(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第6418690号
(P6418690)
(45)発行日　平成30年11月7日(2018.11.7)　(24)登録日　平成30年10月19日(2018.10.19)

(51)Int.Cl.　F I
C01B 32/16 (2017.01)　C01B 32/16

請求項の数 5　(全 21 頁)

(21)出願番号　特願2015-32114(P2015-32114)
(22)出願日　平成27年2月20日(2015.2.20)
(65)公開番号　特開2016-153353(P2016-153353A)
(43)公開日　平成28年8月25日(2016.8.25)
審査請求日　平成30年2月16日(2018.2.16)

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

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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】カーボンナノチューブの製造装置

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
カーボンナノチューブの製造装置であって、
その内部に設けられたカーボンナノチューブが合成されるチャンバーと、
前記チャンバーに接続され、触媒原料を含む予混合火炎を形成し、前記触媒原料を分解する１つ以上の第一の管と、
前記チャンバーに接続され、キャリアガスを供給して、分解した前記触媒原料と混合し、触媒粒子を発生させる１つ以上の第二の管と、
前記チャンバーに接続され、炭素源ガスを供給して前記触媒粒子と混合し、前記カーボンナノチューブを成長させる１つ以上の第三の管と、
前記チャンバーの外周に設けられた保温手段とを備えることを特徴とするカーボンナノチューブの製造装置。
【請求項２】
前記第一の管から流出するガスが、前記第二の管から流出するガスと合流した後に、前記第三の管から流出するガスが合流するように、第一の管流出口、第二の管流出口および第三の管流出口が設置されていることを特徴とする請求項１に記載のカーボンナノチューブの製造装置。
【請求項３】
前記第三の管は、前記炭素源ガスが、前記保温手段によって直接、または、前記チャンバー内部のガスと熱交換して、または、前記第三の管に設置された予熱器によって予熱さ

れた後に、前記カーボンナノチューブを成長させる反応領域に供給されるように、前記チャンバーに接続されることを特徴とする請求項１または２に記載のカーボンナノチューブの製造装置。
【請求項４】
前記第一の管および第二の管の少なくとも一方から助触媒を供給することを特徴とする請求項１～３のいずれか１項に記載のカーボンナノチューブの製造装置。
【請求項５】
前記保温手段が加熱炉または断熱材からなることを特徴とする請求項１～４のいずれか１項に記載のカーボンナノチューブの製造装置。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明はカーボンナノチューブの製造装置に関し、特に予混合火炎用の管・バーナーを備えたカーボンナノチューブの製造装置に関する。
【背景技術】
【０００２】
単層カーボンナノチューブは、直径が0.6～数ｎｍで長さが数μｍ以上になり、アスペクト比が非常に大きい。こうした細長い形状から走査プローブの針や電子放出源として省電力の薄型テレビへの応用が期待されている。また、その優れた電気・電子的特性と安定性から、トランジスタや透明電極、バッテリー・キャパシタの電極等、様々な応用が提案されている。
【０００３】
カーボンナノチューブの合成法は種々開発されてきた。しかしながら、特に直径が小さい単層カーボンナノチューブの大量合成は実現しておらず、１ｇあたり数万円以上と依然として非常に高価である。
【０００４】
一方、火炎合成法は、カーボンブラックやフラーレン等の炭素材料を無触媒反応で大量合成する方法として実績がある。この火炎合成法をカーボンナノチューブの合成に適用する例が報告されている（例えば、非特許文献１および２参照）。非特許文献１ではアセチレンおよび酸素の混合ガスの燃料等量比が1.6～1.8という狭い領域で単層カーボンナノチューブが合成できたとしている。非特許文献２では燃料をメタン、触媒原料をフェロセンとし、フラーレン合成でスケールアップした実績のあるバーナーを用いることで、5ｇ／ｈの生産量が得られたとしている。
【０００５】
また、すす無し火炎を確立し、ポスト火炎領域中で単層ナノチューブを合成するための非担持触媒を提供することが提案されている（例えば、特許文献１参照）。
【０００６】
また、燃料に炭素を含む予混合火炎に対して触媒金属を近接させ、触媒金属上にカーボンナノチューブを合成する方法が提案されている（例えば、特許文献２参照）。
【０００７】
また、燃料、酸化剤および金属触媒微粒子を供給して火炎を形成し、浮遊する金属触媒微粒子上にカーボンナノチューブを生成・成長させる方法が提案されている（例えば、特許文献３参照）。
【０００８】
そして、その他の燃焼法によるカーボンナノチューブの製造方法も、多数報告されている（例えば、特許文献４～７参照）。
【０００９】
また、支持体上に担持された触媒上に炭素源を供給してカーボンナノチューブを合成する際に、加熱炉により支持体を加熱することで触媒を高温化して、カーボンナノチューブを合成する提案がなされている（例えば、特許文献８参照）。

【００１０】
また、硫黄を添加することでカーボンナノチューブの収量が増加することが知られている（例えば、非特許文献３参照）。硫黄源としてはパウダーの硫黄やチオフェン、硫化水素を用いる例がある（例えば、非特許文献４～６参照）。また、触媒に硫黄を添加すると、鉄の表面エネルギーを下げ、小さい粒子を安定化させる効果があるとされている（例えば、非特許文献７参照）。さらに、ＦｅＳの共晶を作ることで鉄触媒粒子からの炭素析出を促進するとも言われている（例えば、非特許文献７および８参照）。
【先行技術文献】
【非特許文献】
【００１１】
【非特許文献１】Murry J.height et al, Proceedings of the Combustion Institute 30, 2537-2543(2005).
【非特許文献２】Henning Richter et al, Nanoscience and Nanotechnology 8, 6065-6074(2008).
【非特許文献３】Hui Ming Cheng at al, Applied Physics Letters 72 (25), 3282-3284 (1998)
【非特許文献４】Wencai Ren et al, Journal of Nanoscience and Nanotechnology 6, 1339-1345(2006).
【非特許文献５】Cui et al. Nanoscale Research Letters 6, 77(2011).
【非特許文献６】Gary C. Tibbetts at al, Carbon 32 (4), 569-576(1994)
【非特許文献７】Lili Zhang et al, J. Phys. Chem. Lett. 5, 1427-1432(2014).
【非特許文献８】Wencai Ren, Feng Li, Hui-Ming Cheng, J. Phys. Chem. B 110, 16941-16946(2006).
【特許文献】
【００１２】
【特許文献１】特表２００６－５２３１７５号公報
【特許文献２】特開２００５－２４７６４４号公報
【特許文献３】特開２０１０－１２６３９０号公報
【特許文献４】特開平１１－１１６２１８号公報
【特許文献５】特表２００９－５０２７３０号公報
【特許文献６】国際公開第ＷＯ２００９／１１６２６１号公報
【特許文献７】国際公開第ＷＯ２００７／０８８８６７号公報
【特許文献８】国際公開第ＷＯ２００８／０２９９２７号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【００１３】
しかしながら、上述の先行技術文献に記載された従来の火炎合成または燃焼合成では、火炎の未燃分の炭素を原料にカーボンナノチューブを合成していたり、触媒を担持してしまっているので燃焼法の長所を失していたりして、良質なカーボンナノチューブの効率的な合成には至っていない。これに対し、本発明では、火炎を触媒原料の分解および加熱に用い、炭素原料は別に供給することで、本発明によるカーボンナノチューブの合成法を化学気相成長（ＣＶＤ）法の一種とみなし、結晶性に優れたカーボンナノチューブ、特に単層カーボンナノチューブの大量合成を目指す。
【００１４】
本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、カーボンナノチューブを合成する製造装置において、大量生産を目指した生産性のよいプロセスを確立し、主にチャンバー内の反応領域の温度と触媒原料ガス・キャリアガス・炭素源ガスの混合過程を制御することにより、結晶性に優れた良質なカーボンナノチューブを、低コストかつ高い収率・収量で合成可能な装置を提供することを課題とする。
【課題を解決するための手段】

【００１５】
請求項１記載の発明は、カーボンナノチューブの製造装置であって、その内部に設けられたカーボンナノチューブが合成されるチャンバーと、前記チャンバーに接続され、触媒原料を含む予混合火炎を形成し、前記触媒原料を分解する１つ以上の第一の管と、前記チャンバーに接続され、キャリアガスを供給して、分解した前記触媒原料と混合し、触媒粒子を発生させる１つ以上の第二の管と、前記チャンバーに接続され、炭素源ガスを供給して前記触媒粒子と混合し、前記カーボンナノチューブを成長させる１つ以上の第三の管と、前記チャンバーの外周に設けられた保温手段とを備えることを特徴とする装置である。
【００１６】
請求項２記載の発明は、前記第一の管から流出するガスが、前記第二の管から流出するガスと合流した後に、前記第三の管から流出するガスが合流するように、第一の管流出口、第二の管流出口および第三の管流出口が設置されていることを特徴とするものである。
【００１７】
請求項３記載の発明は、前記第三の管は、前記炭素源ガスが、前記保温手段によって直接、または、前記チャンバー内部のガスと熱交換して、または、前記第三の管に設置された予熱器によって予熱された後に、前記カーボンナノチューブを成長させる反応領域に供給されるように、前記チャンバーに接続されることを特徴とするものである。
【００１８】
請求項４記載の発明は、前記第一の管および第二の管の少なくとも一方から助触媒を供給することを特徴とするものである。
【００１９】
請求項５記載の発明は、前記保温手段が加熱炉または断熱材からなることを特徴とするものである。
【発明の効果】
【００２０】
請求項１記載の装置によれば、保温手段を設けることでカーボンナノチューブの合成温度を維持してカーボンナノチューブの成長を持続させ、長尺で純度が高く良質のカーボンナノチューブを高収率で合成可能な製造装置を提供することができる。
【００２１】
請求項２記載の装置によれば、第二の管からキャリアガスを流して第一の管からのガスに合流させることで、触媒粒子の形成を最適化することができる。
【００２２】
請求項３記載の装置によれば、第三の管から炭素原料を含む炭素源ガスを予熱した上で供給することで、カーボンナノチューブの成長に適切な温度を維持し、結晶性の高いカーボンナノチューブを合成することができる。
【００２３】
請求項４記載の装置によれば、助触媒を添加することで、カーボンナノチューブの収量を増大させることができる。
【００２４】
請求項５記載の装置によれば、加熱炉または断熱材を用いることで、チャンバー内において、カーボンナノチューブの成長温度の範囲を増大させることができる。
【図面の簡単な説明】
【００２５】
【図１】本発明の実施例１を示すカーボンナノチューブの製造装置の概略図である。
【図２】同上、フェロセン供給部の概略図である。
【図３】同上、予混合火炎を通過するガスの流れを示す概念図である。
【図４】同上、加熱炉の有無によるチャンバー内の温度分布の違いを示すシミュレーション結果を示す図である。
【図５】同上、バーナーの長さを説明するための概略図である。
【図６】同上、カーボンナノチューブの合成メカニズムを説明するための概念図である。

【図７】同上、カーボンナノチューブの合成メカニズムを説明するための概念図である。
【図８】同上、カーボンナノチューブの合成メカニズムを説明するための概念図である。
【図９】同上、カーボンナノチューブの合成メカニズムを説明するための概念図である。
【図１０】同上、加熱炉の温度を変化させた各条件で生成され、メンブレンフィルター上に捕集された生成物のＳＥＭ画像である。
【図１１】本発明の実施例２を示すカーボンナノチューブの製造装置の概略図である。
【図１２】同上、第一の管、第二の管および第三の管の概略図である。
【図１３】本発明の実施例３を示すカーボンナノチューブの製造装置の概略図である。
【図１４】同上、メンブレンフィルターで捕集した合成後の生成物の写真である。
【図１５】同上、メンブレンフィルターからはがれた生成物の写真である。
【図１６】同上、硫黄の供給量を変化させた各条件で生成され、メンブレンフィルター上に捕集された生成物のＳＥＭ画像である。
【図１７】同上、硫黄の供給量を変化させた各条件で生成され、メンブレンフィルター上に捕集された生成物のラマンスペクトルである。
【図１８】同上、メンブレンフィルター上に捕集された生成物のＳＥＭ画像である。
【図１９】本発明の実施例４の製造装置で生成され、メンブレンフィルター上に捕集された生成物のＳＥＭ画像である。
【図２０】本発明の実施例４の製造装置で生成され、メンブレンフィルター上に捕集された生成物のラマンスペクトルである。
【図２１】本発明のその他の実施例を示す製造装置の概略図である。
【図２２】本発明のその他の実施例を示す製造装置の概略図である。
【図２３】本発明のその他の実施例を示す製造装置の概略図である。
【図２４】本発明のその他の実施例を示す製造装置の概略図である。
【図２５】本発明のその他の実施例を示す製造装置の概略図である。
【図２６】本発明のその他の実施例を示す製造装置の概略図である。
【図２７】本発明のその他の実施例を示す製造装置の概略図である。
【図２８】本発明のその他の実施例を示す製造装置の概略図である。
【図２９】本発明のその他の実施例を示す製造装置の概略図である。
【図３０】本発明の実施例１、３および４に用いた製造装置の概略図である。
【図３１】本発明のその他の実施例を示す製造装置の概略図である。
【図３２】本発明のその他の実施例を示す製造装置の概略図である。
【発明を実施するための形態】
【実施例１】
【００２６】
以下、本発明に係るカーボンナノチューブの製造装置について、図面に基づいて説明する。図１は、例えば図８に示すカーボンナノチューブ２を合成するための製造装置１の実施例１を示す概略図である。
【００２７】
本実施例は、製造装置１の内部に設けられたカーボンナノチューブ２が合成されるチャンバー３と、チャンバー３に接続される第一の管４、第二の管５および第三の管６と、チャンバー３の外周に設けられる保温手段７とを備える。
【００２８】
チャンバー３は例えばセラミックスないしステンレス鋼からなる円筒状の容器で形成される。チャンバー３内の反応領域８は、後述するメカニズムによりカーボンナノチューブ２の成長が行われる領域である。
【００２９】
第一の管４は、チャンバー３のチャンバー底部26に接続され、予混合火炎12のバーナーを構成する。第一の管４ａには、第一の管ガス供給部21から、例えばエチレン（C_2H_4）等の燃料ガス10aがアルゴン（Ａｒ）とともに供給される。一方で、触媒原料11であるフェロセン（$Fe(C_5H_5)_2$）を供給する目的で、第一の管ガス供給部21から第一の

管４ｂを経由して、例えば酸素（O_2）等の酸化ガス10bをアルゴン等とともに、例えば触媒原料11たるフェロセンを供給する触媒原料供給部35に供給する。そして、触媒原料供給部35で昇華されたフェロセンを含むガスを前述の燃料ガス10aと混合する。こうして第一の管４たるバーナーの先端に触媒原料11を含む予混合火炎12を形成し、第一の管４から第一の管流出口50を経由してチャンバー３内に触媒原料11を含む予混合ガス13が供給される。この触媒原料11を含む予混合ガス13が予混合火炎12を通過する際に、触媒原料11が分解される。

【００３０】

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

【００３１】

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

【００３２】

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

【００３３】

第二の管５は、第一の管４と同様に、チャンバー３のチャンバー底部26に接続される。第二の管５には、第二の管ガス供給部22から、例えばアルゴン等のキャリアガス14が供給され、第一の管４の端部の予混合火炎12で分解された触媒原料11と混合し、触媒粒子15を発生させる。キャリアガス14は、第二の管流出口51からチャンバー３内に供給される。本実施例では、第二の管５の第二の管流出口51が第一の管４の周囲に一体的に形成される。しかしながら、キャリアガス14が分解された触媒原料11と混合されることができれば、第二の管流出口51は第一の管４と別体として設けられてもよい。本実施例では、分解された触媒原料11をキャリアガス14と混合して触媒粒子15を形成した後に、炭素源ガス16と混合する。これにより、炭素源ガス16と予混合火炎12が直接触れることを防ぐことができる。その結果、十分に成長する前の触媒粒子15の炭化失活を防ぎ、触媒利用率の向上を図ることができる。

【００３４】

第三の管６は、チャンバー３の外周に、チャンバー３のチャンバー側部27を覆うようにして設けられる。第三の管６には、第三の管ガス供給部23から、例えばメタン（CH_4）等の炭素源ガス16が、アルゴンとともに供給される。炭素源ガス16は触媒粒子15と混合し、カーボンナノチューブ２を成長させる。炭素源ガス16は、チャンバー上部25からチャンバー底部26の方向、すなわち上から下方向に向かって流れ、チャンバー側部27に設けられた第三の管流出口52から、水平方向にチャンバー３内に供給される。

【００３５】

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

【００３６】

本実施例では、第一の管４、第二の管５および第三の管６は、それぞれ１つずつである

が、それぞれ複数個設けてもよい。この場合の実施例は［その他の実施例］で後述する。

【００３７】

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

【００３８】

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

【００３９】

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

【００４０】

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

【００４１】

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

【００４２】

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

【００４３】

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

【００４４】

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

【００４５】
第一の管４においてエチレンと酸素を原料に形成した予混合火炎12の温度を火炎温度Ｔ$_{flame}$、第一の管４からの分解された触媒原料11と、第二の管５から供給されるアルゴンとの混合後の温度を触媒形成温度Ｔ$_{cat}$、この混合後に第三の管６から供給される炭素源ガスを混合したときの温度を混合温度Ｔ$_{CVD}$とする。火炎温度Ｔ$_{flame}$および触媒形成温度Ｔ$_{cat}$は、燃焼熱がすべて顕熱になったときの温度と定義し、燃焼熱をガスの熱容量で割ることにより算出した。ただし、気体分子の分解および熱損失があるため、実際の温度は算出した温度よりも低いと考えられる。火炎温度Ｔ$_{flame}$の算出式を数１に示す。ここで、ΔＨは燃焼熱、Ｆは体積流量、Ｐは圧力（＝101325［Ｐａ］）、Ｒは気体定数（＝8.31［Ｊｍｏｌ$^{-1}$Ｋ$^{-1}$］）、Ｔは温度、Ｃｐは定圧熱容量、ρは密度、T_0は予混合ガス13の第一の管４の中での温度である。

【００４６】
【数１】

$$T_{\mathrm{flame}}[℃] = \frac{\Delta H[\mathrm{J/mol}] \times F\frac{P}{RT}[\mathrm{mol/s}]}{C_p[\mathrm{J/kg\cdot K}] \times \rho[\mathrm{kg/m^3}] \times F[\mathrm{m^3/s}]} + T0[℃]$$

【００４７】
本実施例におけるカーボンナノチューブ２の合成メカニズムを説明する。まず、図６に示すように、触媒原料11（フェロセン）が予混合火炎12の火炎面を通って分解される。次に、図７に示すように、分解された触媒原料11は第二の管５から供給されるキャリアガス（アルゴン）の流れ18と合流して冷却され、触媒粒子15（鉄粒子）が核生成される。このとき、図９に示すように、一部の触媒粒子15からは、炭素が核発生し、カーボンナノチューブ２が合成される場合もある。そして、図８に示すように、横方向から炭素源ガスの流れ19が合流し、失活していない触媒粒子15からカーボンナノチューブが成長する。

【００４８】
上記の各工程における各反応場の好ましい温度は以下の通りである。まず、触媒原料11の分解においては、実温度が2000～4000℃の範囲内に、Ｔ$_{flame}$で2000～5000℃の範囲内にあることが好ましい。次に、触媒粒子の核生成においては、実温度で900～1500℃の範囲内に、Ｔ$_{cat}$で900～2000℃の範囲内にあることが好ましい。さらに、カーボンナノチューブの成長においては、実温度で800～1400℃の範囲内に、Ｔ$_{CVD}$で800～2000℃の範囲内にあることが好ましい。

【００４９】
本実施例の製造装置１で、カーボンナノチューブを合成し、評価を行った。製造条件を表１に示す。触媒反応を制御する目的で、加熱炉温度を900～1000℃の範囲内で変化させた。

【００５０】

【表１】

温度条件 [℃]		
	T_{flame}	3727
	T_{cat}	1127
	T_{CVD}	907
加熱炉 [℃]		可変
第一の管	C_2H_4	7.4vol%
	O_2	21vol%
	Ar	残り
総流量 [sccm]		812
燃料等量比 [-]		1.06
CH_4条件		10vol%
第二の管	Ar [sccm]	2500
第三の管	Ar [sccm]	2000
	CH_4 [sccm]	500

【００５１】

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

【００５２】

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

【実施例２】

【００５３】

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

【００５４】

従来は、本実施例のような第二の管を設けずに、第一の管から触媒原料を含む予混合ガス13を供給し、そのすぐ外周に設けた第三の管から炭素源ガス16を供給していたので、触媒粒子15が十分に成長する前に炭素源ガス16と予混合火炎12が接触することで、触媒粒子15の炭化失活や炭素源ガス16の熱分解による煤生成が起きている可能性があった。また、炭素源ガス16が予混合火炎12に吸い込まれることで燃料等量比が変わり、火炎が消えやすく、合成の再現性が悪かった。そこで本実施例では、予混合火炎12から流出する分解された触媒原料11を第二の管５から供給されるキャリアガス14で冷却した後に、第三の管６か

ら供給される炭素源ガス16と混合することにより、触媒粒子15の生成と炭素源の供給を分ける。その結果、十分に成長する前の触媒粒子15の炭化失活を防ぐことができる。さらに、炭素源ガス16が予混合火炎12に巻き込みを防止することで、炭素源ガス16の流量を増やしながら予混合火炎12の安定化も可能になる。

【００５５】

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

【００５６】

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

【００５７】

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

【実施例３】

【００５８】

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

【００５９】

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

【００６０】

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

【００６１】

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

【００６２】

【表２】

温度条件 [℃]		
	T_{flame}	3727
	T_{cat}	1127
	T_{CVD}	907
加熱炉 [℃]		900℃
第一の管	C_2H_4	7.4vol%
	O_2	21vol%
	Ar	残り
総流量 [sccm]		812
燃料等量比 [-]		1.06
CH_4条件		10vol%
第二の管	Ar [sccm]	2500
第三の管	Ar [sccm]	2000
	CH_4 [sccm]	500

【００６３】

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

【００６４】

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

【００６５】

【表３】

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

【００６６】

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

【００６７】

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

【００６８】

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

【００６９】

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

【実施例４】

【００７０】

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

【００７１】
表４に各S/Feモル比でのメンブレンフェイルターの重量変化を示す。原料中の硫黄と鉄のS/Feモル比は、（Ａ）が0、（Ｂ）が0.1、（Ｃ）が0.3、（Ｄ）が1.0、（Ｅ）が3.0である。図１９に、各S/Feモル比で生成され、メンブレンフィルター上に捕集された生成物のＳＥＭ画像を示す。図１９（Ｆ）～（Ｊ）は、（Ａ）～（Ｅ）と同サンプルを拡大して観察した画像である。また、図２０に同条件における生成物のラマンスペクトルを示す。
【００７２】
【表４】

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

【００７３】
メンブレンフィルターの重量変化およびＳＥＭ画像から、硫黄を添加することにより、カーボンナノチューブの収量が増えたことが分かる。また、ラマンスペクトルから、合成されたカーボンナノチューブは単層であり、ＲＢＭから、直径が0.97～1.4ｎｍであることが分かった。
（その他の実施例）
【００７４】
図２１～２３は、実施例１、３および４と同様に、第三の管６がチャンバー３の外周を覆うように設けられた構成において、第一の管４および第二の管５の配置と、第二の管からのガスの合流点61および第三の管からのガスの合流点62とを変更した実施例の概略図である。
【００７５】
図２１に示す実施例では、第二の管５とチャンバー３とが一体に形成されている。
【００７６】
図２２に示す実施例では、図２１に示す実施例に対し、第一の管４が複数設けられている。
【００７７】
図２３に示す実施例では、複数の第一の管４のそれぞれの外側に第二の管５が設けられている。
【００７８】
図２４～２６は、実施例２と同様に、保温手段７が第三の管６を挟まずにチャンバー３の外周を覆うように設けられた構成において、第一の管４および第二の管５の配置と、第二の管からのガスの合流点61および第三の管からのガスの合流点62とを変更した実施例の概略図である。
【００７９】
図２４に示す実施例では、第三の管６とチャンバー３とが一体に形成されている。
【００８０】
図２５に示す実施例では、第三の管６は、複数設けられており、特に本実施例ではチャンバー側部27からガスが流入するように接続されている。
【００８１】

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

【００８２】

図２７～２９に示す実施例では、第三の管６の上流に予熱器66を別途設置し、予熱した炭素源ガス16を第三の管６を通してチャンバー３に供給する。第一の管４、第二の管５および第三の管６の配置については、図２７は実施例２の構成に対応し、図２８は図２４の実施例の構成に対応し、図２９は図２６の実施例の構成に対応する。

【００８３】

図３０は実施例１、３および４で使用した装置の第一の管４、第二の管５および第三の管６の配置を示す概略図である。図３１に示す実施例では、図３０の構成の装置を上下反対にした構成となっている。すなわち、第一の管４および第二の管５がチャンバー上部67に接続され、第三の管６がチャンバー側部68に接続されている。触媒原料を含む予混合ガスの流れ17およびキャリアガスの流れ18はチャンバー３の上から下方向の向きである。炭素源ガスの流れ19は、チャンバー側部68に沿ってチャンバー３の下から上方向に流れ、反応領域８に水平方向に流入する構成となっている。

【００８４】

図３２に示す実施例では、図３０の構成の装置を横向きにした構成となっている。すなわち、第一の管４および第二の管５がチャンバー側部69に接続され、第三の管６がチャンバー外周部70に接続されている。触媒原料を含む予混合ガスの流れ17およびキャリアガスの流れ18はチャンバー３の左から右方向の向きである。炭素源ガスの流れ19は、チャンバー外周部70に沿ってチャンバー３の右から左方向に流れ、反応領域８に垂直方向に流入する構成となっている。尚、当然ながら、本実施例とは左右反対の構成であってもよい。

【００８５】

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

【００８６】

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

【００８７】

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

【００８８】

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

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

【００８９】

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

【００９０】

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

【００９１】

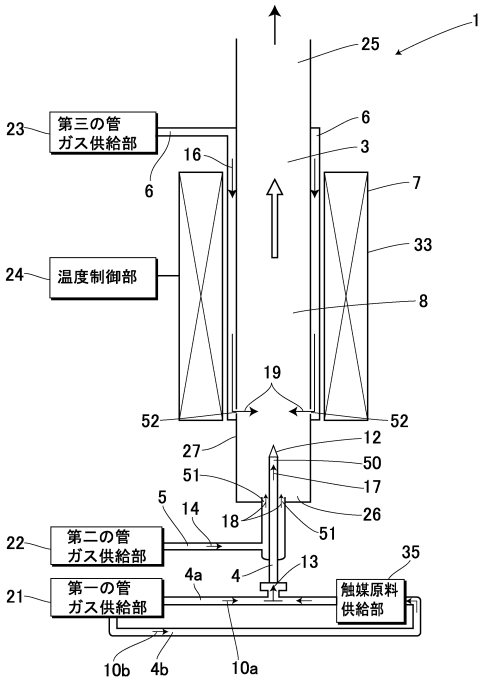
以上、本発明を実施例に基づいて説明したが、本発明は種々の変形実施をすることができる。例えば、上記実施例３および４では、第一の管４または第二の管５の一方から助触媒９を供給しているが、第一の管４および第二の管５の両方から助触媒９を供給してもよい。また、上記実施例においては、小型実験装置を用いたが、プラント等の大型の装置にスケールアップすることも可能である。

【符号の説明】

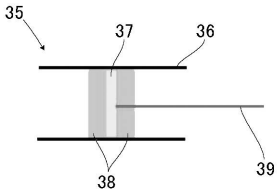
【００９２】

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

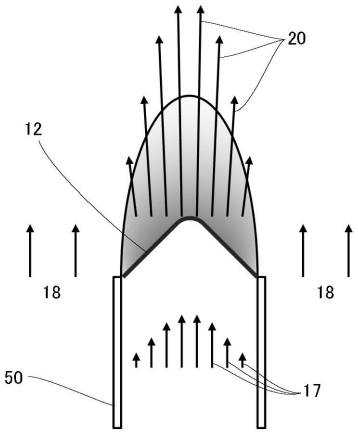
【図１】



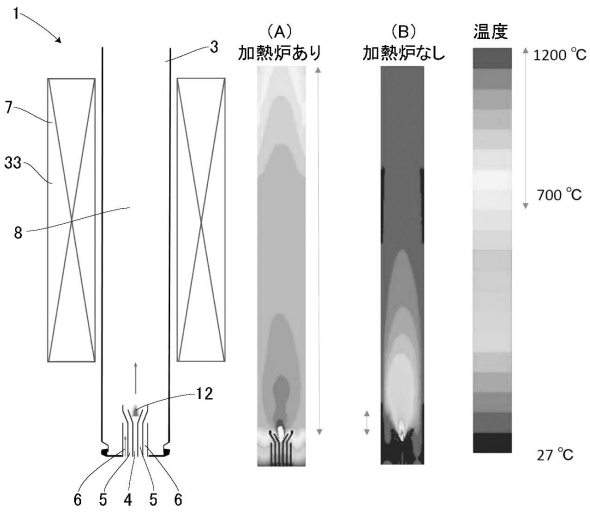
【図２】



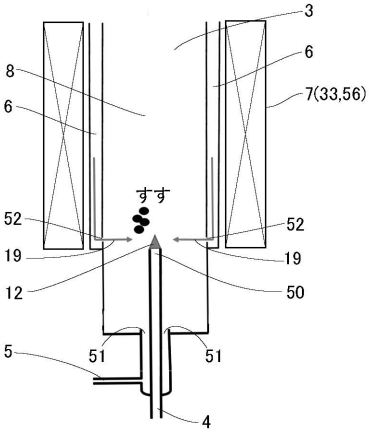
【図３】



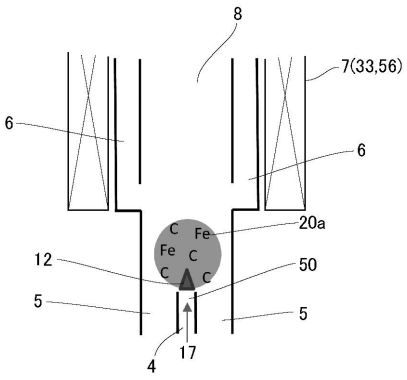
【図４】



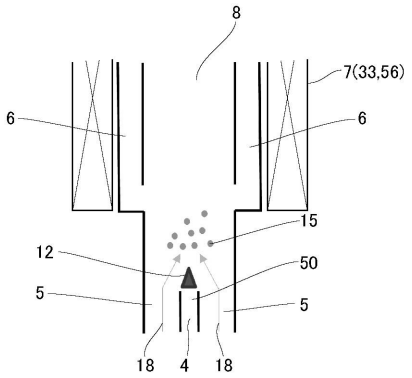
【図５】



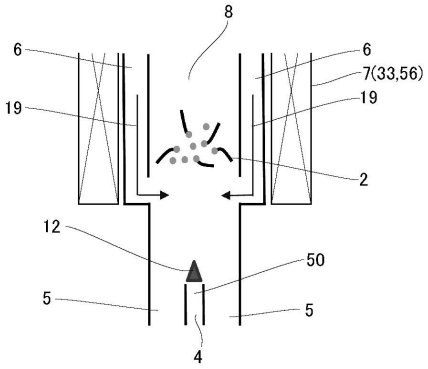
【図６】



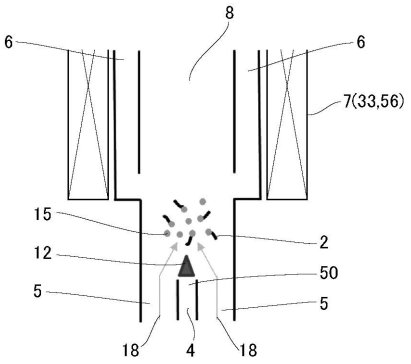
【図７】



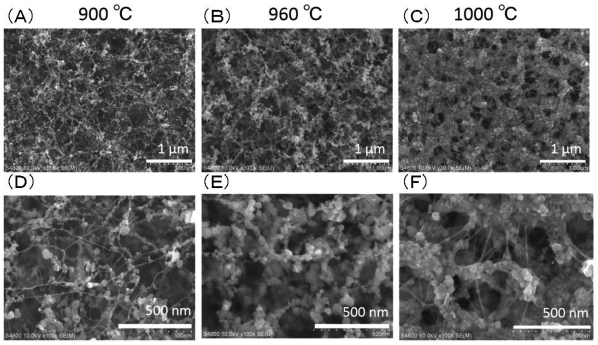
【図８】



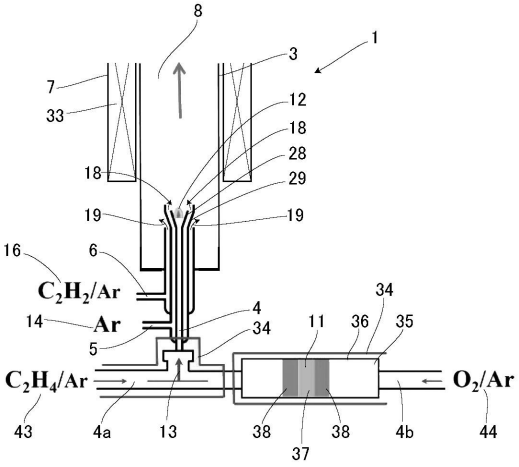
【図９】



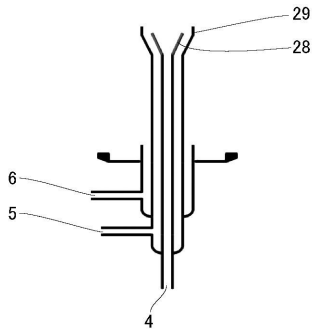
【図１０】



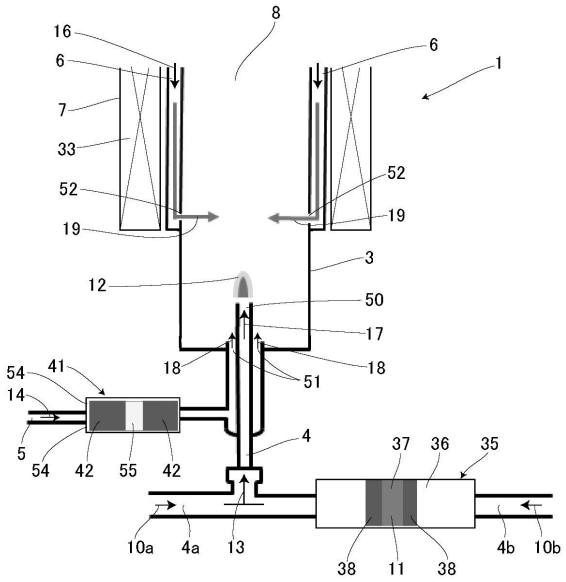
【図１１】



【図１２】



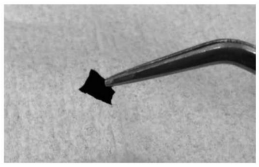
【図１３】



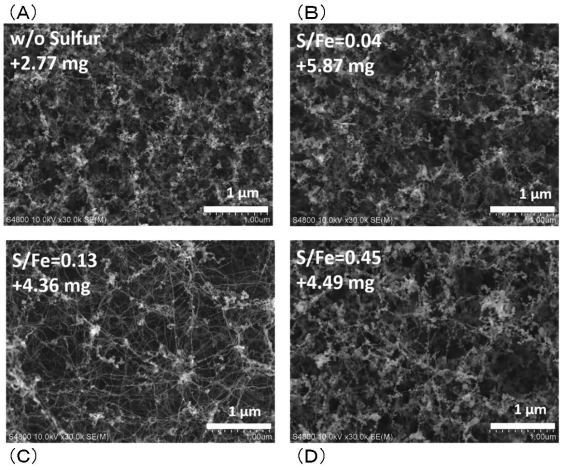
【図１４】



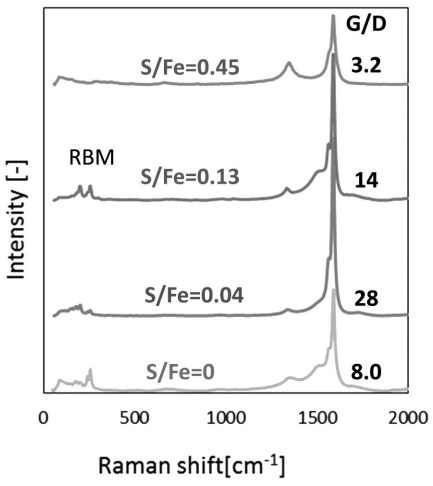
【図１５】



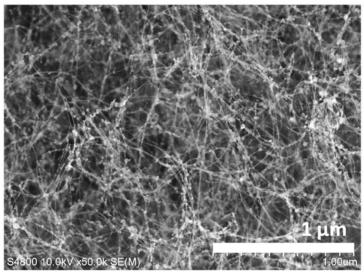
【図１６】



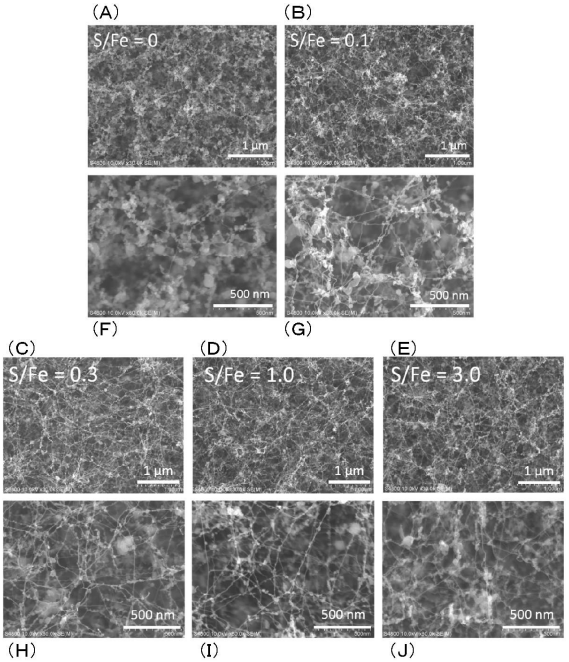
【図１７】



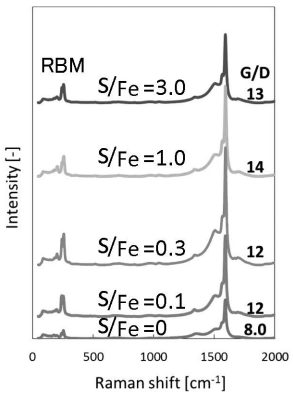
【図１８】



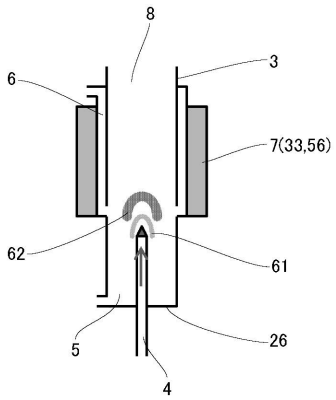
【図１９】



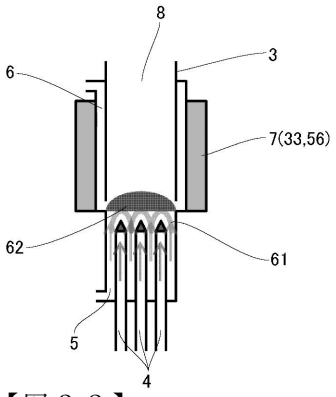
【図２０】



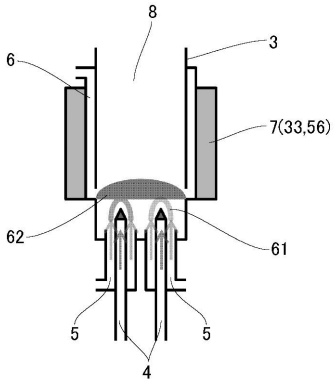
【図２１】



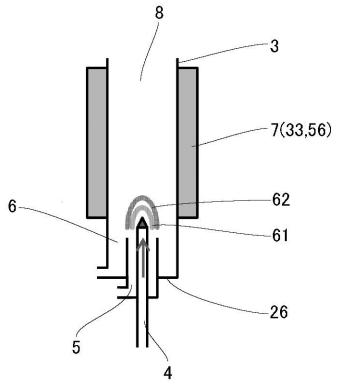
【図２２】



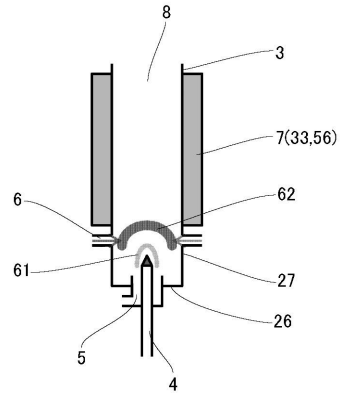
【図２３】



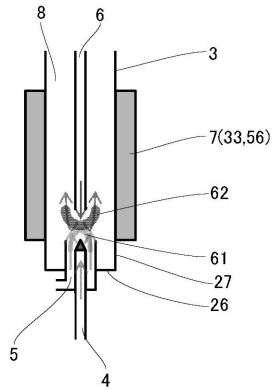
【図２４】



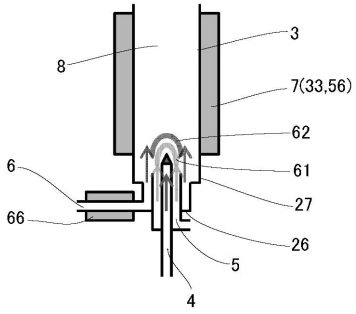
【図２５】



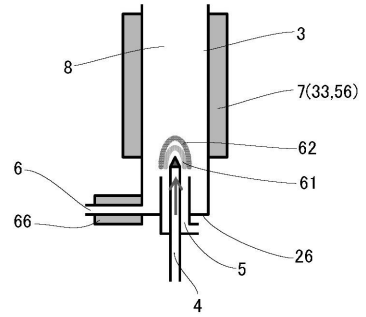
【図２６】



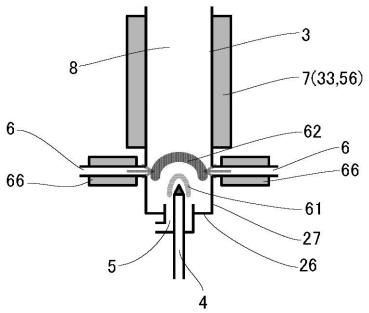
【図２７】



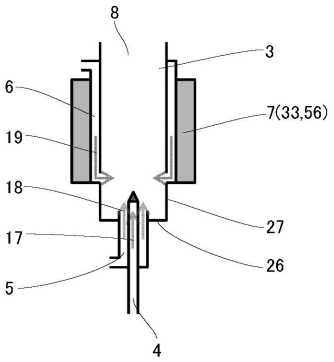
【図２８】



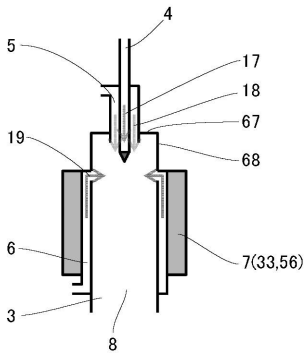
【図２９】



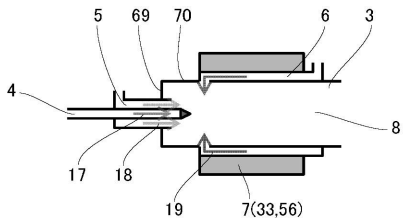
【図３０】



【図３１】



【図３２】



フロントページの続き

(72)発明者　大沢　利男
東京都新宿区大久保三丁目４番１号　学校法人早稲田大学内

審査官　廣野　知子

(56)参考文献　特開２００３－２８６０１５（ＪＰ，Ａ）
特表２００６－５２３１７５（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－１３６８７８（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－１２１０１５（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１４／０３４７３９（WO，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０１Ｂ　３２／００－３２／９９
Ｂ０１Ｊ　２１／００－３８／７４
ＪＳＴＰｌｕｓ（ＪＤｒｅａｍＩＩＩ）
ＪＳＴ７５８０（ＪＤｒｅａｍＩＩＩ）
ＪＳＴＣｈｉｎａ（ＪＤｒｅａｍＩＩＩ）