



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102741161 B

(45) 授权公告日 2014. 06. 25

(21) 申请号 200980100516. 0

(22) 申请日 2009. 04. 02

(30) 优先权数据

107327/08 2008. 04. 16 JP

029129/09 2009. 02. 10 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 03. 25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2009/056878 2009. 04. 02

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/128349 JA 2009. 10. 22

(73) 专利权人 日本瑞翁株式会社

地址 日本东京都

专利权人 独立行政法人产业技术总合研究
所

(72) 发明人 涩谷明庆 川田敬一 荒川公平

畠贤治 汤村守雄

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 张平元

(51) Int. Cl.

C01B 31/02 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1636868 A, 2005. 07. 13, 实施例 1.

JP 特开 2001220674 A, 2001. 08. 14, 实施
例.

CN 1978317 A, 2007. 06. 13, 实施例 1.

CN 101039873 A, 2007. 09. 19, 实施例 1.

CN 1600683 A, 2005. 03. 30, 实施例 1.

CN 1504407 A, 2004. 06. 16, 实施例 1.

审查员 孔令国

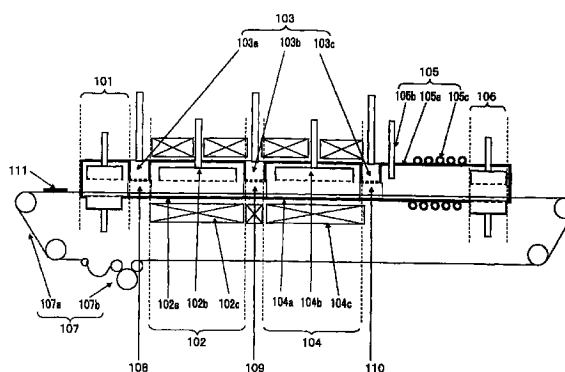
权利要求书2页 说明书18页 附图5页

(54) 发明名称

碳纳米管定向集合体的制造装置及其制造方
法

(57) 摘要

本发明提供一种碳纳米管定向集合体的制造装置及制造方法, 该装置在表面含有催化剂的基材上使碳纳米管定向集合体生长, 包括: 形成单元, 其实现形成工序, 使催化剂的周围环境成为还原气体环境, 并加热催化剂及还原气体中的至少一方; 生长单元, 其实现生长工序, 使催化剂的周围环境成为原料气体环境, 并加热催化剂及原料气体中的至少一方使碳纳米管定向集合体生长; 及传送单元, 其至少将基材从形成单元传送到生长单元。由此可以防止连续制造中 CNT 定向集合体的制造量下降及品质恶化, 与此同时轻易实现装置大型化从而可提高 CNT 定向集合体的制造效率。



1. 一种碳纳米管定向集合体的制造装置,其是在表面含有催化剂的基材上,使碳纳米管定向集合体生长的装置,其特征在于,包括:

形成单元,其实现形成工序,使所述催化剂的周围环境成为还原气体环境,并加热所述催化剂及所述还原气体中的至少一方;

生长单元,其实现生长工序,使所述催化剂的周围环境成为原料气体环境,并加热所述催化剂及所述原料气体中的至少一方使碳纳米管定向集合体生长;及

传送单元,其至少将所述基材从所述形成单元传送到所述生长单元。

2. 如权利要求1所述的碳纳米管定向集合体的制造装置,其中各单元的炉内空间通过连接部在空间上连接,且该制造装置的特征在于,包括气体混入防止装置,以防止气体相互混入各单元的炉内空间。

3. 如权利要求2所述的碳纳米管定向集合体的制造装置,其特征在于,所述气体混入防止装置是,用于将所述形成单元内的还原气体环境中的碳原子数浓度保持在 5×10^{22} 个/ m^3 以下的装置。

4. 如权利要求1或2所述的碳纳米管定向集合体的制造装置,其特征在于,暴露在所述还原气体或者所述原料气体中的装置部件中的至少一个是由耐热合金构成。

5. 如权利要求1或2所述的碳纳米管定向集合体的制造装置,其特征在于,所述生长单元具备催化剂活化物质添加部。

6. 如权利要求1或2所述的碳纳米管定向集合体的制造装置,其特征在于,该装置具有冷却单元。

7. 一种碳纳米管定向集合体的制造方法,其是在表面含有催化剂的基材上使碳纳米管定向集合体生长的方法,其特征在于,

使用形成单元和生长单元,其中该形成单元实现形成工序,使所述催化剂的周围环境成为还原气体环境,并加热所述催化剂及所述还原气体中的至少一方,且该生长单元实现生长工序,使所述催化剂的周围环境成为原料气体环境,并加热所述催化剂及所述原料气体中的至少一方使碳纳米管定向集合体生长,

并进行所述形成单元中所述形成工序和所述生长单元的所述生长工序。

8. 如权利要求7所述的碳纳米管定向集合体的制造方法,其特征在于,各单元的炉内空间通过连接部在空间上连接,使用气体混入防止装置防止气体相互混入各单元的炉内空间中。

9. 如权利要求7或8所述的碳纳米管定向集合体的制造方法,其特征在于,所述还原气体环境中的碳原子数浓度保持在 5×10^{22} 个/ m^3 以下。

10. 如权利要求7或8所述的碳纳米管定向集合体的制造方法,其特征在于,所述原料气体环境为高碳浓度环境,上述高碳浓度环境是原料气体相对于全体流量的比例为2~20%的生长环境。

11. 如权利要求7或8所述的碳纳米管定向集合体的制造方法,其特征在于,所述原料气体环境含有催化剂活化物质。

12. 如权利要求11所述的碳纳米管定向集合体的制造方法,其特征在于,上述催化剂活化物质是含有氧的物质。

13. 如权利要求11或12所述的碳纳米管定向集合体的制造方法,其特征在于,上述生

长工序在 400℃～1100℃的范围进行。

14. 如权利要求 7 或 8 所述的碳纳米管定向集合体的制造方法,其特征在于,该方法还具有使用传送单元将基板从上述形成单元传送到上述生长单元的工序。

15. 如权利要求 7 或 8 所述的碳纳米管定向集合体的制造方法,其特征在于,使用入口净化部防止外部空气从基材入口混入装置炉内。

16. 如权利要求 7 或 8 所述的碳纳米管定向集合体的制造方法,其特征在于,使用出口净化部防止外部空气从基材出口混入装置炉内。

碳纳米管定向集合体的制造装置及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种碳纳米管定向集合体的制造装置,涉及连续制造时不会伴随品质恶化而能够显著提高制造效率的碳纳米管定向集合体的制造装置及其制造方法。

背景技术

[0002] 碳纳米管(以下也称之为 CNT)是一种碳结构体,其具有以平面六角形状配置之碳原子所构成的碳薄片被封闭成圆筒状的结构。这一 CNT 既有多壁的也有单壁的,但无论哪一种,在其力学强度、光学特性、电子特性、热学特性、分子吸附功能等方面,有望作为电子设备材料、光学元件材料、导电性材料等功能性材料来发展。

[0003] 在 CNT 中单壁 CNT 不仅在电子特性(极高的电流密度)、热学特性(匹敌于钻石的热传导性),光学特性(在光通信带波长区域的发光)、氢储藏能力以及金属催化剂载体能力等各种特性上比较出色,并且还具备半导体与金属的两种特性,故在作为纳米电子设备、纳米光学元件以及能量储藏体等材料方面备受关注。

[0004] 将 CNT 有效地利用在这些用途上时,多根 CNT 定向于特定方向并形成集中的束状、膜状,或者块状的集合体,而这一 CNT 集合体最好发挥电气、电子性以及光学等功能特性。而且, CNT 集合体其长度(高度)以更长为好。估计若研制出这种定向的 CNT 集合体, CNT 的应用领域将会实现飞跃性的扩大。

[0005] 作为这一 CNT 的制造方法之一,化学气相生长法(以下也称之为 CVD 法)已广为人知(参照专利文献 1 等)。这一方法的特征在于,在约 500℃~1000℃的高温环境下,将含有碳的气体(以下称之为原料气体)接触于作为催化剂的金属微粒,并在诸般改变催化剂的种类、配置等,或者碳化合物的种类、反应条件等的状态下也能够制造 CNT,故作为适合大量制造 CNT 的方法备受关注。而且,这一 CVD 法的优点在于,不仅都可以制造单壁碳纳米管(SWCNT)和多壁碳纳米管(MWCNT),而且还利用担载催化剂的基板,从而可以制造多个垂直地定向于基板面的 CNT。

[0006] CVD 方法中的 CNT 合成工序分为形成工序和生长工序这两个工序进行。其中,在形成工序中载在基板上的金属催化剂,通过暴露于高温氢气(以下称之为还原气体)以实现还原。在其后的生长工序中,通过使含有催化剂活化物质的原料气体接触于催化剂使得 CNT 生长。

[0007] 在实行这种形成工序和生长工序时,为了使被还原的催化剂在形成工序和生长工序之间不暴露于外部空气之中,而在同一炉内进行形成工序和生长工序。实行这种形成工序和生长工序时,为了使被还原的催化剂在形成工序和生长工序之间不会暴露于外部空气中,形成工序和生长工序是在同一炉内进行。

[0008] 通常的 CVD 方法中, CNT 的合成过程中产生的碳类杂质被覆催化剂颗粒,导致催化剂容易失去活性, CNT 则无法高效生长。因此,通常在把 CVD 时的原料气体的体积分率控制在 0.1~1%左右的低碳浓度环境中进行合成。由于原料气体的供给量与 CNT 制造量成比例,尽可能地在高碳浓度环境中进行合成,这直接关系到制造效率的提高。

[0009] 近年来,在 CVD 方法中,提出了与原料气体一起将水等催化剂活化物质接触于催化剂,以显著增大催化剂的活性及寿命的技术(以下称之为超速生长法(Super Growth 法)。参照非专利文献 1)。一般认为,催化剂活化物质具有去除覆盖了催化剂微粒的碳类杂质,并清洁催化剂基底的效果,从而能够显著提高催化剂的活性,同时还能延长催化剂的寿命。因此,成功地实现了即使在通常使催化剂失去活性的高碳浓度环境(CVD 时的原料气体的体积分率为 2~20%左右)之下,也不会失去催化剂活性,并能显著提高 CNT 的制造效率。在担载催化剂的基板上适用超速生长法而合成的 CNT,其特征在于,比表面积高,一个个 CNT 形成定向于规则方向集合的集合体,并且体积密度低(以下称之为 CNT 定向集合体)。

[0010] 以往,CNT 集合体是纵横比高的一维细长的柔软性物质,并且由于强烈的范德华力,容易构成无秩序、无定向、且比表面积小的集合体。而且,一旦形成无秩序、无定向的集合体,若要重新构筑其定向是极其困难的,故制造具有成形加工特性和比表面积定向性高的 CNT 集合体很困难。但是,一般认为利用超速生长法能够制造出比表面积高、具有定向性、且具有各种形态、形状的成形加工特性的 CNT 定向集合体,因此作为物质、能量储藏材料,能够应用于超级电容器的电极或具有指向性的传热、放热材料等各种用途上。

[0011] 以往,作为利用 CVD 方法来实现 CNT 连续制造的制造装置,有很多提案。例如,利用输送带或转盘等传送装置,连续向合成炉内传送基材的方法(参照专利文献 2~4)。但是,在利用超速生长法连续制造 CNT 定向集合体时,已发现了产生以往的合成法里所没有的,来源于高碳环境下以及/或者催化剂活化物质特有的技术问题。

[0012] [背景技术文献]

[0013] 专利文献 1:日本国公开专利公报[特开 2003-171108 号公报(公开日:2003 年 6 月 17 日)]

[0014] 专利文献 2:日本国公开专利公报[特开 2006-16232 号公报(公开日:2006 年 1 月 19 日)]

[0015] 专利文献 3:日本国公开专利公报[特开 2007-91556 号公报(公开日:2007 年 4 月 12 日)]

[0016] 专利文献 4:日本国公开专利公报[特开 2007-92152 号公报(公开日:2007 年 4 月 12 日)]

[0017] 非专利文献:Kenji Hata et al.,Water-Assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single-Walled Carbon Nanotubes, SCIENCE, 2004. 11. 19, VOL. 306, pp. 1362-1364.

发明内容

[0018] [发明要解决的课题]

[0019] 如果利用超速生长法制造 CNT 定向集合体,炉内壁面上会附着大量的非晶体碳或石墨等 CNT 以外的碳类副生物(以下称之为碳秽)。这是由于超速生长法中的原料气体环境为高碳浓度环境所造成的。而这一碳秽的附着,随着连续制造变得更为显著。通过经验得知,如果由于连续制造而造成炉内蓄积一定程度的碳秽,会发生 CNT 定向集合体的制造量下降以及品质恶化的问题。

[0020] 以往,这一问题的解决方法是,向炉内导入含氧气体(空气)并加热,使碳秽气化

以除去之的方法（以下称之为“空气加热清洁法”）。但进行这一作业，就会中断制造工作，产生制造效率下降的问题。

[0021] 而且，这样的空气加热清洁法，其炉壁由石英构成时是有效的，但如果由耐热合金等金属构成则会出现问题而无法进行。这是由于空气加热清洁法会氧化炉壁表面，导致金属氧化膜的产生。特别是，浸一次碳的耐热合金的耐氧化性显着下降。超速生长法的生长工序条件是高碳环境，因此其炉壁表面更容易浸碳，其耐氧化性也显着下降。如果对浸过碳的炉壁进行空气加热清洁法，非晶体碳以及石墨等碳类副生物气化而被除掉。但是，炉壁表面被氧化，金属氧化膜在炉壁表面产生并剥离。已发现如果在被氧化的炉内进行制造，被氧化的炉壁面及金属氧化膜上会附着大量的碳，导致 CNT 定向集合体的制造量显着下降以及品质恶化。

[0022] 石英具有高温中稳定且放出的杂质量少这种特性，因此经常被用作 CNT 合成炉的壁材。但缺点是，其加工精确度及自由度不高，还容易受冲击破损。将合成炉大型化是进一步提高 CNT 制造效率的有效方法之一。但石英具有如上所述问题，因此装置的大型化非常困难。但是，如果使用金属作为壁材，则无法适用空气加热清洁法，因此无法解决连续制造时 CNT 定向集合体的制造量下降及品质恶化的这一问题。

[0023] 作为炉内的碳秽造成 CNT 定向集合体的制造量下降及品质恶化的机制，推测有如下 2 个主要原因。

[0024] 1. 形成工序中的还原气体和碳秽的化学反应

[0025] 形成工序和生长工序在同一炉内连续反复进行，因此，生长工序中附着于炉壁上的碳秽，在形成工序时暴露在还原气体之中。800℃左右的高温下，碳秽和还原气体中的氢气发生化学反应，产生烃类气体（主要是甲烷气体）。如果附着在炉壁上的碳秽增多，由此产生的烃类气体的量也相应增多，这会阻碍 CNT 生长所必要的催化剂的还原，并造成 CNT 定向集合体的制造量下降及品质恶化。

[0026] 2. 生长工序中的催化剂活化物质和碳秽的化学反应

[0027] 附着在炉壁上的碳秽，在生长工序时与催化剂活化物质接触。在 800℃左右的高温下，碳秽和催化剂活化物质发生化学反应，产生一氧化碳及二氧化碳等低碳数的含氧化合物。如果，附着在炉壁上的碳秽蓄积，与碳秽发生化学反应的催化剂活化物质的量也相应增多，造成原料气体环境的气体组成脱离 CNT 生长的最佳条件，并造成 CNT 定向集合体的制造量下降及品质恶化。

[0028] 本发明是为了消解上述以往技术的不便而提出的方案，目的为防止连续制造时所产生的 CNT 定向集合体的制造量的下降及品质恶化的问题，并使装置大型化变得容易，以提高 CNT 定向集合体的制造效率。

[0029] 解决课题的手段

[0030] 为了达到上述目的，作为本发明举例所示侧面的碳纳米管定向集合体的制造装置是一种在表面含有催化剂的基材上，使碳纳米管定向集合体生长的装置，其特征在于包括：形成单元，其实现形成工序，使催化剂的周围环境成为还原气体环境，并加热催化剂及还原气体中的至少一方；生长单元，其实现生长工序，使催化剂的周围环境成为原料气体环境，并加热催化剂及原料气体中的至少一方，使碳纳米管定向集合体生长；及传送单元，其至少将基材从形成单元传送到生长单元。

[0031] 在此,各单元的炉内空间通过连接部在空间上连接,还可具有气体混入防止装置,以防止气体相互混入各单元的炉内空间。

[0032] 气体混入防止装置还可以是用来把形成单元内的还原气体环境中的碳原子数浓度保持在 5×10^{22} 个 / m^3 以下的装置。

[0033] 这一碳纳米管定向集合体的制造装置中,暴露在还原气体或者原料气体中的装置部件中的至少一个,可以由耐热合金构成。生长单元还可以具备催化剂活化物质添加部。碳纳米管定向集合体的制造装置还可以拥有冷却单元。

[0034] 作为本发明另一个举例所示侧面,碳纳米管定向集合体的制造方法是一种在表面含有催化剂的基材上,使碳纳米管定向集合体生长的制造方法,其特征在于利用形成单元和生长单元,其中该形成单元实现形成工序,使催化剂的周围环境成为还原气体环境,并加热催化剂及还原气体中的至少一方,且该生长单元是实现生长工序,使催化剂的周围环境成为原料气体环境,并加热催化剂及原料气体中的至少一方,使碳纳米管定向集合体得到生长,该制造方法并进行形成单元的形成工序和生长单元的生长工序。

[0035] 这一碳纳米管定向集合体的制造方法中,可以将还原气体环境中的碳原子数浓度保持在 5×10^{22} 个 / m^3 以下。原料气体环境是高碳浓度环境,也可以含有催化剂活化物质。

[0036] 下面,本发明的又一个目的或者其他特征,通过以下参照附图说明的最佳实施形态来揭示。

[0037] [发明效果]

[0038] 藉由分别各自设置实现形成工序的单元和实现生长工序的单元,就能防止在形成炉内壁上附着碳秽,因此,就算是连续制造时,其形成工序也不受到阻碍,可防止 CNT 定向集合体的制造量下降以及品质恶化。而且,如果原料气体混入形成炉内空间一侧,则形成工序中催化剂的还原将受到阻碍。因此,通过利用气体混入防止装置将还原气体环境中的碳原子数浓度保持在 5×10^{22} 个 / m^3 以下,则形成工序中的催化剂的还原不会受到阻碍,能维持 CNT 定向集合体的制造量以及品质。

[0039] 而且,暴露在还原气体或者原料气体中的装置部件中的至少一个由耐热合金构成,使得制造装置的大容量化变得容易,并在推进 CNT 的大量生产方面发挥很大的效果。

[0040] 而且,通过在催化剂的周围环境里添加催化剂活化物质,不仅可以提高催化剂活性的维持和 CNT 的生长速度,又能防止连续制造时的 CNT 定向集合体的制造量下降及品质恶化。

[0041] 而且,用于冷却基材冷却工序作为生长工序的次工序,藉由追加实现该冷却工序的冷却单元,,可以防止 CNT、催化剂、基材的氧化,并防止 CNT 定向集合体的制造量下降以及品质恶化。

附图说明

[0042] 图 1 是表示本发明的制造装置第一例所涉及的制造装置的概略构成的方块图。

[0043] 图 2 是表示本发明的制造装置第二例所涉及的制造装置的概略构成的方块图。

[0044] 图 3 是表示本发明的第二验证例中所使用的制造装置的概略构成的方块图。

[0045] 图 4 是表示本发明的第三验证例所涉及的实验结果的图表。

[0046] 图 5 是表示本发明的第四验证例所涉及的实验结果的图表。

- [0047] [附图标记说明]
- [0048] 101, 201 入口净化部
- [0049] 102, 202 形成单元
- [0050] 102a, 202a 形成炉
- [0051] 102b, 202b 还原气体喷射部
- [0052] 102c, 202c 加热器
- [0053] 103, 203 气体混入防止装置
- [0054] 103a-103c 排气部
- [0055] 104, 204 生长单元
- [0056] 104a, 204a 生长炉
- [0057] 104b, 204b 原料气体喷射部
- [0058] 104c, 204c 加热器
- [0059] 105, 205 冷却单元
- [0060] 105a, 205a 冷却炉
- [0061] 105b, 205b 冷却气体喷射部
- [0062] 105c, 205c 水冷冷却管
- [0063] 106, 206 出口净化部
- [0064] 107, 207 传送单元
- [0065] 107a 网带
- [0066] 107b 传送带驱动部
- [0067] 108-110, 208 连接部
- [0068] 111, 209, 301 催化剂基板（基材）
- [0069] 203a-203g 闸阀
- [0070] 207a 机械臂
- [0071] 302 基板支架
- [0072] 303 气体喷射部
- [0073] 304 反应炉
- [0074] 305 加热器
- [0075] 306 排气口

具体实施方式

[0076] 下面, 详细说明为实施本发明的较佳形态。

[0077] (CNT 定向集合体)

[0078] 本发明所制造的 CNT 定向集合体是指, 从基材生长的多数 CNT 定向于特定的方向的构造体。CNT 定向集合体的较佳比表面积是, 如果 CNT 主要为未开口的状态, 则是 $600\text{m}^2/\text{g}$ 以上, 如果 CNT 主要为开口的状态, 则是 $1300\text{m}^2/\text{g}$ 以上。如果比表面积为 $600\text{m}^2/\text{g}$ 以上的未开口者, 或者 $1300\text{m}^2/\text{g}$ 以上的开口者, 则金属等杂质或者碳类杂质少 (例如, 重量的百分之几十 (40% 左右) 以下), 因此较为理想。

[0079] 重量密度为 $0.002\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.2\text{g}/\text{cm}^3$ 。如果重量密度不满 $0.2\text{g}/\text{cm}^3$, 则构成 CNT 定

向集合体的 CNT 之间的结合变弱。因此,将 CNT 定向集合体搅拌在溶剂等时,使其均匀分散这一作业变得简单。即,如果设定其重量密度为 $0.2\text{g}/\text{cm}^3$ 以下,则轻易获得均质的分散液。如果设定重量密度为 $0.002\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,则提高 CNT 定向集合体的一体性,使其难以分散,操作变得容易。

[0080] 为了使 CNT 定向集合体显示其定向性及高比表面积, CNT 定向集合体的高度(长度)在 $10\mu\text{m}$ 以上 10cm 以下的范围为佳。设定其高度为 $10\mu\text{m}$ 以上,则能够提高其定向性。而设定其高度为 10cm 以下,则能够在短时间内完成生成,故能够抑制碳类杂质的附着,并提高比表面积。

[0081] (基材)

[0082] 基材是能够在其表面担载碳纳米管催化剂的部件,如果在 400°C 以上的高温下也能维持其形状,并对 CNT 的制造具有实际效果的,都可以适当使用。作为其材质可举出铁、镍、铬、钼、钨、钛、铝、锰、钴、铜、银、金、白金、铌、钽、铅、锌、镓、铟、镓、锗、砷、铟、磷及锑等金属以及包含这些金属的合金及氧化物或硅、石英、玻璃、云母、石墨及钻石等非金属,和陶瓷等。金属材料比硅及陶瓷成本低,故比较合适,特别是 Fe-Cr(铁-铬)合金、Fe-Ni(铁-镍)合金、Fe-Cr-Ni(铁-铬-镍)合金等更为适宜。

[0083] 基材的形态,除了平板状以外,还可以是薄膜状,块状,或者粉末状等。但是大量制造时,表面积比体积大的形态更为有利。

[0084] (浸碳防止层)

[0085] 在这一基材的表面及里面的至少一面上可形成浸碳防止层。当然,最好是在表面及里面这两面都形成浸碳防止层。这一浸碳防止层是在碳纳米管的生成工序中,用于防止基材浸碳而变形的保护层。

[0086] 浸碳防止层最好是由金属或者陶瓷材料构成。特别是由浸碳防止效果好的陶瓷材质构成为佳。作为金属可举出铜及铝等。作为陶瓷材料可举出氧化铝、氧化硅、氧化锆、氧化镁、氧化钛、二氧化硅、氧化铝、氧化铬、氧化硼、氧化钙、氧化锌等氧化物,和氮化铝、氮化硅等氮化物。其中,氧化铝和氧化硅的浸碳防治效果较好,故优选使用氧化铝和氧化硅。

[0087] (催化剂)

[0088] 催化剂载在基材或者浸碳防止层上。作为催化剂,如果是对迄今 CNT 制造有实际效果的都可以适当使用。例如,铁、镍、钴、钼以及这些的氯化物及合金,而且,这些还可以进一步与铝、氧化铝、二氧化钛、氮化钛、氧化硅进行复合化,并且也可形成层状。可举例铁-钼薄膜、氧化铝-铁薄膜、氧化铝-钴薄膜以及氧化铝-铁-钼薄膜、铝-铁薄膜、铝-铁-钼薄膜等。而催化剂的存在量,如果对迄今 CNT 的制造有实际效果的范围内均可使用。例如,使用铁时,其制膜厚度是 0.1nm 以上 100nm 以下为佳, 0.5nm 以上 5nm 以下则更佳, 0.8nm 以上 2nm 以下则最佳。

[0089] 在基材表面形成催化剂,可采用湿加工或者干法加工任何一种。具体而言,可利用溅射蒸镀法或将金属微粒分散在适当的溶剂的液体涂布、烧成法等。而且可以并用适用了广为人知的光刻法和奈米压印等技术的图案化方法,也可使催化剂具有任一形状。

[0090] 本发明的制造方法中,根据在基板上成膜的催化剂的图案化方法及 CNT 的生长时间,可以任意控制 CNT 定向集合体的形状。如薄膜状、圆柱状、角柱状及其他复杂形状。特别是薄膜状的 CNT 定向集合体,比起其长度和宽度尺寸,其厚度尺寸极其小,但通过催化剂

的图案化方法能够任意控制其长度和宽度尺寸,而根据构成 CNT 定向集合体的各 CNT 生长时间能够任意控制其厚度尺寸。

[0091] (还原气体)

[0092] 还原气体通常是具有催化剂的还原、适合于催化剂的 CNT 生长的状态的微粒化的促进、催化剂的活性提高等,其中至少一个效果,并在生长温度中是气体状的气体。如果对迄今 CNT 制造有实际效果的就可以适当使用,而最为典型的是具有还原性质的气体。例如,可以适用氢气、氨气、水蒸气以及这些的混合气体。而且,还可以是将氦气、氩气、氮气等惰性气体与氢气混入的混合气体。还原气体通常用于形成工序,但也可以适当的用于生长工序中。

[0093] (原料气体)

[0094] 作为本发明中用于 CNT 生成的原料,如果是对迄今 CNT 制造有实际效果的就可以适当使用。而通常是在生长温度中具有原料碳源的气体。其中,甲烷、乙烷、乙烯、丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷丙烯以及乙炔等烃较为适宜。除此之外,也可以是甲醇、乙醇等低级醇或丙酮、一氧化碳等低碳数含氧化合物。也可以使用这些的混合物。而且,原料气体还可以用惰性气体加以稀释。

[0095] (惰性气体)

[0096] 作为惰性气体,如果在 CNT 生长的温度下无活性,并与生长的 CNT 不产生反应的气体即可,而且迄今对 CNT 制造有实际效果的就可以适当使用。可举出,氦、氩、氢、氮、氖、氮、二氧化碳及氯等以及这些的混合气体。特别是氮、氢、氩、氢及这些的混合气体更为适宜。

[0097] (催化剂活化物质)

[0098] 在 CNT 生长工序中,还可添加催化剂活化物质。添加催化剂活化物质,可进一步改善碳纳米管的制造效率和纯度。这里所使用的催化剂活化物质,通常是含氧物质,而且在生长温度下不给 CNT 造成很大损坏的物质即可。除了水之外,例如,硫化氢、氧气、臭氧、酸性气体、氧化氮、一氧化碳及二氧化碳等低碳数含氧化合物或者乙醇、甲醇等醇类或四氢呋喃等醚类、丙酮等酮类、醛类、酯类、氧化碳及这些的混合物为有效。其中,水、氧气、二氧化碳及一氧化碳或者四氢呋喃等醚类较佳,而水最为适宜。

[0099] 催化剂活化物质的添加量没有特别限制,通常微量就可以。例如,如果是水就设在 10ppm 以上 10000ppm 以下范围,以 50ppm 以上 1000ppm 以下为佳,100ppm 以上 700ppm 以下则更佳。

[0100] 目前如下推测催化剂活化物质的功能机制。即,在 CNT 的生长过程中,如果次要发生的非晶体碳和石墨等附着于催化剂上,则催化剂失去活性,并阻碍 CNT 的生长。但一般认为如果存在催化剂活化物质,则由于能够将非晶体碳或石墨等氧化成一氧化碳或者二氧化碳,使得气化,故体现其功能,即净化催化剂,提高催化剂的活性并延长活性寿命(催化剂活化作用)。

[0101] 通过这一催化剂活化物质的添加,提高催化剂的活性并延长其寿命。不添加时最多 2 分左右就结束的 CNT 的生长,在添加了催化剂活化物质之后能够持续几十分,而且,其生长速度增加到 100 倍以上,甚至是 1000 倍。结果,能够得到其高度显着增长的 CNT 定向集合体。

[0102] (高碳浓度环境)

[0103] 高碳浓度环境是指,相对于全体流量的原料气体的比例为 2 ~ 20%左右的生长环境。不使用催化剂活化物质的化学气相生长法中,如果提高碳浓度,CNT 的合成过程中产生的碳类杂质覆盖催化剂微粒,导致催化剂容易失去活性,CNT 不能有效地生长。因此,在相对于全体流量的原料气体的比例为 0.1 ~ 1%左右的生长环境(低碳浓度环境)中进行合成。

[0104] 催化剂活化物质存在下,催化活性显著提高,因此,就算在高碳浓度环境下,催化剂也不失去活性,因而能够进行长时间的 CNT 生长,同时还能显著提高生长速度。但是,比起低碳浓度环境,在高碳浓度环境下,碳秽将大量地附着在炉壁等上。

[0105] (炉内压力)

[0106] 10^2Pa 以上 10^7Pa (100 气压)以下为佳, 10^4Pa 以上 $3 \times 10^5\text{Pa}$ (3 大气压)以下为更佳。

[0107] (反应温度)

[0108] 使 CNT 生长的反应温度是,可把金属催化剂、原料碳源,及反应压力等考虑在内适当地决定。但如果为了除掉成为催化剂失去活性的原因的次要生成物而包括添加催化剂活化物质的工序时,则最好设定在能够充分体现其效果的温度范围。即,最佳温度范围是,催化剂活化物质能够除去非晶体碳及石墨等的次要生成物的温度设为下限值,而主生成物 CNT 不被催化剂活化物质氧化的温度设为上限值。

[0109] 具体而言,作为催化剂活化物质使用水时,其温度最好设在 $400^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 。在 400°C 以下,无法体现催化剂活化物质的效果,而在 1000°C 以上,则催化剂活化物质与 CNT 产生反应。

[0110] 而且,作为催化剂活化物质使用二氧化碳时,其温度最好设在 $400^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ 以下。在 400°C 以下,不体现催化剂活化物质的效果,而在 1100°C 以上,则与 CNT 产生反应。

[0111] (形成工序)

[0112] 形成工序是,使载在基材上的催化剂的周围环境成为还原气体环境,并加热催化剂和还原气体中的至少一方的工序。通过这一工序,体现催化剂的还原、适合于催化剂的 CNT 生长的状态的微粒化的促进、催化剂的活性提高等至少一个效果。例如,催化剂为氧化铝-铁薄膜时,铁催化剂得到还原成为微粒,氧化铝层上形成多数纳米大小的铁微粒。由此,催化剂被配制成适合于 CNT 定向集合体的制造的催化剂。

[0113] (生长工序)

[0114] 生长工序是,使通过形成工序处于适合于 CNT 定向集合体制造的状态的催化剂的周围环境成为原料气体环境,并加热催化剂及原料气体中的至少一方,使 CNT 定向集合体生长的工序。

[0115] (冷却工序)

[0116] 生长工序结束之后,在惰性气体下冷却 CNT 定向集合体、催化剂、基材的工序。生长工序结束之后 CNT 定向集合体、催化剂、基材都处于高温状态,因此如果放置在氧气存在环境下就有可能发生氧化现象。为了防止发生这一现象,在惰性气体环境下,优选将 CNT 定向集合体、催化剂、基材冷却至 400°C 以下, 200°C 以下则更佳。

[0117] (制造装置)

[0118] 本发明的制造装置,大致由入口净化部、形成单元、生长单元、传送单元、气体混入

防止装置、连接部、冷却单元、出口净化部构成。下面详细说明各个构成部分。

[0119] (入口净化部)

[0120] 入口净化部是,用于防止外部空气从基材入口混入装置炉内的一套装置。其具有将传送至装置内的基材的周围环境置换成净化气体的功能。例如,用于保持净化气体的炉或者腔室,用于喷射净化气体的喷射部等。净化气体最好为惰性气体。特别是从安全性、成本、净化性等方面来看,最好使用氮气。输送带式等基材入口随时开口时,作为净化气体喷射部优选使用从上下以淋浴形式喷射净化气体的气幕挡墙装置,以防止从装置入口混入外部空气。

[0121] (形成单元)

[0122] 形成单元是,用于实现形成工序的一套装置。具有使形成在基材表面上的催化剂的周围环境成为还原气体环境,并具有加热催化剂及还原气体中的至少一方的功能。例如可举出,用于保持还原气体的形成炉、用于喷射还原气体的还原气体喷射部、用于加热催化剂和还原气体中的至少一方的加热器等。作为加热器,只要能够进行加热的什么都可以,而加热温度最好在 $400^{\circ}\text{C} \sim 1100^{\circ}\text{C}$ 范围。例如可举出,电阻加热器、红外线加热器、电磁感应式加热器等。

[0123] (生长单元)

[0124] 生长单元是,用于实现生长工序的一套装置。该装置的功能是,使通过形成工序而成为适于 CNT 定向集合体的制造状态的催化剂的周围环境成为原料气体环境,并加热催化剂及原料气体中的至少一方,使 CNT 定向集合体到生长。具体而言可举出,用于保持原料气体环境的生长炉、用于喷射原料气体的原料气体喷射部、用于加热催化剂及还原气体中的至少一方的加热器等。作为加热器,只要能够进行加热的什么都可以,而加热温度最好在 $400^{\circ}\text{C} \sim 1100^{\circ}\text{C}$ 范围。例如可举出,电阻加热器、红外线加热器、电磁感应式加热器等。而且,还可以进一步具备催化剂活化物质添加部。

[0125] (催化剂活化物质添加部)

[0126] 催化剂活化物质添加部是,用于将催化剂活化物质添加至原料气体中,或者将催化剂活化物质直接添加至生长炉内空间里的催化剂周围环境中的一套装置。而催化剂活化物质供给装置并不是特别限定的。例如可举出,利用起泡器的供给、将含有催化剂活化剂的溶液经气化而供给、气体原有状态的供给以及将固体催化剂活化剂经液化・气化而供给等,能够构筑利用气化器、混合气、搅拌器、稀释器、喷雾器、水泵以及压缩机等各种设备的供给系统。而且,还可以在催化剂活化物质的供给管等进一步设置催化剂活化物质浓度计量装置。利用该输出值控制反馈,以进行经时变化小的稳定的催化剂活化物质的供给。

[0127] (传送单元)

[0128] 传送单元是,用于至少将基板从形成单元传送到生长单元所必要的一套装置。例如可举出,多腔室方式中的机械臂、机械臂驱动装置等以及输送带方式中的网带、利用装有减速器的电动马达的驱动装置等。

[0129] (气体混入防止装置)

[0130] 气体混入防止装置是,设置在各单元内部在空间上相互连接的连接部上,用来实现防止气体互相混入各单元炉内空间内的功能的一套装置。例如可举出,在基板从一个单元移动到另一个单元以外的时间,将各单元的空间上的连接以机械方式遮断的闸阀装置、

喷射惰性气体以进行遮断的气幕挡墙装置、将连接部以及 / 或者各单元的连接部附近的气体排出系统外的排气装置等。

[0131] 为了可靠地防止气体混入, 遮挡板以及 / 或者气幕挡墙最好同排气装置一起使用。而且, 为了有效进行连续生长, 不间断地进行基板的单元 - 单元间的传送, 并为了简化机构, 最好单独使用排气装置。此外, 需要发挥气体混入防止装置的功能, 使得形成炉内还原气体环境中的碳原子数浓度保持在 5×10^{22} 个 / m^3 以下, 更佳为 1×10^{22} 个 / m^3 以下。

[0132] 利用排气装置防止气体混入时, 不能相互独立决定多个排气部的各排气量 Q 。而是要根据整个装置的气体供给量 (还原气体流量、原料气体流量、冷却气体流量等) 调整。但用以满足防止气体混入的必要条件, 可如下式表示。

[0133] $Q \geq 4DS/L$

[0134] 其中, D 表示要防止混入的气体的扩散系数, S 表示防止气体混入之交界的剖面面积, L 表示排气部的长度 (炉长方向)。设定各排气部的排气量, 以满足这一条件式, 且使之保持整个装置的供气与排气的平衡。

[0135] (碳原子数浓度)

[0136] 如果原料气体混入形成炉内空间, 则影响 CNT 的生长。为了将形成炉内还原气体环境中的碳原子数浓度保持在 5×10^{22} 个 / m^3 以下, 最好是 1×10^{22} 个 / m^3 以下, 可利用气体混入防止装置防止原料气体混入形成炉内。此时, 碳原子数浓度是, 对于还原气体环境中的各气体种类 ($i = 1, 2, \dots$), 设定浓度 (ppmv) 为 $D_1, D_2, \dots$, 标准状态下的密度 (g/m^3) 为 $p_1, p_2, \dots$, 分子量为 $M_1, M_2, \dots$, 气体一个分子中含有的碳原子数为 $C_1, C_2, \dots$, 阿伏加德罗常数为 N_A , 用下式 (1) 计算。

[0137] [数学式 1]

[0138]

$$(\text{碳原子数浓度}) = \sum_i C_i \frac{\rho_i D_i}{M_i} N_A \cdots (1)$$

[0139] 将形成炉内还原气体环境中的碳原子数浓度保持在 5×10^{22} 个 / m^3 以下, 以此保持 CNT 的制造量及良好品质。即, 保持碳原子数浓度为 5×10^{22} 个 / m^3 以下, 以在形成工序中较好发挥催化剂的还原、促进适合于催化剂的 CNT 生长的状态的微粒化和提高催化剂的活性等效果, 进而保持生长工序中的 CNT 的制造量及良好品质。

[0140] (连接部)

[0141] 是一套装置, 用以在空间上连接各单元的炉内空间, 当基材从一个单元传送到另一个单元时, 可防止基材暴露于外部空气。可举出如, 能遮断基材周围环境和外部空气, 使基材从一个单元通过另一个单元的炉或者腔室等。

[0142] (冷却单元)

[0143] 冷却单元是, 冷却 CNT 定向集合体生长的基材所必要的一套装置。该装置具有对生长工序之后的 CNT 定向集合体、催化剂、基材实现氧化防止和冷却的功能。例如可举出, 用于保持惰性气体的冷却炉, 水冷式有以包围冷却炉内空间配置的水冷冷却管, 空冷式有向冷却炉内空间喷射惰性气体的喷射部等。而且, 还可以组合水冷方式和空冷方式。

[0144] (出口净化部)

[0145] 出口净化部是, 用于防止从基材出口向装置炉内混入外部空气的一套装置。其具

有使基材的周围环境成为净化气体环境的功能。具体而言,可举出用于保持净化气体环境的炉或者腔室及用于喷射净化气体的喷射部等。净化气体以惰性气体为佳,特别是从安全性、成本、净化性等方面考虑,最好使用氮气。输送带式等基材出口随时开口时,作为净化气体喷射部优选使用从上下以淋浴方式喷射净化气体的气幕挡墙装置,以防止从装置出口混入外部空气。

[0146] (还原气体、原料气体、催化剂活化物质的喷射部)

[0147] 作为还原气体、原料气体、催化剂活化物质的喷射部,也可以使用在面对基材的催化剂形成面的位置上设置有多个喷出孔的淋浴喷头。面对的位置是指,设置各喷出孔的喷射轴线与基板的法线形成的角度为 0° 以上低于 90° 。即,把设置在淋浴喷头上的喷出孔中喷出的气流方向与基板大致形成正交。

[0148] 如果使用这样的淋浴喷头作为还原气体的喷射部,就能够把还原气体均匀地喷洒在基材上,能够有效地还原催化剂。结果,能够提高生长在基材上的 CNT 定向集合体的均匀性,并也能够削减还原气体的消费量。

[0149] 如果使用这样的淋浴喷头作为原料气体的喷射部,就能够把原料气体均匀地喷洒在基材上,能够有效地消费原料气体。结果,能够提高生长在基材上的 CNT 定向集合体的均匀性,并也能够削减原料气体的消费量。

[0150] 如果使用这样的淋浴喷头作为催化剂活化物质的喷射部,就能够把催化剂活化物质均匀地喷洒在基材上,提高催化剂的活性的同时延长其寿命,因而能够长时间持续定向 CNT 的生长。这在给原料气体添加催化剂活化物质,使用淋浴喷头作为喷射部时也相同的。

[0151] (暴露在还原气体或者原料气体中的装置部件)

[0152] 作为暴露在还原气体或者原料气体中的装置部件,是形成单元、生长单元、传送单元、气体混入防止装置、连接部的一部分部件。具体而言,可举出形成炉、还原气体喷射部、生长炉、原料气体喷射部、网带、气体混入防止装置的排气部、连接部的炉等装置部件。

[0153] (暴露在还原气体或者原料气体中的装置部件的材质)

[0154] 作为暴露在还原气体或者原料气体中的装置部件的材质,可举出耐高温的材质,例如,石英、耐热陶瓷、耐热合金等。而耐热合金在加工精度、自由度和成本这点来看较为适宜。耐热合金可举出耐热钢、不锈钢、镍合金等。以 Fe 为主成分,而其他合金浓度为 50% 以下的,一般称之为耐热钢。另外,以 Fe 为主成分,而其他合金浓度为 50% 以下并含有大约 12% 以上 Cr 的钢,一般称之为不锈钢。而且,作为镍合金,可举出 Ni 里添加 Mo、Cr 及 Fe 等的合金。具体而言, SUS310、Inconel600、Inconel601、Inconel625、INCOLOY800、MC 合金、Haynes230 合金等在耐热性、机械强度、化学稳定性、低成本等方面来看较为适宜。

[0155] 用金属构成炉内壁及 / 或者炉内使用部件时,其材质使用耐热合金,并且,对其表面进行熔融铝电镀处理,或者进行研磨处理使其表面的算术平均粗糙度成为 $Ra \leq 2 \mu m$,就能够减少高碳环境下生长 CNT 时在炉壁面等附着的碳秽。由此,能够防止 CNT 定向集合体的制造量下降以及品质恶化。

[0156] (熔融铝电镀处理)

[0157] 熔融铝电镀处理是指,通过在熔融铝浴中浸渍被镀材料,在被镀材料的表面形成铝或者铝合金层的处理。以下是处理方法的一个例子。将被镀材(母材)的表面进行洗净处理后,浸渍于约 $700^\circ C$ 熔融铝浴中,使熔融铝在母材表面上扩散开来,生成母材和铝的合

金,及至将母材从熔液中回收时铝已附着于合金层。在此工序完成后,也可以将表层的氧化铝层和铝层进行低温热扩散处理,及进行使表层下面的铝铁合金层露出的处理。

[0158] (研磨处理)

[0159] 使耐热合金的算术平均粗糙度控制在 $Ra \leq 2 \mu m$ 的研磨处理方法有:以抛光研磨为代表的机械研磨、使用药品的化学研磨、在电解液中一边通电流一边研磨的电解研磨、结合机械研磨和电解研磨的复合电解研磨等。

[0160] (算术平均粗糙度)

[0161] 算术平均粗糙度 Ra 的定义请参照“JIS B 0601:2001”

[0162] (制造装置例 1)

[0163] 图 1 所示为依照本发明的 CNT 定向集合体制造装置的一个例子。形成单元 102、生长单元 104 以及冷却单元 105 分别配备了形成炉 102a、生长炉 104a 及冷却炉 105a,传送单元 107 配备了网带 107a 和传送带驱动部 107b。通过连接部在空间上形成连结的状态。基材 111 通过传送单元 107 以形成、生长、冷却的顺序被传送到各个炉内空间。

[0164] 首先,装置入口处设有入口净化部 101。在此入口净化部 101 以淋浴形式从上下喷射净化气体,从而防止外界空气从入口处混入装置炉内。

[0165] 入口净化部 101 和形成单元 102 通过连接部在空间上相连接,作为防止气体混入的装置,配置有排气部 103a,以排出混合气体,混合气体包括从入口净化部 101 处喷射的净化气体和从还原气体喷射部 102b 处喷射的还原气体。这样可以防止净化气体混入到形成炉内的空间及还原气体混入到入口净化部侧。

[0166] 形成单元 102 和生长单元 104 通过连接部在空间上相连接,作为防止气体混入的设置,配置有排气部 103b,以排出混合气体,混合气体包括形成炉内空间的还原气体和生长炉内空间的原料气体。这样就可以防止原料气体混入到形成炉内空间及还原气体混入到生长炉内空间。

[0167] 形成单元 104 和冷却单元 105 通过连接部在空间上相连接,作为气体混入防止装置,配置了排气部 103c,以排出混合气体,混合气体包括形成炉内空间的原料气体和冷却炉内空间的惰性气体。这样就防止了原料气体混入到冷却炉内空间及惰性气体混入到生长炉内空间。

[0168] 装置出口处设有与入口净化部 101 构造大体相同的出口净化部 106。此出口净化部 106 以淋浴形式从上下喷射净化气体,从而防止外部空气从出口处混入冷却炉内。

[0169] 传送单元 107 为传送带式的装置。从形成炉内空间、经过生长炉内空间再到冷却炉内空间,传送在表面形成有催化剂的基材,例如通过使用了带有减速机的电动马达等的输送带驱动部 107b 所驱动的网络带 107a 来进行传送。然后为使载有基材的网络带 107a 能够通过,通过连接部将形成炉内空间与生长炉内空间、以及生长炉内空间与冷却炉内空间在空间上相连接,由于在这些交接处设有上述的作为气体混入防止装置的排气部,可以防止气体相互混入。

[0170] 这样一来,根据依照本发明的 CNT 制造装置,使用传送单元 107 连续不断地传送表面附有催化剂的基材,依次通过入口净化部 101、形成单元 102、生长单元 104、冷却单元 105 和出口净化部。在此工序中,在形成单元 102 的还原气体环境下,催化剂被还原,在生长单元 104 的原料气体环境下,CNT 在基材的表面生长、最后在冷却单元 105 中被冷却。

[0171] 图2所示为依照本发明的CNT定向集合体制造装置的一个例子。入口净化部201配备了腔室和惰性气体喷射部(未图示),形成单元202、生长单元204以及冷却单元205分别配备了形成炉202a、生长炉204a及冷却炉205a,传送单元207配有机械臂207a。入口净化部201,各个单元和出口净化部206由一个连接部208在空间上形成连接。各炉内气体环境通过作为气体混入防止装置203的各个闸阀203b~203f得以实现互相分隔。使用机械臂207a将表面附有催化剂的基材209,按入口净化部201、形成单元202、生长单元204、冷却单元205和出口净化部206的顺序进行传送。通过形成、生长、冷却等工序,使CNT定向集合体在基材上生长。

[0172] 入口净化部201处设置了净化气体的供排气部(未图示),基材的入口由闸阀203a进行分隔。若入口净化部201处设置基材209,则入口闸阀203a关闭,腔室内被净化气体置换。

[0173] 净化气体置换完成后,分隔入口净化部201和连接部208的闸阀203b打开,由机械臂207a将基材209传送至连接部208内。

[0174] 分隔连接部208和形成炉202a的闸阀203c打开,基材209被传送至形成炉202a内。

[0175] 形成工序中,分隔连接部208和形成炉202a的闸阀203c处于关闭状态,以防止还原气体混入连接部208内。

[0176] 形成工序完成后,分隔连接部208和形成炉202a的闸阀203c打开,基材209一旦被传送至连接部208内,闸阀203c即关闭,分隔连接部208和生长炉204a的闸阀203d打开,基材209被传送至生长炉204内。闸阀203c和闸阀203d不同时打开,从而完全防止了原料气体混入形成炉内空间。

[0177] 生长工序中,分隔连接部208和生长炉204a的闸阀203d处于关闭状态中,以防止原料气体混入连接部。

[0178] 生长工序完成后,分隔连接部208和生长炉204a的闸阀203d打开,基材209一旦被传送至连接部208内,闸阀203d关闭,分隔连接部208和冷却炉205a的闸阀203e打开,基材209被传送至冷却炉205a内。

[0179] 冷却工序完成后,基材209一旦被传送至连接部208内,分隔连接部208和出口净化部206的闸阀203f打开,基材209被传送至出口净化部206内。

[0180] 出口净化部206处设置了净化气体的供排气部(未图示),基材被传送出去之前腔室内被净化气体置换。基材209搬入后,分隔连接部208和出口净化部206的闸阀203f被关闭,紧接着分隔出口净化部206和装置外部的闸阀203g被打开。这样,基材209被搬至装置外部,而闸阀203f处于关闭状态,从而防止了外部空气混入连接部208内。

[0181] 通过以上流程,根据依照本发明的CNT制造装置,使用机械臂207a传送表面附有催化剂的基材209的同时,依次通过入口净化部201、形成单元202、生长单元204、冷却单元205以及出口净化部206。在此工序中,在形成单元202中的还原气体环境下,催化剂被还原,在生长单元204中的原料气体环境下,基材的表面生长CNT,最后在冷却单元205中被冷却,完成了CNT的制造。

[0182] 以上说明的是实施本发明时的理想形态,但本发明并不限于这些,在本发明的要点范围内也可进行各种变形及更改。

[0183] 例如,在适宜的设定原料气体、加热温度等反应条件下,也能选择性的制造单壁或者是多壁的 CNT,也能制造两者混合的制品。

[0184] 此外,在本发明的实施形态中,使基材表面形成催化剂的过程是由与制造装置不同的另外的成膜装置进行的。但是也可以做成以下构成的装置,即在形成单元的上流设置催化剂成膜单元,使基材在通过形成单元前先通过催化剂成膜单元的制造装置。

[0185] 还有,本实施形态中,按照形成单元、生长单元、冷却单元的顺序设置各单元,通过连接部使各炉内空间相连接,但在形成工序、生成工序、冷却工序以外,在某些地方也可以追加设置多个实现其他工序的单元,通过连接部在空间上将各单元的炉内空间进行连接。

[0186] 而且,本实施形态中,作为传送单元,用传送带方式和机械臂方式 2 种方式进行了说明,但是不只限于这些,比如可采用转盘方式、升降方式等。

[0187] 另外,本实施形态中,关于在形成单元,生长单元和冷却单元的各个单元的配置,采用了直线形配置和环形配置 2 种方式进行了说明,但是不只限于此,比如可采用按照铅直方向顺次配置等方法。

实施例

[0188] 下面列举实施例对本发明的有效性进行说明。此外, CNT 的品质评价是通过以下方法而进行的。

[0189] (测定比表面积)

[0190] 比表面积是指测定液态氮在 77K 下的吸/脱附等温线,用 Brunauer, Emmett Teller 的方法从吸/脱附等温线测得的值。比表面积由 BET 比表面积装置 (Mountech Co., Ltd 公司制造的 HM model-1210) 来测定。

[0191] (G/D 比)

[0192] G/D 比是评价 CNT 的品质一般采用的指标。由拉曼分光仪测定的 CNT 拉曼光谱中,可以观测称为 G 带 (1600 cm^{-1} 附近) 和 D 带 (1350 cm^{-1} 附近) 的振动模式。G 带是源于 CNT 的圆筒面的石墨的六方晶体构造的振动模式, D 带是源于晶体缺陷的振动模式。因此, G 带和 D 带的峰值强度比 (G/D 比) 越高,则越可以评价 CNT 的缺陷量少、品质高。

[0193] 在本实施例中,使用显微激光拉曼系统 (Thermo Fisher Scientific 公司制造的 Nicolet Almega XR) 剥离基材中心部附近的 CNT 定向集合体的一部分,将 CNT 定向集合体的从基材剥离的那一面对准激光,测定拉曼光谱,而得出 G/D 比。

[0194] 实施例 1

[0195] 下面列举具体的实施例,来详细说明本发明的 CNT 定向集合体制造装置

[0196] 本实施例的制造装置图如图 1 所示。制造装置由入口净化部 101、形成单元 102、气体混入防止装置 103、生长单元 104、冷却单元 105、出口净化部 106、传送单元 107、及连接部 108-110 构成。将镀铝处理后的 SUS310 用于形成/生长单元的炉和喷射部、作为气体混入防止装置的排气部、网带、连接部的各材质。

[0197] 下面说明催化剂基板的制作条件。基板使用 90mm 见方,厚度为 0.3mm 的 Fe-Ni-Cr 合金 YEF426 (日立金属股份公司制造,含 Ni42%,Cr6%)。用激光显微镜测定表面粗糙度的结果,算术平均粗糙度 Ra 为 $Ra \cong 2.1 \mu\text{m}$ 。该基板的表里两面由溅射装置制成厚度为 20nm 的氧化铝膜,然后只在表面用溅射装置制成厚度为 1.0nm 的铁膜。(催化剂金属层)。

[0198] 将如此制作成的催化剂基板装载到制造装置的网带上,变更网带的传送速度的同时,按照形成工序、生长工序、冷却工序的顺序进行处理,制造 CNT 定向集合体。

[0199] 制造装置的入口净化部、形成单元、气体混入防止装置、生长单元、冷却单元、出口净化部等的各个条件设定为如下。

[0200] 入口净化部 101

[0201] • 净化气体 :氮气 60000sccm

[0202] 形成单元 102

[0203] • 炉内温度 :830℃

[0204] • 还原气体 :氮气 11200sccm、氢气 16800sccm

[0205] • 处理时间 :28 分钟

[0206] 气体混入防止装置 103

[0207] • 排气部 3a 排气量 :20sLm

[0208] • 排气部 3b 排气量 :25sLm

[0209] • 排气部 3c 排气量 :20sLm

[0210] 生长单元 104

[0211] • 炉内温度 :830℃

[0212] • 原料气体 :氮气 16040sccm、乙烯 1800sccm、

[0213] 含水蒸气的氮气 160sccm(含水量 16000ppmv)

[0214] • 处理时间 :11 分钟

[0215] 冷却单元 105

[0216] • 冷却水温 :30℃

[0217] • 惰性气体 :氮气 10000sccm

[0218] • 冷却时间 :30 分钟

[0219] 出口净化部 106

[0220] • 净化气体 :氮气 50000sccm

[0221] 在以上条件下进行连续制造。

[0222] 根据本实施例而制造的 CNT 定向集合体,其特性虽依详细的制造条件而定,但典型的值如下:密度为 $0.03\text{g}/\text{cm}^3$, BET- 比表面积为 $1100\text{m}^2/\text{g}$ 。平均外直径为 2.9nm,半值宽为 2nm,碳纯度为 99.9%,赫尔曼定向系数为 0.7。连续制造的结果如表 1 所示。

[0223] 表 1

[0224]

制造次数	1	300
制造量 (mg/cm^2)	1.7	1.8
G/D 比	8.1	7.2
BET 比表面积 (m^2/g)	1057	1090

[0225] 使将制造第 1 次和制造第 300 次相比较,也不会看到有 CNT 定向集合体制造量下降和品质恶化的现象。

[0226] 此外,用还原气体喷射部附近设置的气体取样端口将连续制造中的还原气体进行取样,用 FTIR 分析装置 (Thermo Fisher Scientific 公司制造的 Nicolet6700FT-IR) 进行成分分析。结果可以确定,通过气体混入防止装置将形成炉内的乙烯浓度控制在 50ppmv,换算成碳原子数浓度约是 3×10^{21} 个 / m^3 。

[0227] 可见根据本发明的装置可以解决连续制造时的 CNT 定向集合体的制造量下降和品质恶化的问题。

[0228] 实施例 2

[0229] 下面列举具体实例来详细说明本发明的 CNT 定向集合体的制造装置。

[0230] 本实施例的制造装置图如图 2 所示。制造装置由入口净化部 201、形成单元 202、闸阀 203a-203g、生长单元 204、冷却单元 205、出口净化部 206、传送单元 207、连接部 208 等构成。将 SUS310 进行镀铝处理过后用于形成,生长的各单元和喷射部、机械臂、连接部的各材质。

[0231] 下面说明催化剂基板的制作条件。基板使用 90mm 见方,厚度为 0.3mm 的 Fe-Ni-Cr 合金 YEF426 (日立金属股份公司制造,含 Ni42%,Cr6%)。用激光显微镜测定表面粗糙度的结果,算术平均粗糙度 Ra 为 $Ra \approx 2.1 \mu\text{m}$ 。这个基板的表里两面由溅射装置制成厚度为 20nm 的氧化铝膜,然后只在表面用溅射装置制成厚度为 1.0nm 的铁膜 (催化剂金属层)

[0232] 将这样做成的催化剂基板装载到制造装置的入口净化部里面,在机械臂传送的同时,按照形成单元、生长单元、冷却单元的顺序进行处理,制造 CNT 定向集合体。

[0233] 制造装置的入口净化部、形成单元、生长单元、冷却单元、出口净化部的各种条件设定如下。

[0234] 入口净化部 201

[0235] • 惰性气体 :氮气 12000sccm

[0236] • 气体置换时间 :5 分钟

[0237] 形成单元 202

[0238] • 炉内温度 :820°C

[0239] • 还原气体 :氮气 300sccm、氢气 2700sccm

[0240] • 处理时间 :10 分钟

[0241] 生长单元 204

[0242] • 炉内温度 :820°C

[0243] • 原料气体 :氮气 2674sccm、乙烯 300sccm

[0244] 含有水蒸气的氮气 26sccm (含水量 16000ppmv)

[0245] • 处理时间 :10 分钟

[0246] 冷却单元 205

[0247] • 冷却水温度 :30°C

[0248] • 惰性气体 :氮气 3000sccm

[0249] • 冷却时间 :30 分钟

[0250] 出口净化部 206

[0251] • 惰性气体 :氮气 12000sccm

[0252] • 气体置换时间 :5 分钟

[0253] 在以上条件下进行连续制造。连续制造结果如表 2 所示。

[0254] 表 2

[0255]

制造次数	1	300
制造量 (mg/cm ²)	1.8	1.8
G/D 比	5.7	6.1
BET 比表面积 (m ² /g)	1103	1058

[0256] 使将制造第 1 次和制造第 300 次相比较,也不会看到有 CNT 定向集合体制造量下降和品质恶化的现象。

[0257] 此外,用还原气体喷射部附近设置的气体取样端口将连续制造中的还原气体进行取样,用 FTIR 分析装置 (Thermo Fisher Scientific 公司制造的 Nicolet6700 FT-IR) 进行成分分析。结果是没有检测出有乙烯。

[0258] 可见根据本发明的装置可以解决连续制造时 CNT 定向集合体的制造量下降和品质恶化的问题。

[0259] 检验例 1

[0260] 根据本发明装置 (图 1),除了只把不含氢气的惰性气体 (供给速度为 28000sccm) 从还原气体喷射部送入还原炉内空间这一点之外,在和实施例 1 同等条件下进行制造。结果是催化剂基板表面仅仅是泛黑色,未发现基材上的 CNT 定向集合体的生长。

[0261] 由此,得以确认 CNT 定向集合体制造中的形成工序的必要性。

[0262] 检验例 2

[0263] 如图 3 所示,在不移动基材的情况下在同一炉内按照还原工序、生长工序的顺序在装置中进行 CNT 定向集合体的制造。此装置之组成包括,反应炉 304 (内径 50mm,加热长度 360mm),其由容纳着催化剂基板 301 的石英组成;加热器 305,其设计成外包反应炉 304;气体喷射部 303,为了供给还原气体和原料气体而与反应炉 304 一端相连接;排气口 306,其与反应炉 304 的另一端连接;及基板支架 302,其由固定催化剂基板 301 的石英组成。另外,图中虽然没有表示,但是为了控制还原气体和原料气体的流量,也在适当处附设了包括流量控制阀和压力控制阀等在内的控制装置。

[0264] 将反应炉内 304 加热至 800℃,与此同时,气体喷射部 303 在催化剂基板上喷射混合有氮气 (供给速度 400sccm) 和氢气 (供给速度 3600sccm) 的还原气体 (总供给速度 4000sccm)。将与实施例 1 同样做成的 40mm 见方的催化剂基板 301 搬入,不断送入还原气体,维持着 800℃的状态一定时间 (30 分钟)。

[0265] 接着,气体喷射部 303 停止供应还原气体,从气体喷射部送入混合气体,该混合气体混有乙烯 (供给速度为 100sccm),含有水 (作为催化剂活化物质) 的氮气 (含水量 7800ppmv,供给速度 18sccm) 和氮气 (供给速度 900sccm),将两者吹向催化剂基板表面一定时间 (10 分钟),制作 CNT 分配器。重复上述作业得到的连续制造结果如表 3 所示。

[0266] 表 3

[0267]

制造次数	1	19
制造量 (mg/cm ²)	1.7	0.8
G/D 比	5.3	3.4
BET 比表面积 (m ² /g)	989	733

[0268] 比较制造次数的第 1 次和第 19 次,可以清楚看到 CNT 定向集合体的制造量下降和质量恶化的现象。

[0269] 检验例 3

[0270] 为了证实对炉内碳秽造成 CNT 制造量下降和品质恶化的机制的推测而进行了实验。以检验例 2 中所示的装置、催化剂基板、制造条件进行多次 CNT 定向集合体的制造之后,对形成工序的还原气体进行取样,用 FTIR 分析装置 (Thermo Fisher Scientific 公司制造的 Nicolet 6700 FT-IR) 进行了成分分析。得出的吸收谱如图 4 所示。在还原气体中,发现了源于烃类气体 (特别是甲烷气体) 的吸收峰,并确定产生了大量甲烷。

[0271] 检验例 4

[0272] 下面作为进行形成炉内混入原料气体时候的模拟试验,改变还原气体中所含的乙烯浓度的同时制造了 CNT 定向集合体。

[0273] 使用与检验例 2 同样的制造装置和催化剂基板,除了还原气体中有意混入乙烯这点之外,实验在同等条件下进行。

[0274] 结果,表示还原气体中乙烯浓度和所制造的 CNT 定向集合体的制造量及 G/D 比的关系图表如图 5 所示。CNT 定向集合体的制造量及 G/D 比用相对值来表达,其在乙烯浓度为 0ppmv 的情况下作为 100%。如图 4 所示,还原气体中的乙烯浓度为 250ppmv (换算成碳原子数浓度为 1×10^{22} 个 /m³) 的时候,产额, G/D 比都降低了 40%,在 1000ppmv (换算成碳原子数浓度为 5×10^{22} 个 /m³) 时候,产额, G/D 比都降低了 75%。由此可以得出,在 CNT 定向集合体制造中必须有气体混入防止装置用以防止原料气体混入还原气体,使得还原气体中碳原子数浓度保持在 5×10^{22} 个 /m³ 以下。

[0275] [工业上的利用可能性]

[0276] 本发明在连续制造时不会伴随品质恶化,可以在高制造效率下制成 CNT 定向集合体,故适用于电子设备材料、光学元件材料、导电性材料等领域。

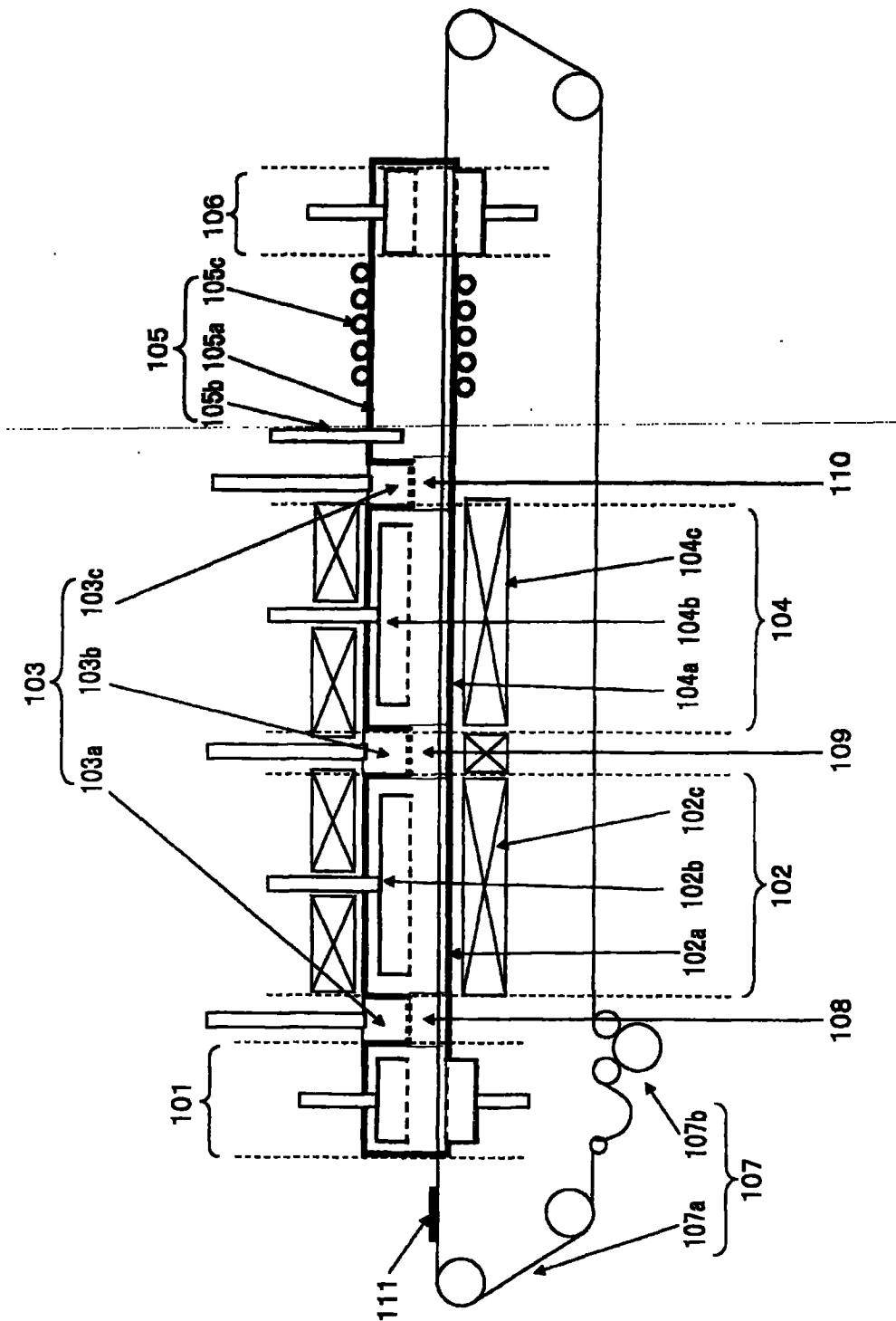


图 1

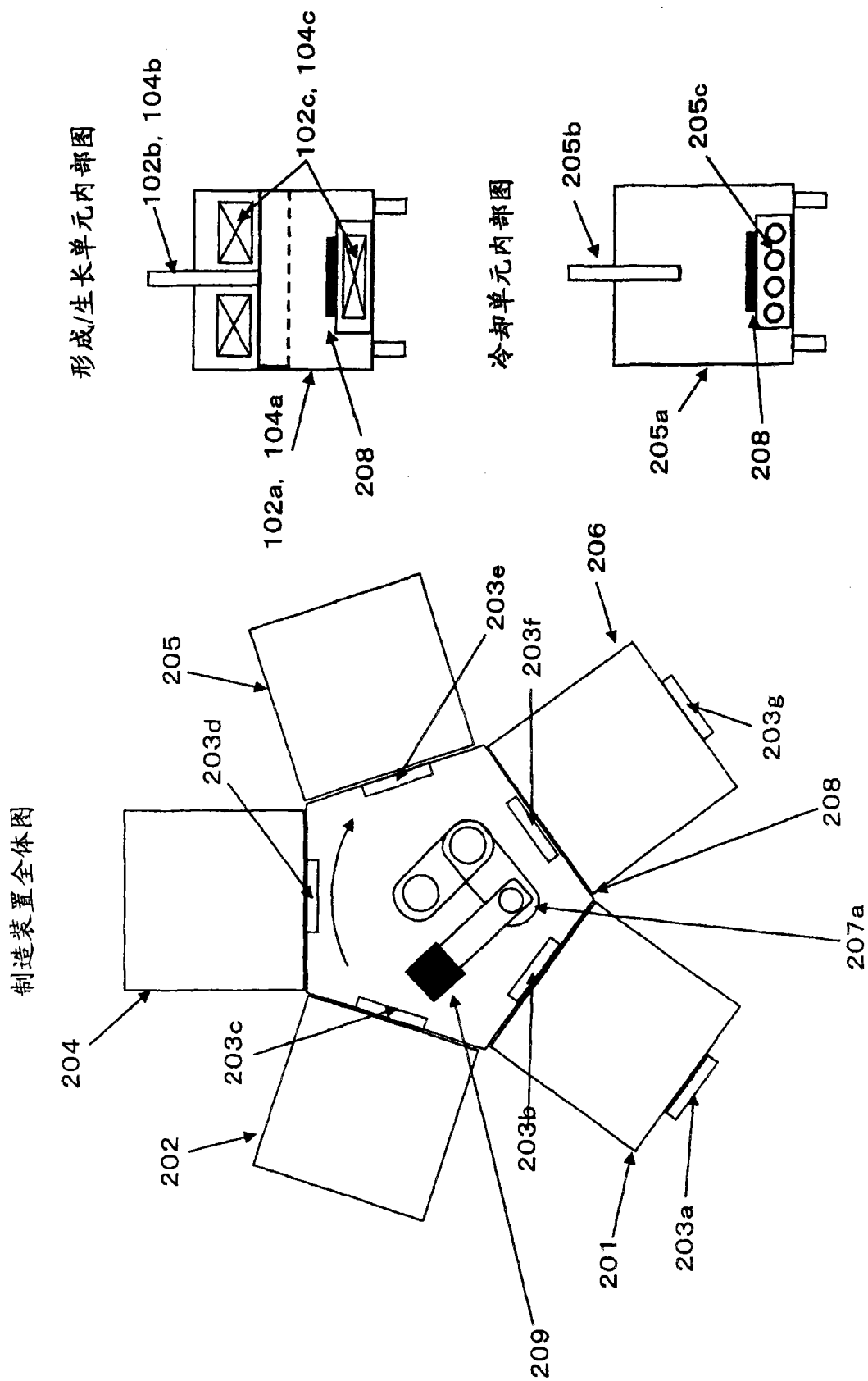


图 2

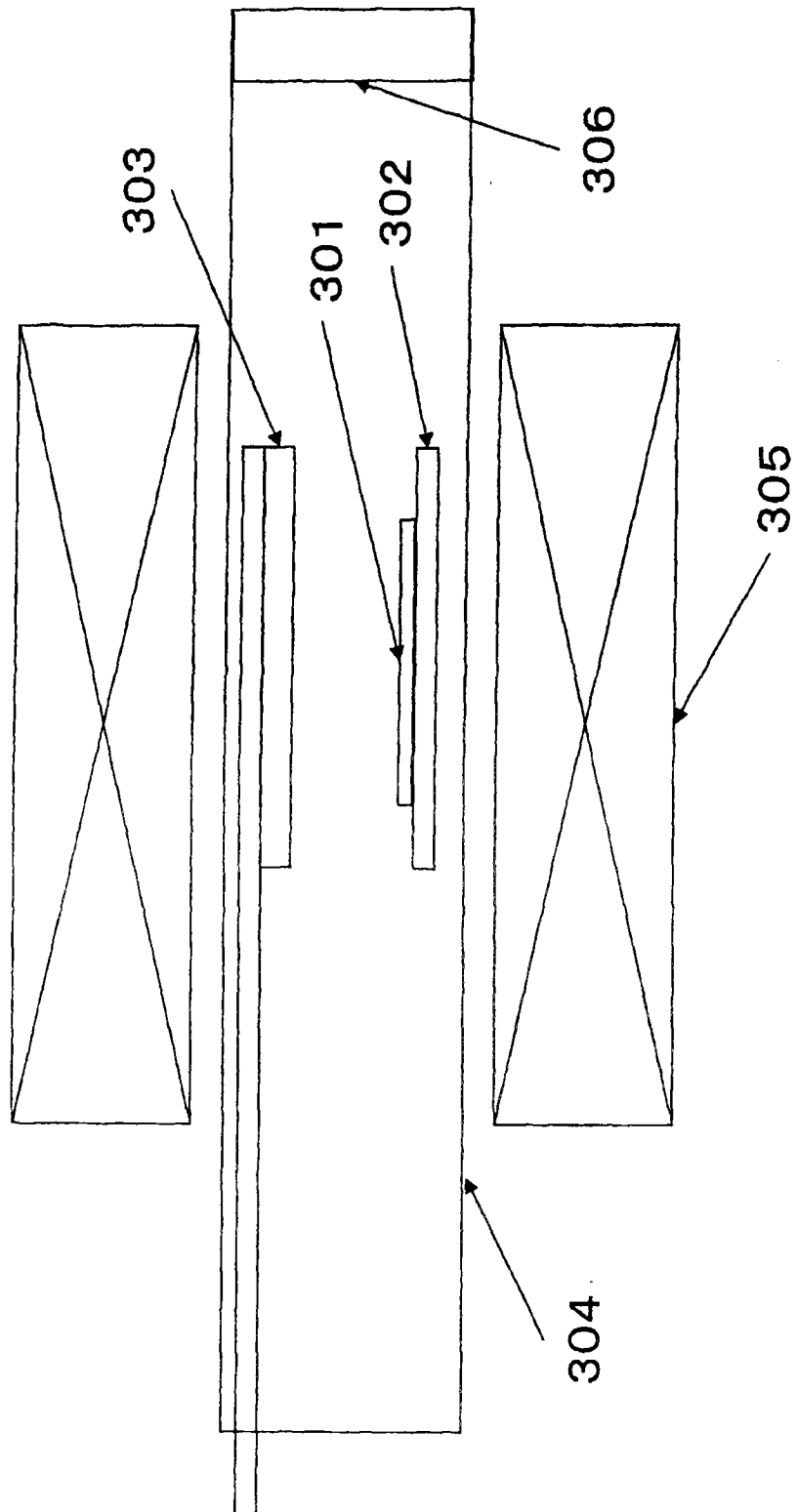


图 3

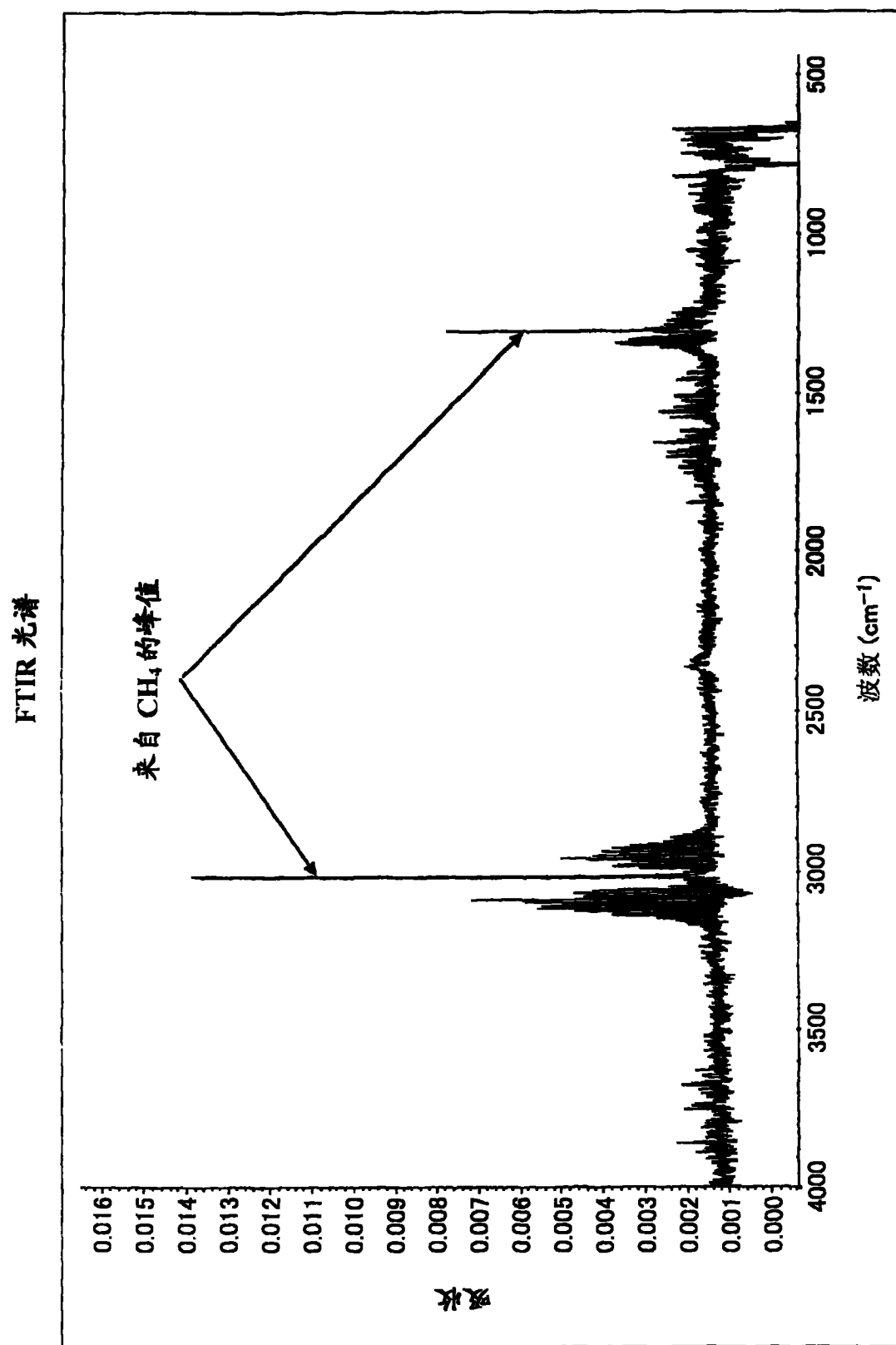


图 4

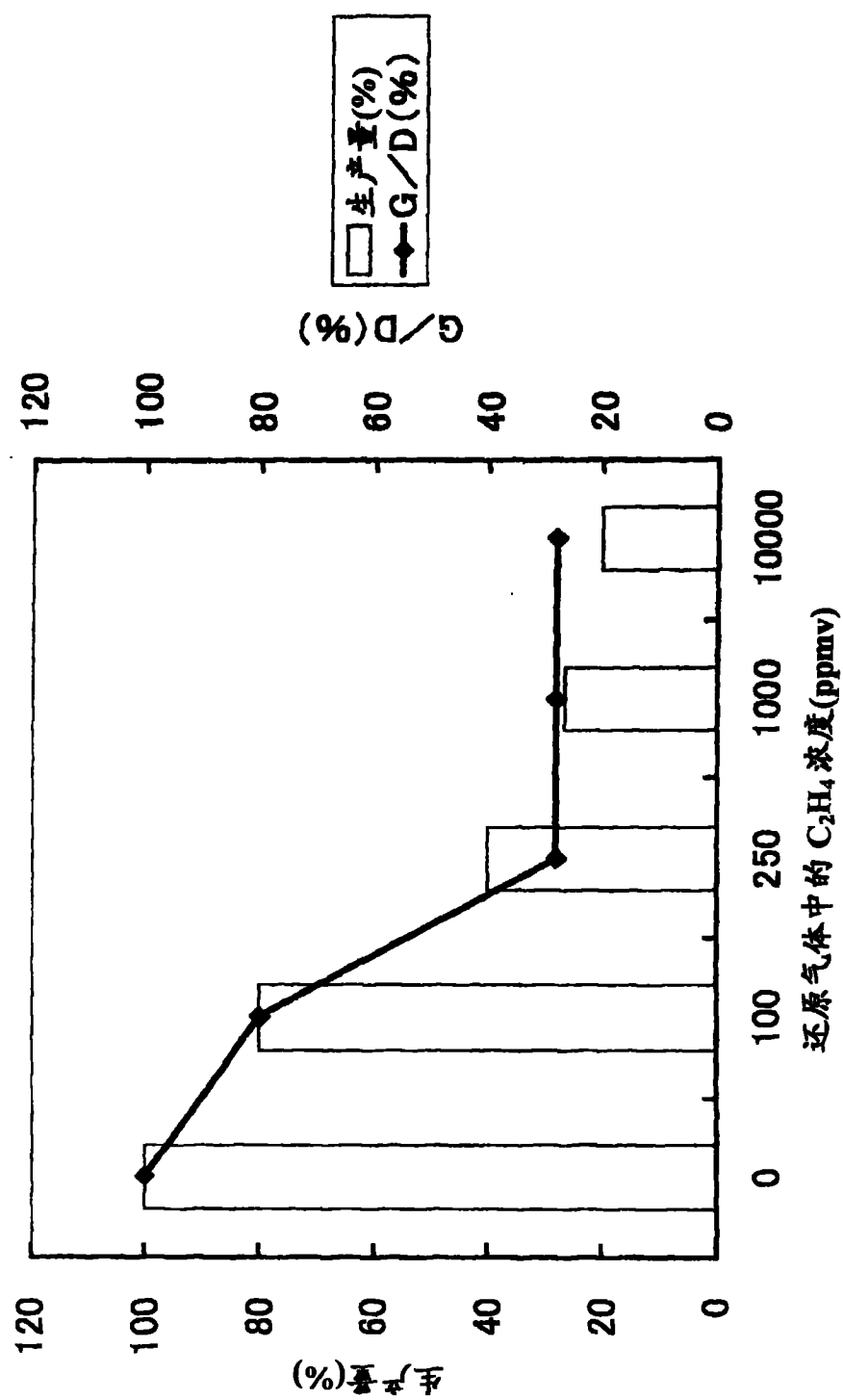


图 5