

(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
2023年8月3日(03.08.2023)



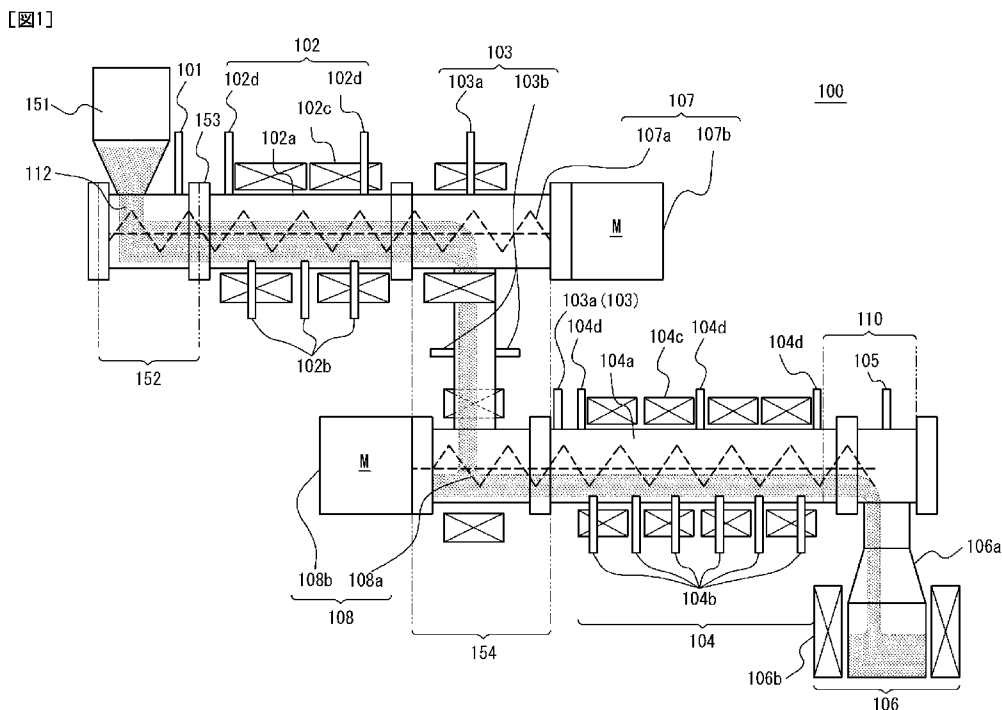
(10) 国際公開番号

WO 2023/145841 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 32/164 (2017.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/002523
- (22) 国際出願日: 2023年1月26日(26.01.2023)
- (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 2022-013728 2022年1月31日(31.01.2022) JP
- (71) 出願人: 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 渋谷 明慶 (SHIBUYA Akiyoshi); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- 川田 敬一(KAWATA Keiichi); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 杉村 憲司 (SUGIMURA Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 霞が関コモンゲート西館3 6階 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG,

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR PRODUCING CARBON NANOTUBE AGGREGATE

(54) 発明の名称: カーボンナノチューブ集合体の製造方法及び製造装置



(57) Abstract: In the present invention, a CNT aggregate is produced using a base material that has a catalyst on the surface thereof, wherein in a formation step and/or a growing step, when using a vane member to convey the base material, an operation is repeated for a plurality of cycles, where one cycle of operation is defined as periodically causing forward rotation and reverse rotation of the vane member.

[続葉有]



WO 2023/145841 A1

SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 表面に触媒を有する基材を用いてCNT集合体を製造するに際して、フォーメーション工程及び成長工程のうちの少なくとも一方において、羽根部材を用いて基材を搬送する際に、羽根部材を定期的に正回転及び逆回転させることを1サイクルの動作として、前記動作を複数サイクルにわたり繰り返すことにより、CNT集合体を製造する。

明 細 書

発明の名称：

カーボンナノチューブ集合体の製造方法及び製造装置

技術分野

[0001] 本発明は、カーボンナノチューブ集合体の製造方法及び製造装置に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、導電性、熱伝導性及び機械的特性に優れる材料として、カーボンナノチューブ（以下、「CNT」と称することがある。）等のナノ炭素材料が注目されている。ナノ炭素材料は、優れた特性を発揮し得ることが認識されながらも、概して、製造コストが高いため他の材料よりも高価であった。

[0003] そこで従来から、ナノ炭素材料の効率的な生産を目的として、種々の試みがなされてきた。例えば、特許文献1では、カーボンナノチューブ集合体の製造に際して、フォーメーション工程と成長工程とをこの順に別途に実施すると共に、これらの工程にて、表面に触媒を有する基材を、スクリー回転によって搬送することで、高品質なCNT集合体を効率的に生産する製造方法などが提案されている。また、例えば特許文献2では、含炭化水素化合物を触媒反応により熱分解させて、水素とともに超微粉炭素を生成させる触媒反応装置であって、回転式の搬送攪拌手段を有する反応管を備える装置が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2021/172077号

特許文献2：特開2013-095616号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ここで、上記従来技術に従うナノ炭素材料の製造方法には、カーボンナノ

チューブ集合体（以下、「CNT集合体」とも称することがある。）を製造する際の生産効率及び炭素変換効率を一層高めるという点で改善の余地があった。

[0006] そこで、本発明は、カーボンナノチューブ集合体を製造する際の生産効率及び炭素変換効率を一層高めることができる、CNT集合体の製造方法及び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

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決することを目的として鋭意検討を行った。その結果、本発明者らは、表面に触媒を有する基材を用いてCNT集合体を製造するに際して、フォーメーション工程及び成長工程のうちの少なくとも一方において、羽根部材を用いて基材を搬送する際に、羽根部材を定期的に正回転及び逆回転させることを1サイクルの動作として、前記動作を複数サイクルにわたり繰り返すことにより、CNT集合体を製造する際の生産効率及び炭素変換効率を一層高めうることを新たに見出し、本願発明を完成させた。

[0008] 即ち、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、[1] 本発明のCNT集合体製造方法は、表面に触媒を有する基材上にカーボンナノチューブ集合体を成長させる製造方法であって、前記触媒の周囲環境を還元ガス環境とすると共に前記触媒及び前記還元ガスのうち少なくとも一方を加熱するフォーメーション工程と、前記触媒の周囲環境を原料ガス環境とすると共に前記触媒及び前記原料ガスのうち少なくとも一方を加熱して前記カーボンナノチューブ集合体を成長させる成長工程と、をこの順で含み、さらに、前記フォーメーション工程及び成長工程のうちの少なくとも一方において、前記基材を羽根部材の旋回運動により、上流側から下流側に向かう搬送方向に沿って搬送するにあたり、前記羽根部材を定期的に正回転及び逆回転させることを1サイクルの動作として、前記動作を複数サイクルにわたり繰り返すことを含み、前記羽根部材は、正回転した際には前記基材を前記搬送方向に運搬し、逆回転した際には前記基材を前記搬送方向とは逆方

向に移動させるように構成されており、前記1サイクルにおける前記正回転の総数が前記逆回転の総数よりも多いことを特徴とする。このような製造方法によれば、CNT集合体を製造する際の生産効率及び炭素変換効率を高めることができる。

[0009] [2] また、上記[1]のCNT集合体製造方法において、前記羽根部材の回転速度が1rpm以上であることが好ましい。このような製造方法によれば、CNT集合体を製造する際の生産効率及び炭素変換効率を一層高めることができる。

[0010] [3] また、上記[1]又は[2]のCNT集合体製造方法において、前記成長工程において、前記カーボンナノチューブ集合体の長さを180nm以上に成長させることが好ましい。このような製造方法によれば、高品質なCNT集合体を製造することができる。なお、CNT集合体の長さは、本明細書の実施例に記載した方法に従って測定することができる。

[0011] [4] また、上記[1]～[3]の何れかのCNT集合体製造方法において、前記フォーメーション工程において前記基材と前記還元ガスとが、並流及び向流の状態で相互に接触するように、前記還元ガスが供給されること、及び、前記成長工程において、前記基材と前記原料ガスとが、並流及び向流の状態で相互に接触するように、前記原料ガスが供給されること、のうち少なくとも一方を実施することが好ましい。このような製造方法によれば、CNT集合体を製造する際の生産効率及び炭素変換効率を一層高めることができる。

[0012] [5] また、上記[1]～[4]の何れかのCNT集合体製造方法において、前記フォーメーション工程を実現するフォーメーション炉と、前記成長工程を実現する成長炉と、前記フォーメーション炉の炉内空間と前記成長炉の炉内空間とを空間的に接続する接続部と、前記フォーメーション炉の前記炉内空間と前記成長炉の前記炉内空間との間でガスが相互に混入することを防止するガス混入防止装置と、を有する製造装置を用い、前記羽根部材により前記基材を連続的に搬送しながら、前記各工程におけるガス環境が相互に

混入することを防止しつつ、前記フォーメーション工程と前記成長工程とを実施することが好ましい。このような製造方法によれば、CNT集合体を製造する際の生産効率及び品質を一層高めることができる。

[0013] [6] また、上記 [1] ~ [5] の何れかのCNT集合体製造方法において、前記フォーメーション工程において、フォーメーション炉の下部側から前記基材に対して前記還元ガスを供給すること、又は、前記成長工程において、前記成長炉の下部側から前記基材に対して前記原料ガスを供給すること、をさらに含むことが好ましい。このような製造方法によれば、CNT集合体を製造する際の生産効率及び炭素変換効率を一層高めることができる。

[0014] [7] また、上記 [1] ~ [6] の何れかのCNT集合体製造方法において、前記成長工程における前記原料ガス環境が、高炭素濃度環境であり且つ触媒賦活物質を含むことが好ましい。このような製造方法によれば、CNT集合体を製造する際の生産効率及び炭素変換効率を一層高めることができる。

[0015] [8] また、上記 [1] ~ [7] の何れかのCNT集合体製造方法において、前記原料ガス環境が、エチレン、及び、触媒賦活物質としての二酸化炭素を含むことが好ましい。このような製造方法によれば、CNT集合体を製造する際の生産効率及び炭素変換効率を一層高めることができる。

[0016] [9] また、上記 [1] ~ [8] の何れかのCNT集合体製造方法において、前記基材が、見かけ密度 2.0 g/cm^3 以上の粒子であることが好ましい。このような製造方法によれば、CNT集合体を製造する際の生産効率及び炭素変換効率を一層高めることができる。なお、支持体の「見かけ密度」とは、支持体が内部に空隙（閉気孔）をもつ粒子である場合には、その空隙を含めた単位容積当たりの質量を意味する。「支持体の見かけ密度」は、ピクノメーター法に従って測定することができる。

[0017] [10] また、上記 [1] ~ [9] の何れかのCNT集合体製造方法において、前記基材が、Al、Si、及びZrのいずれか1つ以上の元素を含むこと好ましい。Al、Si、及びZrのうちの1つ以上の元素を含む基材を

用いることで、CNT集合体の生産効率を一層向上させることができる。

[0018] [11] また、上記[1]～[10]の何れかのCNT集合体製造方法において、前記基材上に触媒を担持させる触媒層形成工程と、前記カーボンナノチューブ集合体を前記基材から分離し、基材とカーボンナノチューブ集合体を別々に回収する分離回収工程と、回収された前記基材上の炭素を酸化除去することで前記基材を再利用可能にする再利用工程と、を含むことが好ましい。かかる分離回収工程及び再利用工程を実施することで、CNT集合体の生産効率を一層向上させることができる。

[0019] [12] 本発明のカーボンナノチューブ集合体の製造装置は、表面に触媒を有する基材上にカーボンナノチューブ集合体を成長させる製造装置であって、前記触媒の周囲環境を還元ガス環境とすると共に前記触媒及び前記還元ガスのうち少なくとも一方を加熱するフォーメーション工程を実現するフォーメーション炉と、前記触媒の周囲環境を原料ガス環境とすると共に前記触媒及び前記原料ガスのうち少なくとも一方を加熱して前記カーボンナノチューブ集合体を成長させる成長工程を実現する成長炉と、前記フォーメーション炉から前記成長炉を通過するまでの間に、前記基材が堆積してなる基材層を旋回運動によって攪拌し、且つ、搬送方向に搬送する羽根部材を備える攪拌搬送ユニットと、を備え、さらに、前記羽根部材は、正回転した際には前記基材層を前記搬送方向に運搬し、逆回転した際には前記基材層を前記搬送方向とは逆方向に移動させるように構成されており、前記フォーメーション炉及び前記成長炉のうちの少なくとも一方に含まれる前記羽根部材が、定期的に正回転及び逆回転することを1サイクルとして、これを複数サイクル繰り返す、さらに前記1サイクルにおける前記正回転の総数が前記逆回転の総数よりも多くなるように設定可能である、ことを特徴とする。このような製造装置は、CNT集合体を製造する際の生産効率及び炭素変換効率に優れる。

[0020] [13] また、上記[12]のカーボンナノチューブ集合体の製造装置は、前記攪拌搬送ユニットの前記羽根部材が、回転速度1rpm以上に設定可

能であることが好ましい。このような製造装置によれば、CNT集合体を製造する際の生産効率及び炭素変換効率を一層高めることができる。

[0021] [14] また、上記 [12] 又は [13] のカーボンナノチューブ集合体の製造装置は、前記フォーメーション炉の炉内空間と前記成長炉の炉内空間とを空間的に接続する接続部と、前記フォーメーション炉の前記炉内空間と、前記成長炉の前記炉内空間との間で、ガスが相互に混入することを防止するガス混入防止装置と、をさらに備えることが好ましい。このような製造装置によれば、CNT集合体を製造する際の生産効率及び品質を一層高めることができる。

[0022] [15] また、上記 [12] ~ [14] の何れかのカーボンナノチューブ集合体の製造装置は、前記フォーメーション炉が、下部に配列された複数個の還元ガス噴射口を有し、当該還元ガス噴射口から前記還元ガスを前記基材層に対して供給可能に構成された還元ガス噴射装置を備えるか、又は、

前記成長炉が、下部に配列された複数個の原料ガス噴射口を有し、当該原料ガス噴射口から前記原料ガスを前記基材層に対して供給可能に構成された原料ガス噴射装置を備えることが好ましい。このような製造装置によれば、CNT集合体を製造する際の生産効率及び炭素変換効率を一層高めることができる。

発明の効果

[0023] 本発明によれば、カーボンナノチューブ集合体を製造する際の生産効率及び炭素変換効率を一層高めることができる、CNT集合体の製造方法及び製造装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]本発明の一例に係るCNT集合体製造装置の概略構成を説明するための図である。

[図2]検証例を実施するために用いた装置の概略構成を説明するための図である。

発明を実施するための形態

[0025] 以下、本発明の実施形態について、図面を参照して詳細に説明する。本発明のカーボンナノチューブ集合体の製造方法及び製造装置によれば、CNT集合体を効率的に生産することができる。なお、以下の説明において、フォーメーション工程から成長工程、任意の冷却工程、分離工程へと処理が進行する進行経過を基準として、前側の操作又はかかる操作を実施する製造装置の構成部については、「上流側」の操作又は構成部であるとして説明し、より後側の操作又は構成部については、「下流側」の操作又は構成部であるとして説明する。

[0026] (カーボンナノチューブ集合体の製造方法)

本発明のCNT集合体の製造方法は、表面に触媒を有する基材上にカーボンナノチューブ集合体を成長させる製造方法であって、触媒の周囲環境を還元ガス環境とすると共に触媒及び還元ガスのうち少なくとも一方を加熱するフォーメーション工程、及び触媒の周囲環境を原料ガス環境とすると共に前記触媒及び前記原料ガスのうち少なくとも一方を加熱して前記カーボンナノチューブ集合体を成長させる成長工程とをこの順で含む。さらに、フォーメーション工程及び成長工程のうち少なくとも一方において、基材を羽根部材の旋回運動により、上流側から下流側に向かう搬送方向に沿って搬送するにあたり、羽根部材を定期的に正回転及び逆回転させることを1サイクルの動作として、かかる動作を複数サイクルにわたり繰り返すことを含む。ここで、羽根部材は、正回転した際には基材を搬送方向に運搬し、逆回転した際には基材を搬送方向とは逆方向に移動させるように構成されている。さらに、羽根部材の旋回運動の1サイクルにおける正回転の総数が逆回転の総数よりも多いことを特徴とする。さらに、本発明のCNT集合体の製造方法は、成長工程の後に行われる工程として、冷却工程、分離回収工程、及び／又は再利用工程をさらに含んでもよい。これらの工程の詳細は、後述する。

[0027] <表面に触媒を有する基材>

本発明の製造方法で用いる、表面に触媒を有する基材を構成する基材は、基材上に、触媒を担持させることにより、形成することができる。

[0028] <<基材>>

基材はその表面にCNTを合成するための触媒を担持し得る部材であり、特に限定されることなく、あらゆる材料よりなる部材を用いることができる。中でも、基材が、Al、Si、及びZrの内の何れか1種以上の元素を含むセラミックス材料からなることが好ましい。さらには、基材が、Al、Si、及びZrの内の何れか1種以上の元素を含む金属酸化物からなることが好ましく、二酸化ジルコニウム (ZrO_2) であることがより好ましい。そして、基材の形状は、アスペクト比が5未満である粒子状であることが好ましい。なお、基材粒子の「アスペクト比」は、顕微鏡像上で、任意に選択した複数個の粒子について（長径／長径に直交する幅）の値を算出し、その平均値として得ることができる。さらに、基材粒子は、見かけ密度 2.0 g/cm^3 以上であることが好ましく、 3.8 g/cm^3 以上であることが好ましく、 5.8 g/cm^3 以上であることがより好ましく、 8.0 g/cm^3 以下が好ましい。粒子状基材の見かけ密度が上記下限値以上であれば、得られるCNT集合体を長尺化することができる。また、粒子状基材の見かけ密度が上記上限値以下であれば、基材粒子が取り扱い性に優れCNT集合体の生産効率を一層高めることができる。さらにまた、基材粒子の粒子径は、 0.05 mm 以上が好ましく、 0.3 mm 以上がより好ましく、 10 mm 以下が好ましく、 2 mm 以下がより好ましく、 1 mm 以下がさらに好ましい。基材粒子の粒子径が上記下限値以上であれば、得られるCNT集合体を長尺化することができる。また、基材粒子の粒子径が上記上限値以下であれば、CNT集合体の生産効率を一層高めることができる。なお、基材粒子の「粒子径」は、体積平均粒子径D50を意味する。体積平均粒子径D50は、基材粒子についてレーザー回折法で測定した粒度分布（体積基準）において小径側から計算した累積体積が50%となる粒子径を表す。

[0029] <<触媒>>

基材に担持される触媒としては、特に限定されることなく、ニッケル (Ni)、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、及びモリブデン (Mo) 等の触媒成

分が挙げられる。中でも、CNT集合体の生産効率を一層高める観点から触媒成分が、ニッケル（Ni）、鉄（Fe）、コバルト（Co）、及びモリブデン（Mo）の少なくとも一種の金属を含有することが好ましい。

さらに、任意で、基材に対して触媒を担持させるための下地として、例えば、酸化アルミニウム、酸化チタン、窒化チタン、酸化シリコンなどの材料により形成された下地層を設けることができる。

[0030] <<表面に触媒を有する基材の調製方法>>

基材表面に触媒（又は触媒層）を担持させる方途（触媒層形成工程）としては特に限定されず、既存のあらゆる方途を採用することができる。中でも、基材として基材粒子を用いる場合には、略円筒状の回転ドラムを備える回転ドラム式塗工装置を用いる方途が好ましい。かかる方途は、略円筒状の回転ドラム内に基材を配置して、傾斜軸又は水平軸を回転軸線として回転ドラムを回転させることにより、基材粒子を攪拌しつつ、上記した触媒成分を含有する触媒溶液を攪拌状態の基材粒子に対して噴霧する噴霧工程と、回転ドラム内に乾燥ガスを流入させ、触媒溶液が噴霧された基材粒子に対して乾燥ガスを接触させる乾燥工程と、を含み、攪拌工程の実施期間の少なくとも一部と、噴霧工程の実施期間の少なくとも一部とが、重複する。基材表面に下地層を配置してから、触媒を担持させる場合には、触媒溶液を噴霧し乾燥することに先立って、下地層を構成し得る成分を含む溶液と、基材粒子とを用いて、上記と同様の噴霧工程及び乾燥工程を実施することで、表面に下地層を有してなる基材粒子を得ることができる。そして、表面に下地層を有してなる基材粒子を上記した噴霧工程及び乾燥工程に供することで、表面に下地層及び触媒がこの順に担持されてなる基材粒子を得ることができる。

[0031] なお、基材として基材粒子を用いた場合における、表面に触媒を有する基材の調製方法としては、上記以外に、例えば、基材粒子を遠心旋回流動及び鉛直方向に浮遊流動させつつ、触媒溶液を噴霧する工程を含む方途が挙げられる。

[0032] <還元ガス>

還元ガスは、触媒の還元、触媒の微粒子化促進、及び触媒の活性向上の少なくとも一つの効果を持つガスである。還元ガスとしては、例えば、水素ガス、アンモニア、水蒸気、及びそれらの混合ガスを適用することができる。また、還元ガスとして、水素ガスをヘリウムガス、アルゴンガス、窒素ガス等の不活性ガスと混合した混合ガスを用いることもできる。還元ガスは、一般的には、フォーメーション工程で用いるが、適宜成長工程に用いてもよい。

[0033] <原料ガス>

CNT集合体の合成に用いる原料ガスとしては、例えば、メタン、エタン、エチレン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンプロピレン、及びアセチレンなどの炭化水素；メタノール、エタノールなどの低級アルコール；アセトン、一酸化炭素などの低炭素数の含酸素化合物を挙げることができる。また、これらは、複数種を混合して用いることもできる。さらに、またこの原料ガスは、上記したような不活性ガスで希釈されていてもよい。

[0034] ここで、原料ガスがエチレンを含むことが好ましい。エチレンを所定の温度範囲（700℃以上900℃以下）の範囲で加熱することで、エチレンの分解反応が促進され、その分解ガスが触媒と接触した際に、CNTの高速成長が可能になる。しかしながら、熱分解時間が長すぎると、エチレンの分解反応が進みすぎ、触媒の失活やCNT集合体への炭素不純物付着を引き起こす。本発明のCNT集合体の製造方法においては、エチレン濃度0.1体積%以上40体積%以下の範囲に対して、熱分解時間0.5秒以上10秒以下の範囲が好ましい。0.5秒未満ではエチレンの熱分解が不足し、高比表面積なCNT集合体を高速に成長させることが困難になる。10秒より長いと、エチレンの分解が進み過ぎ、炭素不純物が多く発生し、触媒失活やCNT集合体の品質低下を引き起こしてしまう。熱分解時間は以下の式から計算することができる。

$$(\text{熱分解時間}) = (\text{加熱流路体積}) / \{ (\text{原料ガス流量}) \times (273.1$$

5 + T) / 273.15}

ここで加熱流路体積とは、原料ガスが触媒に接触する前に通過する、所定温度 $T^{\circ}\text{C}$ に加熱された流路の体積であり、原料ガス流量は 0°C 、 1 atm における流量である。

[0035] <触媒賦活物質>

CNTの成長工程において、触媒賦活物質を添加してもよい。触媒賦活物質の添加によって、CNT集合体の生産効率及び品質をより一層向上することができる。ここで用いる触媒賦活物質としては、一般には酸素を含む物質であり、成長温度でCNTに多大なダメージを与えない物質であればよく、水の他に、例えば、硫化水素；酸素、オゾン、酸化窒素、一酸化炭素、及び二酸化炭素などの低炭素数の含酸素化合物；エタノール、メタノールなどのアルコール類；テトラヒドロフランなどのエーテル類；アセトンなどのケトン類；アルデヒド類；エステル類；酸化窒素；並びにこれらの混合物が挙げられる。この中でも、水、酸素、二酸化炭素、一酸化炭素、又はテトラヒドロフランが好ましく、二酸化炭素がより好ましい。成長工程において、触媒賦活物質を含む高濃度炭素環境下にて、CNTを成長させることで、長時間にわたり触媒活性を維持しながらCNTを成長させることができるため、得られるCNT集合体の品質及びCNT集合体の生産効率を一層向上させることができる。さらに、原料ガスがエチレンを含む場合に、触媒賦活物質としての二酸化炭素が存在していれば、得られるCNT集合体の品質及びCNT集合体の生産効率を一層向上させることができる。その理由は、以下の通りであると推察される。まず、CNT合成反応において、エチレンは炭素源として、二酸化炭素は触媒賦活物質として、それぞれ比較的低活性であることが判明している。よって、表面に触媒を有する基材より成る層、即ち、スクリー回転によって連続的に搬送される基材の集合物より成る層を、上記の各ガスを含むガス混合物が通過する際に、CNT合成反応による各ガスの濃度減少が非常に緩やかであり、層内における各ガス濃度分布は比較的均一化されうる。その結果として、基材間のCNT成長も均一となり、生産効率を

高めることが可能になる。

[0036] 成長工程における触媒賦活物質の添加量は、例えば二酸化炭素であれば、成長工程における雰囲気中の0.5体積%以上であればよく、4体積%以上であることが好ましく、5体積%以上であることがより好ましく、通常40体積%以下である。

[0037] <高炭素濃度環境>

高炭素濃度環境とは、成長工程における雰囲気（以下、「原料ガス環境」とも称することがある。）中の0.1体積%以上が原料ガスである雰囲気を意味する。なお、高炭素濃度環境における原料ガスの割合は、例えば、40体積%以下であり得る。さらに、高炭素濃度環境における原料ガスの割合は、4体積%以上が好ましく、5体積%以上がより好ましく、10体積%以上がさらに好ましく、30体積%以下が好ましい。ここで、原料ガス環境に触媒賦活物質を含有させることにより、触媒活性が著しく向上するため、高炭素濃度環境下においても、触媒は活性を失わず、CNT集合体を長時間にわたり成長させることが可能となると共に、その成長速度も著しく向上させることができる。

[0038] <反応温度>

CNT集合体を成長させる反応温度は、特に限定されることなく、例えば、400℃以上1100℃以下であり得る。さらに、原料ガスがエチレンを含有する場合には、700℃以上900℃以下であることが好ましい。

[0039] <フォーメーション工程>

フォーメーション工程とは、基材に担持された触媒の周囲環境を還元ガス環境とすると共に、触媒及び還元ガスのうち少なくとも一方を加熱する工程である。フォーメーション工程は、後述する成長工程の前に行われる。フォーメーション工程では、基材を、フォーメーション工程を行うためのフォーメーション炉内においてフォーメーション炉の下部側から基材に対して還元ガスを供給すること（以下、「還元ガス供給工程」とも称する。）が好ましい。これにより、表面に触媒を有する基材と還元ガスとを効率的に接触させ

ることができ、基材表面に担持された触媒を、フォーメーション工程において十分に活性化することができ、これによりCNT集合体の生産効率及び炭素変換効率を一層高めることができる。なお、基材は、フォーメーション炉内において、基材が重力等により炉の下部に積層することにより「基材層」を形成していてもよい。さらに、フォーメーション工程では、フォーメーション炉内の基材を機械的に攪拌し、さらには、上流側から下流側に向かう搬送方向にて羽根部材により搬送すること（以下、「攪拌搬送工程」とも称する。）ができる。還元ガスの供給と、基材の攪拌搬送は同時に、或いは少なくとも一部が重複するようなタイミングで実施することができる。この場合、フォーメーション工程内において、還元ガス供給工程のみが行われる時間があってもよく、攪拌搬送工程のみが行われる時間があってもよく、還元ガス供給工程と攪拌搬送工程がすべて重複して行われてもよい。供給されるガスの均一性を勘案すると、少なくとも、還元ガス供給工程は攪拌搬送工程と重複して行われることが好ましく、還元ガス供給工程と攪拌搬送工程がすべて重複して行われることがより好ましい。攪拌搬送工程にて用いる羽根部材は、スクリー、パドル、又はリボン、あるいはそれら複数の組合せであってもよい。羽根部材による攪拌搬送工程により、触媒の還元、触媒のCNTの成長に適合した状態の微粒子化促進、触媒の活性向上の少なくとも一つの効果が現れる。

[0040] フォーメーション工程では、フォーメーション炉の炉内空間にて、還元ガスはどのように供給されてもよいが、基材がフォーメーション炉の下部に積層して基材層を形成しつつ、還元ガスが、フォーメーション炉の下部に複数個配列されたガス噴射口から基材層に供給されることが、還元ガスと基材との接触効率を向上する点で好ましい。この時、基材層は機械的に攪拌及び／又は搬送されていることが、還元ガスと基材との接触効率により向上する点で好ましい。このことにより、還元ガスの使用量の低減、フォーメーション工程の短時間化を期待することができ、得られるCNT集合体の品質及びCNT集合体の生産効率を一層向上させることができる。

[0041] さらに、フォーメーション工程では、フォーメーション炉の炉内空間にて、基材と還元ガスとが、並流及び向流の状態を相互に接触するように、還元ガスが連続的に供給されることが好ましい。このような製造方法によれば、得られるCNT集合体の品質及びCNT集合体の生産効率を一層向上させることができる。より具体的には、羽根部材により搬送される基材と還元ガスとを、並流及び向流の状態を相互に接触させることで、基材がフォーメーション炉内を搬送される期間にわたり、基材と還元ガスとの接触時間を効率的に担保することができる。さらに、両者の接触する向きとして、並流及び向流の何れか一方を選択するのではなく、双方が実現されるように構成することで、両者の接触効率も高めることができる。言い換えると、基材の搬送方向と還元ガスの流通方向とが同じ方向であるタイミングと、基材の搬送方向と還元ガスの流通方向とが対向するタイミングとが双方とも存在するようにすることが好ましい。さらに、かかる構成において、還元ガスの導入位置、及び排気位置を適切に配置することにより、還元ガスが製造装置内に滞留する時間を最適化することが可能となる。このことによっても、得られるCNT集合体の品質及びCNT集合体の生産効率を一層向上させることができる。

[0042] フォーメーション工程における触媒担持体又は還元ガス雰囲気温度は、好ましくは400℃以上1100℃以下である。また、フォーメーション工程の実施時間は、3分以上120分以下であり得る。

[0043] <成長工程>

成長工程とは、上述したフォーメーション工程によってCNT集合体の製造に好適な状態となった触媒の周囲環境を原料ガス環境とすると共に、触媒及び原料ガスのうち少なくとも一方を加熱することにより、CNT集合体を成長させる工程である。成長工程では、基材を、成長工程を行うための成長炉内において成長炉の下部側から基材に対して原料ガスを供給すること（以下、「原料ガス供給工程」とも称する。）が好ましい。これにより、CNTを成長させるのに適した状態となっている触媒を表面に有する基材と、原料

ガスとを効率的に接触させることができ、CNT集合体の生産効率及び炭素変換効率を一層高めることができる。特に、原料ガスの炭素変換効率が顕著に高まることで、CNT集合体を連続製造した場合において長時間にわたり高品質なCNT集合体を安定供給することが可能となる。なお、基材は、フォーメーション工程と同様に、成長炉内において、基材が重力等により炉の下部に積層することにより「基材層」を形成していてもよい。さらに、成長工程においても、成長炉内の基材を羽根部材を用いて機械的に攪拌し、さらには、上流側から下流側に向かう搬送方向にて搬送する、攪拌搬送工程を実施することができる。原料ガス供給工程と攪拌搬送工程とは、両者を少なくとも一部重複して実施することが好ましい。より具体的には、原料ガス供給工程のみが行われる時間があってもよく、攪拌搬送工程のみが行われる時間があってもよく、原料ガス供給工程と攪拌搬送工程がすべて重複して行われてもよい。供給されるガスの均一性を勘案すると、少なくとも、原料ガス供給工程は攪拌搬送工程と重複して行われることが好ましく、原料ガス供給工程と攪拌搬送工程がすべて重複して行われることがより好ましい。攪拌搬送工程にて用いる羽根部材は、フォーメーション工程の場合と同様に、スクリー、パドル、又はリボン、あるいはそれら複数の組合せでありうる。

[0044] 成長工程では、成長炉の炉内空間にて、基材が成長炉の下部に積層して基材層を形成しつつ、原料ガスは、前記成長炉の下部に複数個配列されたガス噴射口から基材層に供給されることが好ましい。原料ガスがこのように供給されることにより、原料ガスが基材層の下部から供給され、原料ガスと基材との接触効率が向上しうる。さらに、基材層は機械的に攪拌及び／又は搬送されうるので、このことによっても、原料ガスと基材との接触効率がより一層向上しうる。したがって、原料ガスの使用量の低減、成長工程の短時間化を期待することができ、CNT集合体の品質及びCNT集合体の生産効率を一層向上させることができる。

原料ガスの供給量としては、成長炉下部に形成された基材層をガスが通過する平均時間の逆数が、基材層体積当たりのCNT合成反応速度係数とほぼ

同程度かより大きくなるように設定することが好ましい。そうすることでCNT合成過程が反応律速となるため、反応炉容器スケールアップ時における最適成長時間をほぼ同一とすることが可能になる。

[0045] 成長工程においても、上述したフォーメーション工程と同様に、成長炉の炉内空間にて、羽根部材により搬送される基材と原料ガスとが、並流及び向流の状態相互に接触するように、原料ガスが連続的に供給されることが好ましい。これにより、得られるCNT集合体の品質及びCNT集合体の生産効率を一層向上させることができる。さらに、原料ガスの導入位置、及び排気位置を適切に配置することにより、原料ガスが製造装置内に滞留する時間を最適化することが可能となる。このことによっても、得られるCNT集合体の品質及びCNT集合体の生産効率を一層向上させることができる。

[0046] ここで、上述したフォーメーション工程及び成長工程のうちの少なくとも一方における攪拌搬送工程において、基材を羽根部材の旋回運動により、上流側から下流側に向かう搬送方向に沿って搬送するにあたり、羽根部材を定期的に正回転及び逆回転させることを1サイクルの動作として、動作を複数サイクルにわたり繰り返す。ここで、羽根部材は、正回転した際には基材を搬送方向に運搬し、逆回転した際には基材を搬送方向とは逆方向に移動させるように構成されている。言い換えると、羽根部材を定期的に正回転及び逆回転させる動作を複数サイクルにわたり繰り返すことで、基材を単に搬送方向に沿って一方的に搬送するのではなく、時には逆流させることとなるため、基材が炉内に留まる時間が長くなるとともに、還元ガス及び／又は原料ガスとの接触機会が増加することになる。このことにより、CNT集合体の生産効率を高めるとともに、成長工程においては炭素変換効率を高めることができる。なお、最終的には搬送方向に基材を搬送する必要があるため、1サイクルにおける正回転の総数が逆回転の総数よりも多い。さらに、少なくともフォーメーション工程において、羽根部材を定期的に正回転及び逆回転させることを1サイクルの動作として、動作を複数サイクルにわたり繰り返すことが好ましく、フォーメーション工程及び成長工程の双方において、上記サ

イクルを繰り返すことがより好ましい。CNT集合体の製造効率及び炭素変換効率を一層高めることができるからである。

[0047] ここで、上記1サイクルにおける正回転の回数が、逆回転の回数よりも、0.5回転（すなわち半回転）以上多いことが好ましい。また、1サイクルにおける正回転の総数と逆回転の総数との差分は、5回転以下であることが好ましい。

[0048] また、上記サイクルにおける、羽根部材の回転速度が1rpm以上であることが好ましく、2rpm以上であることがより好ましい。また、回転速度の上限は、特に限定されないが、10rpm以下でありうる。羽根部材の回転速度を上記下限値以上とすることで、CNT集合体の製造効率及び炭素変換効率を一層高めることができる。

[0049] <冷却工程>

任意で、成長工程の後に、冷却工程を実施することができる。冷却工程では、成長工程にて得られたCNT集合体、触媒、基材を不活性ガス環境下に冷却する。成長工程後のCNT集合体、触媒、基材は高温状態にあるため、酸素存在環境下に置かれると酸化しやすい傾向がある。従って、不活性ガス環境下にて、CNT配向集合体、触媒、基材を400℃以下、さらに好ましくは200℃以下に冷却することが好ましい。

[0050] <分離回収工程>

分離回収工程では、カーボンナノチューブ集合体を基材から分離し、基材とカーボンナノチューブ集合体を別々に回収する。回収方法としては、特に限定されることなく、既知のあらゆる方途を採用することができる。中でも、外力と該外力の抗力としての流体の流れ（例えば、遠心力と該遠心力の抗力としての空気流とにより形成される空気渦）を利用した分離回収方法（例えば、国際公開第2019/188979号参照）を採用することが好ましい。

[0051] <再利用工程>

再利用工程では、回収された基材上の炭素を酸化除去することで基材を再

利用可能にする。酸化除去方法としては、特に限定されることなく、例えば、空気を流通しながら基材を加熱する方法が挙げられる。かかる再利用工程を実施することで、基材に係るコストを低減することができる。

[0052] <CNT集合体の属性>

本発明の製造方法により得られるCNT集合体の比表面積は、開口処理を施していないCNTについて、液体窒素の77Kでの吸脱着等温線を測定し、この吸脱着等温曲線からBrunauer, Emmett, Tellerの方法から計測した値のことである。例えば、CNT集合体の比表面積は、JIS Z 8830に準拠した、BET比表面積測定装置を用いて測定できる。本発明により得られるCNTの比表面積は、特に限定されないが、例えば、 $600\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $800\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $2600\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $1400\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましい。さらに、開口処理したCNT集合体においては、比表面積が $1300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。

[0053] (カーボンナノチューブ集合体の製造装置)

本発明のカーボンナノチューブ集合体の製造装置は、表面に触媒を有する基材上にCNT集合体を成長させることによりカーボンナノチューブ集合体を製造するための装置である。そして、本発明のカーボンナノチューブ集合体の製造装置は、触媒の周囲環境を還元ガス環境とすると共に触媒及び還元ガスのうち少なくとも一方を加熱するフォーメーション工程を実現するフォーメーション炉と、触媒の周囲環境を原料ガス環境とすると共に触媒及び原料ガスのうち少なくとも一方を加熱して前記カーボンナノチューブ集合体を成長させる成長工程を実現する成長炉と、を備える。さらに、フォーメーション炉及び成長炉のうちの少なくとも一方が、下部に積層した基材層を、羽根部材の旋回運動によって攪拌し、且つ搬送方向に搬送する攪拌搬送ユニットを備える。そして、羽根部材は、正回転した際には基材層を搬送方向に運搬し、逆回転した際には基材層を搬送方向とは逆方向に移動させるように構成されている。さらにまた、羽根部材は、定期的に正回転及び逆回転するこ

とを1サイクルとして、これを複数サイクル繰り返し、さらに1サイクルにおける正回転の総数が逆回転の総数よりも多くなるように設定可能であることを特徴とする。そして、羽根部材の設定可能な回転速度は、1rpm以上であることが好ましく、2rpm以上であることがより好ましい。羽根部材の回転速度を上記下限値以上に設定可能であれば、CNT集合体の製造効率及び炭素変換効率を一層高めることができるからである。なお、羽根部材の設定可能な回転速度の上限は特に限定されないが、10rpm以下でありうる。

[0054] 図1は本発明の一例に係るCNT集合体製造装置の概略構成を説明するための図である。図1に示すCNT集合体製造装置100によれば、本発明のCNT集合体の製造方法を実施することができる。かかるCNT集合体製造装置100は、フォーメーション炉102、成長炉104、フォーメーション炉102から成長炉104を通過するまでの間に、各炉内において基材が堆積してなる基材層を旋回運動によって攪拌し、且つ上流側から下流側に向かう搬送方向に搬送する羽根部材107a及び108aとを備える。さらに、CNT集合体製造装置100は、フォーメーション炉102と成長炉104とを相互に空間的に接続する接続部154と、フォーメーション炉102と成長炉104との間でガスが相互に混入することを防止するガス混入防止装置103とを備えうる。さらにまた、CNT集合体製造装置100は、フォーメーション炉102の前段に配置された入口パージ装置101、成長炉104の後段に配置された出口パージ装置105、さらには、出口パージ装置105の後段に配置された冷却ユニット106等の構成部を備えてもよい。

[0055] ここで、羽根部材107a及び108aは、正回転した際には基材層を搬送方向に運搬し、逆回転した際には基材層を搬送方向とは逆方向に移動させるように構成されている。さらに、フォーメーション炉102に含まれる羽根部材107a、及び、成長炉104に含まれる羽根部材108aのうちの少なくとも一方が、定期的に正回転及び逆回転することを1サイクルとして

、これを複数サイクル繰り返し、さらに1サイクルにおける前記正回転の総数が前記逆回転の総数よりも多くなるように設定可能であることを特徴とする。

[0056] CNT集合体製造装置100が有し得る主たる構成要素を、上流側から下流側に向かって列挙すると、以下の通りでありうる：

- ・ホッパー151；
- ・前室152（入口パージ装置101を備える）；
- ・第1攪拌搬送ユニット（フォーメーション工程用）107（第1の羽根部材107a、第1駆動装置107bを備える）
- ・接続部153；
- ・フォーメーション炉102（フォーメーション炉本体102a、還元ガス噴射口102b、加熱装置102c、排気装置102dを備える）；
- ・ガス混入防止装置103（パージガス噴射口103a、排気口103bを備える）；
- ・接続部154；
- ・第2攪拌搬送ユニット（成長工程用）108（第2の羽根部材108a、第2駆動装置108bを備える）；
- ・成長炉104（成長炉本体104a、原料ガス噴射口104b、加熱装置104c、排気装置104dを備える）；
- ・接続部110（出口パージ装置105を備える）；及び
- ・冷却ユニット106（冷却容器106a、水冷冷却装置106bを備える）。

[0057] <入口パージ装置>

入口パージ装置101は、基材入口から装置炉内へ外部空気が混入することを防止するための装置一式よりなる。CNT集合体製造装置100内に搬送された基材の周囲環境をパージガスで置換する機能を有する。例えば、パージガスを保持するための炉又はチャンバ、パージガスを噴射するための噴射口等が挙げられる。パージガスは不活性ガスが好ましく、特に安全性、コ

スト、パージ性等の点から窒素であることが好ましい。触媒活性を向上させる目的で、少量の水素を含んでいても良い。基材入口が常時開口している場合は、パージガス噴射口は、パージガスを上下からシャワー状に噴射可能に構成された送気装置に接続されてガスカートン機能を発揮して、CNT集合体製造装置100入口から外部空気が混入することを防止可能に構成されていることが好ましい。図1に示す態様では、入口パージ装置101は、ホッパー151を介して系内に基材を導入する構成部である前室152とフォーメーション炉本体102aとを接続する接続部153に対して取り付けられている。

[0058] <フォーメーション炉>

フォーメーション炉102は、フォーメーション工程を実現するための装置一式よりなる。フォーメーション炉102は、基材の表面に形成された触媒の周囲環境を還元ガス環境とすると共に、触媒及び還元ガスのうち少なくとも一方を加熱する機能を有する。フォーメーション炉102は、例えば、還元ガスを保持するためのフォーメーション炉本体102a、還元ガスを噴射するための還元ガス噴射口102b、触媒と還元ガスの少なくとも一方を加熱するための加熱装置102c、炉内のガスを系外へと排出する排気装置102d等により構成され得る。加熱装置102cは、特に限定されることなく、例えば、抵抗加熱ヒーター、赤外線加熱ヒーター、電磁誘導式ヒーターなどにより実装され得る。また、加熱装置102cは、フォーメーション炉内の温度が400℃以上1100℃以下となるように、系内を加熱し得る。さらにまた、排気装置102dは、フォーメーション炉本体102aの炉体の側面に配置された還元ガス排気口を含む、炉内の還元ガスを排気するための構成部である。フォーメーション炉102は、還元ガス排気口を少なくとも1つ備えることが好ましく、複数備えていてもよい。

[0059] <成長炉>

成長炉104は、成長工程を実現するための装置一式よりなる。成長炉104は、フォーメーション炉102におけるフォーメーション工程によって

CNT集合体の製造に好適な状態となった触媒の周囲環境を原料ガス環境とすると共に、触媒及び原料ガスのうち少なくとも一方を加熱することでCNT集合体を成長させる機能を有する。具体的には、成長炉104は、原料ガス環境を保持するための成長炉本体104a、原料ガスを噴射するための原料ガス噴射口104b、触媒及び原料ガスのうち少なくとも一方を加熱するための加熱装置104c、炉内のガスを系外へと排出する排気装置104d等により構成され得る。加熱装置104cは、特に限定されることなく、例えば、抵抗加熱ヒーター、赤外線加熱ヒーター、電磁誘導式ヒーターなどにより実装され得る。更に、図示しないが、成長炉104は、触媒賦活物質添加装置を備えていることが好ましい。また、排気装置104dは、成長炉本体104aの炉体の側面に配置された原料ガス排気口を含む、炉内の原料ガスを系外に排気するための構成部である。成長炉104は、原料ガス排気口を少なくとも1つ備えることが好ましく、複数備えていてもよい。

[0060] <<触媒賦活物質添加装置>>

触媒賦活物質添加装置は触媒賦活物質を原料ガス中に添加する、あるいは成長炉内空間にある触媒の周囲環境に触媒賦活物質を直接添加するための装置一式よりなる。図1には触媒賦活物質添加装置の図示は省略する。触媒賦活物質添加装置は、触媒賦活物質を供給するために、特に限定されることはないが、例えば、バブラーによる供給、触媒賦活剤を含有した溶液を気化しての供給、気体そのままでの供給、及び固体触媒賦活剤を液化・気化しての供給等を行い得る供給システムを含んでいてもよい。かかる供給システムは、例えば、気化器、混合器、攪拌器、希釈器、噴霧器、ポンプ、及びコンプレッサなどを含みうる。さらには、触媒賦活物質の供給管などに触媒賦活物質濃度の計測装置を設けていてもよい。この出力値を用いてフィードバック制御することにより、経時変化の少ない安定な触媒賦活物質の供給を行うことができる。

[0061] <<攪拌搬送ユニット>>

攪拌搬送ユニット（第1、第2）107、108は、基材112が堆積し

てなる基材層を攪拌及び／又は搬送するユニットである。攪拌搬送ユニットを構成する羽根部材107a及び108aは、スクリュー、パドル、又はリボン、あるいはそれら複数の組合せであってもよい。具体的には、図2では、羽根部材107a及び108aは、スクリュー羽根として実装され得る。そして、スクリュー羽根として実装された各羽根部材107a及び108aと、これらにそれぞれ対応する駆動装置107b及び108bとが、組み合わされて、スクリューコンベアとして機能し得る。駆動装置107b及び108bは、それぞれモーターでありうる。なお、図1に示すように、基材112は、例えば、ホッパー151を介して系外から装置内へと導入され得る。また、駆動装置107b、108b付近はフォーメーション炉102における加温温度よりも低温で系内を加熱可能に構成された加熱装置（図示しない）により加熱されてもよい。羽根部材107a、108aの直径及び巻きピッチ等は、用いる基材112のサイズ等に応じて任意に調節することができる。

[0062] なお、第1攪拌搬送ユニット107と第2攪拌搬送ユニット108とは、相互に並行ではなく、角度をつけて配置されていてもよい。かかる角度は、例えば、10°以下であり得る。

[0063] ここで、図1に示す態様では、フォーメーション炉102の下流側に第1駆動装置107bが配置され、成長炉104の上流側に第2駆動装置108bが配置されている。かかる配置態様とすることによって、フォーメーション炉102と成長炉104との連結部は固定しながらも、各駆動装置107b及び108bが設置されていない側の各端部を移動可能に保持するという設計が可能になる。これにより、フォーメーション炉本体102a及び成長炉本体104a等の被加熱構成部が、熱膨張してサイズ変動した場合であっても、これらの構成部の各端部が移動可能に保持されているため、熱に起因する装置負荷を抑制することができる。

[0064] また、図1に示す態様のような上下に離間した別個の構成部として、フォーメーション炉102と成長炉104とを接続部154により直列接続して

配置することで、フォーメーション炉102及び成長炉104のそれぞれにおける条件を容易に最適化することができる。これにより、得られるCNT集合体の品質及びCNT集合体の製造効率を一層高めることができる。

[0065] <ガス混入防止装置>

ガス混入防止装置103は、フォーメーション炉102と成長炉104とを相互に空間的に接続する接続部154に設置され、フォーメーション炉102と成長炉104の炉内空間内へガスが相互に混入することを防ぐ機能を実現するための装置一式より成る。ガス混入防止装置103は、特に限定されることなく、基板の移動中以外の時間はフォーメーション炉102と成長炉104との間の空間的接続を機械的に遮断することができるゲートバルブ装置又はロータリーバルブ装置、パージガスを噴射可能に構成された送気装置より成るガスカーテン装置、並びに、接続部154内、接続部154近傍のフォーメーション炉102内部、及び、接続部154近傍の成長炉104内部に存在するガスを系外に排出する排気装置、等により実装され得る。なかでも、ガス混入防止装置103が、少なくとも、フォーメーション炉102側から流入してくる還元ガス、及び、成長炉104側から流入してくる原料ガスのうちの少なくとも一方を吸引して、CNT集合体製造装置100の外部に排気する排気口103bを有することが好ましい。さらに、ガス混入防止装置103が、排気口103bに加えて、接続部154の開口面に沿ってパージガス（シールガス）を噴射するパージガス噴射口103aも有し、排気口103bが、パージガスを吸引して前記製造装置の外部に排気することが好ましい。このような構成を有する、CNT集合体製造装置100によれば、フォーメーション工程における触媒の還元が阻害されにくくなり、得られるCNT集合体の品質及びCNT集合体の生産効率を一層向上させることができる。なお、これらと、ゲートバルブ装置及び／又はロータリーバルブ装置とを併用することもできる。

[0066] <冷却ユニット>>

冷却ユニット106は、CNT集合体が成長した基材を冷却するために必

要な装置一式より成る。冷却ユニット106は、成長炉104における成長工程後のCNT集合体、触媒、基材の酸化防止と冷却とを実現する機能を有する。図1に示す冷却ユニット106は、不活性ガスを保持するための冷却容器106a、及び冷却容器106a内空間を囲むように配置した水冷冷却装置106bを備える。なお、図示の態様によらず、冷却ユニットが空冷式の場合は、冷却ユニットは冷却容器内空間に不活性ガスを噴射する噴射部等を備え得る。図示の態様においては、冷却容器106aは、接続部110を介して、成長炉本体104aと接続されて成る。

[0067] <接続部>

上記したように、前室152、フォーメーション炉本体102a、成長炉本体104a、及び冷却容器106aは、それぞれ、接続部153、154、110によって相互に空間的に接続されて成る。換言すると、接続部153、154、110は、各ユニットの炉内空間を空間的に接続し、基材112が一の被接続部から他の被接続部へ搬送されるときに、基材112が外気に曝されることを防ぐための装置一式のことである。接続部153、154、110としては、例えば、基材周囲環境と外気とを遮断し、基材112を被接続対象間にて移動させることができる炉又はチャンバなどが挙げられる。

[0068] <出口パージ装置>

出口パージ装置105は、基材出口から装置炉内へ外部空気が混入することを防止するための装置一式よりなる。出口パージ装置105は、基材112の周囲環境をパージガス環境にする機能を有する。具体的には、出口パージ装置105は、パージガス環境を保持するための炉又はチャンバ、パージガスを噴射するための噴射部等により実装され得る。パージガスは不活性ガスが好ましく、特に安全性、コスト、パージ性等の点から窒素であることが好ましい。基材出口が常時開口している場合は、パージガス噴射部としてパージガスを上下からシャワー状に噴射するガスカーテン装置を設け、装置出口から外部空気が混入することを防止することが好ましい。

[0069] <還元ガス、原料ガス、触媒賦活物質の噴射口>

CNT集合体製造装置100は、還元ガス噴射口102b、原料ガス噴射口104b、触媒賦活物質の噴射口（図示しない）、及びこれらに接続されるポンプなどの噴射機構を備えていてもよい。より具体的には、フォーメーション炉102が、下部に配列された複数個の還元ガス噴射口102bと、これに接続された噴射機構とにより構成される還元ガス噴射装置を備えていてもよい。また、成長炉104が、下部に配列された複数個の原料ガス噴射口104bと、これに接続された噴射機構とにより構成される原料ガス噴射装置を備えていてもよい。原料ガス噴射口104b及び還元ガス噴射口102bの形状としては、円形、長円形、角形、スリット形状等様々な形状がありうるが、加工性の観点からは円形又はスリット形状が好ましく、基材として基材粒子を用いた場合ではスリット形状が好ましい。

[0070] <還元ガス又は原料ガスに曝される装置部品の材質>

なお、還元ガス又は原料ガスに曝される装置部品、例えば、フォーメーション炉102、成長炉104、搬送ユニット107～108、ガス混入防止装置103、接続部153、154、110の一部部品を構成する材質としては、高温に耐えられる材質、例えば、石英、耐熱セラミック、耐熱合金などが挙げられるが、耐熱合金が加工の精度と自由度、コストの点から好ましい。耐熱合金としては、耐熱鋼、ステンレス鋼、ニッケル基合金等が挙げられる。Feを主成分として他の合金濃度が50%以下のものが耐熱鋼と一般に呼ばれる。また、Feを主成分として他の合金濃度が50%以下であり、Crを約12%以上含有する鋼は一般にステンレス鋼と呼ばれる。また、ニッケル基合金としては、NiにMo、Cr及びFe等を添加した合金が挙げられる。具体的には、SUS310、インコネル600、インコネル601、インコネル625、インコロイ800、MCアロイ、Haynes230アロイなどが耐熱性、機械的強度、化学的安定性、低コストなどの点から好ましい。

[0071] 以上、図1を参照して、一例にかかるCNT集合体製造装置の構成を説明

してきた。図1では、フォーメーション炉102と成長炉104とを上下に離間した別個の構成部として設けて、これらを接続部154により直列接続して配置した構成を例示した。そして、かかる構成においては2つの別個の搬送ユニットにより、それぞれ基材を搬送するものとした。しかし、CNT集合体製造装置の装置構成はかかる構成に限定されない。例えば、フォーメーション炉と成長炉104とを左右に直列接続して配置し、一つの共通した搬送ユニットにより基材を搬送するように構成することももちろん可能である。

実施例

[0072] 以下に具体的な実施例を挙げて、本発明によるカーボンナノチューブ（CNT）集合体の製造方法及び製造装置について詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0073] （実施例1）

CNT集合体の製造に際しては、図1に示す概略構成を満たすCNT集合体製造装置製造装置を用いた。フォーメーション炉、成長炉、還元ガス噴射口、原料ガス噴射口、ガス混入防止装置の排気装置、スクリー羽根、各パージ部、及び接続部は、それぞれ、インコネル601により形成されていた。

[0074] <表面に触媒を有する基材の準備>

基材としてのジルコニア（二酸化ジルコニウム）ビーズ（ ZrO_2 、体積平均粒子径 $D_{50} : 650 \mu m$ ；見かけ密度： $6.0 g/cm^3$ ）を、回転ドラム式塗工装置に投入し、ジルコニアビーズを攪拌（ $20 rpm$ ）させながら、アルミニウム含有溶液をスプレーガンによりスプレー噴霧（噴霧量 $3 g/分$ 、噴霧時間 940 秒間、スプレー空気圧 $10 MPa$ ）しつつ、圧縮空気（ $300 L/分$ ）を回転ドラム内に供給しながら乾燥させ、アルミニウム含有塗膜をジルコニアビーズ上に形成した。次に、 $480^\circ C$ で 45 分間焼成処理を行い、酸化アルミニウム層が形成された一次触媒粒子を作製した。さらに、その一次触媒粒子を別の回転ドラム式塗工装置に投入し攪拌（ $20 rpm$ ）

m)させながら、鉄触媒溶液をスプレーガンによりスプレー噴霧し（噴霧量2g/分間、噴霧時間480秒間、スプレー空気圧5MPa）しつつ、圧縮空気（300L/分）を回転ドラム内に供給しながら乾燥させ、鉄含有塗膜を一次触媒粒子上に形成した。次に、220℃で20分間焼成処理を行って、酸化鉄層がさらに形成された基材を作製した。

[0075] このようにして作製した表面に触媒を有する基材を製造装置のフィーダーホッパーに投入し、スクリーコンベアで搬送しながら、フォーメーション工程、成長工程、冷却工程の順に処理を行い、CNT集合体を製造した。

[0076] CNT集合体製造装置のホッパー、入口パージ装置、フォーメーション炉、ガス混入防止装置、成長炉、出口パージ装置、冷却ユニットの各条件は以下のように設定した。

[0077] ホッパー

・フィード速度：7.5kg/h

入口パージ部装置

・パージガス：窒素40slm

フォーメーション炉

・炉内温度：800℃

・還元ガス：窒素3slm、水素27slm

・処理時間：30分

・スクリー羽根の回転速度：3rpm

・1サイクル中の正回転総数：2回転

・1サイクル中の逆回転総数：1回転

ガス混入防止装置

・パージガス噴射口からの流入量：40slm

・排気口からの排気量：40slm

成長炉

・炉内温度：830℃

・原料ガス：窒素15.4slm、エチレン4.8slm、二酸化炭素1.

4 s L m、水素 2. 4 s L m

- ・ 処理時間：15分
- ・ スクリュー回転速度：2. 5 r p m
- ・ 1 サイクル中の正転総回転数：2. 1 回転
- ・ 1 サイクル中の逆転総回転数：1 回転

出口パージ装置

- ・ パージガス：窒素 4 5 s L m

冷却ユニット

- ・ 冷却温度：室温

以上の条件でCNT集合体の連続製造を行った。

[0078] 基材上に合成されたCNT集合体は強制渦式分級装置（回転数1600 r p m、空気風量2. 5 N m³/分）を用いて分離回収を行った。CNT集合体の平均回収率は約98%であった。

[0079] 本実施例によって製造される、CNT集合体の特性は、典型値として、タップかさ密度：0. 006 g / c m³、CNT平均長さ：280 μ m、BET比表面積：800 m²/g、平均外径：4. 0 n m、炭素純度：99%、CNT収量：8. 4 m g / g - b e a d s、炭素変換効率：21%であった。連続製造の結果を表1に示す。

[0080] なお、CNT集合体の平均長さは、100個のCNT集合体が合成されたジルコニアビーズを顕微鏡観察して長さを測定し、その算術平均値として求めることができる。

[0081] [表1]

サンプリングNo.	1	300
収量 (m g / g - b e a d s)	8. 2	8. 0
G / D比	2. 0	1. 9
CNT平均長さ (μ m)	270	265
BET比表面積 (m ² / g)	865	870
炭素変換効率 (%)	20. 5	20. 0

[0082] サンプリングは1時間おきに実施した。1回目と300回目を比較しても、CNT集合体の製造量低下及び品質劣化の現象を見ることはできない。

[0083] 本発明のCNT製造方法及び製造装置によれば、長尺で高比表面積なCNT集合体を、連続製造時における製造量低下及び品質劣化を起こさずに、高効率で連続製造できたことが分かる。

[0084] (実施例2)

実施例1でCNT集合体の製造に使用した使用済み基材を3kg回収し、ロータリーキルン炉にて酸化処理（雰囲気：空気、温度800℃、処理時間30分）を行い、基材表面に付着した炭素を除去する再利用工程を行った。再利用工程後の基材を用いて、実施例1と同様に各工程処理を行い、CNT集合体を製造した。

[0085] 本実施例によって製造されたCNT集合体の特性は、実施例1の結果と比較して、収量が6.7mg/g-beadsと約80%に低下したことを除き、その他特性はほぼ同様であった。

[0086] 本実施例の結果から、本発明の製造方法及び製造装置によれば、長尺で高比表面積なCNT集合体を、基材を再利用しても製造できることを示した。

[0087] (検証例)

図2に示す製造装置を用いてCNT集合体の製造を試みた。CNT集合体製造装置（検証用）200は、加熱装置201、フォーメーション及び成長炉202、ガス噴射口203、還元ガス／成長ガス導入口204、排気口205、パドルミキサー206、基材207、基材ホルダー208を備えるフォーメーション／成長ユニット200aから構成される。フォーメーション及び成長炉202は、石英よりなり、パドルミキサー及び基材ホルダーは、インコネル601よりなる。

[0088] 実施例1と同様にして作製した、表面に触媒を有する基材を、炉端口209からCNT集合体製造装置200の基材ホルダー208内に積層し、基材ホルダー208の底面に複数配列したガス噴射口203から各種ガスを噴射しながら、フォーメーション工程、成長工程、冷却工程の順に処理を行い、CNT集合体を製造した。

[0089] 各工程の条件は以下のように設定した。

[0090] 材料（炉端口より）

基材量：100g

フォーメーション工程

- ・設定温度：800℃
- ・還元ガス：窒素0.05sLm、水素0.45sLm
- ・パドルミキサー：0.5rpm（一方方向の回転のみ）
- ・処理時間：30分

成長工程

- ・設定温度：800℃
- ・原料ガス：窒素0.325sLm、エチレン0.1sLm、二酸化炭素0.025sLm、水素0.05sLm
- ・パドルミキサー：0.5rpm（一方方向の回転のみ）
- ・処理時間：10分

冷却工程

- ・冷却温度：室温
- ・パージガス：窒素2sLm

[0091] 上記冷却工程を経た基材を観察すると、表面にCNT集合体の成長が認められないものが目立ち、基材全体平均でのCNT収量が2mg/g-beadsと低く、炭素変換効率も5.0%程度と実施例と比較して顕著に低かった。

産業上の利用可能性

[0092] 本発明によれば、カーボンナノチューブ集合体を製造する際の生産効率及び炭素変換効率を一層高めることができる、CNT集合体の製造方法及び製造装置を提供することができる。

符号の説明

[0093] 100：CNT集合体製造装置

101：入口パージ装置

102：フォーメーション炉

- 1 0 2 a : フォーメーション炉本体
- 1 0 2 b : 還元ガス噴射口
- 1 0 2 c : 加熱装置
- 1 0 2 d : 排気装置
- 1 0 3 : ガス混入防止装置
- 1 0 3 a : パージガス噴射口
- 1 0 3 b : 排気口
- 1 0 4 : 成長炉
- 1 0 4 a : 成長炉本体
- 1 0 4 b : 原料ガス噴射口
- 1 0 4 c : 加熱装置
- 1 0 4 d : 排気装置
- 1 0 5 : 出口パージ装置
- 1 0 6 : 冷却ユニット
- 1 0 6 a : 冷却容器
- 1 0 6 b : 水冷冷却装置
- 1 0 7 : 第 1 攪拌搬送ユニット (フォーメーション工程用)
- 1 0 7 a : 第 1 の羽根部材
- 1 0 7 b : 第 1 駆動装置
- 1 0 8 : 第 2 攪拌搬送ユニット (成長工程用)
- 1 0 8 a : 第 2 の羽根部材
- 1 0 8 b : 第 2 駆動装置
- 1 1 0、1 5 3、1 5 4 : 接続部
- 1 1 2 : 基材
- 1 5 1 : ホッパー
- 1 5 2 : 前室
- 2 0 0 : CNT 集合体製造装置 (検証用)
- 2 0 0 a : フォーメーション / 成長ユニット

- 201 : 加熱装置
- 202 : フォーメーション及び成長炉
- 203 : ガス噴射口
- 204 : 還元ガス／原料ガス導入口
- 205 : 排気口
- 206 : パドルミキサー
- 207 : 基材
- 208 : 基材ホルダー
- 209 : 炉端口

請求の範囲

- [請求項1] 表面に触媒を有する基材上にカーボンナノチューブ集合体を成長させる製造方法であって、
- 前記触媒の周囲環境を還元ガス環境とすると共に前記触媒及び前記還元ガスのうち少なくとも一方を加熱するフォーメーション工程と、
- 前記触媒の周囲環境を原料ガス環境とすると共に前記触媒及び前記原料ガスのうち少なくとも一方を加熱して前記カーボンナノチューブ集合体を成長させる成長工程と、
- をこの順で含み、さらに、
- 前記フォーメーション工程及び成長工程のうち少なくとも一方において、前記基材を羽根部材の旋回運動により、上流側から下流側に向かう搬送方向に沿って搬送するにあたり、前記羽根部材を定期的に正回転及び逆回転させることを1サイクルの動作として、前記動作を複数サイクルにわたり繰り返すことを含み、
- 前記羽根部材は、正回転した際には前記基材を前記搬送方向に運搬し、逆回転した際には前記基材を前記搬送方向とは逆方向に移動させるように構成されており、
- 前記1サイクルにおける前記正回転の総数が前記逆回転の総数よりも多い、カーボンナノチューブ集合体の製造方法。
- [請求項2] 前記羽根部材の回転速度が1rpm以上である、請求項1に記載のカーボンナノチューブ集合体の製造方法。
- [請求項3] 前記成長工程において、前記カーボンナノチューブ集合体の長さを180nm以上に成長させる、請求項1に記載のカーボンナノチューブ集合体の製造方法。
- [請求項4] 前記フォーメーション工程において前記基材と前記還元ガスとが、並流及び向流の状態状態で相互に接触するように、前記還元ガスが供給されること、及び
- 前記成長工程において、前記基材と前記原料ガスとが、並流及び向

流の状態相互に接触するように、前記原料ガスが供給されること、のうち少なくとも一方を実施する、請求項1に記載のカーボンナノチューブ集合体の製造方法。

[請求項5] 前記フォーメーション工程を実現するフォーメーション炉と、前記成長工程を実現する成長炉と、前記フォーメーション炉の炉内空間と前記成長炉の炉内空間とを空間的に接続する接続部と、前記フォーメーション炉の前記炉内空間と前記成長炉の前記炉内空間との間でガスが相互に混入することを防止するガス混入防止装置と、を有する製造装置を用い、前記羽根部材により前記基材を連続的に搬送しながら、前記各工程におけるガス環境が相互に混入することを防止しつつ、前記フォーメーション工程と前記成長工程とを実施する、請求項1に記載のカーボンナノチューブ集合体の製造方法。

[請求項6] 前記フォーメーション工程において、フォーメーション炉の下部側から前記基材に対して前記還元ガスを供給すること、又は、
前記成長工程において、成長炉の下部側から前記基材に対して前記原料ガスを供給すること、
をさらに含む、請求項1に記載のカーボンナノチューブ集合体の製造方法。

[請求項7] 前記成長工程における前記原料ガス環境が、高炭素濃度環境であり且つ触媒賦活物質を含む、請求項1に記載のカーボンナノチューブ集合体の製造方法。

[請求項8] 前記原料ガス環境が、エチレン、及び、触媒賦活物質としての二酸化炭素を含む、請求項1に記載のカーボンナノチューブ集合体の製造方法。

[請求項9] 前記基材が、見かけ密度 2.0 g/cm^3 以上の粒子である、請求項1に記載のカーボンナノチューブ集合体の製造方法。

[請求項10] 前記基材が、Al、Si、及びZrのいずれか1つ以上の元素を含むことを特徴とする、請求項1に記載のカーボンナノチューブ集合体

の製造方法。

[請求項11]

前記基材上に触媒を担持させる触媒層形成工程と、前記カーボンナノチューブ集合体を前記基材から分離し、基材とカーボンナノチューブ集合体を別々に回収する分離回収工程と、回収された前記基材上の炭素を酸化除去することで前記基材を再利用可能にする再利用工程と、を含む、請求項1～10のいずれかに記載のカーボンナノチューブ集合体の製造方法。

[請求項12]

表面に触媒を有する基材上にカーボンナノチューブ集合体を成長させる製造装置であって、

前記触媒の周囲環境を還元ガス環境とすると共に前記触媒及び前記還元ガスのうち少なくとも一方を加熱するフォーメーション工程を実現するフォーメーション炉と、

前記触媒の周囲環境を原料ガス環境とすると共に前記触媒及び前記原料ガスのうち少なくとも一方を加熱して前記カーボンナノチューブ集合体を成長させる成長工程を実現する成長炉と、

前記フォーメーション炉から前記成長炉を通過するまでの間に、前記基材が堆積してなる基材層を旋回運動によって攪拌し、且つ、搬送方向に搬送する羽根部材を備える攪拌搬送ユニットと、
を備え、さらに、

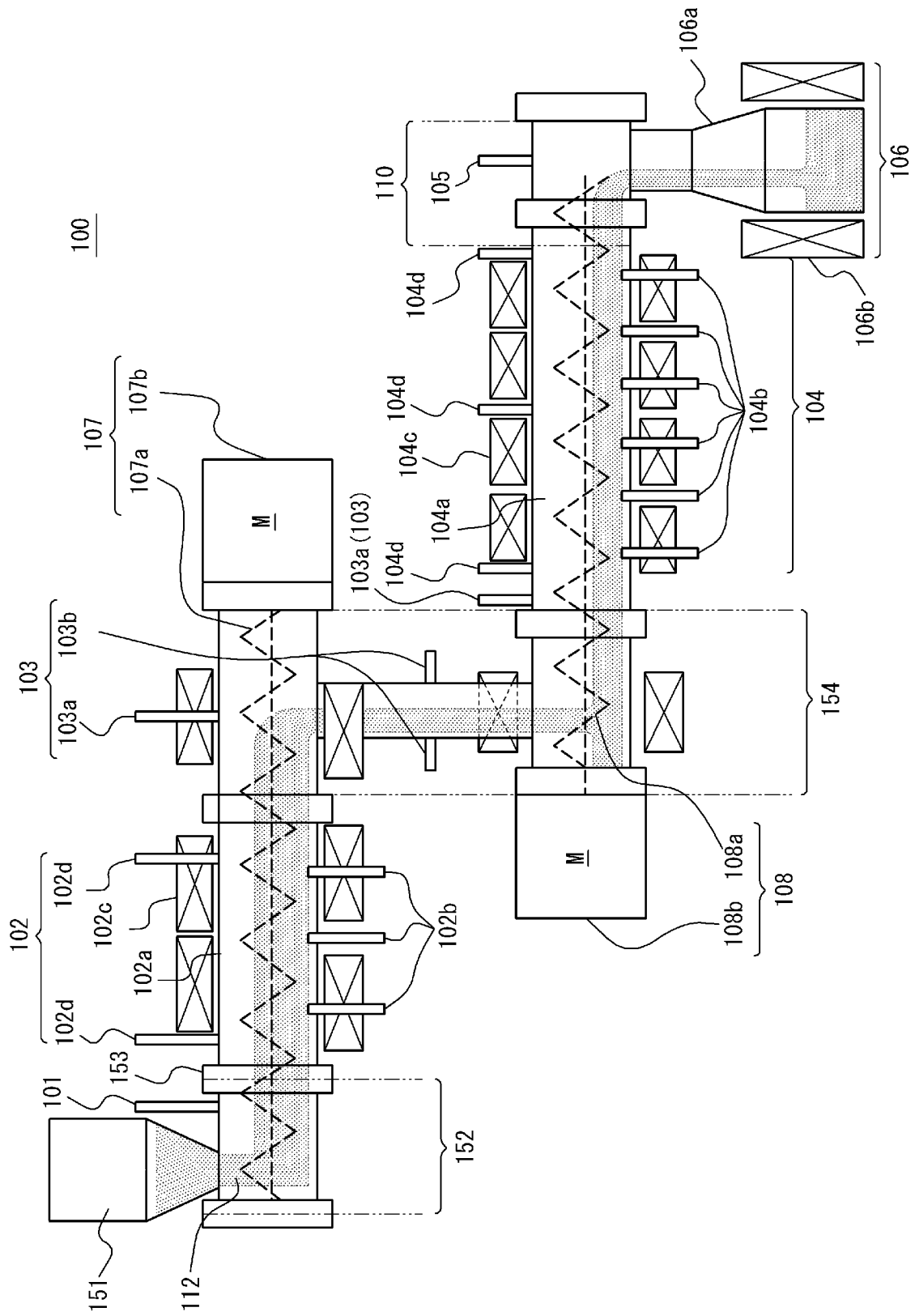
前記羽根部材は、正回転した際には前記基材層を前記搬送方向に運搬し、逆回転した際には前記基材層を前記搬送方向とは逆方向に移動させるように構成されており、

前記フォーメーション炉及び前記成長炉のうちの少なくとも一方に含まれる前記羽根部材が、定期的に正回転及び逆回転することを1サイクルとして、これを複数サイクル繰り返し、さらに前記1サイクルにおける前記正回転の総数が前記逆回転の総数よりも多くなるように設定可能である、

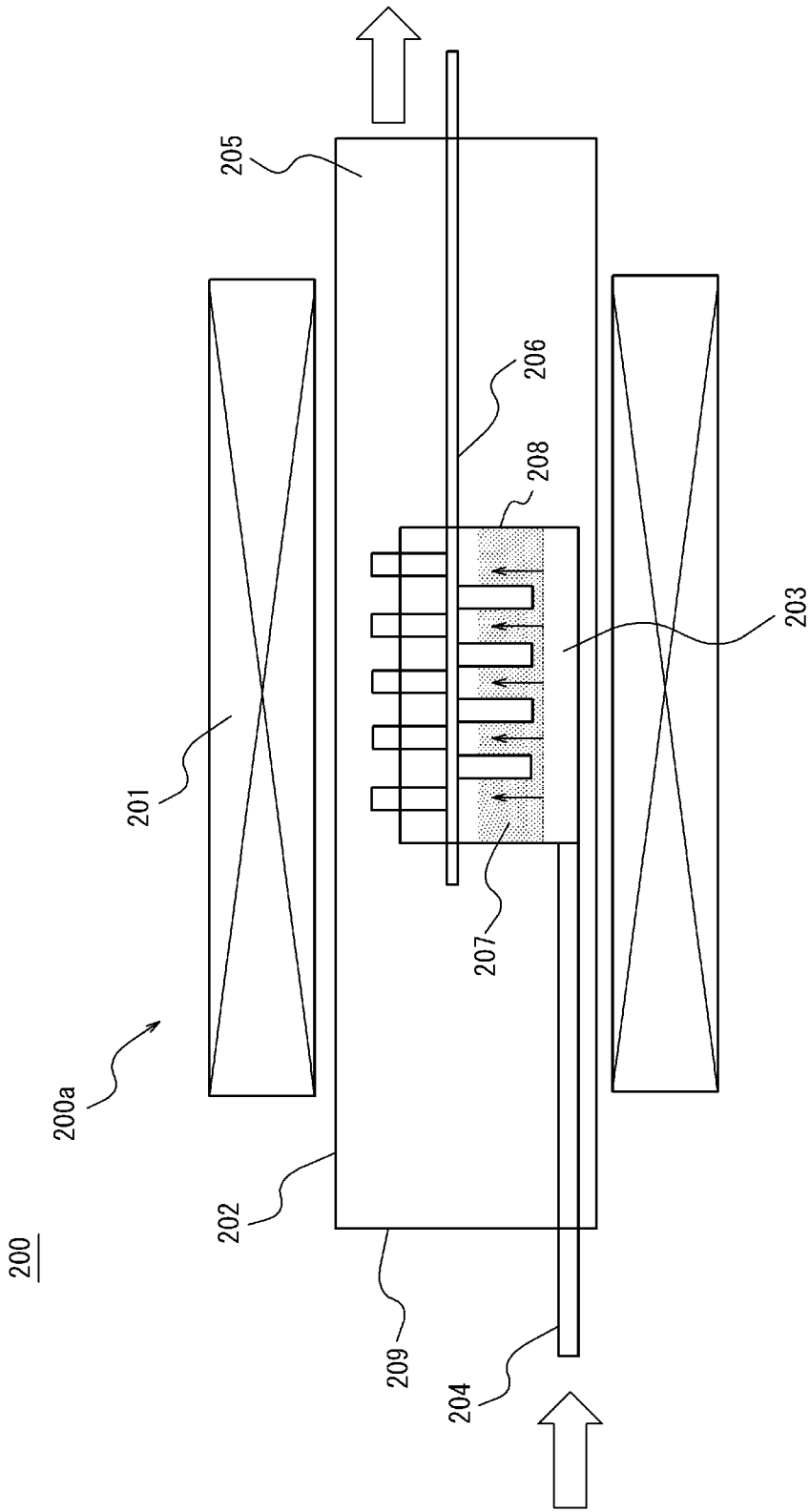
カーボンナノチューブ集合体の製造装置。

- [請求項13] 前記攪拌搬送ユニットの前記羽根部材が、回転速度1rpm以上に設定可能である、請求項12に記載のカーボンナノチューブ集合体の製造装置。
- [請求項14] 前記フォーメーション炉の炉内空間と前記成長炉の炉内空間とを空間的に接続する接続部と、
前記フォーメーション炉の前記炉内空間と、前記成長炉の前記炉内空間との間で、ガスが相互に混入することを防止するガス混入防止装置と、
さらに備える請求項12に記載のカーボンナノチューブ集合体の製造装置。
- [請求項15] 前記フォーメーション炉が、下部に配列された複数個の還元ガス噴射口を有し、当該還元ガス噴射口から前記還元ガスを前記基材層に対して供給可能に構成された還元ガス噴射装置を備えるか、又は、
前記成長炉が、下部に配列された複数個の原料ガス噴射口を有し、当該原料ガス噴射口から前記原料ガスを前記基材層に対して供給可能に構成された原料ガス噴射装置を備える、
請求項12～14の何れかに記載のカーボンナノチューブ集合体の製造装置。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/002523

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C01B 32/164</i> (2017.01)i FI: C01B32/164		
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) C01B32/164		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2021/172077 A1 (ZEON CORP.) 02 September 2021 (2021-09-02) paragraphs [0005]-[0017], [0042], [0048]-[0049], [0058]-[0062], [0069]-[0072], fig. 1, 3	1-15
Y	JP 2013-095616 A (KASSUI PLANT KK) 20 May 2013 (2013-05-20) paragraphs [0001], [0005], [0018], [0030]-[0031], [0035]-[0037], [0066]-[0067], fig. 1	1-15
Y	JP 2012-140266 A (NATIONAL INST. OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY) 26 July 2012 (2012-07-26) paragraphs [0001], [0015]-[0016], [0033], [0116]-[0121], fig. 4	6, 15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 17 March 2023		Date of mailing of the international search report 04 April 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2023/002523

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2021/172077 A1	02 September 2021	CN 114929621 A paragraphs [0010]-[0025], [0076]-[0077], [0088]-[0090], [0108]-[0114], [0150]-[0154], fig. 1, 3 KR 10-2022-0147591 A	
JP 2013-095616 A	20 May 2013	(Family: none)	
JP 2012-140266 A	26 July 2012	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01B 32/164(2017.01)i FI: C01B32/164		
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）） C01B32/164 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 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023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）		
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
Y	WO 2021/172077 A1（日本ゼオン株式会社）02.09.2021（2021 - 09 - 02） 段落0005-0017, 0042, 0048-0049, 0058-0062, 0069-0072, 図1, 3	1-15
Y	JP 2013-095616 A（活水プラント株式会社）20.05.2013（2013 - 05 - 20） 段落0001, 0005, 0018, 0030-0031, 0035-0037, 0066-0067, 図1	1-15
Y	JP 2012-140266 A（独立行政法人産業技術総合研究所）26.07.2012（2012 - 07 - 26） 段落0001, 0015-0016, 0033, 0116-0121, 図4	6, 15
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" 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 “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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抵触するものではなく、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	17.03.2023	国際調査報告の発送日 04.04.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 岡田 隆介 4G 3442 電話番号 03-3581-1101 内線 3425	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/002523

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2021/172077	A1	02.09.2021	CN 114929621 A 段落0010-0025, 0076-0077, 0088-0090, 0108-0114, 0150-0154, 図1, 3 KR 10-2022-0147591 A	
JP	2013-095616	A	20.05.2013	(ファミリーなし)	
JP	2012-140266	A	26.07.2012	(ファミリーなし)	