbon Nanotube no Gosei", Abstracts of Annual Meeting of the Society of Chemical Engineers, Japan, 18 February 2009 (18.02.2009), vol.74th, page A118 | 3,5-8,11-19, 22-25,27 |
| Y | Tanso CNT Ryosan Tei-Cost-ka e Kaihatsu Kisou, Nikkan Kogyo Shinbun, 23 July 2009 (23.07. 2009), page 25 | 11-14,16-19, 22-25,27 |
| Y | WO 2008/029927 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 13 March 2008 (13.03.2008), paragraph [0030] & EP 2077251 A1 | 12,13,23 |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2010/065514

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The search, which has been carried out on assumption that claims 1 - 8, 10 - 13 are deemed to be "firstly described invention (main invention)", revealed that the technical feature of the invention in claim 1 is not novel as stated in Box No. V, and therefore, said technical feature cannot be considered to be a "special technical feature" in the meaning of the second sentence of PCT Rule 13.2.

Therefore, it cannot be recognized that there is a technical relationship involving one or more same or corresponding special technical feature between said main invention and the inventions in other claims.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／０６５５１４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01B31/02(2006.01)i, B01J23/745(2006.01)i, B01J37/08(2006.01)i, C01B3/26(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01B31/02, B01J23/745, B01J37/08, C01B3/26

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

| | |
|---|---|
| 日本国実用新案公報 | １９２２－１９９６年 |
| 日本国公開実用新案公報 | １９７１－２０１０年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０１０年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０１０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）

Science Direct, JSTPlus(JDreamII), G-Search

Ｃ．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 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 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| X | 矢ケ崎えり子, メタン分解による水素とカーボンナノチューブの併産, R&D News Kansai, 2004.11.30, No.423, Page.20-21 | 1,2,4,9,10,20,21,26 |
| Y | | 3,5-8,11-19,22-25,27 |
| X | WENQIN SHEN, et al., Catalytic Nonoxidative Dehydrogenation of Ethane over Fe-Ni and Ni Catalysts Supported on Mg(Al)O to Produce Hydrogen and Easily Purified Carbon Nanotubes, Energy & Fuels, 2007.11, Vol.21, No.6, Page.3520-3529 | 1,2,4,9,10,20,21,26 |
| Y | | 3,5-8,11-19,22-25,27 |

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　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

「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

「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

「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）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「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

「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

「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

「＆」同一パテントファミリー文献

| 国際調査を完了した日 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| ２４．０９．２０１０ | ０５．１０．２０１０ |


国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
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）　４Ｇ　３０２８
吉田　直裕
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 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 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| X<br>Y | GANG WANG, et al., Simultaneous production of hydrogen and multi-walled carbon nanotubes by ethanol decomposition over Ni/Al2O3 catalysts, Appl Catal B Environ, Vol.88, No.1-2, 2009.04.29, Page.142-151 | 1,2,4,9,10, 20,21,26<br>3,5-8,11-19, 22-25,27 |
| Y | DONG YOUNG KIM. et al., Fluidized bed synthesis of sub-millimeter-long single-walled carbon nanotubes, 第36回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 2009.03.02, p.47, [3-7] | 3,5-8,11-19, 22-25,27 |
| Y | 金東榮, 深井尋史, 杉目恒志, 長谷川馨, 大沢利男, 野田優, 流動層による単層カーボンナノチューブの合成, 化学工学会年会研究発表講演要旨集, 2009.02.18, Vol.74th, Page.A118 | 3,5-8,11-19, 22-25,27 |
| Y | 単層ＣＮＴ量産　低コスト化へ開発競う, 日刊工業新聞, 2009.07.23, 第２５頁 | 11-14,16-19, 22-25,27 |
| Y | WO 2008/029927 A1 (日立化成工業株式会社) 2008.03.13, 【００３０】 & EP 2077251 A1 | 12,13,23 |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／０６５５１４

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

３．☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求項１－８、１０－１３を「最初に記載されている発明（主発明)」として調査した結果、請求項１に係る発明の技術的特徴は、Ｖ欄で述べるように新規でないことが明らかとなったため、上記技術的特徴は、ＰＣＴ規則１３．２の第２文の意味において「特別な技術的特徴」と認められない。
したがって、これら主発明と、他の請求項に係る発明の間に一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係が存在すると認められない。

１．☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

２．☑ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

３．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

４．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。

☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。