



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114929621 B

(45) 授权公告日 2024. 02. 20

(21) 申请号 202180008111.5
 (22) 申请日 2021.02.15
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 114929621 A
 (43) 申请公布日 2022.08.19
 (30) 优先权数据
 2020-034301 2020.02.28 JP
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2022.07.04
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/JP2021/005570 2021.02.15
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02021/172077 JA 2021.09.02
 (73) 专利权人 日本瑞翁株式会社
 地址 日本东京
 (72) 发明人 涩谷明庆 川田敬一

(74) 专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事
 务所(普通合伙) 11413
 专利代理师 袁波 刘继富
 (51) Int.Cl.
 C01B 32/162 (2006.01)
 C01B 32/164 (2006.01)
 (56) 对比文件
 CN 102741161 A, 2012.10.17
 CN 107311146 A, 2017.11.03
 JP 2006290682 A, 2006.10.26
 JP 2011219316 A, 2011.11.04
 JP 2012126599 A, 2012.07.05
 JP 2012250862 A, 2012.12.20
 JP 2016088787 A, 2016.05.23
 JP 2019167266 A, 2019.10.03
 审查员 卫立现

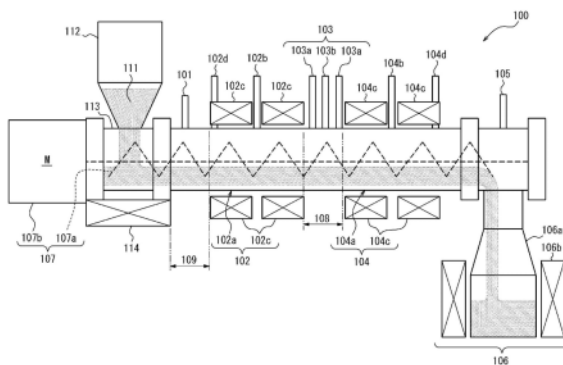
权利要求书2页 说明书16页 附图4页

(54) 发明名称

碳纳米管集合体的制造方法

(57) 摘要

本发明的目的在于提供一种能够高效地生产高品质的碳纳米管集合体的碳纳米管集合体的制造方法。本发明涉及一种使碳纳米管集合体在表面具有催化剂的基材上生长的制造方法。在该制造方法中,分别在形成单元和生长单元中使用运送单元连续地运送基材,所述形成单元进行使基材上的催化剂成为还原状态的形成工序,所述生长单元进行使碳纳米管集合体生长的生长工序,所述运送单元通过螺杆旋转来运送基材。而且,在实施形成工序和生长工序时,在防止这些工序中的气体环境相互混入的同时实施这两个工序。



1. 一种碳纳米管集合体的制造方法,使比表面积为 $600\text{m}^2/\text{g}$ 以上的碳纳米管集合体在表面具有催化剂的基材上生长,

碳纳米管的制造方法使用下述制造装置,所述制造装置具有:

形成单元,其实现使所述催化剂的周围环境为还原气体环境并且对所述催化剂和所述还原气体中的至少一者进行加热的形成工序;

生长单元,其实现使所述催化剂的周围环境为原料气体环境并且对所述催化剂和所述原料气体中的至少一者进行加热而使所述碳纳米管集合体生长的生长工序;

连接部,其将所述形成单元的炉内空间与所述生长单元的炉内空间在空间上连接;

第一运送单元和第二运送单元,所述第一运送单元在所述形成单元的所述炉内空间中利用螺杆旋转来运送所述基材,所述第二运送单元在所述生长单元的所述炉内空间中利用螺杆旋转来运送所述基材,所述第一运送单元和所述第二运送单元作为一个共同单元而构成或作为单独的单元而构成;以及

防气体混入装置,其在所述形成单元的所述炉内空间与所述生长单元的所述炉内空间之间防止气体相互混入,

使用上述制造装置在一边连续地运送所述基材一边防止所述各工序的气体环境相互混入的同时,实施所述形成工序和所述生长工序,

所述碳纳米管集合体的制造方法至少实施以下之一,

在所述形成工序中,在所述形成单元的所述炉内空间中,以被所述第一运送单元运送的所述基材与所述还原气体以同向流动和逆向流动的状态相互接触的方式,连续地供给所述还原气体,以及

在所述生长工序中,在所述生长单元的所述炉内空间中,以被所述第二运送单元运送的所述基材与所述原料气体以同向流动和逆向流动的状态相互接触的方式,连续地供给所述原料气体。

2. 根据权利要求1所述的碳纳米管集合体的制造方法,其中,

所述形成单元和所述生长单元是单独的结构部,并通过所述连接部串联连接。

3. 根据权利要求1或2所述的碳纳米管集合体的制造方法,其中,

通过所述防气体混入装置控制气流,从而在所述形成单元的所述炉内空间与所述生长单元的所述炉内空间之间防止气体相互混入。

4. 根据权利要求1或2所述的碳纳米管集合体的制造方法,其中,

所述生长工序中的所述原料气体环境是高碳浓度环境且包含催化剂活化物质。

5. 根据权利要求4所述的碳纳米管集合体的制造方法,其中,

所述原料气体环境包含乙烯、以及作为所述催化剂活化物质的二氧化碳。

6. 根据权利要求1或2所述的碳纳米管集合体的制造方法,其中,

所述基材是表观密度为 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上的颗粒。

7. 根据权利要求6所述的碳纳米管集合体的制造方法,其中,

所述基材包含Al、Si、和Zr中一种以上的元素。

8. 根据权利要求1或2所述的碳纳米管集合体的制造方法,包括:

催化剂层形成工序,在所述基材上形成催化剂层;

分离回收工序,将所述碳纳米管集合体从所述基材分离,并将基材和碳纳米管集合体

分别回收；

再利用工序,通过氧化去除回收的所述基材上的碳来使所述基材能够再利用。

碳纳米管集合体的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及碳纳米管集合体的制造方法,特别涉及用于制造比表面积为 $600\text{m}^2/\text{g}$ 以上的高品质的碳纳米管集合体的制造方法。

背景技术

[0002] 近年,作为导电性、导热性和机械特性优异的材料,碳纳米管(以下,有时称为“CNT”)等纳米碳材料备受关注。虽然公认纳米碳材料能够表现出优异的特性,一般来说,纳米碳材料由于制造成本高,因此比其它材料昂贵。

[0003] 因此,迄今为止,以高效生产纳米碳材料为目的,进行了各种尝试。例如,在专利文献1中,研究了一种在不使形成工序与生长工序各自的环境气相互混入的同时制造CNT的制造方法,其中形成工序使催化剂在还原气体环境下成为还原状态,生长工序使CNT在原料气体环境下在催化剂上生长。虽然从提高生产效率的观点出发,基材的状态为粉末状等单位体积的表面积大的形状是有利的,但是在以传送带方式运送粉末状基材的情况下,由于基材的搅拌不充分,因此存在明显的基材间的CNT生长不均匀的问题。此外,例如在专利文献2中,研究了一种纳米碳的制造方法,包括利用传送带等运送单元使催化剂在具有催化剂活化区、纳米碳合成区、以及冷却区的反应管内搅拌移动。但是,由于各区的环境气体无法在空间上分离,因此通过在时间上切换还原气体与原料气体来解决,或者允许各气体混合,无法实质上连续制造如单层碳纳米管那样的高品质纳米碳。此外,例如在专利文献3中,研究了一种纳米碳的制造方法,包括利用螺旋供料器以使烃与催化剂在逆向流动或同向流动的状态下接触的方式对两者进行供给。在该研究中,在原料气体的烃中使用甲烷,在该情况下,催化剂还原工序不是必须的,不需要将反应管内划分区域,但由于主要合成的是多层碳纳米管且生长速度慢,因此无法以高生产效率连续制造如单层碳纳米管那样的高品质纳米碳。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本专利第5471959号说明书。

[0007] 专利文献2:日本特开2011-241104号公报。

[0008] 专利文献3:日本专利第5285730号说明书。

发明内容

[0009] 发明要解决的问题

[0010] 在此,在基于上述现有技术的纳米碳材料的制造方法中,在进一步提高所得到的纳米碳材料的品质和生产效率的方面存在改进的余地。

[0011] 因此,本发明的目的在于提供一种能够高效地生产高品质的碳纳米管集合体的碳纳米管集合体的制造方法。

[0012] 用于解决问题的方案

[0013] 本发明人以解决上述问题为目的进行了深入研究。其结果,本发明人有如下新的发现,即,在制造CNT集合体时,通过依次分别实施形成(formation)工序与生长工序并且在这些工序中通过利用螺杆旋转来运送表面具有催化剂的基材,能够高效地生产高品质的CNT集合体,从而完成了本申请的发明。

[0014] 即,本发明的目的在于有利地解决上述问题,本发明是使比表面积为 $600\text{m}^2/\text{g}$ 以上的碳纳米管集合体在表面具有催化剂的基材上生长的碳纳米管集合体的制造方法,该方法使用下述制造装置,所述制造装置具有:形成单元,其实现使所述催化剂的周围环境为还原气体环境并且对所述催化剂和所述还原气体中的至少一者进行加热的形成工序;生长单元,其实现使所述催化剂的周围环境为原料气体环境并且对所述催化剂和所述原料气体中的至少一者进行加热而使所述碳纳米管集合体生长的生长工序;连接部,其将所述形成单元的炉内空间与所述生长单元的炉内空间在空间上连接;第一运送单元和第二运送单元,所述第一运送单元在所述形成单元的所述炉内空间中利用螺杆旋转来运送所述基材,所述第二运送单元在所述生长单元的所述炉内空间中利用螺杆旋转来运送所述基材,所述第一运送单元和所述第二运送单元作为一个共同单元而构成或作为单独的单元而构成;防气体混入装置,其在所述形成单元的所述炉内空间与所述生长单元的所述炉内空间之间防止气体相互混入,使用上述制造装置在一边连续地运送所述基材一边防止所述各工序的气体环境相互混入的同时,实施所述形成工序和所述生长工序。根据这样的制造方法,能够高效地生产高品质的CNT集合体。

[0015] 此外,优选在本发明的CNT集合体制造方法中,所述形成单元和所述生长单元是单独的结构部,并通过所述连接部串联连接。根据这样的制造方法,能够容易地优化形成工序和生长工序中各自的条件,能够进一步提高所得到的CNT集合体的品质和CNT集合体的生产效率。

[0016] 此外,优选在本发明的CNT集合体制造方法中,通过所述防气体混入装置控制气流,从而在所述形成单元的所述炉内空间与所述生长单元的所述炉内空间之间防止气体相互混入。根据这样的制造方法,形成工序中催化剂的还原不易被阻碍,能够进一步提高所得到的CNT集合体的品质和CNT集合体的生产效率。

[0017] 并且,优选在本发明的CNT集合体制造方法中,至少实施以下之一,在所述形成工序中,在所述形成单元的所述炉内空间中,以利用所述第一运送单元运送的所述基材与所述还原气体以同向流动和逆向流动的状态相互接触的方式,连续地供给所述还原气体,以及,在所述生长工序中,在所述生长单元的所述炉内空间中,以利用所述第二运送单元运送的所述基材与所述原料气体以同向流动和逆向流动的状态相互接触的方式,连续地供给所述原料气体。根据这样的制造方法,能够进一步提高所得到的CNT集合体的品质和CNT集合体的生产效率。

[0018] 并且,优选在本发明的CNT集合体制造方法中,所述生长工序中的所述原料气体环境是高碳浓度环境且包含催化剂活化物质。在生长工序中,通过在含有催化剂活化物质的高浓度碳环境下使CNT生长,能够在长时间地维持催化剂活性的同时使CNT生长,因此能够进一步提高所得到的CNT集合体的品质和CNT集合体的生产效率。

[0019] 并且,优选在本发明的CNT集合体制造方法中,所述原料气体环境包含乙烯、以及作为所述催化剂活化物质的二氧化碳。通过在这样的环境下实施生长工序,能够进一步提

高所得到的CNT集合体的品质和CNT集合体的生产效率。

[0020] 并且,优选在本发明的CNT集合体制造方法中,所述基材是表观密度为 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上的颗粒。如果基材是表观密度为 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上的颗粒,则能够使所得到的CNT集合体的长度变得长。

[0021] 另外,支承体的“表观密度”是指:在支承体是内部具有孔隙(闭口气孔)的颗粒的情况下,包含该孔隙的单位容积的质量。“支承体的表观密度”能够按照比重计法测量。

[0022] 此外,优选在本发明的CNT集合体制造方法中,所述基材包含Al、Si、和Zr中一种以上的元素。通过使用包含Al、Si、和Zr中一种以上的元素的基材,能够进一步提高CNT集合体的生产效率。

[0023] 此外,优选在本发明的CNT集合体制造方法中,包括:催化剂层形成工序,在所述基材上形成催化剂层;分离回收工序,将所述碳纳米管集合体从所述基材分离,并将基材和碳纳米管集合体分别回收;再生工序,通过氧化去除回收的所述基材上的碳来使所述基材能够再生。通过实施该分离回收工序和再生工序,能够进一步提高CNT集合体的生产效率。

[0024] 发明效果

[0025] 根据本发明,能够提供一种能够高效地生产高品质的碳纳米管集合体的碳纳米管集合体的制造方法。

附图说明

[0026] 图1是用于说明本发明的一个例子涉及的能够实施CNT集合体制造方法的装置的概略结构的图。

[0027] 图2是用于说明本发明的一个例子涉及的能够实施CNT集合体制造方法的装置所具有的生长单元中的原料气体的流动的概略图。

[0028] 图3是用于说明本发明的另一个例子涉及的能够实施CNT集合体制造方法的装置的概略结构的图。

[0029] 图4是用于说明能够设置在图3所描述的装置中的防气体混入装置的结构单元的一个例子的概略结构的图。

具体实施方式

[0030] 以下,参照附图对本发明的实施方式进行详细说明。根据本发明的CNT集合体的制造方法,能够高效地生产比表面积为 $600\text{m}^2/\text{g}$ 以上的碳纳米管集合体。另外,在以下说明中,以形成工序、生长工序、任意的冷却工序、分离工序的顺序进行处理来作为处理过程的基准,将在前的操作或实施该操作的制造装置的结构部,作为“前段侧”的操作或结构部进行说明,并且将相对在后的操作或结构部,作为“后段侧”的操作或结构部进行说明。

[0031] 本发明的CNT集合体的制造方法是在表面具有催化剂的基材上使比表面积为 $600\text{m}^2/\text{g}$ 以上的CNT集合体生长的制造方法。而且,在本发明的CNT集合体的制造方法是使用CNT制造装置在一边连续地运送基材一边在防止下述各工序中的气体环境相互混入的同时,实施形成工序和生长工序的方法,所使用的CNT制造装置具有如下结构部:

[0032] • 形成单元,其实现使催化剂的周围环境为还原气体环境并且对催化剂和还原气体中的至少一者进行加热的形成工序;

[0033] • 生长单元,其实现使催化剂的周围环境为原料气体环境并且对催化剂和原料气体中的至少一者进行加热而使碳纳米管集合体生长的生长工序;

[0034] • 连接部,其将形成单元的炉内空间与生长单元的炉内空间在空间上连接;

[0035] • 第一运送单元和第二运送单元,第一运送单元在形成单元的炉内空间中利用螺杆旋转来运送基材,第二运送单元在生长单元的炉内空间中利用螺杆旋转来运送基材,第一运送单元和第二运送单元能够作为同一个单元或单独的单元装配;

[0036] • 防气体混入装置,其在形成单元的炉内空间与生长单元的炉内空间之间防止气体相互混入。

[0037] <表面具有催化剂的基材>

[0038] 本发明的制造方法所使用的由表面具有催化剂的基材,能够通过将催化剂担载在基材上而形成。

[0039] 《基材》

[0040] 基材是能够在其表面担载用于合成CNT的催化剂的构件,没有特别的限制,能够使用由任何材料构成的构件。尤其优选基材由含有Al、Si和Zr中任一种以上的元素的陶瓷材料构成。进而,优选基材由含有Al、Si和Zr中任一种以上的元素的金属氧化物构成,更优选二氧化锆(ZrO_2)。而且,优选基材的形状为长宽比小于5的颗粒状。另外,基材颗粒的“长宽比”能够为:显微镜图像上,对任意选择的多个颗粒(长径/与长径正交的宽度)的值进行计算而得出的平均值。另外,基材颗粒的表观密度优选 $2.0g/cm^3$ 以上、更优选 $3.8g/cm^3$ 以上,进一步优选 $5.8g/cm^3$ 以上,并且优选 $8.0g/cm^3$ 以下。如果颗粒状基材的表观密度为上述下限值以上,则能够使所得到的CNT集合体的长度变得长。此外,如果颗粒状基材的表观密度为上述上限值以下,则基材颗粒的处理性优异,能够进一步提高CNT集合体的生产效率。另外,基材颗粒的粒径优选 $0.05mm$ 以上、更优选 $0.3mm$ 以上,并且优选 $10mm$ 以下、更优选 $2mm$ 以下、进一步优选 $1mm$ 以下。如果基材颗粒的粒径为上述下限值以上,则能够使所得到的CNT集合体的长度变得长。此外,如果基材颗粒的粒径为上述上限值以下,则能够进一步提高CNT集合体的生产效率。另外,基材颗粒的“粒径”是指体积平均粒径D50。体积平均粒径D50表示在对基材颗粒使用激光衍射法测量出的粒度分布(体积标准)中,从小径侧计算的累计体积为50%的粒径。

[0041] 《催化剂》

[0042] 作为担载在基材上的催化剂,没有特别的限制,可以举出镍(Ni)、铁(Fe)、钴(Co)、以及钼(Mo)等催化剂成分。从进一步提高CNT集合体的生产效率的观点出发,尤其优选催化剂成分含有镍(Ni)、铁(Fe)、钴(Co)、以及钼(Mo)中的至少一种金属。

[0043] 进而,任意的,作为用于将催化剂担载在基材上的基底,能够设置例如由氧化铝、氧化钛、氮化钛、氧化硅等材料形成的基底层。

[0044] 《表面具有催化剂的基材的制备方法》

[0045] 作为使催化剂(或催化剂层)担载在基材表面的方法(催化剂层形成工序),没有特别的限制,可以采用已知的任何方法。在使用基材颗粒作为基材的情况下,尤其优选使用具有大致圆筒状的旋转滚筒的旋转滚筒式涂敷装置的方法。该方法包括喷雾工序和干燥工序,在喷雾工序中,通过将基材配置在大致圆筒状的旋转滚筒内,以倾斜轴为旋转轴线使旋转滚筒旋转,从而一边搅拌基材颗粒,一边用含有上述催化剂成分的催化剂溶液对搅拌状

态的基材颗粒进行喷雾,在干燥工序中,使干燥气体流入旋转滚筒内,并使干燥气体接触被催化剂溶液喷雾后的基材颗粒,搅拌工序的实施期间的至少一部分和喷雾工序的实施期间的至少一部分重叠。在基材表面配置基底层后负载催化剂的情况下,通过在喷雾催化剂溶液并进行干燥之前,使用含有能够构成基底层的成分的溶液、以及基材颗粒,实施与上述相同的喷雾工序和干燥工序,从而能够得到在表面具有基底层的基材颗粒。然后,通过对在表面具有基底层的基材颗粒进行上述喷雾工序和干燥工序,从而能够得到在表面依次负载有基底层和催化剂(催化剂层)的基材颗粒。

[0046] 另外,在使用基材颗粒作为基材的情况下,作为在表面具有催化剂(或催化剂层)的基材的制备方法,除了上述方法以外还可以举出例如包含一边使基材颗粒离心旋转并在铅直方向上悬浮流动一边喷雾催化剂溶液的工序的方法。

[0047] <还原气体>

[0048] 还原气体至少具有还原催化剂、促进催化剂的微粒化、以及提高催化剂活性中的至少一个效果。作为还原气体,例如能够使用氢气、氨气、水蒸汽以及它们的混合气体。此外,作为还原气体,也可以使用将氢气与氮气、氩气、氦气等惰性气体混合后的混合气体。还原气体通常用于形成工序,但是也可以适当地在生长工序中使用。

[0049] <原料气体>

[0050] 作为用于合成CNT集合体的原料气体,能够举出例如:甲烷、乙烷、乙烯、丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、丙烯和乙炔等烃;甲醇、乙醇等低级醇;丙酮、一氧化碳等低碳的含氧化合物。此外,也可以混合多种上述物质来使用。此外,该原料气体也可以用上述惰性气体稀释。

[0051] 在此,优选原料气体包含乙烯。通过对乙烯在规定的温度范围(700℃以上且900℃以下)的范围内进行加热来促进乙烯的分解反应,当该分解气体与催化剂接触时,CNT能够高速生长。然而,当热分解时间过长时,乙烯的分解反应过度进行,导致催化剂的失活、碳杂质附着在CNT集合体。在本发明的CNT集合体的制造方法中,相对于乙烯浓度为0.1体积%以上且40体积%以下的范围,优选热分解时间为0.5秒以上且10秒以下的范围。在不足0.5秒时,乙烯的热分解不充分,难以使高比表面积CNT集合体高速生长。如果超过10秒,则乙烯过度分解,大量产生碳杂质,导致催化剂失活、CNT集合体的质量降低。热分解时间能够由下式计算。

[0052] (热分解时间) = (加热流路体积) / {(原料气体流量) × (273.15+T) / 273.15}

[0053] 在此,加热流路体积是指原料气体与催化剂接触之前通过的、被加热至规定温度T℃的流路的体积,原料气体流量是指0℃、1atm时的流量。

[0054] <催化剂活化物质>

[0055] 在CNT的生长工序中,可以添加催化剂活化物质。通过添加催化剂活化物质,能够更进一步提高CNT集合体的生产效率和品质。作为这里使用的催化剂活化物质,通常是含氧的物质,只要是在生长温度下不会对CNT产生很大的伤害的物质即可,除了水以外,可以举出例如:硫化氢;氧气、臭氧、氮氧化物、一氧化碳和二氧化碳等低碳的含氧化合物;乙醇、甲醇等醇类;四氢呋喃等醚类;丙酮等酮类;醛类;酯类;氮氧化物;以及它们的混合物。其中,尤其优选水、氧气、二氧化碳、一氧化碳或四氢呋喃,更优选二氧化碳。在生长工序中,通过在含有催化剂活化物质的高浓度碳环境下使CNT生长,能够在长时间地维持催化剂活性的

同时使CNT生长,因此能够进一步提高所得到的CNT集合体的品质和CNT集合体的生产效率。进而,在原料气体含有乙烯的情况下,如果存在作为催化剂活化物质的二氧化碳,那么能够进一步提高所得到的CNT集合体的品质和CNT集合体的生产效率。推测其原因如下:首先,发现在CNT合成反应中,乙烯作为碳源、二氧化碳作为催化剂活化物质,各自的活性相对较低。因此,当含有上述的各气体的气体混合物通过由在表面具有催化剂的基材形成的层,即由利用螺杆旋转而连续运送的基材的集合物形成的层时,CNT合成反应引起的各气体浓度的减少非常缓慢,可以使层内的各气体浓度分布相对地均匀。其结果,基材间的CNT生长变得均匀,能够提高生产效率。

[0056] 对于在生长工序中的催化剂活化物质的添加量,例如如果是二氧化碳,则可以为生长工序中的环境的0.5体积%以上、优选4体积%以上、更优选5体积%以上,并且通常为40体积%以下。

[0057] <高碳浓度环境>

[0058] 高碳浓度环境是指,生长工序中的环境气(以下,有时也称为“原料气体环境”)的0.1体积%以上为原料气体的环境气。另外,高碳浓度环境中的原料气体的比例能够为例如40体积%以下。进而,高碳浓度环境中的原料气体的比例优选4体积%以上、更优选5体积%以上、进一步优选10体积%以上,并且优选30体积%以下。在此,由于通过使原料气体环境含有催化剂活化物质而显著地提高催化剂活性,因此即使在高碳浓度环境下催化剂也不会失去活性,能够长时间地使CNT集合体生长,并且显著提高其生长速度。

[0059] <反应温度>

[0060] 使CNT集合体生长的反应温度没有特别的限制,能够为例如400℃以上且1100℃以下。进而,在原料气体含有乙烯的情况下,优选700℃以上且900℃以下。

[0061] <形成工序>

[0062] 形成工序是指使基材搭载的催化剂的周围环境为还原气体环境并且对催化剂和还原气体中的至少一者进行加热的工序。通过该工序,可以显现出还原催化剂、促进催化剂的适合CNT生长的状态的微粒化、提高催化剂的活性中的至少一个效果。

[0063] 在形成工序中,优选在形成单元的炉内空间中,以利用第一运送单元运送的基材与还原气体以同向流动和逆向流动的状态相互接触的方式,连续地供给还原气体。根据这样的制造方法,能够进一步提高所得到的CNT集合体的品质和CNT集合体的生产效率。更具体地,由于通过使利用第一运送单元运送的基材与还原气体以同向流动和逆向流动的状态相互接触,能够在基材在形成单元内运送的整个期间内使基材与还原气体接触,因此能够高效地确保两者的接触时间。此外,作为两者接触的方向,通过不选择同向流动和逆向流动中的哪一个而是构成为同时实现同向流动和逆向流动,也能够提高两者的接触效率。此外,在这样的结构中,通过适当地配置还原气体的导入位置、以及排气位置,能够优化还原气体在制造装置内滞留的时间。由此,也能够进一步提高所得到的CNT集合体的品质和CNT集合体的生产效率。

[0064] 在形成工序中的催化剂担载体或还原气体环境的温度优选400℃以上且1100℃以下。此外,形成工序的实施时间可以是3分钟以上且120分钟以下。

[0065] <生长工序>

[0066] 生长工序是指:通过使上述形成工序形成的适合制造CNT集合体的状态的催化剂

的周围环境为原料气体环境并且对催化剂和原料气体中的至少一者进行加热,来使CNT集合体生长的工序。而且,本发明的制造方法的特征在于,在一边利用螺杆旋转连续地运送基材一边防止形成工序和生长工序中的气体环境相互混入的同时实施两个工序。由此,能够进一步提高所得到的CNT集合体的品质和CNT集合体的生产效率。

[0067] 在生长工序中,优选与上述形成工序同样地,在生长单元的炉内空间中,以利用第二运送单元运送的基材与还原气体以同向流动和逆向流动的状态相互接触的方式,连续地供给原料气体。由此,也能够进一步提高所得到的CNT集合体的品质和CNT集合体的生产效率。此外,通过适当地配置原料气体的导入位置、以及排气位置,能够优化原料气体在制造装置内滞留的时间。由此,也能够进一步提高所得到的CNT集合体的品质和CNT集合体的生产效率。

[0068] <冷却工序>

[0069] 任意地,在生长工序后,能够实施冷却工序。在冷却工序中,使生长工序中所得到的CNT集合体、催化剂、基材在惰性气体环境下冷却。由于生长工序后的CNT集合体、催化剂、基材处于高温状态,当被放置在有氧环境时有容易被氧化的趋势。因此,优选在惰性气体环境下,将CNT集合体、催化剂、基材冷却至400℃以下,更优选冷却至200℃以下。

[0070] <分离回收工序>

[0071] 在分离回收工序中,将碳纳米管集合体从基材分离,并分别回收基材和碳纳米管集合体。作为回收方法,没有特别的限制,可以使用已知的任何方法。尤其优选采用利用了外力与作为该外力的阻力的流体的流动(例如离心力与作为该离心力的阻力的空气流形成空气漩涡)的分离回收方法(例如参照国际公开第2019/188979号)。

[0072] <再生工序>

[0073] 在再生工序中,通过氧化去除已回收的基材上的碳而使基材能够再生。作为氧化去除方法,没有特别的限制,可以举出例如一边流通空气一边加热基材的方法。通过实施这样的再生工序,能够降低基材相关的成本。

[0074] <CNT集合体的属性>

[0075] 用本发明的制造方法所得到的CNT集合体的比表面积是对未实施开口处理的CNT测量液氮的77K的吸附解吸等温线,并且用Brunauer(布鲁尼尔)、Emmett(埃密特)、Teller(特勒)的方法基于该吸附解吸等温线测算出的值。例如,CNT集合体的比表面积能够使用以JIS Z8830为标准的BET比表面积测量装置来测量。通过本发明所得到的CNT的比表面积为600m²/g以上、优选800m²/g以上,并且优选2600m²/g以下、更优选1400m²/g以下。进而,对于已经进行了开口处理的CNT集合体,优选比表面积为1300m²/g以上。

[0076] (CNT制造装置)

[0077] 图1是用于说明本发明的一个例子涉及的能够实施CNT集合体制造方法的装置的概略结构的图。通过图1所示的CNT集合体制造装置100,能够实施本发明的CNT集合体的制造方法。该CNT集合体制造装置100具有:形成单元102;生长单元104;运送单元107,其在从形成单元102开始直到通过生长单元104之间运送基材;连接部108,其将形成单元102与生长单元104在空间上相互连接;防气体混入装置,其在形成单元102与生长单元104之间防止气体相互混入。CNT集合体制造装置100还具有:配置在形成单元102的前段的入口吹扫装置101;配置在生长单元104的后段的出口吹扫装置105;以及配置在出口吹扫装置105的后段

的冷却单元106等结构部。

[0078] <入口吹扫装置>

[0079] 入口吹扫装置101由一套用于防止外部空气从基材入口混入装置炉内的装置构成。具有用吹扫气体置换在CNT集合体制造装置100内运送的基材的周围环境的功能。可以举出例如用于保持吹扫气体的炉或者腔室、用于喷射吹扫气体的喷射装置等。吹扫气体优选惰性气体,特别是从安全性、成本、吹扫性等角度出发,优选氮气。为了提高催化剂活性,也可以含有少量的氢气。在基材入口常开的情况下,优选吹扫气体喷射装置作为气幕装置被安装,该气幕装置由能够以喷淋状上下喷射吹扫气体的供气装置构成,并构成为能够防止外部空气从CNT集合体制造装置100的入口混入。在图1所示的方式中,入口吹扫装置101安装在将前室113与形成炉102a连接的连接部109,前室113是将基材经由料斗112导入系统内的结构部。

[0080] <形成单元>

[0081] 形成单元102由一套用于实施形成工序的装置构成。形成单元102具有如下功能:使形成在基材表面的催化剂的周围环境为还原气体环境并且对催化剂和还原气体中的至少一者进行加热。形成单元102能够由例如用于保持还原气体的形成炉102a、用于喷射还原气体的还原气体喷射装置102b、对催化剂和还原气体中的至少一者进行加热的加热装置102c、将炉内的气体向系统外排出的排气装置102d等构成。加热装置102c没有特别的限制,能够由例如电阻加热器、红外线加热器、电磁感应加热器等构成。此外,加热装置102c能够使形成炉内的温度为400℃以上且1100℃以下的方式对系统内进行加温。进而此外,排气装置102d是用于排出炉内的还原气体的结构部,其包括在形成炉102a的炉体的侧面配置的还原气体排气口。优选形成单元102具有至少一个还原气体排气口,也可以具有多个。

[0082] <生长单元>

[0083] 生长单元104由一套用于实施生长工序的装置构成。生长单元104具有如下功能:通过形成工序形成适合制造CNT集合体的状态的催化剂的周围环境为原料气体环境的并且对催化剂和原料气体中的至少一者进行加热而使CNT集合体生长。具体地,生长单元104能够由用于保持原料气体环境的生长炉104a、用于喷射原料气体的原料气体喷射装置104b、对催化剂和原料气体中的至少一者进行加热的加热装置104c、将炉内的气体向系统外排出的排气装置104d等构成。加热装置104c没有特别的限制,能够由例如电阻加热器、红外线加热器、电磁感应加热器等构成。进而,虽然未图示,但是优选生长单元104具有催化剂活化物质添加装置。此外,排气装置104d是用于将炉内的原料气体排出至系统外部的结构部,其包括在生长炉104a的炉体的侧面配置的原料气体排气口。优选生长单元104具有至少一个原料气体排气口,也可以具有多个。

[0084] 在此,参照图2对生长单元中的原料气体的流动进行说明。另外,为了清楚,在图2中省略了运送单元的图示。对于起到与图1所示的各结构部相同的作用的各结构部,标记了与图1中所使用的附图标记相同的附图标记。对于起到与图1所示的各结构部相同的作用但在配置等方面有些许不同的结构部,在与图1中所使用的附图标记相同的附图标记后添加“'”来表示。图2所示的生长炉104a具有多个加热装置104c',并且在炉体的侧面具有两个原料气体导入口G1和G2、以及总共三个原料气体排气口Ex1~Ex3,所述原料气体排气口在两个原料气体导入口的间隙设有一个,在基材运送方向的前段侧和后段侧各设有一个。两个

原料气体导入口G1和G2根据原料气体排气口Ex1 ~ Ex3的排气产生的吸引力,在相对于基材运送方向的正向和逆向流动。其结果,使沿着运送方向运送的基材与原料气体以同向流动和逆向流动的状态相互接触。进而,通过对原料气体导入口G1和G2的原料气体的导入速度和导入平衡、以及原料气体排气口Ex1 ~ Ex3的排气速度和排气平衡进行各种调节,从而能够容易地优化原料气体在系统内滞留的时间。其结果,能够进一步提高所得到的CNT集合体的品质和CNT集合体的生产效率。此外,形成这样的气体流动能够实现通过防气体混入装置103的气流控制来防止相邻单元间的炉内空间内的气体相互混入的功能。

[0085] 另外,虽然在本说明中以生长单元为具体的例子进行了说明,但是通过在形成单元中应用相同的结构,也能够容易地实现对形成单元内的还原气体的流动的同样的控制。

[0086] <催化剂活化物质添加装置>

[0087] 催化剂活化物质添加装置由一套用于在原料气体中添加催化剂活化物质、或在生长炉内空间的催化剂的周围环境直接添加催化剂活化物质的装置构成。催化剂活化物质添加装置为了供给催化剂活化物质,没有特别的限定,可以包括能够进行下述供给的供给系统,例如,起泡器供给、气化含有催化剂活化剂的溶液的供给、气体的直接供给、以及液化·气化固体催化剂活化剂的供给等。该供给系统能够包含例如气化器、混合器、搅拌器、稀释器、喷雾器、泵、以及压缩机等。进而,也可以在催化剂活化物质的供给管等设置催化剂活化物质浓度的测量装置。通过使用该输出值进行反馈控制,从而能够进行经时变化小的稳定的催化剂活化物质的供给。

[0088] <运送单元>

[0089] 运送单元107是利用螺杆旋转连续地运送基材111的单元。例如,运送单元107可以由螺旋传送器构成。螺旋传送器可以由螺旋叶片107a、以及能够使该螺旋叶片旋转而使其处于发挥基材运送功能的状态的电机等驱动装置107b构成。另外,如图1所示,基材能够经由例如料斗112从系统外导入装置内。此外,驱动装置107b附近能够通过加热装置114加热,加热装置114构成为能够以比形成单元的加热温度低的温度对系统内进行加热。构成螺旋传送器的螺旋叶片的直径、螺距等能够根据使用的基材的尺寸等任意调节。

[0090] 在此,在图1中示出如下结构,在形成单元102的炉内空间中利用螺杆旋转来运送基材的第一运送单元以及在生长单元104的炉内空间中利用螺杆旋转来运送基材的第二运送单元,是由螺旋叶片107a和驱动装置107b安装成的同一个的单元。参照图3,如后所述,第一运送单元和第二运送单元也能够作为单独的单元安装。或者,也可以具有两个单独的运送单元,将第一个运送单元作为第一运送单元,将第二个运送单元作为第一运送单元和第二运送单元共用的一个单元。

[0091] <防气体混入装置>

[0092] 防气体混入装置103设置在将形成单元102和生长单元104在空间上相互连接的连接部108,由一套用于实现防止形成单元102和生长单元104的炉内空间内的气体相互混入的功能的装置构成。防气体混入装置103没有特别的限制,可以由以下装置构成:能够在基板从一个单元向另一个单元移动以外的时间机械地切断各单元的空间连接的闸阀装置或旋转阀装置、由能够喷射吹扫气体的供气装置构成的气幕装置、以及将连接部108内、连接部108附近的形成单元102内部以及连接部108附近的生长单元104内部存在的气体排出至系统外的排气装置等。尤其优选防气体混入装置103至少具有排气装置103a,排气装置103a

吸引从形成单元102侧流入的还原气体和从生长单元104侧流入的原料气体中的至少一者,并将其排出至CNT集合体制造装置100的外部。进一步优选,防气体混入装置103除了具有排气装置103a以外,还具有沿着连接部108的开口面喷射吹扫气体(密封气体)的吹扫气体喷射装置103b,排气装置103a吸引吹扫气体,并将其排出至上述制造装置的外部。根据具有这样的结构的CNT集合体制造装置100,不易阻碍形成工序中催化剂的还原,能够进一步提高所得到的CNT集合体的品质和CNT集合体的生产效率。此外,作为运送单元107的螺旋传送器将炉内空间气体的流动整流为沿着螺旋叶片107a的流动,从而抑制防气体混入装置103产生的吸引和/或喷射导致的气体的扩散,能够进一步提高防气体混入效果。另外,这些也能够与闸阀装置和/或旋转阀装置并用。

[0093] <冷却单元>

[0094] 冷却单元106由一套对生长有CNT集合体的基材进行冷却所需的装置构成。冷却单元106具有实现对生长单元104中的生长工序后的CNT集合体、催化剂、基材进行冷却以及防止氧化的功能。图1所示的冷却单元106具有用于保持惰性气体的冷却容器106a、以及配置成围绕冷却容器106a内部空间的水冷冷却装置106b。另外,除了图示的方式以外,在冷却单元为风冷式的情况下,冷却单元可以具有在冷却容器内部空间喷射惰性气体的喷射部等。在图示的方式中,冷却容器106a经由连接部110与生长炉104a连接而形成。

[0095] <连接部>

[0096] 如上所述,前室113、形成炉102a、生长炉104a、以及冷却容器106a分别通过连接部108~110在空间上相互连接而成。换言之,连接部108~110是一套用于将各单元的炉内空间在空间上连接,并且在基材111从一个单元向另一个单元运送时,防止基材111暴露在外部气体中的装置。作为连接部108~110,可以举出例如能够将基材周围环境与外部气体切断、并且将基材111从一个单元向另一个单元运送的炉或腔室等。例如,连接部108~110的材料可以是Inconel(注册商标)601。

[0097] <出口吹扫装置>

[0098] 出口吹扫装置105由一套用于防止外部空气从基材出口混入装置炉内的装置构成。出口吹扫装置105具有使基材111的周围环境为吹扫气体环境的功能。具体地,出口吹扫装置105由用于保持吹扫气体环境的炉或腔室、用于喷射吹扫气体的喷射部等构成。吹扫气体优选惰性气体,特别是从安全性、成本、吹扫性等角度出发,优选氮气。在基材出口常开的情况下,优选设置气幕装置作为吹扫气体喷射部,该气幕装置以喷淋状上下喷射吹扫气体,并防止外部空气从装置出口混入。

[0099] <还原气体、原料气体、催化剂活化物质的喷射装置>

[0100] 也可以设置多个喷射孔作为还原气体喷射装置102b、原料气体喷射装置104b、催化剂活化物质的喷射装置。例如,也可以从形成炉和/或生长炉的壁面向螺杆中心设置多根销,在各销的侧面和/或顶端设置多个喷射孔。在该情况下,在螺旋叶片设置用于避免与各销相干扰的缺口。此外,例如,可以在螺旋传送器的螺旋轴中心部形成气体流路,在整个螺旋轴方向上,在各叶片的螺距间设置多个喷射孔或者具有从螺杆中心向各炉壁面伸出多个气体喷嘴(在侧面和/或顶端具有多个喷射孔)。

[0101] 当设置这样的多个喷射孔作为还原气体的喷射装置102b时,能够将还原气体均匀地喷射在基材上,能够高效地还原催化剂。结果,能够提高在基材上生长的CNT集合体的均

匀性,并且能够减少还原气体的消耗量。

[0102] 当设置这样的多个喷射孔作为原料气体的喷射装置104b时,能够将原料气体均匀地喷射在基材上,能够高效地利用原料气体。结果,能够提高在基材上生长的CNT集合体的均匀性,并且能够减少原料气体的消耗量。

[0103] 当设置这样的多个喷射孔作为催化剂活化物质的喷射装置时,能够将催化剂活化物质均匀地喷射在基材上,由于提高催化剂的活性并且延长寿命,因此能够长时间地维持CNT的生长。这与在原料气体中添加催化剂活化物质并且使用喷淋头作为喷射装置的情况相同。

[0104] <暴露在还原气体或原料气体中的装置构件的材料>

[0105] 作为暴露在还原气体或原料气体中的装置构件,是形成单元102、生长单元104、运送单元107、防气体混入装置103、连接部108~110的一部分构件。作为构成这些各结构部的材料,可以举出耐高温的材料,例如,石英、耐热陶瓷、耐热合金等,从加工的精度和自由度、成本的角度出发,优选耐热合金。作为耐热合金,可以举出耐热钢、不锈钢、镍基合金等。一般将Fe作为主要成分、其它合金浓度为50%以下的物质称为耐热钢。此外,一般将Fe作为主要成分、其它合金浓度为50%以下、并含有大约12%的Cr的钢称为不锈钢。此外,作为镍基合金,可以举出在Ni中添加了Mo、Cr和Fe等的合金。具体地,从耐热性、机械强度、化学稳定性、低成本等角度出发,优选SUS310、Inconel 600、Inconel 601、Inconel 625、Incoloy 800、MC合金、Haynes230合金等。

[0106] 另外,优选在使用金属构成炉内壁和/或炉内使用构件时,将材质设为耐热合金,并且对其表面进行热浸镀铝处理,或者进行抛光处理以使其表面的算术平均粗糙度为 $Ra \leq 2\mu\text{m}$ 。

[0107] 图3是用于说明本发明的另一个例子涉及的能够实施CNT集合体制造方法的装置的概略结构的图。具体地,图3说明的是形成单元202与生长单元204是单独的结构部,并通过连接部208串联连接的方式。在图3中,对与图1相同的、或起到相同作用的结构部,将图1所示的附图标记加100的值作为附图标记而表示。省略关于具有相同功能的结构部的说明,以下,对配置等方面不同的结构部进行说明。

[0108] <连接部>

[0109] 在图3所示的方式中,在连接部208的配置的方面,与图1所示的方式有很大的不同。具体地,连接部208将配置成上下分离的单独的结构部的形成单元202和生长单元204串联连接。连接部208具有连接在形成炉202a的后段侧的第一连接管208a、连接在生长炉204a的前段侧的第二连接管208b、以及将它们之间在竖直方向连结的连结管208c。另外,优选这些管具有用于对内部的基材211进行保温的加热装置。如图3所示,第一连接管208a具有吹扫气体喷射装置203b,连结管208c具有排气装置203a。进而,在生长炉204a的导入口附近设置有吹扫气体喷射装置203b。它们协同工作而构成防气体混入装置203。

[0110] 在此,如图4所示,连结管208c也可以具有旋转阀装置203c。旋转阀装置203c具有旋转阀壳体203c-1、旋转阀203c-2、以及驱动它们的旋转阀驱动器203c-3。通过该旋转阀203c-2旋转,能够控制基材211的移动,通过将该控制与排气装置203a和吹扫气体喷射装置203b对气流的控制进行组合,从而能够更好地将形成工序和生长工序间的环境分离。其结果,能够提高所得到的CNT集合体的品质和CNT集合体的制造效率。

[0111] <运送单元>

[0112] 此外,图3所示的方式在运送单元作为两个单独的运送单元而被安装的方面与图1所示的方式不同。更具体地,CNT集合体制造装置200具有第一运送单元207A和第二运送单元207B,第一运送单元207A在形成单元202的炉内空间利用螺杆旋转来运送基材211,第二运送单元207B在生长单元204炉内空间利用螺杆旋转来运送基材211。第一运送单元207A具有第一螺旋叶片207A-a和第一驱动装置207A-b。第二运送单元207B具有第二螺旋叶片207B-a和第二驱动装置207B-b。另外,如图3所示,第一运送单元207A与第二运送单元207B可以不相互平行,而是形成角度地配置。该角度例如可以是 10° 以下。

[0113] 在此,在图3所示的方式中,在形成单元202的后段侧配置第一驱动装置207A-b,在生长单元204的前段侧配置第二驱动装置207B-b。通过这样的配置方式,能够实现以下设计:在将形成单元202与生长单元204的连结部固定的同时,使未设置有各驱动装置207A-b和207B-b的各端部保持能够移动。由此,即使在形成炉202a和生长炉204a等被加热结构部热膨胀而尺寸发生改变的情况下,也保持这些结构部的各端部能够移动,因能够抑制热量引起的装置负荷。

[0114] 此外,如图3所示的方式,通过将形成单元202和生长单元204作为上下分离的单独结构部而利用连接部208串联配置,能够容易地优化形成单元202和生长单元204的各自的条件。由此,能够进一步提高所得到的CNT集合体的品质和CNT集合体的制造效率。

[0115] 【实施例】

[0116] 以下,基于实施例对本发明进行具体说明,但是本发明不限于这些实施例。

[0117] (实施例1)

[0118] 使用满足参照图1说明的大致结构的CNT集合体制造装置,制造CNT集合体。

[0119] <催化剂层形成工序>

[0120] 将作为基材的氧化锆(二氧化锆)珠(ZrO_2 、体积平均粒径 $D_{50}:650\mu m$)投入转筒式涂敷装置,在一边搅拌(20rpm)氧化锆珠一边利用喷枪喷射含铝溶液的喷雾(喷雾量3g/分钟、喷雾时间940秒、喷射气压10MPa)的同时,一边向转筒内供给压缩空气(300L/分钟)一边使其干燥,在氧化锆珠上形成含铝涂膜。接着,以 $480^\circ C$ 进行45分钟烧结处理,制作出形成有氧化铝层的一次催化剂颗粒。进而,将该一次催化剂颗粒投入另一个转筒式涂敷装置,在一边搅拌(20rpm)一边利用喷枪喷射铁催化剂溶液的喷雾(喷雾量2g/分钟、喷雾时间480秒、喷射气压5MPa)的同时,一边向转筒内供给压缩空气(300L/分钟)一边使其干燥,在一次催化剂颗粒上形成含铁涂膜。接着,以 $220^\circ C$ 进行20分钟烧结处理,制作出进一步形成有氧化铁层的基材。

[0121] 将如上制作出的在表面具有催化剂的基材投入制造装置的供料器料斗中,一边用螺旋传送器运送,一边依次进行形成工序、生长工序、冷却工序的处理,制造CNT集合体。

[0122] <形成工序~冷却工序>

[0123] CNT集合体制造装置的入口吹扫装置、形成单元、防气体混入装置、生长单元、出口吹扫装置、冷却单元的各条件设定如下。

[0124] 供料器料斗

[0125] • 进给速度:1.25kg/h

[0126] • 排气量:10sLm(由间隙自然排气)

- [0127] 入口吹扫装置
- [0128] • 吹扫气体:氮气40sLm
- [0129] 形成单元
- [0130] • 炉内温度:800℃
- [0131] • 还原气体:氮气6sLm、氢气54sLm
- [0132] • 排气量:60sLm
- [0133] • 处理时间:20分钟
- [0134] 防气体混入装置
- [0135] • 吹扫气体:20sLm
- [0136] • 排气装置的排气量:62sLm
- [0137] 生长单元
- [0138] • 炉内温度:830℃
- [0139] • 原料气体:氮气15sLm、乙烯5sLm、二氧化碳1sLm、氢气3sLm
- [0140] • 排气量:47sLm
- [0141] • 处理时间:10分钟
- [0142] 出口吹扫装置
- [0143] • 吹扫气体:氮气45sLm
- [0144] 冷却单元
- [0145] • 冷却温度:室温
- [0146] • 排气量:10sLm(由间隙自然排气)
- [0147] 在以上的条件下进行连续制造。
- [0148] <分离回收工序>
- [0149] 使用强制涡旋式分级装置(转速2300rpm、空气风量3.5Nm³/分钟),对在基材上合成的CNT集合体进行分离回收。CNT集合体的回收率为96%。
- [0150] 由本实施例制造的CNT集合体的特性如下,作为典型值,压实堆积密度:0.02g/cm³、CNT平均长度:150μm、BET-比表面积:900m²/g、平均外径:4.0nm、碳纯度99%。连续制造的结构在表1中示出。
- [0151] **【表1】**
- [0152]
- | | | |
|-----------------------------|-----|-----|
| 样品编号 | 1 | 100 |
| 产量 (mg/g-beads) | 3.0 | 3.1 |
| G/D比 | 2.0 | 2.1 |
| CNT平均长度 (μm) | 168 | 156 |
| BET比表面积 (m ² /g) | 970 | 950 |
- [0153] 每一小时进行一次取样。即使将第1次与第100次进行比较,也无法发现CNT集合体的制造量降低和品质恶化的现象。
- [0154] 由此,根据本发明的CNT集合体装置,能够不引起连续制造时的制造量降低和品质恶化地、高效地连续制造长条的高比表面积CNT集合体。
- [0155] (实施例2)
- [0156] 使用满足参照图3说明的大致结构的CNT集合体制造装置,制造CNT集合体。

[0157] <形成工序~冷却工序>

[0158] 将与实施例1相同地制作的在表面具有催化剂的基材投入CNT集合体制造装置的供料器料斗中,一边用螺旋传送器运送,一边依次进行形成工序、生长工序、冷却工序的处理,制造CNT集合体。

[0159] CNT集合体制造装置的入口吹扫装置、形成单元、防气体混入装置、生长单元、出口吹扫部、冷却单元的各条件设定如下。

[0160] 供料器料斗

[0161] • 进给速度:2.5kg/h

[0162] • 排气量:10sLm(由间隙自然排气)

[0163] 入口吹扫装置

[0164] • 吹扫气体:氮气40sLm

[0165] 形成单元

[0166] • 炉内温度:800℃

[0167] • 还原气体:氮气6sLm、氢气54sLm

[0168] • 总排气量:90sLm

[0169] • 处理时间:60分钟

[0170] 防气体混入装置

[0171] • 吹扫气体:40sLm

[0172] • 排气装置的排气量:40sLm

[0173] 生长单元

[0174] • 炉内温度:830℃

[0175] • 原料气体:氮气30sLm、乙烯10sLm、二氧化碳2sLm、氢气6sLm

[0176] • 总排气量:83sLm

[0177] • 处理时间:10分钟

[0178] 出口吹扫装置

[0179] • 吹扫气体:氮气45sLm

[0180] 冷却单元

[0181] • 冷却温度:室温

[0182] • 排气量:10sLm(由间隙自然排气)

[0183] 在以上的条件下进行连续制造。

[0184] <分离回收工序>

[0185] 使用强制涡旋式分级装置(转速2300rpm、空气风量3.5Nm³/分钟),对在基材上合成的CNT集合体进行分离回收。CNT集合体的回收率为96%。

[0186] 所得到的CNT集合体的特性与实施例1相同,没有发现连续制造中的制造量降低和品质恶化的现象。

[0187] 由此,根据本发明的装置,能够不引起连续制造时的制造量降低和品质恶化地、高效地连续制造长条的高比表面积CNT集合体。

[0188] (实施例3)

[0189] <再生工序>

[0190] 进行再生工序:回收3kg实施例1中在CNT集合体制造中使用的使用后的基材,在旋转窑炉内进行氧化处理(环境:空气、温度800℃、处理时间30分钟),去除在基材表面附着的碳。使用再生工序后的基材,进行与实施例1相同的各工序处理,制造CNT集合体。

[0191] 所得到的CNT集合体的特性与实施例1的结果进行比较,除了产量降至为2.5mg/g-beads即大约80%以外,其它特性几乎相同。

[0192] 由此,通过实施例3可知,根据本发明的制造方法,能够对基材进行再生而制造长条的高比表面积CNT集合体。

[0193] (验证例)

[0194] 使用与实施例1相同的催化剂基材颗粒和制造装置,将形成单元、防气体混入装置、生长单元的各条件改变为下述,在其它条件与实施例1相同的条件下尝试制造CNT集合体。

[0195] 形成单元

[0196] • 炉内温度:800℃

[0197] • 还原气体:氮气6sLm、氢气54sLm

[0198] • 排气量:70sLm

[0199] • 处理时间:20分钟

[0200] 防气体混入装置

[0201] • 吹扫气体:0sLm

[0202] • 排气装置的排气量:0sLm

[0203] 生长单元

[0204] • 炉内温度:830℃

[0205] • 原料气体:氮气15sLm、乙烯5sLm、二氧化碳1sLm、氢气3sLm

[0206] • 排气量:79sLm

[0207] • 处理时间:10分钟

[0208] 其结果,仅发现催化剂基材颗粒的表面变暗,未观察到CNT集合体的生长。

[0209] 由此可知,在制造CNT集合体时,防止原料气体向还原气体混入在CNT集合体的制造中是有必要的。

[0210] **【生产上的利用可能性】**

[0211] 根据本发明,能够高效地生产高品质的CNT集合体。

[0212] 附图标记说明

[0213] 100、200: CNT集合体制造装置;

[0214] 101、201: 入口吹扫装置;

[0215] 102、202: 形成单元;

[0216] 102a、202a: 形成炉;

[0217] 102b、202b: 还原气体喷射装置;

[0218] 102c、202c: 加热装置;

[0219] 102d、202d: 排气装置;

[0220] 103、203: 防气体混入装置;

[0221] 103a、203a: 排气装置;

- [0222] 103b、203b:吹扫气体喷射装置;
- [0223] 104、204:生长单元;
- [0224] 104a、204a:生长炉;
- [0225] 104b、204b:原料气体喷射装置;
- [0226] 104c、104c'、204c:加热装置;
- [0227] 104d、204d:排气装置;
- [0228] 105、205:出口吹扫装置;
- [0229] 106、206:冷却单元;
- [0230] 106a、206a:冷却容器;
- [0231] 106b、206b:水冷冷却装置;
- [0232] 107、207A、207B:运送单元;
- [0233] 107a、207A-a、207B-a:螺旋叶片;
- [0234] 107b、207A-b、207B-b:驱动装置;
- [0235] 108 ~ 110、208 ~ 210:连接部;
- [0236] 111、211:基材;
- [0237] 112、212:料斗;
- [0238] 114:加热装置;
- [0239] Ex1 ~ Ex3:原料气体排气口;
- [0240] G1、G2:原料气体导入口。

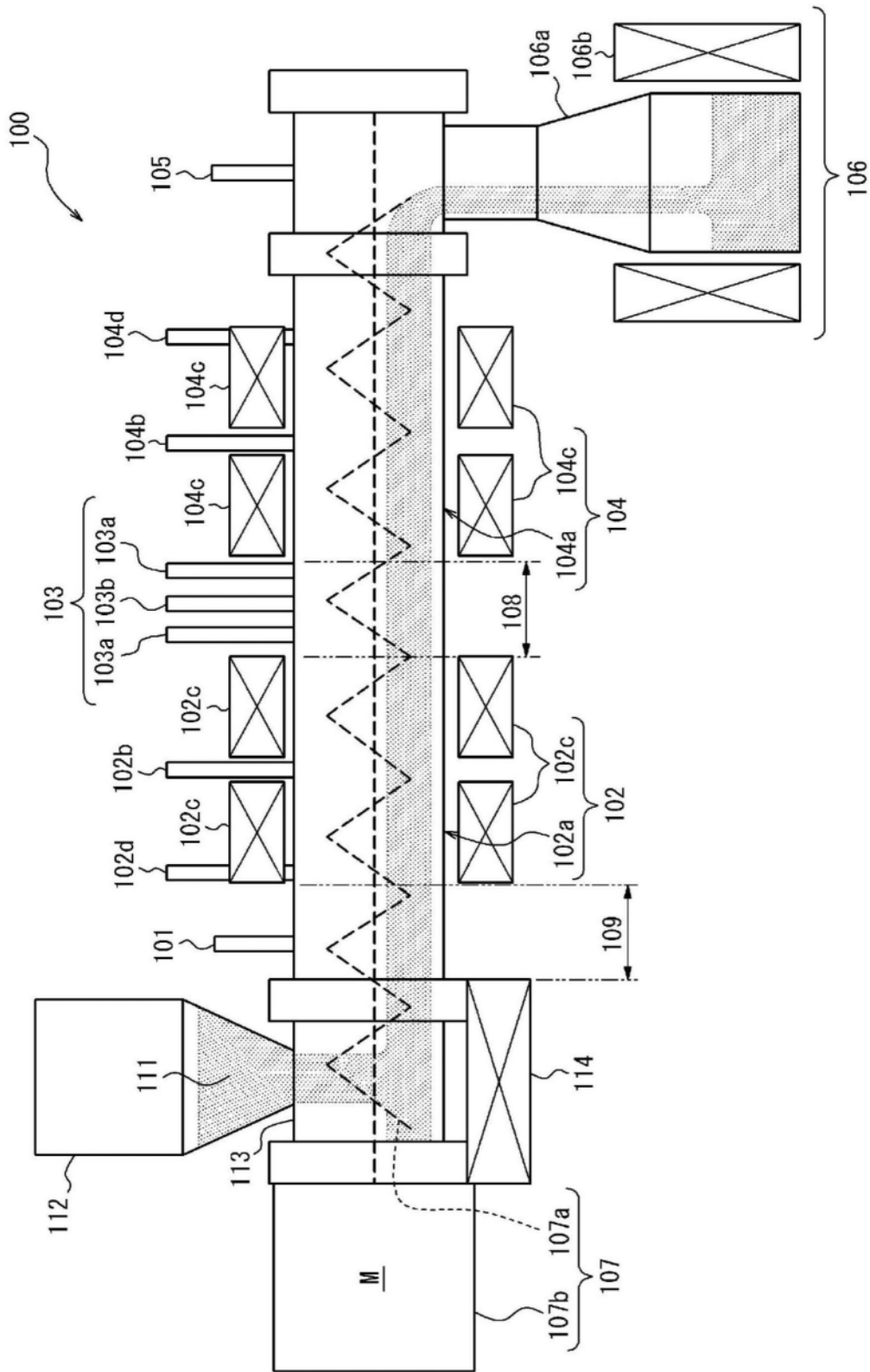


图1

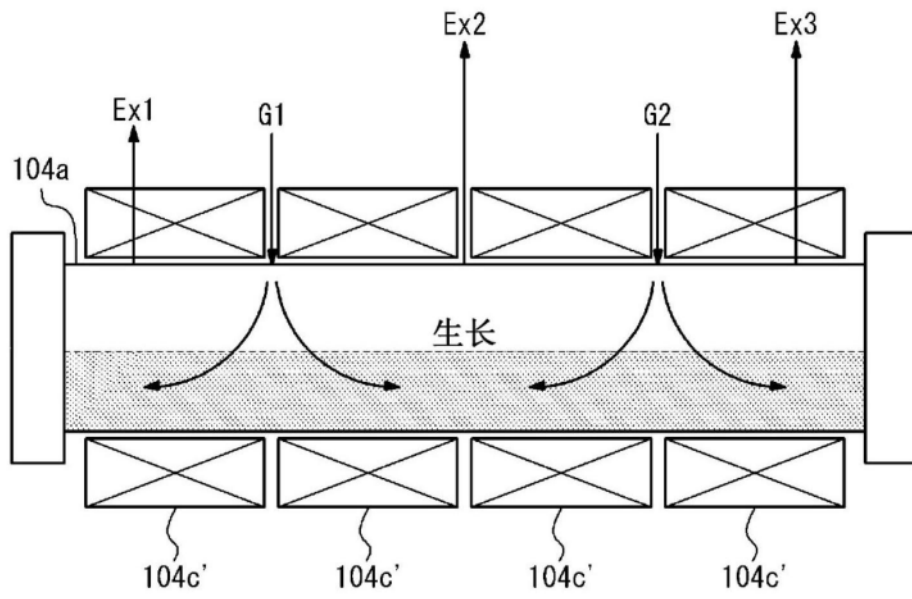


图2

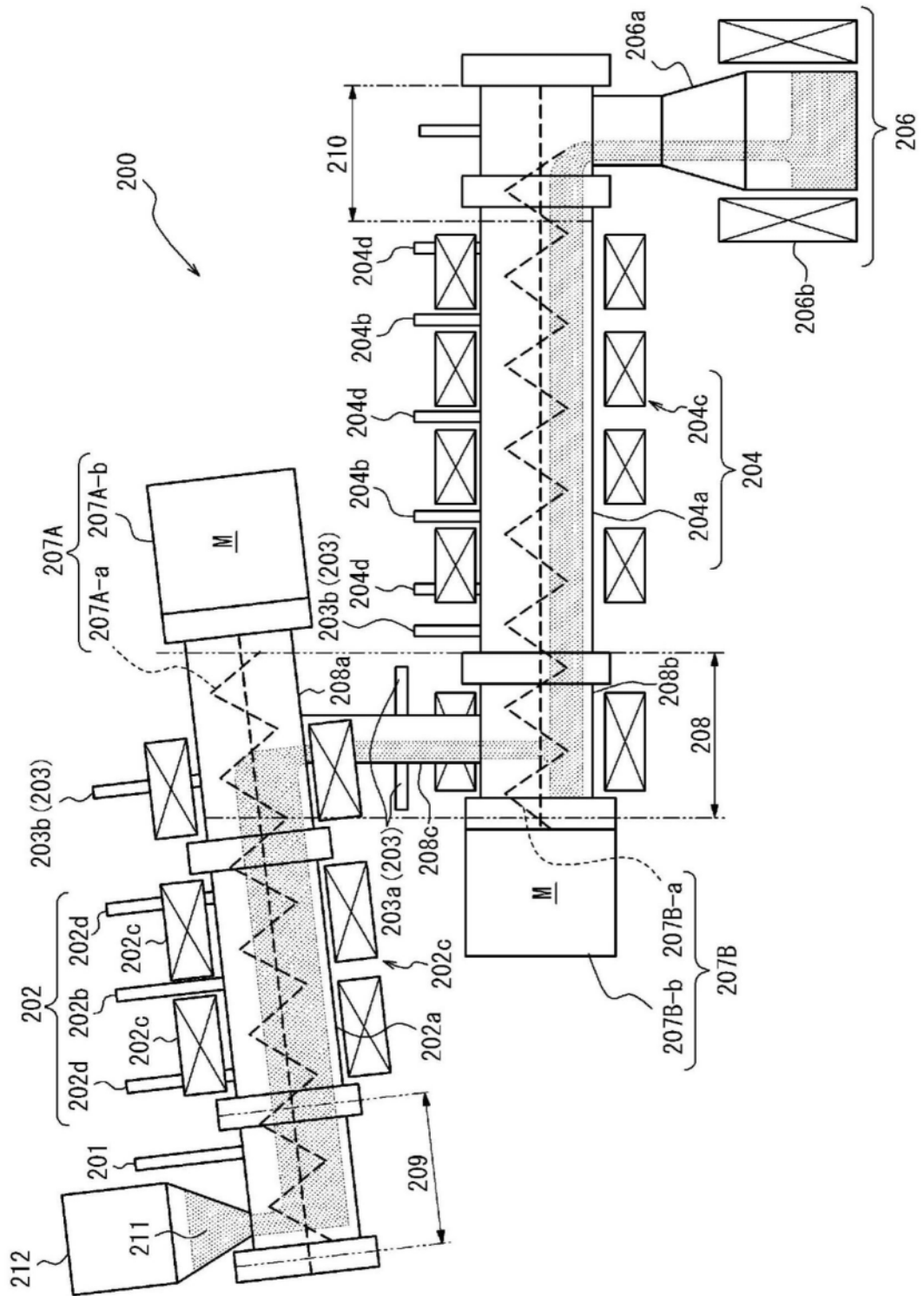


图3

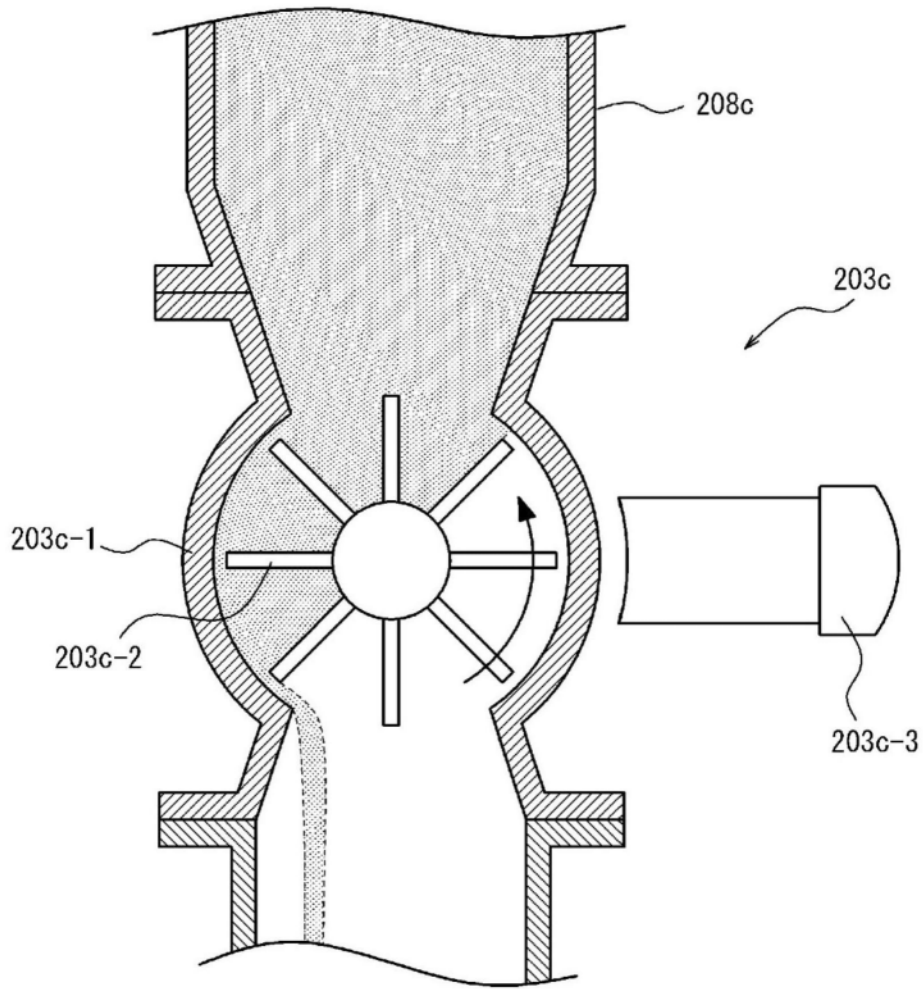


图4