

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-221733

(P2015-221733A)

(43) 公開日 平成27年12月10日 (2015. 12. 10)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 1 B 31/02 (2006.01)	C O 1 B 31/02	1 O 1 Z 4 G 1 4 6
B O 1 J 29/48 (2006.01)	B O 1 J 29/48	M 4 G 1 6 9

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2014-106497 (P2014-106497)	(71) 出願人	504237050
(22) 出願日	平成26年5月22日 (2014. 5. 22)		独立行政法人国立高等専門学校機構 東京都八王子市東浅川町701番2
		(74) 代理人	100087398 弁理士 水野 勝文
		(74) 代理人	100067541 弁理士 岸田 正行
		(74) 代理人	100103506 弁理士 高野 弘晋
		(74) 代理人	100128473 弁理士 須澤 洋
		(74) 代理人	100128783 弁理士 井出 真
		(74) 代理人	100160886 弁理士 久松 洋輔

最終頁に続く

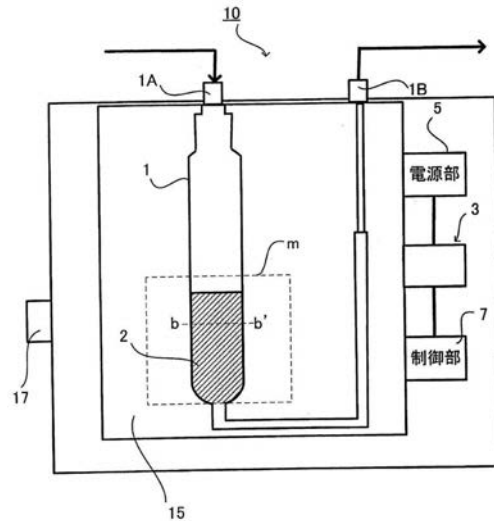
(54) 【発明の名称】 グラフェン製造装置およびグラフェン製造方法

(57) 【要約】

【課題】 グラフェンの製造に係る新規な装置および製造法を提供する。

【解決手段】 その内部に炭化ケイ素、ニッケルおよびゼオライトを含む触媒が装填されており、炭素化合物を含むガスが供給される反応器と、反応器内の触媒にマイクロ波を照射するマイクロ波照射部と、を備え、マイクロ波照射部によるマイクロ波照射によって加熱されることにより活性化された触媒の存在下で炭素化合物を基質とする反応を進行させてグラフェンを得るグラフェン製造装置。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

その内部に炭化ケイ素、ニッケルおよびゼオライトを含む触媒が装填されており、炭素化合物を含むガスが供給される反応器と、

前記反応器内の前記触媒にマイクロ波を照射するマイクロ波照射部と、を備え、

前記マイクロ波照射部によるマイクロ波照射によって加熱されることにより活性化された前記触媒の存在下で前記炭素化合物を基質とする反応を進行させてグラフェンを得るグラフェン製造装置。

【請求項 2】

前記マイクロ波照射部はマルチモードでマイクロ波を前記反応器内の前記触媒に照射する請求項 1 に記載のグラフェン製造装置。

10

【請求項 3】

前記触媒が、前記炭化ケイ素を含み、マイクロ波を吸収して加熱される発熱部と、ニッケルおよびゼオライトを含み、前記発熱部と隣り合う位置に配置され、加熱された前記発熱部から供給される熱によって活性化されて前記炭素化合物を基質とする反応を促進する反応促進部とを含んで構成される請求項 2 に記載のグラフェン製造装置。

【請求項 4】

前記反応促進部が前記炭素化合物を含むガスが流れる方向に沿って前記発熱部に積層されている請求項 3 に記載のグラフェン製造装置。

【請求項 5】

前記触媒が、前記ゼオライトとして H Z S M - 5 ゼオライトを含む請求項 1 から 4 のいずれか 1 つに記載のグラフェン製造装置。

20

【請求項 6】

前記炭素化合物がメタンである請求項 1 から 5 のいずれか 1 つに記載のグラフェン製造装置。

【請求項 7】

炭化ケイ素、ニッケルおよびゼオライトを含む触媒に対してマイクロ波を照射することにより加熱して前記触媒を活性化し、

活性化された前記触媒の存在下で前記触媒に接触するガスに含まれる炭素化合物を基質とする反応を進行させてグラフェンを生成することを含む、グラフェンの製造方法。

30

【請求項 8】

前記触媒に対してマルチモードでマイクロ波を照射する請求項 7 に記載のグラフェンの製造方法。

【請求項 9】

前記触媒が、前記炭化ケイ素を含み、マイクロ波を吸収して加熱される発熱部と、ニッケルおよびゼオライトを含み、前記発熱部と隣り合う位置に配置され、加熱された前記発熱部から供給される熱によって活性化されて前記炭素化合物を基質とする反応を促進する反応促進部とを含んで構成される請求項 8 に記載のグラフェンの製造方法。

【請求項 10】

前記反応促進部が前記炭素化合物を含むガスが流れる方向に沿って前記発熱部に積層されている請求項 9 に記載のグラフェンの製造方法。

40

【請求項 11】

前記触媒が、前記ゼオライトとして H Z S M - 5 ゼオライトを含む請求項 7 から 10 のいずれか 1 つに記載のグラフェンの製造方法。

【請求項 12】

前記炭素化合物がメタンである請求項 7 から 11 のいずれか 1 つに記載のグラフェンの製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

50

本発明は、炭素原子をその構造内に含む化合物である炭素化合物からグラフェンを生成する技術に関する。

【背景技術】

【0002】

グラフェンは、その高電子移動速度と2次元性から、高速トランジスタ、スピンドバイス、単電子トランジスタ、半導体メモリ、標準量子抵抗装置などの材料となり得る素材として注目されている。また、グラフェンは、その化学的な鋭敏性、水素吸蔵性、機械的強度、軽元素で構成されていること、光透過性、電導性、高電流密度耐性といった性質から、化学センサ、水素貯蔵材料、メカニカルセンサ、NEMSデバイス、レーザ部材、透明電極、配線材料といった部材における利用も期待されている。

10

【0003】

グラフェン製造は従来、1500~3000の超高温下で実施されるものが多い。しかしながら、このような高温状態を必要とする方法は、製造コストや安全性の点から好ましくなく、改善が求められている。

【0004】

そのため、より低い温度でグラフェンを製造する方法が提案されている(例えば、特許文献1、2)。特許文献1は、反応容器内に予め導入された窒素ガスやアルゴンガス、水素ガス等に対しマイクロ波照射を行いプラズマ化し、CVD法に基づき、当該ガスプラズマにより触媒金属層を活性化してグラフェンを生成させる方法に関する。また、特許文献2においては、基材温度を200~700、圧力を50Pa以下に設定し、含炭素ガス又は含炭素ガスと酸化抑制剤からなる混合ガスにヘリウムガスを加えたガス雰囲気中で、マイクロ波表面プラズマCVD法に基づき、ヘリウムをマイクロ波照射によってプラズマ化し、発生したヘリウムプラズマによって前記基材表面上にグラフェン膜を堆積させる。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2013-100205号公報

【特許文献2】特開2013-249530号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0006】

しかしながら、特許文献1の手法では、炭素を含む原料ガスのほかにプラズマ源となる窒素ガスやアルゴンガス、水素ガス等を反応容器内に導入させてプラズマの維持を図っている。

また、特許文献2の手法もまた、炭素ガスと共にヘリウムを導入してグラフェン形成を行っている。したがって、いずれもプラズマを発生させるためのガスを反応容器内に導入するための付随装置などが必要となり、機器の構成が複雑となったりしやすいほか、製造、管理にコストがかかる。

【0007】

本発明はこのような事情に基づきなされたものであり、グラフェンの製造に係る新規な装置および製造法を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0008】

すなわち、本発明の要旨は以下のとおりである。

[1] その内部に炭化ケイ素、ニッケルおよびゼオライトを含む触媒が装填されており、炭素化合物を含むガスが供給される反応器と、

前記反応器内の前記触媒にマイクロ波を照射するマイクロ波照射部と、を備え、

前記マイクロ波照射部によるマイクロ波照射によって加熱されることにより活性化された前記触媒の存在下で前記炭素化合物を基質とする反応を進行させてグラフェンを得るグラフェン製造装置。

50

[2] 前記マイクロ波照射部はマルチモードでマイクロ波を前記反応器内の前記触媒に照射する [1] に記載のグラフェン製造装置。

[3] 前記触媒が、前記炭化ケイ素を含み、マイクロ波を吸収して加熱される発熱部と、ニッケルおよびゼオライトを含み、前記発熱部と隣り合う位置に配置され、加熱された前記発熱部から供給される熱によって活性化されて前記炭素化合物を基質とする反応を促進する反応促進部とを含んで構成される [2] に記載のグラフェン製造装置。

[4] 前記反応促進部が前記炭素化合物を含むガスが流れる方向に沿って前記発熱部に積層されている [3] に記載のグラフェン製造装置。

[5] 前記触媒が、前記ゼオライトとして H Z S M - 5 ゼオライトを含む [1] から [4] のいずれか1つに記載のグラフェン製造装置。

[6] 前記炭素化合物がメタンである [1] から [5] のいずれか1つに記載のグラフェン製造装置。

[7] 炭化ケイ素、ニッケルおよびゼオライトに対してマイクロ波を照射することにより加熱して前記触媒を活性化し、

活性化された前記触媒の存在下で前記触媒に接触するガスに含まれる炭素化合物を基質とする反応を進行させてグラフェンを生成することを含む、グラフェンの製造方法。

[8] 前記触媒に対してマルチモードでマイクロ波を照射する [7] に記載のグラフェンの製造方法。

[9] 前記触媒が、前記炭化ケイ素を含み、マイクロ波を吸収して加熱される発熱部と、ニッケルおよびゼオライトを含み、前記発熱部と隣り合う位置に配置され、加熱された前記発熱部から供給される熱によって活性化されて前記炭素化合物を基質とする反応を促進する反応促進部とを含んで構成される [8] に記載のグラフェンの製造方法。

[10] 前記反応促進部が前記炭素化合物を含むガスが流れる方向に沿って前記発熱部に積層されている [9] に記載のグラフェンの製造方法。

[11] 前記触媒が、前記ゼオライトとして H Z S M - 5 ゼオライトを含む [7] から [10] のいずれか1つに記載のグラフェンの製造方法。

[12] 前記炭素化合物がメタンである [7] から [11] のいずれか1つに記載のグラフェンの製造方法。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、グラフェンの製造に係る新規な装置および製造法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本実施形態のグラフェン製造装置の構成の概要を示すためのブロック図である。

【図2】本実施形態のグラフェン製造装置に係る触媒が装填されている反応器の概要を示す図であって、反応器の炭素化合物を含むガスが流れる方向に沿った断面図である。

【図3】本実施形態に係るグラフェン製造の処理フローを示す図である。

【図4】他の実施形態に係る触媒が装填されている反応器の概要を示す図であって、炭素化合物を含むガスが流れる方向とは垂直である面に沿った断面図である。

【図5】他の実施形態に係る触媒が装填されている反応器の概要を示す図であって、炭素化合物を含むガスが流れる方向とは垂直である面に沿った断面図である。

【図6】他の実施形態に係る触媒が装填されている反応器の概要を示す図であって、炭素化合物を含むガスが流れる方向とは垂直である面に沿った断面図である。

【図7】他の実施形態に係る触媒が装填されている反応器の概要を示す図であって、炭素化合物を含むガスが流れる方向とは垂直である面に沿った断面図である。

【図8】実施例1により得られた生成物のTEM写真である。

【図9】実施例により得られた生成物のラマンスペクトルである。スペクトルaは実施例2の生成物に対応し、スペクトルbは実施例1の触媒における加熱部21bと反応促進部23aの境界近傍において得られた生成物に対応し、スペクトルcは実施例1の触媒にお

10

20

30

40

50

ける反応促進部 23b において得られた生成物に対応する。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明の実施形態の 1 つについて詳細に説明する。

図 1 は、本実施形態のグラフェン製造装置 10（以下、単に装置 10 ともいう）の概要を示すブロック図である。

本実施形態の装置 10 は、炭化ケイ素、ニッケルおよびゼオライトを含む触媒 2 が装填されており炭素化合物を含むガスが供給される反応器 1 と、反応器 1 内の触媒 2 にマイクロ波を照射するマイクロ波照射部 3 と、を備える。本実施形態のグラフェン製造装置 10 においては、マイクロ波照射部 3 によるマルチモードでのマイクロ波照射によって加熱されて活性化された触媒 2 の存在下で炭素化合物を基質とする反応を進行させて、グラフェンを生成させる。また、本実施形態の装置 10 においては、触媒 2 が、炭化ケイ素を含み、マイクロ波を吸収して加熱される発熱部 21 と、ニッケルおよびゼオライトを含み、発熱部 21 と隣り合う位置に配置され、加熱された発熱部 21 から供給される熱によって活性化されて炭素化合物を基質とする反応を促進する反応促進部 23 とを含んで構成される。

10

【0012】

本実施形態の装置 10 の構成について、より詳細に説明する。また、図 1 において、供給される炭素化合物を含むガスおよび反応後のガスの流れを実線で示す。

本実施形態の装置 10 は、その内部空間 15 内に納められた反応器 1 を備えている。反応器 1 は、炭素化合物を含むガスの導入部 1A と、反応後のガスの導出部 1B に連通している。

20

この反応器 1 内には、触媒 2 が装填されている。反応器 1 の形状や大きさ、構成は、内部の触媒 2 に対してマイクロ波の照射を行なうことができ、且つ内部において触媒 2 の存在下における炭素化合物の熱分解、およびグラフェンの生成を進行させることが可能である限り特に限定されず、当業者が適宜設定することができる。例えば、反応器 1 は、石英によって構成することができる。

また、本実施形態においては、理解を容易とするために反応器 1 を装置 10 において 1 つ備える構成を示しているが、反応器 1 が装置 10 において複数設けられる構成としてもよい。

30

また、装置 10 は、放射温度計 17 を備えている構成とすることができる。当該放射温度計 17 を用いてマイクロ波照射によって加熱される触媒 2 の温度（表面温度）を測定することができる。放射温度計 17 も特に限定されず、公知のものを使用することができる。

【0013】

本実施の形態のグラフェン製造装置 10 は、反応器 1 内の触媒 2 にマイクロ波を照射するマイクロ波照射部 3 を備えている。本実施形態の装置 10 において、マイクロ波照射部 3 は、触媒 2 にマルチモードでマイクロ波を照射する。マイクロ波照射部 3 から放射されたマイクロ波は、装置 10 の内部空間 15 において反射しながら進行し、反応器 1 内部の触媒 2 に到達する。

40

マイクロ波照射部 3 は装置 10 に内蔵される電源部 5 からマイクロ波励起電流が供給される回路構成とすることができる。また、マイクロ波照射部 3 から照射されるマイクロ波の出力や周波数は、装置 10 に内蔵される制御部 7 によって制御される回路構成とすることができる。なお、これらマイクロ波照射部 3 と電源部 5、制御部 7 の構成は従来知られているものを使用でき、当業者が適宜設定することができる。例えば、マイクロ波照射部 3 は、マグネトロン等によって構成することができる。

【0014】

図 2 は、本実施形態のグラフェン製造装置 10 の、図 1 において破線 m で囲む領域を示す図である。

反応器 1 に装填され、マイクロ波が照射される触媒 2 は、ニッケル (Ni)、炭化ケイ素

50

(SiC)、およびゼオライトを含んで構成される。

ゼオライトとしては、ベータ型ゼオライト、フェリエライト、モルデナイト、Y型ゼオライト、HZSM-5ゼオライト等を挙げることができ、例えばこれらのうち1種または2種以上が含有されるようにすることができる。また、グラフェンの生産効率の観点から、ゼオライトとしてHZSM-5ゼオライトが触媒2に含有されることが好ましい。

ここで、本実施形態において、触媒2は、発熱部21と、反応促進部23とを備える。発熱部21は、炭化ケイ素を含み、マイクロ波照射部3から放射されたマイクロ波を吸収して加熱される。

また、反応促進部23は、ニッケルおよびゼオライトを含み、加熱された発熱部21から供給される熱によって活性化され、炭素化合物を基質とする反応を促進する。

反応促進部23は、反応器1内において、発熱部21と隣り合う位置に配置される。具体的には、例えば図2に示すような、反応促進部23(23a、23b)が炭素化合物を含むガスが流れる方向に沿って発熱部21(21a、21b、21c)に積層されている構成とすることができる。

なお、本明細書において、隣り合う位置に配置されるとは、発熱部21と反応促進部23とが直接的に接している場合のほか、伝熱可能である仕切り25を介して発熱部21と反応促進部23とが隣り合っている場合も含む概念である。当該仕切り25は、例えば石英ウールなどを用いて構成することができる。

【0015】

触媒2において発熱部21と反応促進部23とを設けることにより、例えば炭化ケイ素、ニッケル、およびゼオライトを均一に混合して触媒2を構成している場合等と比較して、触媒2のグラフェン生成の促進作用をより長く維持できる。また、生成されるグラフェンが反応促進部23およびその近傍に蓄積しやすいので、例えば炭化ケイ素、ニッケル、およびゼオライトを均一に混合して触媒2を構成している場合等と比較して、グラフェンの回収がより容易となる。

【0016】

触媒2の製造方法は特に限定されず、当業者が適宜設定することができる。例えば、反応促進部23が炭素化合物を含むガスが流れる方向に沿って発熱部21に積層されている構成とする場合は、反応器1内において炭化ケイ素を含む粉末体とニッケルを含む粉末体とを炭素化合物のガスが流れる方向に沿って積層することにより構成することができる。

また、炭化ケイ素粉末と無機系接着材とを混ぜ、耐熱性セラミックに塗布したものを得、これを発熱部21としてニッケルを含む反応促進部23に隣り合う位置に配置してもよい。

【0017】

また、本実施形態においては、ニッケル、炭化ケイ素、ゼオライトに加えて他の成分が含有されていてもよい。具体的には、触媒の成形性を高めることができる炭化モリブデンなどを挙げることができる。当該炭化モリブデンは、例えば反応促進部23に含有されるようにすることができる。

本実施形態において、触媒2を構成する成分の比率は特に限定されず当業者が適宜設定することができる。反応器1に装填される触媒2の量なども特に限定されない。また、触媒2を例えば図2に示すような複数の反応促進部23や複数の発熱部21によって構成する場合の、これらの重量や体積での比率も、適宜設定することができる。なお、触媒2の活性をより長く維持できるようにする観点から、触媒2は、炭化ケイ素を含む発熱部とニッケルおよびゼオライトを含む反応促進部を含み、且つ触媒2全体に対しニッケルの割合が20質量%以上(より好ましくは30質量%以上)であることが好ましい。

【0018】

本実施形態のグラフェン製造装置10では、原料として、炭素化合物を含むガスを用いる。炭素化合物として、具体的には、メタン(CH_4)、エタン(C_2H_6)、プロパン(C_3H_8)、ブタン(C_4H_{10})、ベンゼン(C_6H_6)、トルエン(C_7H_8)、キシレン(C_8H_{10})等の炭化水素化合物や、メタノールやエタノールなど揮

10

20

30

40

50

発性有機溶媒を気化させた成分などを挙げることができる。また、本実施形態のグラフェン製造装置の反応器 1 内に供給されるガスは、炭素化合物を 1 種または複数種含んでもよい。

【0019】

本実施形態において、炭素化合物を含むガスを反応器 1 に供給する態様については特に限定されず、ガスボンベやパイプラインから供給する形式など、適宜設定することができる。

【0020】

図 3 は、本実施形態のグラフェン製造装置 10 においてグラフェンを製造する際の処理フローの一例を示す図である。

まず、ステップ S 1 において、導入部 1 A から反応器 1 内に炭素化合物を含むガスを供給し、反応器 1 の内部の空気をすべて当該ガスに置き換える。反応器 1 内に流入させる炭素化合物を含むガスの圧力は、ガスの種類や反応容器 1 内に装填される触媒 2 の体積、反応器 1 の大きさ等に応じて適宜設定することができる。

次に、ステップ S 2 において、マイクロ波照射部 3 からマルチモードでマイクロ波を反応器 1 内の触媒 2 に対して照射し、触媒 2 を加熱によって活性化するとともに、当該活性化された触媒 2 の存在下において接触するガスに含まれる炭素化合物を基質とする反応を進行させる。

マイクロ波照射部 3 から照射されるマイクロ波の出力および周波数については、マルチモードでの照射であって触媒 2 を活性化して炭素化合物を熱分解できる限り特に限定されず、当業者が適宜設定できる。例えば、発振出力を 1000 W と、発振周波数を 2.45 GHz とすることができる。

また、触媒 2 は、マイクロ波照射により、炭素化合物の種類等にも因るが、例えば 500 ~ 800 に加熱される。なお、本実施形態に係る炭素化合物を基質とする反応においては、当該触媒 2 の表面温度を反応温度とすることができる。当該反応温度は、例えば装置 10 が備える放射温度計 17 によって測定することができる。

グラフェンが生成される反応機構については現在のところ必ずしも明確ではないが、例えば以下のようにしてグラフェン生成が進行するものと考えられる。まず、マイクロ波を吸収し自己発熱して周囲に伝熱させるセセプタ成分として寄与する炭化ケイ素から伝えられた熱により、ニッケルが活性化され、炭素化合物の熱分解が促進される。続いて、芳香環程度の細孔径を有するゼオライトの鑄型構造によってグラフェン骨格をなす炭素構造体の合成が誘導されるとともに、ニッケルの炭素成長作用によりグラフェンの 6 員環炭素構造物の成長が促され、グラフェンが生成されるものと考えられる。

続いて、ステップ S 3 において、触媒 2 内に蓄積したグラフェンを含む生成物を反応器 1 から回収する。回収する方法は特に限定されず、当業者が適宜設定することができる。

【0021】

本実施形態のグラフェン製造装置は、グラフェンの製造効率が極めて高く、例えばメタンを原料として用いた場合には反応開始から 30 時間経ても 90% 以上の炭素転換率を維持することができる。

また、従来のグラフェン製造は 1500 ~ 3000 の超高温下で実施されるものが多いが、本実施形態のグラフェン製造装置においては、より低温（例えば 1000 以下）の温度条件でグラフェンの効率的合成を行うことができる。

【0022】

また、炭素化合物としてメタン等を用いる場合には、副生物として水素が生成されるが、副生する水素の純度も極めて高く、CO や CO₂、エチレンやエタン等の C2 成分はほとんど生成しない（触媒 2 の構成によっても変化するが、例えば生成ガス中の水素選択性は 30 時間経時時点でも 95% 以上を示す）。このため、この水素を燃料電池等の高純度水素を原料とするエネルギー発生機に供給することが可能である。すなわち、メタン等の炭化水素の分解反応において、不要な成分が実質的に生成せず、全生成成分を利用することができる。以下に、メタンを炭素化合物として用いた場合の反応式を示す。換言すると、化学反応の

10

20

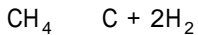
30

40

50

原理上、無駄が非常に抑えられた反応を進行させることができる。

【 0 0 2 3 】



【 0 0 2 4 】

また、本実施形態はメタン等に直接適用できるものであり、近年、重大な課題である温室効果ガスの排出削減にも多大に貢献できる。メタンのグラフェンとしての固定化と高品位原料としての活用、水素社会の実現に向けての応用、そしてCO₂やCOガスを排出させない理想反応の実現プロセスとして、地球規模の問題に対しても全世界的な先駆けプロセスの代表に発展する可能性がある。

10

加えて、本実施形態は例えばメタン分解反応に有効であることから、メタンを主成分とする天然ガス、メタンハイドレート、シェールガス、バイオガスなど多くの低炭素原料からのグラフェン製造技術として広く応用が期待される。とくに本実施形態はバイオガスのメタンにも適用可能であり、天然ガス精製設備がある海浜地域のみならず、都市部や山間部などに点在する下水処理施設や畜産農家などから生じるガスにも応用でき、広くグラフェン原料の供給先を得ることができる。このように国内・外の産業発展に対しても大きく寄与する可能性がある。

【 0 0 2 5 】

以上、本実施形態のグラフェン製造装置について説明したが、本発明はこれに限定されず、他の態様とすることも、もちろん可能である。

20

例えば、触媒の構成について、反応促進部 2 3 が炭素化合物を含むガスが流れる方向に沿って発熱部 2 1 に積層されている場合を挙げて説明したが、発熱部 2 1 と反応促進部 2 3 の配置は、他の構成とすることも、もちろん可能である。

例えば、炭素化合物を含むガスが流れる方向とは垂直な面（図 1 における破線 b b ' に沿った面）において、反応促進部 2 3 と発熱部 2 1 とが例えば同心円状または同心の多角形状等で交互に繰り返し配置されるようにしてもよい（図 4、図 5）。さらにまた、炭素化合物を含むガスが流れる方向とは垂直な面において、円形あるいは多角形状の反応促進部 2 3 が発熱部 2 1 中に点在するように配置することもできる（図 6）。さらにまた、炭素化合物を含むガスが流れる方向とは垂直な面において、反応促進部 2 3 と発熱部 2 1 とが円周方向に交互に並び、反応促進部 2 3 と発熱部 2 1 それぞれが放射状に延びる配置とすることもできる（図 7）。

30

また、本実施形態においてはマイクロ波照射部によるマイクロ波照射として、マルチモードで行う態様を挙げて説明したが、これに限定されず、例えば触媒に対しシングルモードでマイクロ波が照射される態様とすることももちろん可能である。一方、得られるグラフェンの純度の観点、および生成されたグラフェンの回収の観点から、マイクロ波照射部によりマルチモードでマイクロ波照射を行う態様とすることがより好ましい。

【実施例】

【 0 0 2 6 】

以下実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明は実施例のみに限られるものではない。

40

以下に示すように、本実施形態のグラフェン製造装置に係る触媒を調製し、グラフェン生成に係る試験に供した。

【 0 0 2 7 】

実施例 1 に係る触媒

ニッケル（Ni）粉末、HZSM-5ゼオライト（HZSM-5）粉末、および炭化モリブデン（Mo₂C）粉末を物理混合した（当該粉末を以下NHM粉末と称す）。次いで、反応器 1 としての反応管内において、NHM粉末と炭化ケイ素（SiC）粉末を炭素化合物を含むガスが流れる方向に沿って、仕切り 2 5 としての石英ウールを介し、図 2 に示すとおり積層し、触媒を構成した。

50

各成分の比率は、触媒全体に対して、SiC：30質量%、Mo₂C：2.1質量%、Ni：30質量%、HZSM-5：37.9質量%である。

また、触媒における発熱部(21a、21b、21c)および反応促進部(23a、23b)の重量は以下のとおりである。

21a：0.65g、21b：2.8g、21c：2.61g、23a：7.4g、23b：4.78g

【0028】

実施例1に係る反応試験

マルチモード式のマイクロ波反応装置(四国計測工業(株)μ Reactor Ex)を用いて反応試験を行なった。当該マイクロ波反応装置のスペックを以下に示す。また、炭素化合物を含むガスとして、メタンガスを用いた。

発振周波数：2.45GHz

出力：1000W

温度検出：放射温度計によりマイクロ波の出力を制御

寸法・重量：

外形寸法 520W×425D×439H(25kg)

庫内寸法 280W×280D×250H

【0029】

実施例1に係る触媒を装填した反応管をマイクロ波反応装置に設けた炭素化合物を含むガスの導入部および生成ガスの導出部に装着した。

導入部からメタンガスを10ml/minで導入するとともに、マルチモードで反応管内の触媒に対しマイクロ波照射を行い、30時間間欠運転でのべ5日間反応させた。反応温度は触媒の表面温度を放射温度計で計測し、650に設定した。

5日間経過後、生成物を触媒の構成粒子とともに回収し、試料とした。試料をエタノールへ懸濁させ、当該懸濁液の入った容器ごと超音波洗浄機に供し、試料粉末を分散させた。当該分散液をマイクログリッド(コロジオン膜)上に滴下して乾燥させ、透過型電子顕微鏡(TEM)による観察を実施したところ、ニッケル粒子の周囲にグラフェンが生成されていることが確認された。そのTEM写真を図8に示す。

【0030】

実施例2に係る触媒

炭化ケイ素(SiC)、HZSM-5ゼオライト(HZSM-5)、炭化モリブデン(Mo₂C)、およびニッケル粉末(Ni)を物理混合し、次いで混合物をプレスで錠剤成形(20mm×2mm)し、触媒とした。混合した各成分の比率は、触媒全体に対して、SiC：30質量%、Mo₂C：2.1質量%、Ni：30質量%、HZSM-5：37.9質量%である。

【0031】

実施例2に係る反応試験

シングルモードでのマイクロ波照射を行った。

マイクロ波発振器(2450MHz)を導波管で接続したプラズマ発生炉に、実施例2の触媒を、石英製の触媒床(20mm)を用いて装填した。プラズマ発生炉の反応管上部から炭素化合物を含むガスとしてのメタンを10ml/minで導入するとともに、ダウンプローで反応させた。反応温度は触媒の表面温度を放射温度計で計測し、マイクロ波発振器への印加電圧をスライダックで調節して650に設定した。反応は、6時間連続運転で行った。

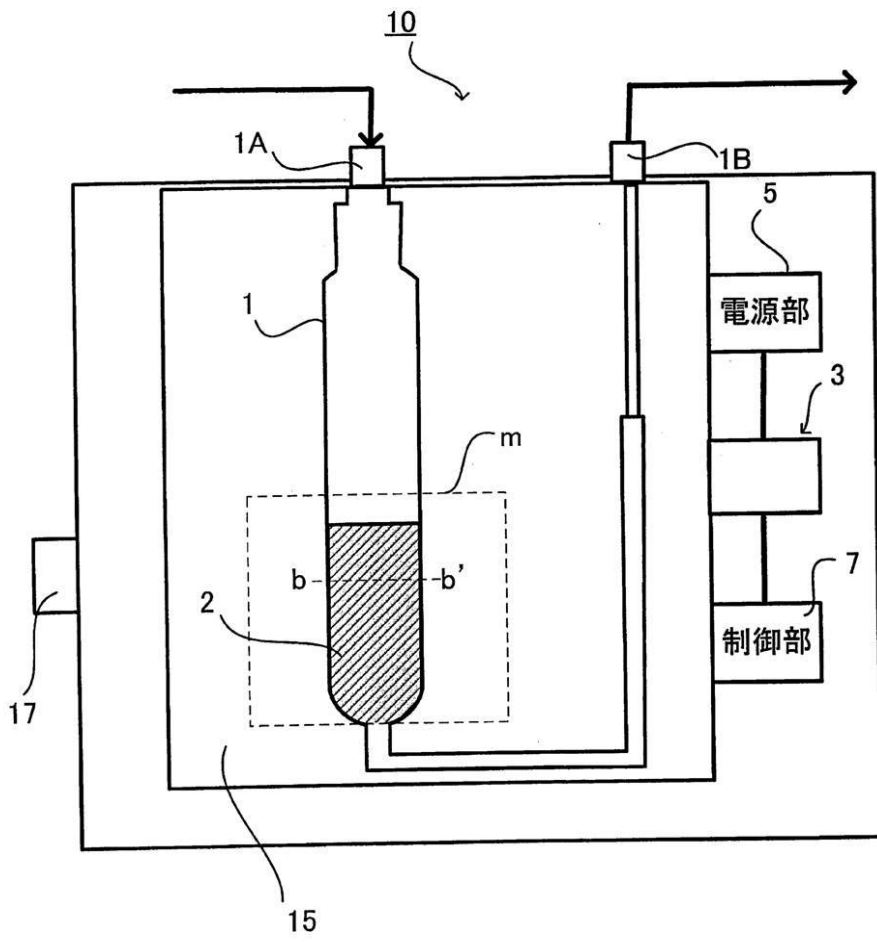
反応終了後、生成物を触媒の構成粒子とともに回収し、実施例1と同様にTEM観察を行ったところ、グラフェンの生成が確認された。

【0032】

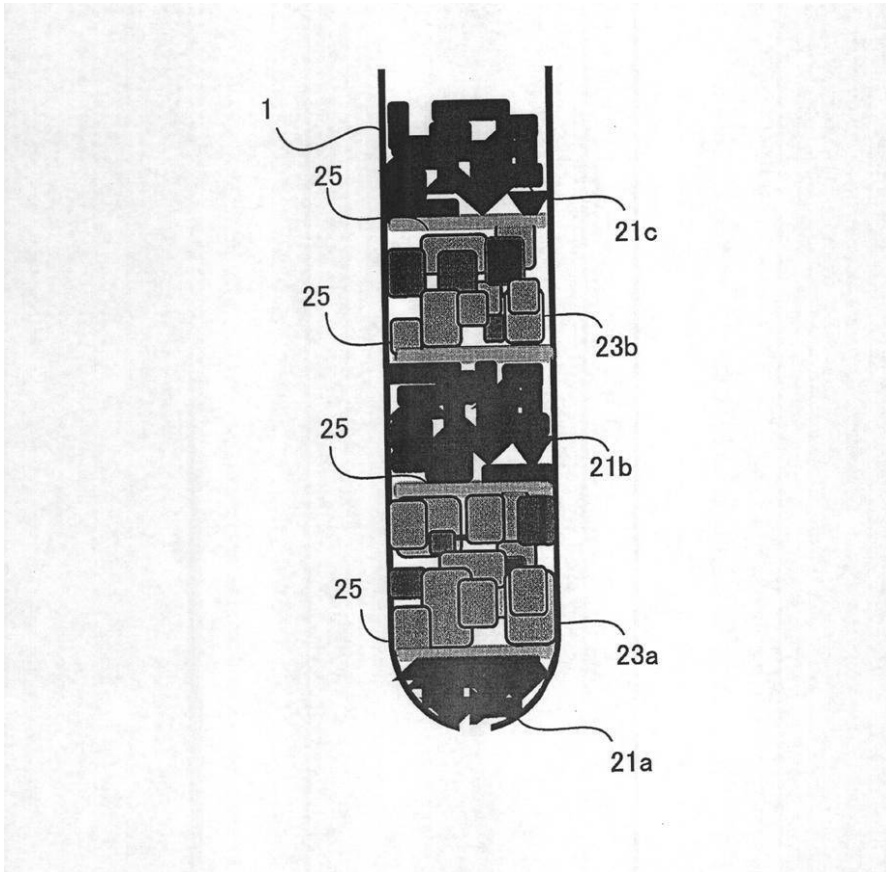
また、実施例1、2により得られた生成物について、そのラマンスペクトルを測定した。図9に、本実施例により得られた生成物のラマンスペクトルを示す。いずれも、主要なラマン活性モードであり、SP²結合の平面性を表すGバンドが表れており、グラフェンの

生成が確認された。

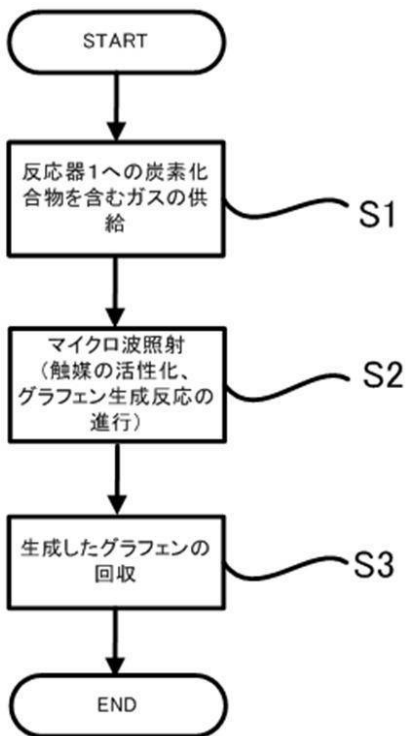
【図1】



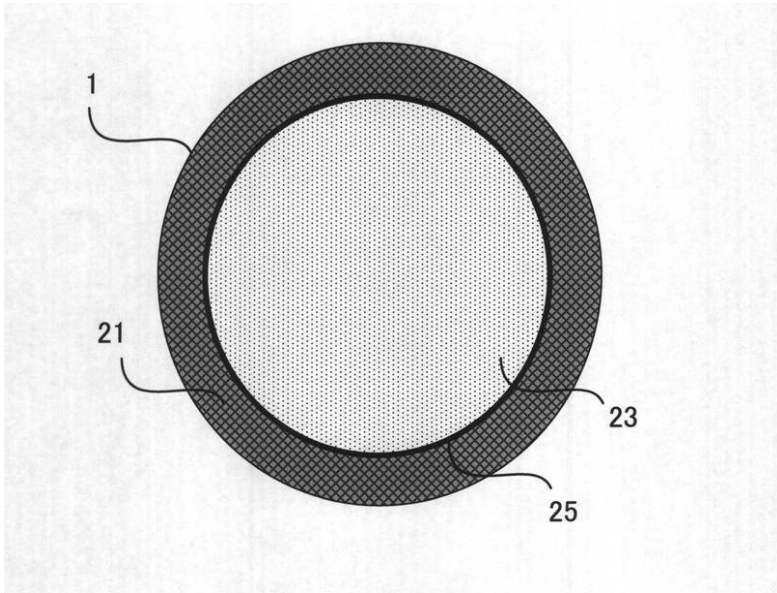
【 図 2 】



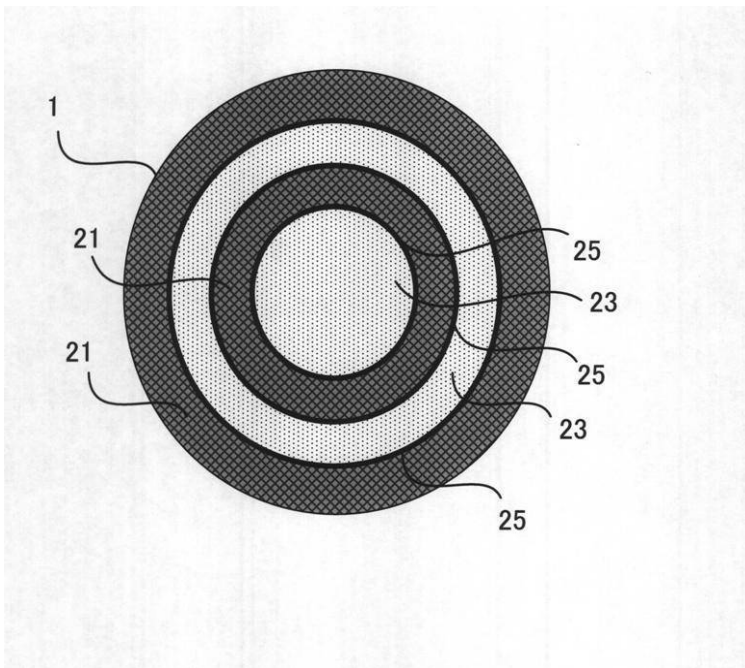
【 図 3 】



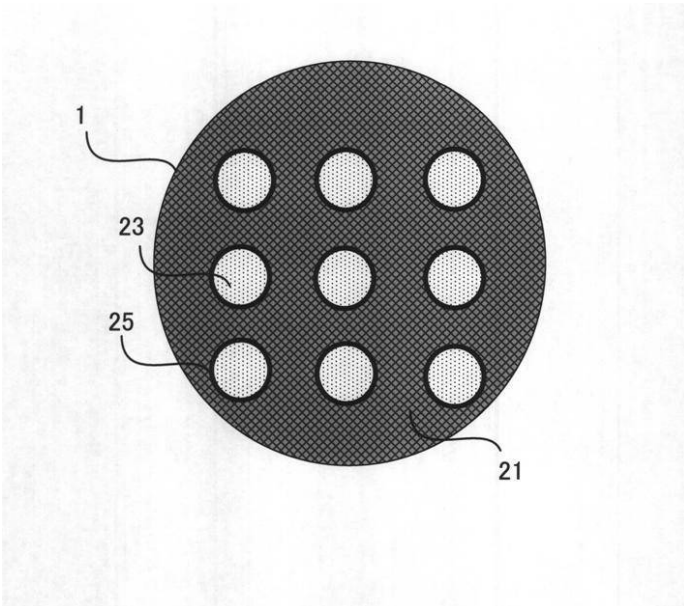
【 図 4 】



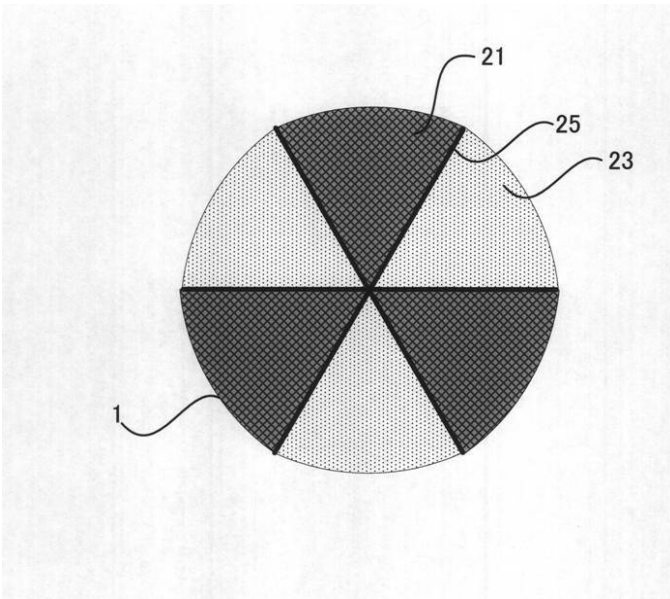
【 図 5 】



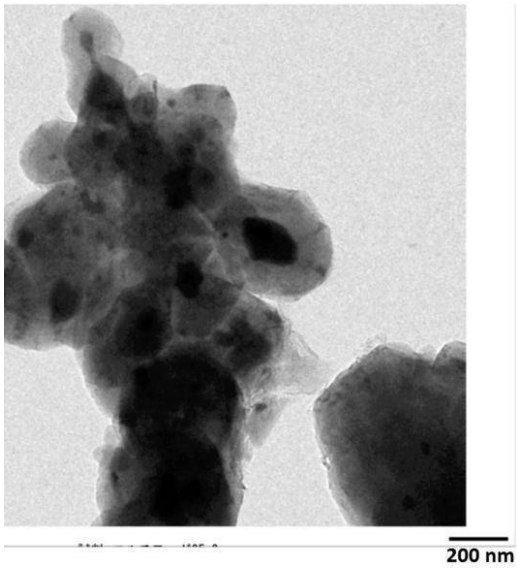
【 図 6 】



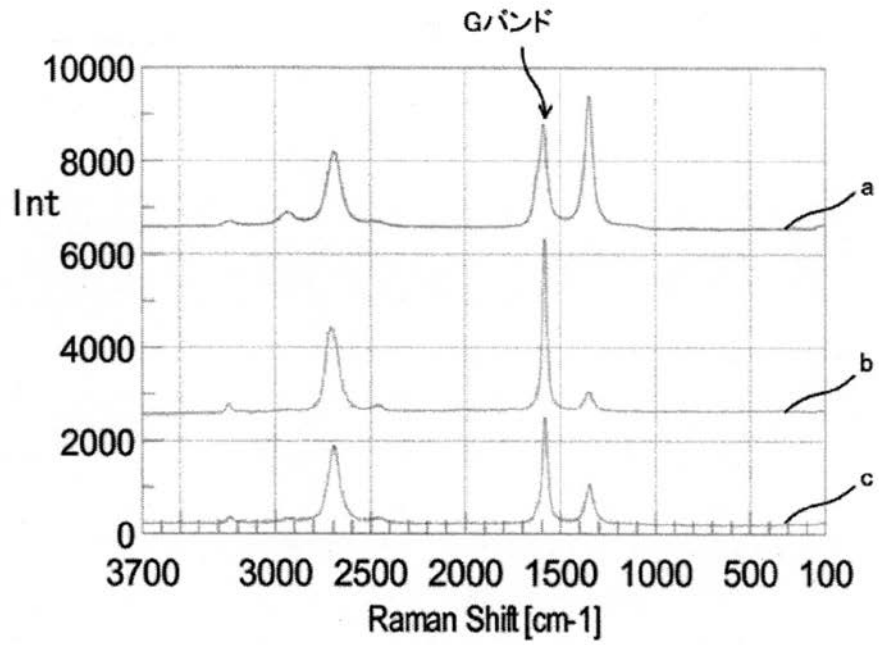
【 図 7 】



【 図 8 】



【 図 9 】



フロントページの続き

(72)発明者 宮越 昭彦

北海道旭川市春光台2条2丁目1-6 独立行政法人国立高等専門学校機構 旭川工業高等専門学
校内

Fターム(参考) 4G146 AA01 AB07 AC16B AD30 BA12 BB22 BC15 BC19 BC33B BC37B
BC42 BC43 BC44 BC46 DA03 DA31
4G169 AA03 AA08 BA07A BA07B BB15A BB15B BC59B BC68A BC68B BD04A
BD04B BD05A BD05B CB81 DA05 EA02Y EE09 FA01 FB07 FB66
ZA11A ZA11B