(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
2020年7月2日(02.07.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/138379 A1

(51) 国際特許分類:
C01B 32/158 (2017.01) *C01B 32/164* (2017.01)
B01J 31/22 (2006.01) *H01B 1/04* (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2019/051333

(22) 国際出願日： 2019年12月26日(26.12.2019)

(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 2018-245684 2018年12月27日(27.12.2018) JP
特願 2019-030645 2019年2月22日(22.02.2019) JP

(71) 出願人: 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目５番３３号 Osaka (JP). 国立大学法人 筑波大学 (UNIVERSITY OF TSUKUBA) [JP/JP]; 〒3058577 茨城県つくば市天王台一丁目１番１ Ibaraki (JP).

(72) 発明者: 藤森 利彦 (FUJIMORI, Toshihiko); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目５番３３号 住友電気工業株式会社内 Osaka (JP). 日方 威 (HIKATA, Takeshi); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目５番３３号 住友電気工業株式会社内 Osaka (JP). 大久保 総一郎 (OKUBO, Soichiro); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目５番３３号 住友電気工業株式会社内 Osaka (JP). 藤田 淳一 (FUJITA, Jun-ichi); 〒3058577 茨城県つくば市天王台一丁目１番１ 国立大学法人筑波大学内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人深見特許事務所 (FUKAMI PATENT OFFICE, P.C.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目２番４号 中之島フェスティバルタワー・ウエスト Osaka (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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, 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, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

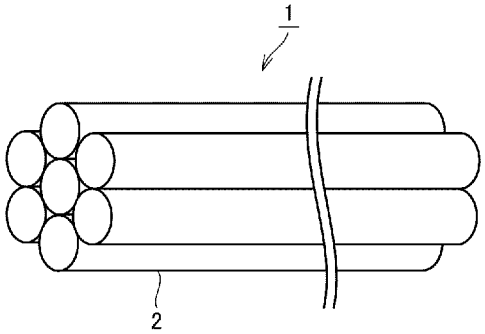
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

WO 2020/138379 A1

(54) **Title:** CARBON NANOTUBE ASSEMBLY WIRE, CARBON NANOTUBE ASSEMBLY WIRE BUNDLE AND CARBON NANOTUBE STRUCTURE BODY

(54) 発明の名称： カーボンナノチューブ集合線、カーボンナノチューブ集合線バンドル及びカーボンナノチューブ構造体

FIG.1



(57) **Abstract:** This carbon nanotube assembly wire comprises a plurality of carbon nanotubes which are oriented with a degree of orientation of 0.9 to 1.

(57) 要約： カーボンナノチューブ集合線は、複数のカーボンナノチューブを備えるカーボンナノチューブ集合線であって、前記カーボンナノチューブが０．９以上１以下の配向度で配向している。

[続葉有]

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

カーボンナノチューブ集合線、カーボンナノチューブ集合線バンドル及びカーボンナノチューブ構造体

技術分野

[0001] 本開示は、カーボンナノチューブ集合線、カーボンナノチューブ集合線バンドル及びカーボンナノチューブ構造体に関する。本出願は、２０１８年１２月２７日に出願した日本特許出願である特願２０１８－２４５６８４号に基づく優先権、および、２０１９年２月２２日に出願した日本特許出願である特願２０１９－０３０６４５号に基づく優先権を主張する。当該日本特許出願に記載された全ての記載内容は、参照によって本明細書に援用される。

背景技術

[0002] 炭素原子が六角形に結合したグラフェンシートを円筒状にした構造のカーボンナノチューブ（以下、ＣＮＴとも記す。）は、銅の１／５の軽さで鋼鉄の２０倍の強度、金属的な導電性という優れた特性を持つ素材である。このため、カーボンナノチューブを用いた電線は、特に自動車用モータの軽量化、小型化及び耐食性の向上に貢献する素材として期待されている。

[0003] カーボンナノチューブは、例えば、特許文献１（特開２００５－３３０１７５号公報）に示されるように、鉄などの微細触媒を加熱しつつ、炭素を含む原料ガスを供給することで触媒からカーボンナノチューブを成長させる気相成長法により得られる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２００５－３３０１７５号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1：Ａｇｎｉｅｓｚｋａ　Ｌｅｋａｗａ－Ｒａｕｓ　ｅｔ　ａｌ．“Ｅｌｅｃｔｒｉｃａｌ　Ｐｒｏｐｅｒｔｉｅｓ　ｏｆ　Ｃａｒｂｏｎ　Ｎ

anotube Based Fibers and Their Future Use in Electrical Wiring”, Advanced Functional Materials, Vo. 24, p. p. 3661－3682（2014）. DOI：10. 1002／adfm. 201303716

発明の概要

[0006] 本開示のカーボンナノチューブ集合線は、

複数のカーボンナノチューブを備えるカーボンナノチューブ集合線であって、

前記カーボンナノチューブが０．９以上１以下の配向度で配向している、カーボンナノチューブ集合線である。

[0007] 本開示のカーボンナノチューブ集合線バンドルは、

上記に記載のカーボンナノチューブ集合線を複数備えるカーボンナノチューブ集合線バンドルであって、

前記カーボンナノチューブ集合線において、前記カーボンナノチューブが０．９以上１以下の配向度で配向し、

前記カーボンナノチューブ集合線バンドルにおいて、前記カーボンナノチューブ集合線が０．８以上１以下の配向度で配向している、カーボンナノチューブ集合線バンドルである。

[0008] 本開示のカーボンナノチューブ構造体は、

カーボンナノチューブと、

前記カーボンナノチューブの両末端に付着する触媒粒子とを備え、

前記触媒粒子は、粒子径が０．６ｎｍ以上３０ｎｍ未満である、カーボンナノチューブ構造体である。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図１は、本開示の一実施形態に係るカーボンナノチューブ集合線の代表的な構成例を説明する図である。

[図2]図２は、本開示の一実施形態に係るカーボンナノチューブ集合線の一例

の透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ：Ｔｒａｎｓｍｉｓｓｉｏｎ　Ｅｌｅｃｔｒｏｎ　Ｍｉｃｒｏｓｃｏｐｅ）画像である。

[図3]図３は、図２のＴＥＭ画像を二値化処理した画像である。

[図4]図４は、図３の二値化処理した画像をフーリエ変換した画像である。

[図5]図５は、図４のフーリエ変換画像から得られた配向角度と配向強度との関係を示すグラフである。

[図6]図６は、本開示の一実施形態で用いられるカーボンナノチューブの一例を示す図である。

[図7]図７は、本開示の一実施形態に係るカーボンナノチューブ集合線バンドルの代表的な構成例を説明する図である。

[図8]図８は、本実施形態に係るＣＮＴ集合線バンドルの一例の走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ：Ｓｃａｎｎｉｎｇ　Ｅｌｅｃｔｒｏｎ　Ｍｉｃｒｏｓｃｏｐｙ）画像である。

[図9]図９は、図８のＳＥＭ画像を二値化処理した画像である。

[図10]図１０は、図９の二値化処理した画像をフーリエ変換した画像である。

[図11]図１１は、図１０のフーリエ変換画像から得られた配向角度と配向強度との関係を示すグラフである。

[図12]図１２は、本開示の一実施形態に係るカーボンナノチューブ集合線バンドルの一例のＳＥＭ画像である。

[図13]図１３は、本開示の一実施形態に係るＣＮＴ集合線バンドルの配向領域を模式的に示す図である。

[図14]図１４は、本開示の一実施形態に係るカーボンナノチューブ集合線製造装置の代表的な構成例を説明する図である。

[図15]図１５は、本開示の他の一実施形態に係るカーボンナノチューブ集合線製造装置の電場発生部を説明するための図である。

[図16]図１６は、本開示の他の一実施形態に係るカーボンナノチューブ集合線製造装置の磁場発生部を説明するための図である。

[図17]図１７は、試料１のカーボンナノチューブ集合線の画像である。

[図18]図１８は、本開示の他の一実施形態に係るカーボンナノチューブ集合線製造装置の代表的な構成例を説明する図である。

[図19]図１９は、ミスト発生部の一例を示す図である。

[図20]図２０は、ミスト発生部の他の一例を示す図である。

[図21]図２１は、ミスト発生部の他の一例を示す図である。

[図22]図２２は、本開示の一実施形態に係るカーボンナノチューブ構造体製造装置の代表的な構成例を示す図である。

[図23]図２３は、本開示の一実施形態に係るカーボンナノチューブ構造体の透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）画像である。

[図24]図２４は、試料５－２のカーボンナノチューブ構造体の透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）画像である。

[図25]図２５は、試料５－２のカーボンナノチューブ集合線の画像である。

[図26]図２６は、試料５－２のカーボンナノチューブ集合線における触媒粒子の粒度分布を示すグラフである。

[図27]図２７は、試料３のカーボンナノチューブ集合線バンドルの破断試験の結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0010] [本開示が解決しようとする課題]

現在のカーボンナノチューブの作製技術で得られるカーボンナノチューブは、その径が約０．４ｎｍ～２０ｎｍ、かつ、長さが最大５５ｃｍである。カーボンナノチューブを電線や高強度材として用いるためには、より長いカーボンナノチューブが必要であり、カーボンナノチューブを長尺化できる技術が検討されている。

[0011] カーボンナノチューブを長尺化する方法として、複数のカーボンナノチューブを長手方向に配向させて集め、集合線とする方法が考えられる。

[0012] そのような方法の一つとして、無配向の複数のＣＮＴを分散剤（界面活性剤やポリマー等）と混合し、繊維状に射出成形することにより、カーボンナ

ノチューブ集合線（以下、ＣＮＴ集合線とも記す。）を得る方法が検討されている（非特許文献１：Ａｇｎｉｅｓｚｋａ Ｌｅｋａｗａ－Ｒａｕｓ ｅｔ ａｌ．“Ｅｌｅｃｔｒｉｃａｌ Ｐｒｏｐｅｒｔｉｅｓ ｏｆ Ｃａｒｂｏｎ Ｎａｎｏｔｕｂｅ Ｂａｓｅｄ Ｆｉｂｅｒｓ ａｎｄ Ｔｈｅｉｒ Ｆｕｔｕｒｅ Ｕｓｅ ｉｎ Ｅｌｅｃｔｒｉｃａｌ Ｗｉｒｉｎｇ”，Ａｄｖａｎｃｅｄ Ｆｕｎｃｔｉｏｎａｌ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ，Ｖｏ．２４，ｐ．ｐ．３６６１－３６８２（２０１４）．ＤＯＩ：１０．１００２／ａｄｆｍ．２０１３０３７１６）。

[0013] 本開示は、ＣＮＴを長手方向に配向させて集め、長尺化されたＣＮＴ集合線及びカーボンナノチューブ集合線バンドル（以下、ＣＮＴ集合線バンドルとも記す。）を提供することを目的とする。

[0014] また、本開示は、上記のＣＮＴ集合線及びＣＮＴ集合線バンドルに用いることのできるカーボンナノチューブ構造体（以下、ＣＮＴ構造体とも記す。）を提供することを目的とする。

[本開示の効果]

[0015] 上記態様によれば、ＣＮＴを長手方向に配向させて集め、長尺化されたＣＮＴ集合線及びＣＮＴ集合線バンドルを提供することが可能となる。

[0016] ［本開示の実施形態の説明］

最初に本開示の実施態様を列記して説明する。

[0017] （１）本開示の一態様に係るカーボンナノチューブ集合線は、

複数のカーボンナノチューブを備えるカーボンナノチューブ集合線であって、

前記カーボンナノチューブが０．９以上１以下の配向度で配向している、カーボンナノチューブ集合線である。

[0018] 上記態様によれば、ＣＮＴをその長手方向に配向させて集め、長尺化されたＣＮＴ集合線を提供することが可能となる。

[0019] （２）前記カーボンナノチューブ集合線は、鉄、ニッケル、コバルト、モリブデン、金、銀、銅、イットリウム、クロム、パラジウム、白金及びタン

グステンからなる群より選択される少なくとも１種の金属元素を含み、

前記金属元素は、前記カーボンナノチューブ集合線の長手方向に分散していることが好ましい。

[0020] これによると、ＣＮＴ集合線はＣＮＴの本来有する電気伝導度を維持することができる。

[0021] （３）前記カーボンナノチューブ集合線は、触媒粒子を有し、

前記触媒粒子は、平均粒子径が０．６ｎｍ以上３０ｎｍ未満であることが好ましい。

[0022] これによると、ＣＮＴ集合線はＣＮＴの本来有する電気伝導度を維持することができる。

[0023] （４）前記触媒粒子は、鉄を含むことが好ましい。これによると、長尺のＣＮＴ集合線を量産することができる。

[0024] （５）前記カーボンナノチューブ集合線は硫黄元素を含み、

前記硫黄元素は、前記カーボンナノチューブ集合線の長手方向に分散していることが好ましい。

[0025] これによると、ＣＮＴ集合線はＣＮＴの本来有する電気伝導度や機械的特性を維持することができる。

[0026] （６）本開示の他の一態様に係るカーボンナノチューブ集合線バンドルは、

上記（１）～（５）のいずれかに記載のカーボンナノチューブ集合線を複数備えるカーボンナノチューブ集合線バンドルであって、

前記カーボンナノチューブ集合線において、前記カーボンナノチューブが０．９以上１以下の配向度で配向し、

前記カーボンナノチューブ集合線バンドルは、前記カーボンナノチューブ集合線が０．８以上１以下の配向度で配向している配向領域を含む、カーボンナノチューブ集合線バンドルである。

[0027] 上記態様によれば、ＣＮＴを長手方向に配向させて集めて長尺化された複数のカーボンナノチューブ集合線が、その長手方向に配向して集合している

カーボンナノチューブ集合線バンドルを提供することができる。

[0028] （７）前記カーボンナノチューブ集合線バンドルは、前記配向領域と、前記カーボンナノチューブ集合線の配向度が０以上０．８未満である不定形領域とを含むことが好ましい。これによると、不定形領域のサイズを制御することで、カーボンナノチューブ集合線の有する本来の構造柔軟性に加えて、曲げやひねりに対する緩衝作用を任意に付加することができる。

[0029] （８）前記配向領域の少なくとも一部において、近接する複数のカーボンナノチューブ集合線間の距離の最小値は、前記複数のカーボンナノチューブ集合線の平均径の１０倍以上であることが好ましい。これによると、隣接するカーボンナノチューブ集合線が接着することなく、曲げやひねりに対する緩衝作用を任意に付加することができる。

[0030] （９）前記カーボンナノチューブ集合線バンドルの破断時伸びは０．１％以上、かつ、破断強度は１ＧＰａ以上であることが好ましい。これによると、ＣＴＮ集合線バンドルは優れた機械的強度を有することができる。

[0031] （１０）前記カーボンナノチューブ集合線バンドルのヤング率は１０ＧＰａ以上であることが好ましい。これによると、ＣＴＮ集合線バンドルは優れた機械的強度を有することができる。

[0032] （１１）前記カーボンナノチューブ集合線バンドルは、鉄、硫黄、ニッケル、コバルト、モリブデン、金、銀、銅、イットリウム、クロム、パラジウム、白金及びタングステンからなる群より選択される少なくとも１種の第１元素を合計で１０質量％以下含むことが好ましい。

[0033] これによると、ＣＮＴ集合線バンドルは優れた機械的強度を有することができる。

[0034] （１２）本開示の他の一態様に係るカーボンナノチューブ構造体は、

カーボンナノチューブと、

前記カーボンナノチューブの両末端に付着する触媒粒子とを備え、

前記触媒粒子は、粒子径が０．６ｎｍ以上３０ｎｍ未満である、カーボンナノチューブ構造体である。

[0035] 該カーボンナノチューブ構造体は、上記のＣＮＴ集合線及びＣＮＴ集合線バンドルに好適に用いることができる。

[0036] （１３）前記触媒粒子は、鉄を含むことが好ましい。これによると、該ＣＮＴ構造体を用いて、長尺のＣＮＴ集合線を量産することができる。

[0037] ［本発明の実施形態の詳細］

本開示の一実施形態にかかるカーボンナノチューブ集合線、カーボンナノチューブ集合線バンドル及びカーボンナノチューブ構造体の具体例を、以下に図面を参照しつつ説明する。

[0038] 本開示の図面において、同一の参照符号は、同一部分または相当部分を表すものである。また、長さ、幅、厚さ、深さなどの寸法関係は図面の明瞭化と簡略化のために適宜変更されており、必ずしも実際の寸法関係を表すものではない。

[0039] 本明細書において「Ａ～Ｂ」という形式の表記は、範囲の上限下限（すなわちＡ以上Ｂ以下）を意味し、Ａにおいて単位の記載がなく、Ｂにおいてのみ単位が記載されている場合、Ａの単位とＢの単位とは同じである。また、範囲の上限値がＣであるとは、範囲の上限がＣ以下であることを意味し、範囲の下限値がＤであるとは、範囲の下限がＤ以上であることを意味する。

[0040] ［実施の形態１：カーボンナノチューブ集合線］

＜カーボンナノチューブ集合線＞

図１は本開示の一実施形態に係るカーボンナノチューブ集合線（以下、ＣＮＴ集合線とも記す。）の代表的な構成例を説明する図である。図１に示されるように、本実施形態に係るカーボンナノチューブ集合線１は、複数のカーボンナノチューブ２を備える。該ＣＮＴ集合線において、複数のカーボンナノチューブ２が０．９以上１．０以下の配向度で配向している。

[0041] （配向度）

本明細書におけるＣＮＴの配向度の算出方法について、図２～図５を用いて説明する。本明細書において、ＣＮＴの配向度とは下記（ａ１）～（ａ６）の手順により算出される値である。

なお、出願人が測定した限りでは、同一の試料において測定する限りにおいて、後述するＣＮＴの配向度の測定を測定視野（サイズ：１０ｎｍ×１０ｎｍ）の選択個所を変更して複数回行っても、測定結果のばらつきはほとんどないことが確認された。

[0042] （ａ１）ＣＮＴ集合線の撮像

下記の機器を用いて、下記の条件で、ＣＮＴ集合線を撮像する。

[0043] 透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）：ＪＥＯＬ社製「ＪＥＭ２１００」（製品名）

撮像条件：倍率５万倍～１２０万倍、加速電圧６０ｋＶ～２００ｋＶ。

[0044] 本実施形態に係るＣＮＴ集合線のＴＥＭ画像の一例を図２に示す。

[0045] （ａ２）撮像された画像の二値化処理

上記（ａ１）で撮像された画像に対して、下記の画像処理プログラムを用いて、下記の手順に従い二値化処理を施す。

[0046] 画像処理プログラム：非破壊による紙の表面繊維配向解析プログラム「ＦｉｂｅｒＯｒｉ８ｓｉｎｇｌｅ０３」（ｈｔｔｐ：／／ｗｗｗ．ｅｎｏｍａｅ．ｃｏｍ／ＦｉｂｅｒＯｒｉ／ｉｎｄｅｘ．ｈｔｍ）

処理手順：

１．ヒストグラム平均輝度補正

２．バックグラウンド除去

３．単一閾値による二値化

４．輝度反転。

[0047] 図２のＴＥＭ画像を二値化処理した画像を図３に示す。

（ａ３）二値化処理された画像のフーリエ変換

上記（ａ２）で得られた画像に対して、上記と同一の画像処理プログラム（非破壊による紙の表面繊維配向解析プログラム「ＦｉｂｅｒＯｒｉ８ｓｉｎｇｌｅ０３」（ｈｔｔｐ：／／ｗｗｗ．ｅｎｏｍａｅ．ｃｏｍ／ＦｉｂｅｒＯｒｉ／ｉｎｄｅｘ．ｈｔｍ）を用いてフーリエ変換を行う。

[0048] 図３の二値化処理画像をフーリエ変換した画像を図４に示す。

（ａ４）配向角度と配向強度の計算

フーリエ変換画像で、Ｘ軸正方向を０°として、反時計回りの角度（θ°）に対する平均振幅を計算する。

[0049] 図４のフーリエ変換画像から得られた配向角度と配向強度との関係を示すグラフを図５に示す。

[0050] （ａ５）半値幅の測定

図５のグラフに基づき、半値全幅（ＦＷＨＭ：ｆｕｌｌ　ｗｉｄｔｈ　ａｔ　ｈａｌｆ

ｍａｘｉｍｕｍ）を測定する。

[0051] （ａ６）配向度の算出

上記の半値全幅に基づき、下記式（１）により、配向度を算出する。

[0052] 配向度＝（１８０°－半値全幅）／１８０°　　（１）

配向度が０の場合は、完全無配向を意味する。配向度が１の場合は完全配向を意味する。

[0053] 本実施形態に係るカーボンナノチューブ集合線において、複数のカーボンナノチューブが０．９以上１以下の配向度で配向している。これは、本実施形態のＣＮＴ集合線において、複数のＣＮＴの配向性が高いことを意味する。これにより、本実施形態に係るＣＮＴ集合線はＣＮＴが有する電気伝導度や機械的強度の特性を維持したまま、長尺化することができる。

[0054] ＣＮＴ集合線におけるＣＮＴの配向度が０．９未満であると、電気伝導度や機械的強度が低下する傾向がある。配向度の下限値は、０．９３が好ましく、０．９４がより好ましく、０．９５が更に好ましい。配向度の上限値は、０．９９が好ましく、１がより好ましい。ＣＮＴの配向度は０．９以上１以下であり、０．９３以上１以下が好ましく、０．９４以上１以下がより好ましく、０．９５以上１以下が更に好ましい。また、ＣＮＴの配向度は、０．９３以上０．９９以下が好ましく、０．９４以上０．９９以下がより好ましく、０．９５以上０．９９以下が更に好ましい。

[0055] （形状）

カーボンナノチューブ集合線の形状は、複数のカーボンナノチューブがそれらの長手方向に配向して集合した糸形状である。

[0056] カーボンナノチューブ集合線の長さは特に限定されず、用途によって適宜調節することができる。ＣＮＴ集合線の長さは、例えば、１００μｍ以上が好ましく、１０００μｍ以上がより好ましく、１０ｃｍ以上が更に好ましい。ＣＮＴ集合線の長さの上限値は特に制限されないが、製造上の観点からは、１ｍ以下が好ましい。ＣＮＴ集合線の長さは、走査型電子顕微鏡、光学顕微鏡又は目視で観察することにより測定することができる。

[0057] カーボンナノチューブ集合線の径の大きさは特に限定されず、用途によって適宜調節することができる。ＣＮＴ集合線の径は、例えば、０．１μｍ以上が好ましく、１μｍ以上が更に好ましい。ＣＮＴ集合線の径の上限値は特に制限されないが、製造上の観点からは、１００μｍ以下が好ましい。本実施形態において、ＣＮＴ集合線の径の大きさは、ＣＮＴ集合線の長さよりも小さい。すなわち、ＣＮＴ集合線の長さ方向が長手方向に該当する。

[0058] 本明細書においてカーボンナノチューブ集合線の径とは、一のＣＮＴ集合線の平均外径を意味する。一のＣＮＴ集合線の平均外径は、一のＣＮＴ集合線の任意の２箇所における断面を透過型電子顕微鏡又は走査型電子顕微鏡で観察し、該断面においてＣＮＴ集合線の外周上の最も離れた２点間の距離である外径を測定し、得られた外径の平均値を算出することにより得られる。

[0059] （触媒由来元素）

カーボンナノチューブ集合線は、鉄、ニッケル、コバルト、モリブデン、金、銀、銅、イットリウム、クロム、パラジウム、白金及びタングステンからなる群より選択される少なくとも１種の金属元素を含み、該金属元素は、前記カーボンナノチューブ集合線の長手方向に分散していることが好ましい。ここで、金属元素がＣＮＴ集合線の長手方向に分散しているとは、金属元素がＣＮＴ集合線の長手方向において偏在していないことを意味する。

[0060] これらの金属元素は、ＣＮＴ集合線の製造時に使用した触媒（フェロセン（$Fe(C_5H_5)_2$）、ニッケロセン（$Ni(C_5H_5)_2$）、コバルトセン（

Ｃｏ（C_5H_5）$_2$、モリブデン、金、銀、銅、イットリウム、クロム、パラジウム、白金及びタングステンからなるナノ粒子等）に由来するものである。本実施形態に係るＣＮＴ集合線においては、これらの金属元素がＣＮＴ集合線の長手方向に分散して存在しているため、金属元素がＣＮＴの有する電気伝導度の特性に影響を与えることがない。よって、ＣＮＴ集合線は、ＣＮＴの本来有する電気伝導度を維持したまま、長尺化され得る。

[0061] ＣＮＴ集合線に含まれる金属元素の種類、及び、その含有量は、エネルギー分散型Ｘ線分析（Ｅｎｅｒｇｙ ｄｉｓｐｅｒｓｉｖｅ Ｘ－ｒａｙ ｓｐｅｃｔｒｏｍｅｔｒｙ、ＥＤＸ）により確認及び測定することができる。ＣＮＴ集合線における金属元素の合計含有量は原子数基準で０．１％以上５０％以下が好ましく、１％以上４０％以下がより好ましく、５％以上２０％以下が更に好ましい。

[0062] ＣＮＴ集合線に含まれる金属元素がカーボンナノチューブ集合線の長手方向に分散していることは、ＳＥＭやＴＥＭ等の電子顕微鏡と同時計測可能なＥＤＸや、電子エネルギー損失分光分析（Ｅｌｅｃｔｒｏｎ ｅｎｅｒｇｙ ｌｏｓｓ ｓｐｅｃｔｒｏｍｅｔｒｙ、ＥＥＬＳ）により確認することができる。

[0063] カーボンナノチューブ集合線は、触媒粒子を有し、該触媒粒子は、平均粒子径が０．６ｎｍ以上３０ｎｍ未満であることが好ましい。該触媒粒子は、ＣＮＴ集合線の製造時に使用した触媒（フェロセン（Ｆｅ（C_5H_5）$_2$）、酸化鉄粉（Fe_2O_3）、モリブデン、金、銀、銅、イットリウム、クロム、パラジウム、白金及びタングステンからなるナノ粒子等）に由来するものである。本実施形態に係るＣＮＴ集合線においては、触媒粒子の平均粒子径が３０ｎｍ未満と小さく、触媒粒子が粗大化していないため、触媒粒子がＣＮＴの有する電気伝導度の特性に影響を与えることがない。よって、ＣＮＴ集合線は、ＣＮＴの本来有する電気伝導度を維持したまま、長尺化され得る。

[0064] ここで、触媒粒子の「平均粒子径」とは、体積基準の粒度分布（体積分布）におけるメジアン径（ｄ５０）を意味し、ＣＮＴ集合線に含まれる全ての

触媒粒子を対象にした平均粒子径であることを意味する。なお、本明細書において、「平均粒子径」を単に「粒径」と記すこともある。

[0065] ＣＮＴ集合線に含まれる触媒粒子の粒径（体積平均粒子径）を算出するための各粒子の粒子径は、次の方法によって測定することができる。まず、カーボンナノチューブ集合線の任意の領域（測定視野０．５μｍ×０．５μｍ）を透過型顕微鏡（ＴＥＭ）を用いて１０万～５０万倍の倍率で観察する。次に、ＴＥＭ画像において、各触媒粒子の外周上最も離れた二点間の距離である外径を測定し、得られた外径の平均値を算出することにより得られる。

[0066] ＣＮＴ集合線に含まれる触媒粒子は、鉄、ニッケル、コバルト、モリブデン、金、銀、銅、イットリウム、クロム、パラジウム、白金及びタングステンからなる群より選択される少なくとも１種の金属元素を含むことができる。ここで、触媒粒子が金属元素を含むとは、触媒粒子が金属元素とともに他の元素（例えば、硫黄、酸素等）を含む場合、及び、触媒粒子が金属元素のみから構成される場合の両方を意味する。

[0067] ＣＮＴ集合線に含まれる触媒粒子は、鉄を含むことが好ましい。この場合、触媒粒子は、例えば、鉄のみからなる鉄粒子、又は、硫化鉄（ＦｅＳ、Fe_2S）、酸化鉄（Fe_2O_3、Fe_3O_4）からからなることができる。触媒粒子は、鉄からなる鉄粒子であることがより好ましい。触媒として鉄を用いることは、ＣＮＴの量産化の観点から好適である。よって、触媒粒子が鉄を含む場合、長尺のＣＮＴ集合線を量産することが可能である。

[0068] ＣＮＴ集合線に含まれる触媒粒子の組成、及び、その含有量は、エネルギー分散型Ｘ線分析（Ｅｎｅｒｇｙ ｄｉｓｐｅｒｓｉｖｅ Ｘ－ｒａｙ ｓｐｅｃｔｒｏｍｅｔｒｙ、ＥＤＸ）により確認することができる。ＣＮＴ集合線における触媒粒子の合計含有量は質量基準で０．０１％以上５０％以下が好ましく、０．５％以上４０％以下がより好ましく、０．１％以上２０％以下が更に好ましい。

[0069] カーボンナノチューブ集合線は、硫黄元素を含み、該硫黄元素は、前記カーボンナノチューブ集合線の長手方向に分散していることが好ましい。ここ

で、硫黄元素がＣＮＴ集合線の長手方向に分散しているとは、硫黄元素がＣＮＴ集合線の長手方向において偏在していないことを意味する。

[0070] 硫黄元素は、ＣＮＴ集合線の製造時に使用した補助触媒（CS_2）に由来するものである。本実施形態に係るＣＮＴ集合線においては、硫黄元素がＣＮＴ集合線の長手方向に分散して存在しているため、硫黄元素がＣＮＴの有する電気伝導度や機械的強度等の特性に影響を与えることなく、ＣＮＴ集合線はこれらの特性を維持したまま、長尺化することができる。

[0071] ＣＮＴ集合線が硫黄元素を含むこと、及び、ＣＮＴ集合線中の硫黄元素の含有量は、ＥＤＸ、熱重量分析、Ｘ線光電子分光法により確認及び測定することができる。ＣＮＴ集合線における硫黄元素の含有量は、原子数基準で０．１％以上２０％以下が好ましく、１％以上１５％以下がより好ましく、２％以上１０％以下が更に好ましい。

[0072] ＣＮＴ集合線に含まれる硫黄元素がカーボンナノチューブ集合線の長手方向に分散していることは、ＳＥＭやＴＥＭ等の電子顕微鏡と同時計測可能なＥＤＸや、ＥＥＬＳにより確認することができる。

[0073] ＜カーボンナノチューブ＞

（カーボンナノチューブの形状）

カーボンナノチューブとしては、公知の構造のＣＮＴを用いることができる。例えば、炭素の層（グラフェン）が１層だけ筒状になっている単層カーボンナノチューブや、炭素の層が複数層積層した状態で筒状になっている二層カーボンナノチューブ又は多層カーボンナノチューブ、底が抜けた紙コップの形をしたグラフェンが積層をした構造を有するカップスタック型ナノチューブ等を用いることができる。

[0074] カーボンナノチューブの形状はとくに限定されず、先端が閉じているものまたは先端が開孔しているもののいずれも用いることができる。また、図６に示されるように、カーボンナノチューブ２のチューブ部Ｔの一方又は両方の端部に、カーボンナノチューブの作製時に用いた触媒粒子Ｐが付着していてもよい。又、カーボンナノチューブ２のチューブ部Ｔの一方又は両方の端

部には円錐状のグラフェンからなるコーン部Ｃが形成されていてもよい。

[0075] カーボンナノチューブの長さは、用途によって適宜選択することができる。カーボンナノチューブの長さは、例えば、１０μｍ以上が好ましく、１００μｍ以上が更に好ましい。特に、カーボンナノチューブの長さが１００μｍ以上であると、ＣＮＴ集合線の作製の観点から好適である。カーボンナノチューブの長さの上限値は特に制限されないが、製造上の観点からは、６００ｍｍ以下が好ましい。ＣＮＴの長さは、走査型電子顕微鏡で観察することにより測定することができる。

[0076] カーボンナノチューブの径は、０．６ｎｍ以上２０ｎｍ以下が好ましく、１ｎｍ以上１０ｎｍ以下が更に好ましい。特に、カーボンナノチューブの径が１ｎｍ以上１０ｎｍ以下であると、酸化条件における耐熱性の観点から好適である。

[0077] 本明細書においてカーボンナノチューブの径とは、一のＣＮＴの平均外径を意味する。ＣＮＴの平均外径は、ＣＮＴの任意の２カ所における断面を透過型電子顕微鏡により直接観察し、該断面において、ＣＮＴの外周上の最も離れた２点間の距離である外径を測定し、得られた外径の平均値を算出することにより得られる。ＣＮＴが一方又は両方の端部にコーン部を含む場合は、コーン部を除く場所において径を測定する。

[0078] （Ｄ／Ｇ比）

カーボンナノチューブは、波長５３２ｎｍのラマン分光分析におけるＧバンドのピーク強度とＤバンドのピーク強度との比であるＤ／Ｇ比が０．１以下であることが好ましい。

[0079] Ｇバンドとは、ラマン分光分析法により得られるラマンスペクトルにおいて、ラマンシフト１５９０ｃｍ$^{-1}$付近に見られるＣＮＴに由来するピークである。Ｄバンドとは、ラマン分光分析法により得られるラマンスペクトルにおいて、ラマンシフト１３５０ｃｍ$^{-1}$付近に見られるアモルフォス・カーボンや、グラファイト、ＣＮＴの欠陥に由来するピークである。従って、Ｄ／Ｇ比の値が小さいほど、カーボンナノチューブの結晶性が高く、カーボンナ

ノチューブに含まれるアモルフォス・カーボンや欠陥を有するグラファイトの量が少ないことを示す。

[0080] ＣＮＴのＤ／Ｇ比が０．１以下であると、アモルフォス・カーボンやグラファイトの欠陥が少なく、結晶性が高い。よって該ＣＮＴは、高い引張強度と、高い電気導電率を有することができる。ＣＮＴのＤ／Ｇ比が０．１を超えると、ＣＮＴが十分な引張強度と高い電気導電率を有することができない場合がある。Ｄ／Ｇ比は０．１以下が好ましく、０．０１以下がより好ましい。Ｄ／Ｇ比の下限値は特に制限されないが、例えば、０以上とすることができる。

[0081] 本明細書中、カーボンナノチューブ集合線中のカーボンナノチューブのＤ／Ｇ比は、下記の方法により測定された値である。

[0082] カーボンナノチューブ集合線について、下記の条件でラマン分光分析を行い、ラマンスペクトル（以下、ＣＮＴ集合線のラマンスペクトルとも記す。）を得る。該ＣＮＴ集合線のラマンスペクトルにおいて、Ｇバンドのピーク強度とＤバンドのピーク強度とからＤ／Ｇ比を算出する。該ＣＮＴ集合線のＤ／Ｇ比を、カーボンナノチューブ集合線中のカーボンナノチューブのＤ／Ｇ比と見做す。

ラマン分光分析の測定条件

波長：５３２ｎｍ

レーザーパワー：１７ｍＷ

露光時間：１秒

平均回数：３回

対物レンズ倍率：５０倍

本実施形態に係るＣＮＴ集合線中のＣＮＴのＤ／Ｇ比を、ＣＮＴ集合線のＤ／Ｇ比と同一と見做す理由は下記の通りである。

[0083] 本発明者らは、集合線化される前の複数のカーボンナノチューブについてラマン分光分析を上記と同一の条件で行い、ラマンスペクトル（以下、ＣＮＴラマンスペクトルとも記す。）を得た。得られた複数のＣＮＴラマンスペ

クトルのそれぞれにおいて、Ｇバンドのピーク強度とＤバンドのピーク強度とからＤ／Ｇ比を算出した。

[0084] 次に、該カーボンナノチューブを集合線化させて、ＣＮＴ集合線を準備した。該ＣＮＴ集合線について、上記の条件でラマン分光分析を行い、ラマンスペクトル（以下、ＣＮＴ集合線ラマンスペクトルとも記す。）を得た。該ＣＮＴ集合線ラマンスペクトルにおいて、Ｇバンドのピーク強度とＤバンドのピーク強度とからＤ／Ｇ比を算出した。

[0085] 上記で算出された集合線化される前の複数のカーボンナノチューブのＤ／Ｇ比のデータを平均化した値と、ＣＮＴ集合線のＤ／Ｇ比の値とはほぼ同一であることが確認された。これは、集合線化される前のカーボンナノチューブのＤ／Ｇ比が、ＣＮＴ集合線中のＣＮＴにおいて維持されていることを示す。従って、本明細書中、ＣＮＴ集合線中のカーボンナノチューブのＤ／Ｇ比は、集合線化される前のＣＮＴのＤ／Ｇ比と同一と見做すことができる。

[0086] ［実施の形態２：カーボンナノチューブ集合線バンドル］

図７は、本開示の一実施形態に係るカーボンナノチューブ集合線バンドルの代表的な構成例を説明する図である。図７に示されるように、本実施形態に係るカーボンナノチューブ集合線バンドル（以下、ＣＮＴ集合線バンドルとも記す。）３は、複数のカーボンナノチューブ集合線１を備える。該カーボンナノチューブ集合線１において、カーボンナノチューブ２が０．９以上１以下の配向度で配向し、該カーボンナノチューブ集合線バンドル３は、カーボンナノチューブ集合線１が０．８以上１以下の配向度で配向している配向領域を含む。

[0087] （カーボンナノチューブ集合線バンドルの構成）

カーボンナノチューブ集合線バンドル３を構成するカーボンナノチューブ集合線１としては、実施の形態１のＣＮＴ集合線を用いることができる。また、該ＣＮＴ集合線１を構成するカーボンナノチューブ２としては、実施の形態１に記載したカーボンナノチューブと同一のものを用いることができる。

[0088] （配向度）

カーボンナノチューブ集合線におけるＣＮＴの配向度は、実施の形態１に記載したカーボンナノチューブ集合線におけるカーボンナノチューブの配向度の算出方法と同様の方法で算出される値であるため、その説明は繰り返さない。

[0089] カーボンナノチューブ集合線バンドルにおけるＣＮＴ集合線の配向度は、基本的には実施の形態１の配向度の算出方法に記載された（ａ１）～（ａ６）の手順と同様の手順で算出される値である。異なる点は、（ａ１）の手順において、下記の機器を用いて、下記の条件で、ＣＮＴ集合線バンドルを撮像する点である。

[0090] 走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ：Ｓｃａｎｎｉｎｇ Ｅｌｅｃｔｒｏｎ Ｍｉｃｒｏｓｃｏｐｙ）：テクネックス工房社製「Ｃｒｙ－１０」（製品名）

撮像条件：倍率４０倍～１０万倍、加速電圧１ｋＶ～１７ｋ

測定視野：３０μｍ×３０μｍ

[0091] 上記の条件で撮影された本実施形態に係るＣＮＴ集合線バンドルの一例のＳＥＭ画像を図８に示す。

[0092] 上記（ａ２）の手順において、図８のＳＥＭ画像を二値化処理した画像を図９に示す。

上記（ａ３）の手順において、図９の二値化処理画像をフーリエ変換した画像を図１０に示す。

[0093] 上記（ａ４）の手順において、図１０のフーリエ変換画像から得られた配向角度と配向強度との関係を示すグラフを図１１に示す。

[0094] 上記（ａ５）の手順において、図１１のグラフに基づき、半値全幅を測定する。

上記（ａ６）の手順において、上記の半値全幅に基づき、下記式（１）により、配向度を算出する。

[0095] 配向度＝（１８０°－半値全幅）／１８０° （１）

配向度が０の場合は、完全無配向を意味する。配向度が１の場合は完全配

向を意味する。

[0096] 上記の測定を任意に選択した１０箇所以上の測定視野で行う。全ての測定視野のうち、１箇所以上の測定視野において、カーボンナノチューブ集合線バンドルにおけるカーボンナノチューブ集合線の配向度が０．８以上１以下の場合、該カーボンナノチューブ集合線バンドルは、カーボンナノチューブ集合線が０．８以上１以下の配向度で配向している配向領域を含むと判断される。

[0097] 本実施形態に係るカーボンナノチューブ集合線バンドルにおいては、カーボンナノチューブ集合線において、カーボンナノチューブが０．９以上１以下の配向度で配向し、該カーボンナノチューブ集合線バンドルは、カーボンナノチューブ集合線が０．８以上１以下の配向度で配向している配向領域を含む。これは、本実施形態のＣＮＴ集合線バンドルにおいて、ＣＮＴ及びＣＮＴ集合線の配向性が高いことを意味する。これにより、本実施形態に係るＣＮＴ集合線バンドルはＣＮＴが有する電気伝導度や機械的強度の特性を維持したまま、長尺化することができる。

[0098] ＣＮＴ集合線におけるＣＮＴの配向度が０．９未満であると、電気伝導度や機械的強度が低下する傾向がある。配向度の下限値は０．９であり、０．９３が好ましく、０．９４がより好ましく、０．９５が更に好ましい。配向度の上限値は、０．９９が好ましく、１がより好ましい。

[0099] ＣＮＴ集合線バンドルにおけるＣＮＴ集合線の配向度が０．８未満であると、電気伝導度や機械的強度が低下する傾向がある。配向度の下限値は０．８であり、０．８３が好ましく、０．８５がより好ましい。配向度の上限値は０．９５が好ましく、１がより好ましい。

[0100] （形状）

カーボンナノチューブ集合線バンドルの形状は、複数のカーボンナノチューブ集合線がそれらの長手方向に配向して集合した紐形状である。ＣＮＴ集合線バンドルが、複数のカーボンナノチューブ集合線がそれらの長手方向に配向して集合した紐形状であることは、光学顕微鏡又は走査型電子顕微鏡で

観察することにより確認することができる。

[0101] カーボンナノチューブ集合線バンドルの長さは特に限定されず、用途によって適宜調節することができる。ＣＮＴ集合線バンドルの長さは、例えば、１００μｍ以上が好ましく、１０００μｍ以上がより好ましく、１０ｃｍ以上が更に好ましい。ＣＮＴ集合線バンドルの長さの上限値は特に制限されないが、製造上の観点からは、１ｍ以下が好ましい。ＣＮＴ集合線バンドルの長さは、光学顕微鏡又は目視で観察することにより測定することができる。

[0102] カーボンナノチューブ集合線バンドルの径の大きさは特に限定されず、用途によって適宜調節することができる。ＣＮＴ集合線バンドルの径は、例えば、１μｍ以上が好ましく、１０μｍ以上が更に好ましい。ＣＮＴ集合線バンドルの径の上限値は特に制限されないが、製造上の観点からは、１０００μｍ以下が好ましい。本実施形態において、ＣＮＴ集合線バンドルの径の大きさは、ＣＮＴ集合線バンドルの長さよりも小さい。

[0103] 本明細書においてカーボンナノチューブ集合線バンドルの径とは、一のＣＮＴ集合線バンドルの平均外径を意味する。一のＣＮＴ集合線バンドルの平均外径は、一のＣＮＴ集合線バンドルの任意の２箇所における断面を光学顕微鏡で観察し、該断面においてＣＮＴ集合線バンドルの外周上の最も離れた２点間の距離である外径を測定し、得られた外径の平均値を算出することにより得られる。

[0104] （配向領域及び不定形領域）

図１２は本開示の一実施形態に係るカーボンナノチューブ集合線バンドルのＳＥＭ画像である。図１２に示されるように、カーボンナノチューブ集合線バンドルは、配向領域３５と、カーボンナノチューブ集合線の配向度が０以上０．８未満である不定形領域３６とを含むことができる。本明細書中、配向領域とは、ＣＮＴ集合線バンドルにおけるＣＮＴ集合線の配向度が０．８以上１．０以下の領域を意味する。一方、不定形領域とは、ＣＮＴ集合線バンドルにおけるＣＮＴ集合線の配向度が０以上０．８未満の領域を意味する。ＣＮＴ集合線バンドルが配向領域と不定形領域とを含むことにより、近

接するＣＮＴ集合線同士が接着することなく、曲げやひねりに対する緩衝作用を任意に付加することができる。

[0105] カーボンナノチューブ集合線バンドルにおける配向領域の割合は、５０体積％以上１００体積％未満が好ましい。これによると、カーボンナノチューブ集合線バンドルにおいて、ＣＮＴ集合線は十分な配向度を有することができる。ＣＮＴ集合線バンドルにおける配向領域の割合は、６０体積％以上９９体積％以下がより好ましく、７０体積％以上９９体積％以下が更に好ましい。

[0106] カーボンナノチューブ集合線バンドルにおける不定形領域の割合は、０体積％より大きく５０体積％以下が好ましい。これによると、カーボンナノチューブ集合線バンドルにおいて、ＣＮＴ集合線は十分な配向度を有することができる。ＣＮＴ集合線バンドルにおける不定形領域の割合は、１体積％以上４０体積％以下がより好ましく、１体積％以上３０体積％以下が更に好ましい。

[0107] カーボンナノチューブ集合線バンドルにおける配向領域及び不定形領域の割合は、下記（ｂ１）～（ｂ３）の手順により算出される値である。

[0108] （ｂ１）測定視野の設定

カーボンナノチューブ集合線バンドルの表面において、１ｍｍ×１ｍｍの矩形の測定視野を１０箇所以上無作為に選択する。

[0109] （ｂ２）配向度の測定

上記（ｂ１）で設定した１０箇所以上の測定視野のそれぞれについて、上記のＣＮＴ集合線バンドルにおけるＣＮＴ集合線の配向度の測定と同様の手順で、ＣＮＴ集合線バンドルにおけるＣＮＴ集合線の配向度を算出する。

[0110] （ｂ３）割合の算出

全測定視野のうち、配向度が０．８以上１．０以下（配向領域）の測定視野の数の割合を算出することにより、ＣＮＴ集合線バンドルにおける配向領域の割合を得ることができる。また、全測定視野のうち、配向度が０以上０．８未満（不定形領域）の数の割合を算出することにより、ＣＮＴ集合線バ

ンドルにおける不定形領域の割合を得ることができる。

[0111] （カーボンナノチューブ集合線間の距離）

本実施形態のＣＮＴ集合線バンドルの配向領域の少なくとも一部において、近接する複数のカーボンナノチューブ集合線間の距離の最小値は、複数のカーボンナノチューブ集合線の平均径の１０倍以上であることが好ましい。これによると、近接するカーボンナノチューブ集合線同士が接着することなく、曲げやひねりに対する緩衝作用を任意に付加することができる。

[0112] 本明細書におけるＣＮＴ集合線バンドルの配向領域における近接するＣＮＴ集合線間の距離の測定方法について、図１３を用いて説明する。図１３は、本開示の一実施形態に係るＣＮＴ集合線バンドルの配向領域の一例を模式的に示す図である。本明細書において、ＣＮＴ集合線間の距離は、下記（ｃ１）及び（ｃ２）の手順により確認することができる。

[0113] （ｃ１）測定視野の設定

上記（ｂ１）～（ｂ３）で観察された配向領域のうち、一の配向領域を任意に選択し、該配向領域内で０．１ｍｍ×０．１ｍｍの正方形の測定視野を設定する。測定視野を設定する際は、測定視野の外枠である正方形の少なくとも一辺が、カーボンナノチューブ集合線の少なくとも１本と略平行となるように設定する。例えば、図１３では、カーボンナノチューブ集合線１ａと正方形の一辺Ｗとが平行である。ここで略平行とは、特定のカーボンナノチューブ集合線と、矩形の一辺とのなす各が５°以下であることを意味する。

[0114] （ｃ２）近接するカーボンナノチューブ集合線間の距離の測定

上記（ｃ１）で設定した測定視野において、走査型電子顕微鏡で観察することにより、近接するカーボンナノチューブ集合線間の距離を測定する。ここで、近接するカーボンナノチューブ集合線間とは、特定の一のカーボンナノチューブ集合線と、該カーボンナノチューブ集合線の最も近くに存在するカーボンナノチューブ集合線との間を意味する。

[0115] 例えば、図１３に示されるカーボンナノチューブ集合線１ａに近接するＣＮＴ集合線は、カーボンナノチューブ集合線１ｂであり、ＣＮＴ集合線１ａ

とＣＮＴ集合線１ｂとの距離の最小値はｄ１である。カーボンナノチューブ集合線１ｃに近接するＣＮＴ集合線は、カーボンナノチューブ集合線１ｂであり、ＣＮＴ集合線１ｃとＣＮＴ集合線１ｂとの距離の最小値はｄ２である。カーボンナノチューブ集合線１ｄに近接するＣＮＴ集合線は、カーボンナノチューブ集合線１ｃでああり、ＣＮＴ集合線１ｄとＣＮＴ集合線１ｃとの距離の最小値はｄ３である。

[0116] （ＣＮＴ集合線間の距離とＣＮＴ集合線の平均径との比較）

上記ｄ１、ｄ２、ｄ３のそれぞれの長さを測定し、これらのうちの最小値を決定する。該最小値と、複数のカーボンナノチューブ集合線の平均径とを比較することにより、ＣＮＴ集合線バンドルの配向領域の少なくとも一部において、近接する複数のカーボンナノチューブ集合線間の距離の最小値は、複数のカーボンナノチューブ集合線の平均径の１０倍以上であるかどうかを確認することができる。ここで、複数のカーボンナノチューブ集合線の平均径とは、上記（ｃ１）で設定された測定視野に存在する複数のカーノンナノチューブ集合線の平均径を意味する。

[0117] 本明細書においてカーボンナノチューブ集合線の径とは、一のＣＮＴ集合線の平均外径を意味する。ＣＮＴ集合線１ａ、１ｂ、１ｃ、１ｄのそれぞれのＣＮＴ集合線の平均外径は、それぞれのＣＮＴ集合線の任意の２カ所における断面を透過型電子顕微鏡又は走査型電子顕微鏡により直接観察し、該断面において、ＣＮＴ集合線の外周上の最も離れた２点間の距離である外径を測定し、得られた外径の平均値を算出することにより得られる。ＣＮＴ集合線１ａ、１ｂ、１ｃ、１ｄのそれぞれのＣＮＴ集合線の平均外径から、測定視野における複数のカーボンナノチューブ集合線の平均径を算出する。

[0118] 上記の近接する複数のカーボンナノチューブ集合線間の距離の最小値は、複数のカーボンナノチューブ集合線の平均径の１０倍以上５０倍以下が好ましく、１５倍以上４０倍以下がより好ましく、２０倍以上３０倍以下が更に好ましい。近接する複数のカーボンナノチューブ集合線間の距離の最小値が、複数のカーボンナノチューブ集合線の平均径の５０倍を超えると、空隙が

多くなるため異物が混入しやすくなり、外力を付加した際に異物近傍において応力集中が生じて緩衝作用が低下し、破断するおそれがある。

[0119] （カーボンナノチューブ集合線間の角度）

本実施形態のＣＮＴ集合線バンドルの配向領域の少なくとも一部において、近接するカーボンナノチューブ集合線間の角度の最大値は１０°以下であることが好ましい。これによると、近接するカーボンナノチューブ集合線同士が接着することなく、曲げやひねりに対する緩衝作用を任意に付加することができる。

[0120] 本明細書において、ＣＮＴ集合線バンドルの配向領域の少なくとも一部における、近接するカーボンナノチューブ集合線間の角度は、下記（ｄ１）及び（ｄ２）の手順により確認することができる。

[0121] （ｄ１）測定視野の決定

上記（ｃ１）と同様の方法で０．１ｍｍ×０．１ｍｍの正方形の測定視野を決定する。

[0122] （ｄ２）近接するカーボンナノチューブ集合線間の角度の測定

上記（ｄ１）で設定した視野において、近接するカーボンナノチューブ集合線間の角度を測定する。ここで、近接するカーボンナノチューブ集合線間とは、特定の一のカーボンナノチューブ集合線と、該カーボンナノチューブ集合線の最も近くに存在するカーボンナノチューブ集合線との間を意味する。

[0123] 例えば、図１３に示されるカーボンナノチューブ集合線１ａに近接するＣＮＴ集合線は、カーボンナノチューブ集合線１ｂであり、ＣＮＴ集合線１ａとＣＮＴ集合線１ｂとの角度（ＣＮＴ集合線１ａの平行線１ａ’とＣＮＴ集合線１ｂとの角度と同一）はα１°である。カーボンナノチューブ集合線１ｃに近接するＣＮＴ集合線は、カーボンナノチューブ集合線１ｂであり、ＣＮＴ集合線１ｃとＣＮＴ集合線１ｂとの角度（ＣＮＴ集合線１ｃの平行線１ｃ’とＣＮＴ集合線１ｂとの角度と同一）はα２°である。カーボンナノチューブ集合線１ｃに近接するＣＮＴ集合線は、カーボンナノチューブ集合線

１ｄであり、ＣＮＴ集合線１ｃとＣＮＴ集合線１ｄとは平行であり、角度は０°とする。

[0124] 上記の角度α１°、α２°の最大値が１０°以下である場合は、ＣＮＴ集合線バンドルの配向領域の少なくとも一部において、近接するカーボンナノチューブ集合線間の角度は１０°以下であると判断される。

[0125] 上記の近接するカーボンナノチューブ集合線間の角度は１０°以下が好ましく、９°以下がより好ましく、５°以下が更に好ましく、０°がもっとも好ましい。

[0126] （触媒由来元素）

カーボンナノチューブ集合線バンドルは、鉄、ニッケル、コバルト、モリブデン、金、銀、銅、イットリウム、クロム、パラジウム、白金及びタングステンからなる群より選択される少なくとも１種の金属元素を含み、該金属元素は、前記カーボンナノチューブ集合線バンドルの長手方向に分散していることが好ましい。ここで、金属元素がＣＮＴ集合線バンドルの長手方向に分散しているとは、金属元素がＣＮＴ集合線の長手方向において偏在していないことを意味する。

[0127] これらの金属元素は、ＣＮＴ集合線バンドルの製造時に使用した触媒（フェロセン（$Fe(C_5H_5)_2$）、ニッケロセン（$Ni(C_5H_5)_2$）、コバルトセン（$Co(C_5H_5)_2$、モリブデン、金、銀、銅、イットリウム、クロム、パラジウム、白金及びタングステンからなるナノ粒子等）に由来するものである。本実施形態に係るＣＮＴ集合線バンドルにおいては、これらの金属元素がＣＮＴ集合線バンドルの長手方向に分散して存在しているため、金属元素がＣＮＴの有する電気伝導度の特性に影響を与えることがない。よって、ＣＮＴ集合線バンドルは、ＣＮＴの本来有する電気伝導度を維持したまま、長尺化することができる。

[0128] ＣＮＴ集合線バンドルに含まれる金属元素の種類、及び、その含有量は、エネルギー分散型Ｘ線分析（Ｅｎｅｒｇｙ ｄｉｓｐｅｒｓｉｖｅ Ｘ－ｒａｙ ｓｐｅｃｔｒｏｍｅｔｒｙ、ＥＤＸ）により確認及び測定することが

できる。ＣＮＴ集合線バンドルにおける金属元素の合計含有量は原子数基準で０．１％以上５０％以下が好ましく、１％以上４０％以下がより好ましく、５％以上２０％以下が更に好ましい。

[0129] ＣＮＴ集合線バンドルに含まれる金属元素がカーボンナノチューブ集合線バンドルの長手方向に分散していることは、ＳＥＭやＴＥＭ等の電子顕微鏡と同時計測可能なＥＤＸや、電子エネルギー損失分光分析（Ｅｌｅｃｔｒｏｎ ｅｎｅｒｇｙ ｌｏｓｓ ｓｐｅｃｔｒｏｍｅｔｒｙ、ＥＥＬＳ）により確認することができる。

[0130] カーボンナノチューブ集合線バンドルは、触媒粒子を有し、該触媒粒子は、平均粒子径が０．６ｎｍ以上３０ｎｍ未満であることが好ましい。該触媒粒子は、ＣＮＴ集合線の製造時に使用した触媒（フェロセン（$Fe(C_5H_5)_2$）、酸化鉄（Fe_2O_3）、モリブデン、金、銀、銅、イットリウム、クロム、パラジウム、白金及びタングステンからなるナノ粒子等）に由来するものである。本実施形態に係るＣＮＴ集合線バンドルにおいては、触媒粒子の平均粒子径が３０ｎｍ未満と小さく、触媒粒子が粗大化していないため、触媒粒子がＣＮＴの有する電気伝導度の特性に影響を与えることがない。よって、ＣＮＴ集合線バンドルは、ＣＮＴの本来有する電気伝導度を維持したまま、長尺化され得る。

[0131] ここで、触媒粒子の「平均粒子径」の定義は、上記の実施の形態１に記載された触媒粒子の「平均粒子径」の定義と同一であるため、その説明は繰り返さない。

[0132] ＣＮＴ集合線バンドルに含まれる触媒粒子の粒径（体積平均粒子径）を算出するための各粒子の粒子径は、次の方法によって測定することができる。まず、カーボンナノチューブ集合線バンドルの任意の領域（測定視野０．５μｍ×０．５μｍ）を、透過型顕微鏡（ＴＥＭ）を用いて１０万～５０万倍の倍率で観察する。次に、ＴＥＭ画像において、各触媒粒子の外周上最も離れた二点間の距離である外径を測定し、得られた外径の平均値を算出することにより得られる。

[0133] ＣＮＴ集合線バンドルに含まれる触媒粒子は、鉄、ニッケル、コバルト、モリブデン、金、銀、銅、イットリウム、クロム、パラジウム、白金及びタングステンからなる群より選択される少なくとも１種の金属元素を含むことができる。ここで、触媒粒子が金属元素を含むとは、触媒粒子が金属元素とともに他の元素（例えば、硫黄、酸素等）を含む場合、及び、触媒粒子が金属元素のみから構成される場合の両方を意味する。

[0134] ＣＮＴ集合線バンドルに含まれる触媒粒子は、鉄を含むことが好ましい。この場合、触媒粒子は、例えば、鉄のみからなる鉄粒子、又は、硫化鉄（ＦｅＳ、$Ｆｅ_{2}Ｓ$）、酸化鉄（$Ｆｅ_{2}Ｏ_{3}$、$Ｆｅ_{3}Ｏ_{4}$）からなることができる。触媒粒子は、鉄からなる鉄粒子であることがより好ましい。触媒として鉄を用いることは、ＣＮＴの量産化の観点から好適である。よって、触媒粒子が鉄を含む場合、長尺のＣＮＴ集合線バンドルを量産することが可能である。

[0135] ＣＮＴ集合線バンドルに含まれる触媒粒子の組成、及び、その含有量は、エネルギー分散型Ｘ線分析（Ｅｎｅｒｇｙ ｄｉｓｐｅｒｓｉｖｅ Ｘ－ｒａｙ ｓｐｅｃｔｒｏｍｅｔｒｙ、ＥＤＸ）により確認することができる。ＣＮＴ集合線バンドルにおける触媒粒子の合計含有量は質量基準で０．０１％以上５０％以下が好ましく、０．５％以上４０％以下がより好ましく、０．１％以上２０％以下が更に好ましい。

[0136] カーボンナノチューブ集合線バンドルは、硫黄元素を含み、該硫黄元素は、前記カーボンナノチューブ集合線バンドルの長手方向に分散していることが好ましい。ここで、硫黄元素がＣＮＴ集合線バンドルの長手方向に分散しているとは、硫黄元素がＣＮＴ集合線バンドルの長手方向において偏在していないことを意味する。

[0137] 硫黄元素は、ＣＮＴ集合線バンドルの製造時に使用した補助触媒（$ＣＳ_{2}$）に由来するものである。本実施形態に係るＣＮＴ集合線バンドルにおいては、硫黄元素がＣＮＴ集合線バンドルの長手方向に分散して存在しているため、硫黄元素がＣＮＴの有する電気伝導度や機械的強度等の特性に影響を与えることなく、ＣＮＴ集合線バンドルはこれらの特性を維持したまま、長尺化

することができる。

[0138] ＣＮＴ集合線バンドルが硫黄元素を含むこと、及び、ＣＮＴ集合線バンドル中の硫黄元素の含有量は、ＥＤＸ、熱重量分析、Ｘ線光電子分光法により確認及び測定することができる。ＣＮＴ集合線バンドルにおける硫黄元素の含有量は、原子数基準で０．１％以上２０％以下が好ましく、１％以上１５％以下がより好ましく、２％以上１０％以下が更に好ましい。

[0139] ＣＮＴ集合線バンドルに含まれる硫黄元素がカーボンナノチューブ集合線の長手方向に分散していることは、ＳＥＭやＴＥＭ等の電子顕微鏡と同時計測可能なＥＤＸや、ＥＥＬＳにより確認することができる。

[0140] （破断時伸び、破断強度、ヤング率）

カーボンナノチューブ集合線バンドルの破断時伸びは０．１％以上、かつ、破断強度は１ＧＰａ以上であることが好ましい。これによると、ＣＮＴ集合線バンドルは、優れた機械的強度を有することができる。

[0141] ＣＮＴ集合線バンドルの破断時伸びの下限は０．１％以上が好ましく、１％以上がより好ましく、５％以上が更に好ましい。ＣＮＴ集合線バンドルの破断時伸びの上限は特に限定されないが、例えば、５０％以下とすることができる。ＣＮＴ集合線バンドルの破断時伸びは０．１％以上５０％以下が好ましく、１％以上４０％以下が好ましく、５％以上３０％以下が更に好ましい。

[0142] ＣＮＴ集合線バンドルの破断強度の下限は１ＧＰａ以上が好ましく、３ＧＰａ以上がより好ましく、１０ＧＰａ以上が更に好ましい。ＣＮＴ集合線バンドルの破断強度の上限は特に限定されないが、例えば、１００ＧＰａ以下とすることができる。ＣＮＴ集合線バンドルの破断強度は１ＧＰａ以上１００ＧＰａ以下が好ましく、３ＧＰａ以上５０ＧＰａ以下がより好ましく、１０ＧＰａ以上３０ＧＰａ以下が更に好ましい。

[0143] 前記カーボンナノチューブ集合線バンドルのヤング率は１０ＧＰａ以上であることが好ましい。これによると、ＣＮＴ集合線バンドルは、優れた機械的強度を有することができる。

[0144] ＣＮＴ集合線バンドルのヤング率の下限は１０ＧＰａ以上が好ましく、１００ＧＰａ以上がより好ましく、３００ＧＰａ以上が更に好ましい。ＣＮＴ集合線バンドルのヤング率の上限は特に限定されないが、１５００ＧＰａ以下が好ましい。ＣＮＴ集合線バンドルのヤング率は１０ＧＰａ以上１５００ＧＰａ以下が好ましく、１００ＧＰａ以上１２００ＧＰａ以下がより好ましく、３００ＧＰａ以上１０００ＧＰａ以下が更に好ましい。

[0145] ＣＮＴ集合線バンドルの破断時伸び、破断強度及びヤング率は、破断試験を行うことにより測定される。破断試験の方法は下記の通りである。長さ約３ｃｍのＣＮＴ集合線を準備し、その両端を引張治具板に接着剤で固定する。ＣＮＴ集合線が固定されている治具板の片端を引張り、接着剤で固定されていない１ｃｍのＣＮＴ集合線が破断するまでの引張応力及び伸びを計測する（測定機器：イマダ社製「荷重－変位測定ユニット（ＦＳＡ－１ＫＥ－５Ｎ）」）。これにより応力－歪み曲線を得る。ヤング率は、初期変形過程における応力－ひずみ曲線の直線領域の傾きから評価する。

[0146] （第１元素含有量）

カーボンナノチューブ集合線バンドルは、鉄、硫黄、ニッケル、コバルト、モリブデン、金、銀、銅、イットリウム、クロム、パラジウム、白金及びタングステンからなる群より選択される少なくとも１種の第１元素を合計で１０質量％以下含むことが好ましい。

[0147] 第１元素の合計含有量が１０質量％を超えると、第１元素を含む複合体粒子が形成されやすい傾向がある。ＣＮＴ集合線バンドルが複合体粒子を含むと、ＣＮＴ集合線バンドルの破断強度が低下する傾向がある。従って、ＣＮＴ集合線バンドル中の第１元素の合計含有量が１０質量％以下であると、複合体粒子の形成に起因する破断強度の低下を抑制することができ、ＣＮＴ集合線バンドルは優れた機械的強度を有することができる。

[0148] ＣＮＴ集合線バンドルの第１元素の合計含有量の上限は１０質量％以下が好ましく、５質量％以下がより好ましく、１質量％以下が更に好ましい。ＣＮＴ集合線バンドルの第１元素の合計含有量の下限は特に限定されないが、

製造上の観点から０．０１質量％以上とすることができる。ＣＮＴ集合線バンドルの第１元素の合計含有量は０．０１質量％以上１０質量％以下が好ましく、０．０５質量％以上５質量％以下がより好ましく、０．１質量％以上１質量％以下が更に好ましい。

[0149] ＣＮＴ集合線バンドルの第１元素の合計含有量はエネルギー分散型Ｘ線分析（Ｅｎｅｒｇｙ ｄｉｓｐｅｒｓｉｖｅ Ｘ－ｒａｙ ｓｐｅｃｔｒｏｍｅｔｒｙ、ＥＤＸ）により測定することができる。

[0150] ［実施の形態３－１：カーボンナノチューブ集合線の製造方法（１）］

実施の形態３－１に係るカーボンナノチューブ集合線の製造方法は、実施の形態１に係るカーボンナノチューブ集合線の製造方法である。実施の形態３－１のカーボンナノチューブ集合線の製造方法は、浮遊状態の複数の触媒粒子に炭素含有ガスを供給することにより、複数の触媒粒子のそれぞれから、１又は複数のカーボンナノチューブを成長させる成長工程（以下、成長工程とも記す。）と、浮遊状態の複数のカーボンナノチューブに引張力を加えることにより、複数のカーボンナノチューブを伸長させる伸長工程（以下、伸長工程とも記す。）と、浮遊状態の複数のカーボンナノチューブを炭素含有ガスの流れに沿う方向に配向して集合させてカーボンナノチューブ集合線を得る集合工程（以下、集合工程とも記す。）とを含むことができる。

[0151] 実施の形態１に係るカーボンナノチューブ集合線は、例えば図１４に示されるカーボンナノチューブ集合線製造装置２０により作製することができる。カーボンナノチューブ集合線製造装置２０は、管状のカーボンナノチューブ成長部（以下、ＣＮＴ成長部とも記す。）２１と、ＣＮＴ成長部２１の中にＣＮＴ成長部２１の一方の端部（図１４において右側の端部）から炭素含有ガスを供給するガス供給部２２と、ＣＮＴ成長部２１内に触媒粒子Ｐを供給する触媒供給部２３と、ＣＮＴ成長部２１の他方の端部側（図１４において左側の端部）に配置され、ＣＮＴ成長部２１で得られた複数のカーボンナノチューブを炭素含有ガスの流れに沿う方向に配向して集合させるカーボンナノチューブ集合部２４（以下、ＣＮＴ集合部とも記す。）とを備えること

ができる。

[0152] ＜成長工程＞

成長工程において、浮遊状態の複数の触媒粒子に炭素含有ガスを供給することにより、複数の触媒粒子のそれぞれから、１又は複数のカーボンナノチューブを成長させる。本明細書において、成長工程では、ＣＮＴの長さは２０μｍ以下である。

[0153] 成長工程は、ＣＮＴ成長部２１の内部で行われる。成長工程は、８００℃以上１２００℃以下の温度条件で行われることが好ましい。温度が８００℃未満であると、ＣＮＴの成長速度が遅くなる傾向がある。一方、温度が１２００℃を超えると、不純物炭素の含有量が増加する傾向がある。ここで、不純物炭素とはＣＮＴ以外の炭素物質を意味するものである。例えば、アモルフォス・カーボンや黒鉛の微結晶体が含まれる。成長工程の温度条件は、９００℃以上１１５０℃以下がより好ましく、９５０℃以上１０５０℃以下が更に好ましい。

[0154] 触媒粒子Ｐは、ガス供給部２２から触媒供給部２３及びＣＮＴ成長部２１に供給される炭素含有ガスの風圧により、触媒供給部２３の内部に配置された触媒２７が崩壊して触媒粒子Ｐとなり、ＣＮＴ成長部２１内に供給されるものである。

[0155] 触媒粒子Ｐとしては、例えば、鉄、ニッケル、コバルト、モリブデン、金、銀、銅、パラジウム、白金を用いることができる。中でも、鉄を用いることが長尺ＣＮＴを量産する観点から好ましい。

[0156] 炭素含有ガスは、ガス供給部２２から触媒供給部２３を経て、ＣＮＴ成長部２１に供給される。炭素含有ガスとしては、炭化水素ガス等の還元性を有するガスが用いられる。このような炭素含有ガスとしては、例えばメタンとアルゴンとの混合ガス、エチレンとアルゴンとの混合ガス、エタノールとアルゴンとの混合ガス等を用いることができる。炭素含有ガスは補助触媒として二硫化炭素（CS_2）を含むことが好ましい。

[0157] ガス供給部２２から供給される炭素含有ガスのＣＮＴ成長部内での平均流

速の下限としては、０．０５ｃｍ／ｓｅｃであり、０．１０ｃｍ／ｓｅｃが好ましく、０．２０ｃｍ／ｓｅｃがより好ましい。一方、ＣＮＴ成長部２１内での平均流速の上限としては、１０．０ｃｍ／ｓｅｃが好ましく、５．０ｃｍ／ｓｅｃがより好ましい。炭素含有ガスのＣＮＴ成長部２１内での平均流速が上記下限に満たない場合、触媒粒子Ｐに供給される炭素原料ガスが不足して触媒粒子Ｐ間に形成されるカーボンナノチューブの成長が停滞する傾向がある。逆に、炭素含有ガスのＣＮＴ成長部２１内での平均流速が上記上限を超える場合、カーボンナノチューブを触媒粒子Ｐから剥離してカーボンナノチューブの成長を停止させることでカーボンナノチューブの形成が阻害される傾向がある。

[0158] ガス供給部２２から供給される炭素含有ガスのＣＮＴ成長部２１内での流れのレイノルズ数の下限としては、０．０１が好ましく、０．０５がより好ましい。一方、上記レイノルズ数の上限としては１０００であり、１００が好ましく、１０がより好ましい。上記レイノルズ数が上記下限未満とすると、装置の設計が過度に制約されるため、当該カーボンナノチューブ集合線製造装置２０が不必要に高価となるおそれや、カーボンナノチューブの製造効率が不必要に低下する傾向がある。上記レイノルズ数が上記上限を超える場合、炭素含有ガスの流れが乱れて触媒粒子Ｐ上のカーボンナノチューブの生成を阻害する傾向がある。

[0159] 成長工程により得られたＣＮＴの長さは、０．１μｍ以上２０μｍ以下が好ましい。成長工程により得られたＣＮＴの長さが０．１μｍ未満であると、近接するＣＮＴが長手方向に配向せずに絡まってしまい、二次粒子を形成する傾向がある。一方、ＣＮＴの長さが２０μｍを超えると、伸長工程を行うまでの時間が長くなり、カーボンナノチューブの製造効率が不必要に低下する傾向がある。成長工程により得られたＣＮＴの長さは０．５μｍ以上１５μｍ以下がより好ましく、１μｍ以上１０μｍ以下が更に好ましい。ＣＮＴの長さは、走査型電子顕微鏡で観察することにより測定することができる。

[0160] ＜伸長工程＞

次に、成長工程で得られた浮遊状態の複数のカーボンナノチューブに引張力を加えることにより、複数のカーボンナノチューブを伸長させる。

[0161] 伸長工程は、ＣＮＴ成長部２１及びＣＮＴ集合部２４の内部、又は、ＣＮＴ集合部２４の内部で行われる。伸長工程がＣＮＴ成長部２１の内部で行われる場合は、伸長工程は、ＣＮＴ成長部２１の炭素含有ガスの下流側、すなわち、ＣＮＴ集合部側で行われることが好ましい。

[0162] 引張力は、炭素含有ガスの流速を変化させることにより複数のカーボンナノチューブに加えられることが好ましい。例えば、炭素含有ガスの下流側の平均流速を、炭素含有ガスの上流側の平均流速よりも大きくすることにより、ＣＮＴに下流側に向かう方向の引張力を加えることができる。カーボンナノチューブの端部に引張力が作用することで、触媒粒子Ｐから延びるカーボンナノチューブが引っ張られ、塑性変形して縮径しつつ長手方向に伸長される。

[0163] 伸長工程において、複数のカーボンナノチューブは、炭素含有ガスの流れに沿う方向に配向して伸長することが好ましい。これによると、カーボンナノチューブが曲がりにくく、チューブ部Ｔが六員環の炭素のみからなる直線状のカーボンナノチューブを得ることができると考えられる。六員環の炭素のみからなるカーボンナノチューブは、劣化が進みにくく、品質を維持することができる。

[0164] 上記の炭素含有ガスの下流側の平均流速は、０．０５１ｃｍ／ｓｅｃ以上１０．００１ｃｍ／ｓｅｃ以下が好ましく、０．２０１ｃｍ／ｓｅｃ以上５．００１ｃｍ／ｓｅｃ以下が更に好ましい。炭素含有ガスの下流側の平均流速が０．０５１ｃｍ／ｓｅｃ未満であると、カーボンナノチューブの伸長速度が成長速度に比べて十分に速くならない傾向がある。一方、炭素含有ガスの下流側の平均流速が１０．００１ｃｍ／ｓｅｃを超えると、カーボンナノチューブを触媒粒子Ｐから剥離してカーボンナノチューブの成長を停止させることでカーボンナノチューブの形成が阻害される傾向がある。

[0165] 上記の炭素含有ガスの上流側の平均流速は、０．０５０ｃｍ／ｓｅｃ以上１０．０００ｃｍ／ｓｅｃ以下が好ましく、０．２００ｃｍ／ｓｅｃ以上５．０００ｃｍ／ｓｅｃ以下が更に好ましい。炭素含有ガスの上流側の平均流速が０．０５０ｃｍ／ｓｅｃ未満であると、風圧が不足して触媒粒子Ｐ間に形成されるカーボンナノチューブの成長が停滞する傾向がある。一方、炭素含有ガスの上流側の平均流速が１０．０００ｃｍ／ｓｅｃを超えると、カーボンナノチューブを触媒粒子Ｐから剥離してカーボンナノチューブの成長を停止させることでカーボンナノチューブの形成が阻害される傾向がある。

[0166] 炭素含有ガスの下流側の平均流速を、炭素含有ガスの上流側の平均流速よりも大きくする方法としては、例えば、炭素含有ガスの通過する中空部の断面積を、炭素含有ガスの上流側よりも、炭素含有ガスの下流側の方を小さくすることが挙げられる。より具体的には、ＣＮＴ成長部（上流側に該当）における炭素含有ガスの通過する中空部の断面積よりも、ＣＮＴ集合部（下流側に該当）における炭素含有ガスの通過する中空部の断面積を小さくすることが挙げられる。これによると、中空部の断面積の小さくなる領域近傍で加速度場が生じ、炭素含有ガスの流速が大きくなる。

[0167] 引張力は、磁場を用いることにより複数のカーボンナノチューブに加えられることが好ましい。引張力として磁場を用いる場合の具体例について、図１５を用いて説明する。図１５は、ＣＮＴ集合線製造装置２０ａの磁場発生部周辺を示す図である。図１５に示されるように、炭素含有ガスの下流側に位置するＣＮＴ集合部２４ａにおいて、反応管３１の周囲にコイル状に電線５５を設置し、その電線を通電することで、反応管３１の内部に、反応管３１の中心軸に沿った方向の磁力性３２を発生させることにより、ＣＮＴに磁場に由来する引張力を加えることができる。ＣＮＴ伸長時に磁場を加えることにより、ＣＮＴに含まれる金属に直接磁力が作用し、これにより反応管内の磁力線３２に沿った方向にＣＮＴが配向して伸長することができる。

[0168] なお、図１５では、磁場によりＣＮＴが伸長するとともに集合する場合が示されているが、ＣＮＴの伸長とＣＮＴの集合とは同時に行われなくてもよ

い。すなわち、磁場によりＣＮＴが伸長のみして、集合しなくてもよい。この場合は、電線３０をＣＮＴ成長部２１の炭素含有ガスの下流側に設置し、ＣＮＴ成長部２１に磁場を発生させる。

[0169] 引張力は、電場を用いることにより複数のカーボンナノチューブに加えられることが好ましい。引張力として電場を用いる場合の具体例について、図１６を用いて説明する。図１６は、ＣＮＴ集合線製造装置２０ｂの電場発生部周辺を示す図である。図１６に示されるように、ＣＮＴ集合部２４ｂにおいて、炭素含有ガスの下流側に導電性材料からなる＋電極３３、上流側に導電性材料からなる－電極３４を設置し、反応管３１の中心軸に沿った電界を発生させることにより、ＣＮＴに電場に由来する引張力を加えることができる。ＣＮＴ伸長時に電場を加えることにより、ＣＮＴ及びＣＮＴに含まれる金属に直接静電力が作用し、電気力線に沿った方向にＣＮＴが配向して伸長することができる。

[0170] なお、図１６では、電場によりＣＮＴが伸長するとともに集合する場合が示されているが、ＣＮＴの伸長とＣＮＴの集合とは同時に行われなくてもよい。すなわち、電場によりＣＮＴが伸長のみして、集合しなくてもよい。この場合は、＋電極３３及び－電極３４をＣＮＴ成長部２１の炭素含有ガスの下流側に設置し、ＣＮＴ成長部２１に電場を発生させる。

[0171] カーボンナノチューブが引張力で伸長されている間も、触媒粒子Ｐ上では元の大きさの径を有するカーボンナノチューブが成長する。このため、伸長工程を経て作製されたカーボンナノチューブは、図６に示されるように、管状のチューブ部Ｔと、チューブ部の端部から連続して拡径する円錐状のコーン部Ｃとを備えることができる。

[0172] つまり、伸長工程では、気相成長法により形成されるカーボンナノチューブをその形成と同時に引張力で引き伸ばすことによって、カーボンナノチューブの一部の６角形セルを５角形セルに組み替えて円錐状のコーン部を形成し、再度６角形セルに組み替えてより径が小さいカーボンナノチューブであるチューブ部を形成する。

[0173] 伸長工程では、触媒粒子Ｐ上で成長したカーボンナノチューブを引張力を用いて引き伸ばしながら成長させるため、触媒粒子Ｐ上でのカーボンナノチューブの成長速度に比して極めて大きな速度でチューブ部を形成することができる。よって、比較的短時間で長いカーボンナノチューブを形成することができる。このため、触媒粒子Ｐ上で継続的にカーボンナノチューブを成長させられる条件を維持できる時間が短くても、十分に長いカーボンナノチューブを形成することができる。

[0174] 伸長工程では、触媒粒子Ｐ上のカーボンナノチューブに引張力を作用させることで、カーボンナノチューブの成長点における炭素原子の取り込みを促進すると考えられる。これによって、カーボンナノチューブの成長速度、ひいては得られるカーボンナノチューブの長さの増大速度をより大きくすることができると考えられる。

[0175] 伸長工程では、触媒粒子Ｐ上のカーボンナノチューブに引張力を作用させることで、カーボンナノチューブが曲がりにくく、チューブ部Ｔが六員環の炭素のみからなるシートで構成された筒状体からなる直線状のカーボンナノチューブを得ることができると考えられる。六員環の炭素のみからなるカーボンナノチューブは、劣化が進みにくく、品質を維持することができる。

[0176] 伸長工程により得られたＣＮＴの長さは、１０μｍ以上が好ましく、１００μｍ以上が更に好ましい。特に、カーボンナノチューブの長さが１００μｍ以上であると、ＣＮＴ集合線の作製の観点から好適である。カーボンナノチューブの長さの上限値は特に制限されないが、製造上の観点からは、６００ｍｍ以下が好ましい。ＣＮＴの長さは、走査型電子顕微鏡で観察することにより測定することができる。

[0177] ＜集合工程＞

次に、浮遊状態の複数のカーボンナノチューブを炭素含有ガスの流れに沿う方向に配向して集合させてカーボンナノチューブ集合線を得る。集合工程は、ＣＮＴ集合部２４の内部で行われる。

[0178] 浮遊状態の複数のＣＮＴを炭素含有ガスの流れに沿う方向に配向して集合

させる方法としては、複数のカーボンナノチューブ同士を配向した状態で近付けることが挙げられる。例えば、ＣＮＴ集合部の炭素含有ガスの通過する中空部の断面積を、ＣＮＴ成長部やＣＮＴ伸長部の炭素含有ガスの通過する中空部の断面積よりも小さくことが挙げられる。より具体的には、ＣＮＴ集合部をハニカム構造体とし、ハニカム構造体の貫通孔の長手方向が炭素含有ガスの流れに沿う方向となるように配置することが挙げられる。

[0179] 本明細書において、ハニカム構造体とは、図１４のハニカム構造体２９に示されるように、多数の細い筒状の貫通孔を有する多孔体を意味する。

[0180] ＣＮＴ集合部がハニカム構造体からなる場合、一の貫通孔の断面積は、０．０５ｍｍ^{2}以上１００ｍｍ^{2}以下が好ましく、０．１ｍｍ^{2}以上５０ｍｍ^{2}以下がより好ましく、０．５ｍｍ^{2}以上１０ｍｍ^{2}以下が更に好ましい。一の貫通孔の断面積が０．０５ｍｍ^{2}未満であると、貫通孔内部でＣＮＴの目詰まりが生じる傾向がある。一方、一の貫通孔の断面積が１００ｍｍ^{2}を超えると、ＣＮＴ同士が十分に近づかず、集合することができない傾向がある。

[0181] ＣＮＴ集合部がハニカム構造体からなる場合、ハニカム構造体の貫通孔に沿う方向（長手方向）の長さは、１ｍｍ以上１ｍ以下が好ましく、１０ｍｍ以上５０ｃｍ以下がより好ましく、１５ｍｍ以上１０ｃｍ以下が更に好ましい。ハニカム構造体の貫通孔に沿う方向の長さが１ｍｍ未満であると、気相中に浮遊しているＣＮＴが十分に加速されず成長促進作用が抑制される傾向がある。一方、ハニカム構造体の貫通孔に沿う方向の長さが１ｍを超えると、貫通孔の内壁におけるＣＮＴの堆積量が増加するためＣＮＴの回収が困難となる傾向がある。

[0182] ＣＮＴ集合部における炭素含有ガスの平均流速は、０．０５ｃｍ／ｓｅｃ以上１０ｃｍ／ｓｅｃ以下が好ましく、０．２ｃｍ／ｓｅｃ以上５ｃｍ／ｓｅｃ以下が更に好ましい。炭素含有ガスの平均流速が０．０５ｃｍ／ｓｅｃ未満であると、薄膜状の無配向ＣＮＴが得られる傾向がある。一方、炭素含有ガスの平均流速が１０ｃｍ／ｓｅｃを超えると、未反応でＣＮＴ集合部に到達した炭素含有ガスが不完全な分解反応を生じ、タールが付着する傾向が

ある。

[0183] 上記では、伸長工程の後に集合工程が行われる場合を説明したが、伸長工程と集合工程とは、同時に行うこともできる。又、伸長工程を行った後に、更に伸長工程及び集合工程とを同時に行うこともできる。例えば、ＣＮＴ集合部としてハニカム構造体を用いた場合は、ＣＮＴの伸長と集合がハニカム構造体の貫通孔内で同時に行われる。

[0184] 上記のＣＮＴ集合線の製造方法によれば、炭素含有ガスを触媒供給部、ＣＮＴ成長部及びＣＮＴ集合部に連続して供給することにより、ＣＮＴ集合線を長さの制限なく連続して製造することが可能となる。ＣＮＴ集合線の長さは、炭素含有ガスの流量、供給時間等を調整することにより、適宜調整することができる。

[0185] 集合工程により得られたＣＮＴ集合線の長さは、１００μｍ以上が好ましく、１０００μｍ以上がより好ましく、１００００μｍ以上が更に好ましい。ＣＮＴ集合線の長さの上限値は特に制限されないが、製造上の観点からは、１ｍ以下が好ましい。ＣＮＴ集合線の長さは、光学顕微鏡又は目視で観察することにより測定することができる。

[0186] ［実施の形態３－２：カーボンナノチューブ集合線の製造方法（２）］

実施の形態１に係るカーボンナノチューブ集合線の製造方法の他の例について、実施の形態３－２において説明する。実施の形態３－２のカーボンナノチューブ集合線の製造方法は、複数の触媒粒子と、液体状の炭素源とを含むミストを発生させるミスト発生工程（以下、ミスト発生工程とも記す。）と、ミストを加熱することにより、複数の触媒粒子のそれぞれから、１又は複数のカーボンナノチューブを成長させる成長工程（以下、成長工程とも記す。）と、浮遊状態の複数のカーボンナノチューブに引張力を加えることにより、複数のカーボンナノチューブを伸長させる伸長工程（以下、伸長工程とも記す。）と、複数のカーボンナノチューブをその長手方向に沿う方向に配向して集合させてカーボンナノチューブ集合線を得る集合工程（以下、集合工程とも記す。）とを含むことができる。

[0187] 実施の形態３－２に係るカーボンナノチューブ集合線の製造方法は、例えば図１８に示されるカーボンナノチューブ集合線製造装置２０ｃを用いることができる。

[0188] カーボンナノチューブ集合線製造装置２０ｃは、複数の触媒粒子と、液体状の炭素源とを含むミストを発生させるミスト発生部３７と、ミスト発生部３７と連結され、ミスト３９を加熱することにより、複数の触媒粒子Ｐのそれぞれから、１又は複数のカーボンナノチューブを成長させる、管状のカーボンナノチューブ成長部２１と、カーボンナノチューブ成長部２１の一方の端部側（図１８において左側の端部）に配置され、カーボンナノチューブ成長部２１で得られた複数のカーボンナノチューブをその長手方向に沿う方向に配向して集合させてカーボンナノチューブ集合線を得るカーボンナノチューブ集合部２４とを備えることができる。

[0189] ＜ミスト発生工程＞

ミスト発生工程では、複数の触媒粒子と、液体状の炭素源とを含むミスト３９を発生させる。ミスト発生工程は、ミスト発生装置６０を用いて行われる。

[0190] ミスト発生工程は、触媒粒子と、液体状の炭素源とを含むミスト原料液を準備する準備工程と、ミスト原料液に超音波振動を与えることにより、ミスト原料液を霧化する霧化工程とを含むことができる。

[0191] ミスト原料液を霧化して得られるミストは、平均粒子径が０．１μｍ以上５０μｍ以下が好ましく、１μｍ以上４０μｍ以下がより好ましく、１０μｍ以上３０μｍ以下が更に好ましい。ミストの平均粒子径が０．１μｍ未満であると、ＣＮＴの成長に適した粒子径を有する触媒の成長が抑制される傾向がある。一方、ミストの平均粒子径が５０μｍを超えると、触媒粒子の肥大化が促進され、ＣＮＴの成長効率が低下する傾向がある。

[0192] ここで、ミストの「平均粒子径」とは、体積基準の粒度分布（体積分布）におけるメジアン径（ｄ５０）を意味し、ミストに含まれる全てのミスト粒子を対象にした平均粒子径であることを意味する。なお、本明細書において

、「平均粒子径」を単に「粒径」と記すこともある。

[0193] ミストの粒径（体積平均粒子径）を算出するための各ミスト粒子の粒子径は、次の方法によって測定することができる。まず、ミスト発生装置を用いてミストを発生させる。発生したミストに対し、動的光散乱式粒径分布測定装置を用いてレーザー光を照射し、粒子径に依存したブラウン運動による散乱光の強度分布を検出することで粒度分布を得る。

[0194] ミスト原料液中の触媒粒子としては、例えば、鉄、ニッケル、コバルト、モリブデン、金、銀、銅、イットリウム、クロム、パラジウム、白金及びタングステンからなる群より選択される少なくとも１種の金属元素を含む粒子を用いることができる。ここで、触媒粒子が金属元素を含むとは、触媒粒子が金属元素とともに他の元素（例えば、硫黄や酸素等）を含む場合、及び、触媒粒子が金属元素のみから構成される場合の両方を意味する。

[0195] ミスト原料液中の触媒粒子は、鉄を含むことが好ましい。この場合、触媒粒子は、例えば、酸化鉄（Fe_2O_3）、フェロセン（$Fe(C_5H_5)_2$）等からなることができる。中でも、触媒粒子は、酸化鉄からなることがより好ましい。ミスト原料液中の触媒粒子として酸化鉄を用いることは、ＣＮＴの量産化の観点から好適である。よって、ミスト原料液中の触媒粒子が酸化鉄を含む場合、長尺のＣＮＴ集合線を量産することが可能である。

[0196] ミスト原料液中の触媒粒子の平均粒子径は０．６ｎｍ以上２００ｎｍ未満が好ましい。これによると、ＣＮＴ集合線に含まれる触媒粒子の平均粒子径を０．６ｎｍ以上３０ｎｍ未満とすることができる。ミスト原料液中の触媒粒子の平均粒子径は、１ｎｍ以上１００ｎｍ以下がより好ましく、２ｎｍ以上５０ｎｍ以下が更に好ましい。

[0197] 液体状の炭素源としては、エタノール、メタノール、イソプロピルアルコール、ベンゼン、トルエン、キシレンを用いることができる。中でもエタノールを用いることは、汎用的に利用される試薬であり人体に対する有害性が極めて低いこと、また酸素を含むためアモルフォス・カーボンの生成を抑制できる観点から好適である。

[0198] ミスト原料液は、触媒粒子及び液体状の炭素源に加えて、二硫化炭素、チオフェン等を含むことができる。二硫化炭素やチオフェンは、補助触媒としての機能を有する。

[0199] ミスト原料液中の触媒粒子の含有率は、０．０１質量％以上５質量％以下が好ましく、０．１質量％以上４質量％以下がより好ましく、０．５質量％以上２質量％以下が更に好ましい。ミスト原料液中の触媒粒子の含有量が０．０１質量％未満であると、ＣＮＴの製造効率が低下する傾向がある。一方、ミスト原料液中の触媒粒子の含有量が５質量％を超えると、触媒粒子が粗大化する傾向がある。

[0200] ミスト原料液中の液体状の炭素源の含有率は、９５質量％以上９９．９９質量％以下が好ましく、９６質量％以上９９．９質量％以下がより好ましく、９８質量％以上９９．５質量％以下が更に好ましい。ミスト原料液中の液体状の炭素源の含有量が９５質量％未満であると、ＣＮＴの製造効率が低下する傾向がある。一方、ミスト原料液中の液体状の炭素源の含有量が９９．９９質量％を超えると、触媒添加量に対する炭素源濃度が高いためにアモルフォス・カーボンの生成量が増加する傾向がある。

[0201] ミスト原料液に超音波振動を与える方法の具体例について、図１９～図２１を用いて説明する。図１９～図２１は、それぞれミスト発生部３７（図１８）の一例を示す図である。

[0202] 図１９に示されるミスト発生部３７ａは、ＣＮＴ成長部２１を構成する反応管と連続する反応管３１と、該反応管３１に接続するミスト発生装置６０ａとを備える。すなわち、ミスト発生部３７ａはＣＮＴ成長部２１に接続されている。

[0203] ミスト発生装置６０ａは、ホーン振動子４１ａと、ホーン振動子４１ａの振動面に対向して配置されたメッシュ４２とを有する。ミスト原料液３８は、ホーン振動子４１ａの振動面とメッシュ４２との間に供給される。ホーン振動子４１ａは、ホーン振動子４１ａの振動面とメッシュ４２との間に供給されたミスト原料液３８に超音波振動を与える。これにより、ミスト原料液

３８がメッシュの穴を通過し、霧化し、ミスト３９となる。

[0204] メッシュ４２の上部には、反応管３１と接続された接続部４５が設けられている。ミスト発生装置６０ａで発生したミスト３９は、接続部４５を介して反応管３１の内部へ供給される。

[0205] 接続部４５には、外部からのガスを取り入れるガス導入口４０が設けられていてもよい。ガス導入口４０からは、アルゴン等のキャリアガスが導入される。キャリアガスが導入されることにより、反応管３１内へのミストの供給を促進することができる。また、キャリアガスの流速を変化させることにより、ＣＮＴ成長部及びＣＮＴ伸長部内におけるガスの流速を調整することができる。

[0206] 本明細書において、メッシュとは、複数の微少な開口部を有する薄板として定義される。開口部の形状は、円形、楕円形、多角形等が挙げられる。中でも、均一な粒径のミストを発生させる観点から円形であることが好ましい。

[0207] 図１９に示されるミスト発生部３７ａでは、ミスト原料液３８がメッシュ４２の穴を通過して霧化する。よって、メッシュの開口部の径の大きさを調整することにより、ミストの平均粒子径を所望の大きさに調整することができる。

[0208] メッシュは、その開口部の径が１μｍ以上５０μｍ以下が好ましく、３μｍ以上４０μｍ以下がより好ましく、５μｍ以上３０μｍ以下が更に好ましい。開口部の径が１μｍ以上５０μｍ以下であると、メッシュを通過後のミストの平均粒子径を０．１μｍ以上５０μｍ以下とすることができる。開口部の径が１μｍ未満であると、目詰まりが生じる傾向がある。一方、開口部の径が５０μｍを超えると、ＣＮＴ成長過程における熱処理工程で触媒粒子の粗大化が生じる傾向がある。ここで、開口部の径とは、同一の開口面積を有する円の直径（同一開口面積の円相当径）として定義される。

[0209] メッシュは、その開口部の数が、２個／ｍｍ^{2}以上４００個／ｍｍ^{2}以下が好ましく、１０個／ｍｍ^{2}以上２００個／ｍｍ^{2}以下がより好ましく、２０個

／ｍｍ^{2}以上１００個／ｍｍ^{2}以下が更に好ましい。開口部の数が２個／ｍｍ^{2}未満であると、ミストの発生効率が著しく低下する傾向がある。一方、開口部の数が４００個／ｍｍ^{2}を超えると、ミスト発生後に液滴が凝縮して触媒の微粒子化を阻害する傾向がある。

[0210] メッシュの厚みは、１μｍ以上５００μｍ以下が好ましく、５μｍ以上２５０μｍ以下がより好ましく、１０μｍ以上１００μｍ以下が更に好ましい。メッシュの厚みが１μｍ未満であると、繰り返し使用による耐性が低下する傾向がある。一方、メッシュの厚みが５００μｍを超えると、効率的に超音波振動を付与できずミスト発生を阻害する傾向がある。

[0211] メッシュの素材は、例えば、ステンレスを用いることができる。

ホーン振動子の周波数は、５０ｋＨｚ以上４００ｋＨｚ以下が好ましく、７０ｋＨｚ以上３００ｋＨｚ以下がより好ましく、１００ｋＨｚ以上２００ｋＨｚ以下が更に好ましい。ホーン振動子の周波数が５０ｋＨｚ未満であると、ミスト発生効率が低下する傾向があり好ましくない。一方、ホーン振動子の周波数が４００ｋＨｚを超えると、メッシュの早期劣化を誘発する傾向があり好ましくない。

[0212] 図２０に示されるミスト発生部３７ｂは、ＣＮＴ成長部２１を構成する反応管と連続する反応管３１と、該反応管３１に接続するミスト発生装置６０ｂとを備える。すなわち、ミスト発生部３７ｂはＣＮＴ成長部２１に接続されている。

[0213] ミスト発生装置６０ｂは、水４３を保持する第１の容器４７と、第１の容器４７の底部に配置された振動子４１ｂと、第１の容器４７の内部に配置された第２の容器４８とを備える。第２の容器４８の外面の少なくとも一部は、水４３に接している。第２の容器４８の内部にはミスト原料液３８が収容されている。第２の容器には、外部からのガスを取り入れるガス導入口４０と、反応管３１と接続された接続部４５が設けられている。

[0214] ガス導入口４０からは、アルゴン等のキャリアガスが導入される。キャリアガスが導入されることにより、ミストの反応管３１内への供給を促進する

ことができる。また、キャリアガスの流速を変化させることにより、ＣＮＴ成長部及びＣＮＴ伸長部内におけるガスの流速を調整することができる。

[0215] 振動子４１ｂは振動して水に超音波振動エネルギーを与える。該超音波振動エネルギーはミスト原料液３８の表面に集中し、振動の作用（キャビテーション効果）でミスト原料液３８が霧化されミスト３９となる。ミスト３９は、ガス導入口４０から取り入れられたガスとともに接続部４５を介して、反応管３１内へ供給される。

[0216] 図２１に示されるミスト発生部３７ｃは、ＣＮＴ成長部２１を構成する反応管と連続する反応管３１と、該反応管３１に接続するミスト発生装置６０ｃとを備える。すなわち、ミスト発生部３７ｃはＣＮＴ成長部２１に接続されている。

[0217] ミスト発生装置６０ｃは、ミスト原料液３８が収容される容器４９と、容器４９の内部にコンプレッサ（図示せず）から発生した圧縮空気を導入する空気注入口４４と、空気注入口４４の上部に連続して配置されたノズル部５２と、ノズル部５２の上部に配置されたバッフル５１と、ミスト原料液３８をノズル部５２近傍まで到達させるための配管５３とを備える。

[0218] 空気注入口４４から導入された圧縮空気がノズル部５２から排出される際に、ノズル部５２と配管５３との間に負圧作用が生じる。負圧作用によりミスト原料液３８が配管５３の上部へ吸い上げられ、バッフル５１に衝突し、霧化してミスト３９となる。ミスト３９は、接続部４５を介して、反応管３１内へ供給される。

[0219] 接続部４５には、外部からのガスを取り入れるガス導入口４０が設けられていてもよい。ガス導入口４０からは、アルゴン等のキャリアガスが導入される。キャリアガスが導入されることにより、ミストの反応管３１内への供給を促進することができる。また、キャリアガスの流速を変化させることにより、ＣＮＴ成長部及びＣＮＴ伸長部内におけるガスの流速を調整することができる。

[0220] ＜成長工程＞

成長工程において、ミスト３９を加熱することにより、複数の触媒粒子Ｐのそれぞれから、１又は複数のカーボンナノチューブを成長させる。成長工程は、ＣＮＴ成長部２１の内部で行われる。

[0221] ミストを加熱することにより、ミスト中の触媒粒子Ｐ上に、ミストに含まれる液体状の炭素源を原料としてＣＮＴが成長する。本実施形態では、ＣＮＴの炭素源として、ミストに含まれる液体状の炭素源を用いるため、上記の実施の形態３－１で使用した炭素含有ガスを用いる必要がない。これは、ＣＮＴ製造プロセスの簡素化、コスト低減化の観点から利点である。

[0222] ミストを加熱する際の温度は、８００℃以上１２００℃以下が好ましい。すなわち、成長工程は、８００℃以上１２００℃以下の温度条件で行われることが好ましい。温度が８００℃未満であると、ＣＮＴの成長速度が遅くなる傾向がある。一方、温度が１２００℃を超えると、不純物炭素の含有量が増加する傾向がある。成長工程の温度条件は、９００℃以上１１５０℃以下がより好ましく、９５０℃以上１０５０℃以下が更に好ましい。

[0223] ガス導入口４０から供給されるキャリアガスのＣＮＴ成長部内での平均流速の下限としては、０．０５ｃｍ／ｓｅｃであり、０．１０ｃｍ／ｓｅｃが好ましく、０．２０ｃｍ／ｓｅｃがより好ましい。一方、ＣＮＴ成長部２１内での平均流速の上限としては、１０．０ｃｍ／ｓｅｃが好ましく、５．０ｃｍ／ｓｅｃがより好ましい。キャリアガスのＣＮＴ成長部２１内での平均流速が上記下限に満たない場合、ミストが炉心管内で凝縮し液化する傾向がある。逆に、キャリアガスのＣＮＴ成長部２１内での平均流速が上記上限を超える場合、カーボンナノチューブを触媒粒子Ｐから剥離してカーボンナノチューブの成長を停止させることでカーボンナノチューブの形成が阻害される傾向がある。

[0224] ガス導入口４０から供給されるキャリアガスのＣＮＴ成長部２１内での流れのレイノルズ数の下限としては、０．０１が好ましく、０．０５がより好ましい。一方、上記レイノルズ数の上限としては１０００であり、１００が好ましく、１０がより好ましい。上記レイノルズ数が上記下限未満とすると

、装置の設計が過度に制約されるため、当該カーボンナノチューブ集合線製造装置２０が不必要に高価となるおそれや、カーボンナノチューブの製造効率が不必要に低下する傾向がある。上記レイノルズ数が上記上限を超える場合、炭素含有ガスの流れが乱れて触媒粒子Ｐ上のカーボンナノチューブの生成を阻害する傾向がある。

[0225] 成長工程により得られたＣＮＴの長さは、０．１μｍ以上２０μｍ以下が好ましい。成長工程により得られたＣＮＴの長さが０．１μｍ未満であると、近接するＣＮＴが長手方向に配向せずに絡まってしまい、二次粒子を形成する傾向がある。一方、ＣＮＴの長さが２０μｍを超えると、伸長工程を行うまでの時間が長くなり、カーボンナノチューブの製造効率が不必要に低下する傾向がある。成長工程により得られたＣＮＴの長さは０．５μｍ以上１５μｍ以下がより好ましく、１μｍ以上１０μｍ以下が更に好ましい。ＣＮＴの長さは、走査型電子顕微鏡で観察することにより測定することができる。

[0226] ＜伸長工程、集合工程＞

続いて行われる伸長工程及び集合工程は、上記の実施の形態３－１における伸長工程及び集合工程と同一の工程であるため、その説明は繰り返さない。

[0227] ［実施の形態４－１：カーボンナノチューブ集合線製造装置（１）］

実施の形態１に係るカーボンナノチューブ集合線の製造に用いられるカーボンナノチューブ集合線製造装置について図１４を用いて説明する。図１４に示されるカーボンナノチューブ集合線製造装置２０は、管状のカーボンナノチューブ成長部（以下、ＣＮＴ成長部とも記す。）２１と、ＣＮＴ成長部２１の一方の端部（図１４において右側の端部）からＣＮＴ成長部２１に炭素含有ガスを供給するガス供給部２２と、ＣＮＴ成長部２１内に触媒粒子Ｐを供給する触媒供給部２３と、ＣＮＴ成長部２１の他方の端部側（図１４において左側の端部）に配置され、ＣＮＴ成長部２１で得られた複数のカーボンナノチューブを炭素含有ガスの流れに沿う方向に配向して集合させるカー

ボンナノチューブ集合部（以下、ＣＮＴ集合部とも記す。）２４とを備えることができる。ＣＮＴ成長部２１、ＣＮＴ集合部２４及び触媒供給部２３は、連続した反応管３１を含み、反応管３１の内部でＣＮＴ及びＣＮＴ集合線が製造される。

[0228] ＜カーボンナノチューブ成長部＞

カーボンナノチューブ成長部２１は、例えば石英管からなる管状の形状を有する。ＣＮＴ成長部２１において、炭素含有ガスを用いて、触媒粒子Ｐ上にカーボンナノチューブ２が形成される。

[0229] カーボンナノチューブ成長部２１は、電気炉２８内に配置され、ヒータ（図示せず）によって加熱される。

[0230] ＣＮＴ成長部２１の内部温度としては、８００℃以上１２００℃以下が好ましい。このような温度を維持するために、ガス供給部２２からＣＮＴ成長部２１に加熱した炭素含有ガスを供給してもよく、ＣＮＴ成長部２１において炭素含有ガスを加熱してもよい。

[0231] ＜ガス供給部＞

ガス供給部２２は、カーボンナノチューブ成長部２１の一方の端部（図１４において右側の端部）からＣＮＴ成長部２１に炭素含有ガスを供給する。ガス供給部２２は、ガスボンベ（図示せず）と流量調節弁（図示せず）とを有する構成とすることができる。

[0232] ガス供給部２２から供給される炭素含有ガスの種類、ＣＮＴ成長部内での平均流速、ＣＮＴ成長部内での流れのレイノルズ数は、上記のＣＮＴ集合線の製造方法に記載したものと同一とすることができるため、その説明は繰り返さない。

[0233] ガス供給部２２は、ＣＮＴ成長部２１に供給される炭素含有ガスの量を繰り返し変化できることが好ましい。これによって、ＣＮＴ成長部２１における炭素含有ガスの流速が増減し、凝集している複数の触媒粒子の離間を促進することにより、得られるカーボンナノチューブの数を増大することができる。

[0234] ＜触媒供給部＞

触媒供給部２３は、ガス供給部２２とＣＮＴ成長部２１との間に配置されることができる。触媒供給部２３の内部には触媒２７を保持する触媒保持具２６が配置されている。触媒供給部２３には、ヒータ２５が付設されている。つまり、触媒供給部２３は、ヒータによって加熱される。

[0235] 触媒供給部２３は、炭素含有ガスの風圧により崩壊して複数の触媒粒子Ｐに分割される触媒２７を炭素含有ガスの流れの中に供給する。このように、触媒２７を用いることで、炭素含有ガスの流れの中で高温且つ接触状態の複数の触媒粒子Ｐを形成することができる。このため、複数の触媒間にカーボンナノチューブを確実に成長させることができる。

[0236] 触媒２７としては、例えばフェロセン（Ｆｅ（C_5H_5）$_2$）、ニッケロセン（Ｎｉ（C_5H_5）$_2$）、コバルトセン（Ｃｏ（C_5H_5）$_2$等）等を挙げることができる。中でも崩壊性及び触媒作用に優れるフェロセンが特に好ましい。フェロセンは、触媒供給部２３内で高温に熱せられ、炭素含有ガスに晒されることによって、浸炭により表面に鉄カーバイド（Fe_3C）を形成し、表面から崩壊し易くなることで、順次触媒微粒子Ｐを放出することができると考えられる。この場合、形成される触媒粒子Ｐの主成分としては、鉄カーバイド又は鉄となる。

[0237] 触媒粒子Ｐの平均径の下限としては、３０ｎｍが好ましく、４０ｎｍがより好ましく、５０ｎｍが更に好ましい。一方、触媒粒子Ｐの平均径の上限としては、１０００μｍが好ましく、１００μｍがより好ましく、１０μｍが更に好ましい。触媒粒子Ｐの平均径が上記下限に満たない場合、触媒粒子により形成されるカーボンナノチューブの径が小さく、延伸率が小さくなることで、カーボンナノチューブを十分に長くすることができない傾向がある。逆に、触媒粒子の平均径が上記上限を超える場合、触媒粒子により形成されるカーボンナノチューブを延伸することが困難となる傾向がある。

[0238] ＜カーボンナノチューブ集合部＞

カーボンナノチューブ集合部２４は、ＣＮＴ成長部２１のガス供給部２３

側と反対側の端部に配置される。すなわち、ＣＮＴ集合部２４は、ＣＮＴ成長部２１の炭素含有ガスの下流側に配置される。ＣＮＴ集合部２４において、カーボンナノチューブ集合線が形成される。

[0239] ＣＮＴ集合部は、浮遊状態の複数のカーボンナノチューブを炭素含有ガスの流れに沿う方向に配向して集合させることのできるものであれば、いずれの構造も用いることができる。例えば、ＣＮＴ集合部は、ハニカム構造体、直管型細管構造等からなることができる。

[0240] ＣＮＴ集合部がハニカム構造体からなる場合、貫通孔の長手方向が、炭素含有ガスの流れに沿う方向となるように、カーボンナノチューブ集合線製造装置にハニカム構造体を配置する。

[0241] ＣＮＴ集合部がハニカム構造体からなる場合、その構成は、上記のＣＮＴ集合線の製造方法に記載したものと同一とすることができるため、その説明は繰り返さない。

[0242] ハニカム構造体は、セラミックス（アルミナ、ジルコニア、窒化アルミニウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素、フォルステライト、ステアタイト、コージライト、ムライト、フェライト等）、石英硝子、硝子、金属類、黒鉛からなることができる。中でも、ＣＮＴ製造時において要求される耐熱性や耐久性の観点から、セラミックスからなることが好ましい。

[0243] ＜その他の構成＞

図１５に示されるように、ＣＮＴ集合線製造装置２０ａは、上記の構成に加えて、磁場を発生させる磁場発生部２４ａを含むことができる。磁場発生部２４ａは、ＣＮＴ成長部２１又はＣＮＴ集合部２４において、反応管３１の周囲にコイル状に電線３０を設置することにより構成される。電線３０を通電することで、反応管３１の内部に、反応管３１の中心軸に沿った方向の磁力性３２を発生させることにより、磁場を発生させることができる。これにより、ＣＮＴに磁場に由来する引張力を加えることができる。

[0244] 図１６に示されるように、ＣＮＴ集合線製造装置２０ｂは、上記の構成に加えて、電場を発生させる電場発生部２４ｂを含むことができる。電場発生

部２４ｂは、ＣＮＴ成長部２１又はＣＮＴ集合部２４において、炭素含有ガスの下流側に導電性材料からなる＋電極３３、上流側に導電性材料からなる－電極３４を設置することにより構成される。これにより反応管３１の中心軸に沿った電界を発生させることにより、電場を発生させることができる。これにより、ＣＮＴに電場に由来する引張力を加えることができる。

[0245] ［実施の形態４－２：カーボンナノチューブ集合線製造装置（２）］

実施の形態１に係るカーボンナノチューブ集合線の製造に用いられるカーボンナノチューブ集合線製造装置の他の例について、図１８～図２１を用いて説明する。図１８に示されるカーボンナノチューブ集合線製造装置２０ｃは、複数の触媒粒子と、液体状の炭素源とを含むミストを発生させるミスト発生部３７と、ミスト発生部３７と連結され、ミスト３９を加熱することにより、複数の触媒粒子Ｐのそれぞれから、１又は複数のカーボンナノチューブを成長させる、管状のカーボンナノチューブ成長部２１と、カーボンナノチューブ成長部２１の一方の端部側（図１８において左側の端部）に配置され、カーボンナノチューブ成長部２１で得られた複数のカーボンナノチューブをその長手方向に沿う方向に配向して集合させてカーボンナノチューブ集合線を得るカーボンナノチューブ集合部２４とを備えることができる。

[0246] ＜ミスト発生部＞

ミスト発生部３７では、複数の触媒粒子と、液体状の炭素源とを含むミスト３９を発生させる。ミスト発生部３７では、触媒粒子と、液体状の炭素源とを含むミスト原料液３８に超音波振動を与えることにより、ミスト原料液３８を霧化してミスト３９を発生させることができる。

[0247] ミスト原料液を霧化して得られるミストは、平均粒子径が０．１μｍ以上５０μｍ以下が好ましく、１μｍ以上４０μｍ以下がより好ましく、１０μｍ以上３０μｍ以下が更に好ましい。ミストの平均粒子径が０．１μｍ未満であると、ＣＮＴ成長に適した粒子径の触媒成長が抑制される傾向がある。一方、ミストの平均粒子径が５０μｍを超えると触媒粒子の肥大化が促進され、ＣＮＴの成長効率が低下する傾向がある。

[0248] ここで、ミストの「平均粒子径」とは、体積基準の粒度分布（体積分布）におけるメジアン径（ｄ５０）を意味し、ミストに含まれる全てのミスト粒子を対象にした平均粒子径であることを意味する。なお、本明細書において、「平均粒子径」を単に「粒径」と記すこともある。

[0249] ミストの粒径（体積平均粒子径）を算出するための各ミスト粒子の粒子径は、次の方法によって測定することができる。まず、ミスト発生装置を用いてミストを発生させる。発生したミストに対し、動的光散乱式粒径分布測定装置を用いてレーザー光を照射し、粒子径に依存したブラウン運動による散乱光の強度分布を検出することで粒度分布を得る。

[0250] ミスト原料液中の触媒粒子としては、例えば、鉄、ニッケル、コバルト、モリブデン、金、銀、銅、イットリウム、クロム、パラジウム、白金及びタングステンからなる群より選択される少なくとも１種の金属元素を含む粒子を用いることができる。ここで、触媒粒子が金属元素を含むとは、触媒粒子が金属元素とともに他の元素（例えば、硫黄、酸素等）を含む場合、及び、触媒粒子が金属元素のみから構成される場合の両方を意味する。

[0251] ミスト原料液中の触媒粒子は、鉄を含むことが好ましい。この場合、触媒粒子は、例えば、酸化鉄（Fe_2O_3）、フェロセン（$Fe(C_5H_5)_2$）等からなることができる。中でも、触媒粒子は、酸化鉄からなることがより好ましい。ミスト原料液中の触媒粒子として酸化鉄を用いることは、ＣＮＴの量産化の観点から好適である。よって、ミスト原料液中の触媒粒子が酸化鉄を含む場合、長尺のＣＮＴ集合線を量産することが可能である。

[0252] ミスト原料液中の触媒粒子の平均粒子径は０．６ｎｍ以上２００ｎｍ未満が好ましい。これによると、ＣＮＴ集合線に含まれる触媒粒子の平均粒子径を０．６ｎｍ以上３０ｎｍ未満とすることができる。ミスト原料液中の触媒粒子の平均粒子径は、１ｎｍ以上１００ｎｍ以下がより好ましく、２ｎｍ以上５０ｎｍ以下が更に好ましい。

[0253] 液体状の炭素源としては、エタノール、メタノール、イソプロピルアルコール、ベンゼン、トルエン、キシレンを用いることができる。中でもエタノ

ールを用いることは、汎用的に利用される試薬であり人体に対する有害性が極めて低いこと、また酸素を含むためアモルフォス・カーボンの生成を抑制できる観点から好適である。

[0254] ミスト原料液は、触媒粒子及び液体状の炭素源に加えて、二硫化炭素、チオフェン等を含むことができる。二硫化炭素やチオフェンは、補助触媒としての機能を有する。

[0255] ミスト原料液中の触媒粒子の含有率は、０．０１質量％以上５質量％以下が好ましく、０．１質量％以上４質量％以下がより好ましく、０．５質量％以上２質量％以下が更に好ましい。ミスト原料液中の触媒粒子の含有量が０．０１質量％未満であると、ＣＮＴの製造効率が低下する傾向がある。一方、ミスト原料液中の触媒粒子の含有量が５質量％を超えると、触媒粒子が粗大化する傾向がある。

[0256] ミスト原料液中の液体状の炭素源の含有率は、９５質量％以上９９．９９質量％以下が好ましく、９６質量％以上９９．９質量％以下がより好ましく、９８質量％以上９９．５質量％以下が更に好ましい。ミスト原料液中の液体状の炭素源の含有量が９５質量％未満であると、ＣＮＴの製造効率が低下する傾向がある。一方、ミスト原料液中の液体状の炭素源の含有量が９９．９９質量％を超えると、触媒添加量に対する炭素源濃度が高いためにアモルフォス・カーボンの生成量が増加する傾向がある。

[0257] ミスト原料液に超音波振動を与える方法の具体例について、図１９～図２１を用いて説明する。図１９～図２１は、それぞれミスト発生部３７（図１８）の一例を示す図である。

[0258] 図１９に示されるミスト発生部３７ａは、ＣＮＴ成長部２１を構成する反応管と連続する反応管３１と、該反応管３１に接続するミスト発生装置６０ａとを備える。すなわち、ミスト発生部３７ａはＣＮＴ成長部２１に接続されている。

[0259] ミスト発生装置６０ａは、ホーン振動子４１ａと、ホーン振動子４１ａの振動面に対向して配置されたメッシュ４２とを有する。ミスト原料液３８は

、ホーン振動子４１ａの振動面とメッシュ４２との間に供給される。ホーン振動子４１ａは、ホーン振動子４１ａの振動面とメッシュ４２との間に供給されたミスト原料液３８に超音波振動を与える。これにより、ミスト原料液３８がメッシュの穴を通過し、霧化し、ミスト３９となる。

[0260] メッシュ４２の上部には、反応管３１と接続された接続部４５が設けられている。ミスト発生装置６０ａで発生したミスト３９は、接続部４５を介して反応管３１の内部へ供給される。

[0261] 接続部４５には、外部からのガスを取り入れるガス導入口４０が設けられていてもよい。ガス導入口４０からは、アルゴン等のキャリアガスが導入される。キャリアガスが導入されることにより、反応管３１内へのミストの供給を促進することができる。また、キャリアガスの流速を変化させることにより、ＣＮＴ成長部及びＣＮＴ伸長部内におけるガスの流速を調整することができる。

[0262] 本明細書において、メッシュとは、複数の微少な開口部を有する薄板として定義される。開口部の形状は、円形、楕円形、多角形等が挙げられる。中でも、均一な粒径のミストを発生させる観点から円形であることが好ましい。

[0263] 図１９に示されるミスト発生部３７ａでは、ミスト原料液３８がメッシュ４２の穴を通過して霧化する。よって、メッシュの開口部の径の大きさを調整することにより、ミストの平均粒子径を所望の大きさに調整することができる。

[0264] メッシュは、その開口部の径が１μｍ以上５０μｍ以下が好ましく、３μｍ以上４０μｍ以下がより好ましく、５μｍ以上３０μｍ以下が更に好ましい。開口部の径が１μｍ以上５０μｍ以下であると、メッシュを通過後のミストの平均粒子径を０．１μｍ以上５０μｍ以下とすることができる。開口部の径が１μｍ未満であると、目詰まりが生じる傾向がある。一方、開口部の径が５０μｍを超えると、ＣＮＴ成長過程における熱処理工程で触媒粒子の粗大化が生じる傾向がある。開口部の径は、ここで、開口部の径とは、同

一の開口面積を有する円の直径（同一開口面積の円相当径）として定義される。

[0265] メッシュは、その開口部の数が、２個／ｍｍ^{2}以上４００個／ｍｍ^{2}以下が好ましく、１０個／ｍｍ^{2}以上２００個／ｍｍ^{2}以下がより好ましく、２０個／ｍｍ^{2}以上１００個／ｍｍ^{2}以下が更に好ましい。開口部の数が２個／ｍｍ^{2}未満であると、ミストの発生効率が著しく低下する傾向がある。一方、開口部の数が４００個／ｍｍ^{2}を超えると、ミスト発生後に液滴が凝縮して触媒の微粒子化を阻害する傾向がある。

[0266] メッシュの厚みは、１μｍ以上５００μｍ以下が好ましく、５μｍ以上２５０μｍ以下がより好ましく、１０μｍ以上１００μｍ以下が更に好ましい。メッシュの厚みが１μｍ未満であると、繰り返し使用による耐性が低下する傾向がある。一方、メッシュの厚みが５００μｍを超えると、効率的に超音波振動を付与できずミスト発生を阻害する傾向がある。

[0267] メッシュの素材は、例えば、ステンレスを用いることができる。

ホーン振動子４１ａの周波数は、５０ｋＨｚ以上４００ｋＨｚ以下が好ましく、７０ｋＨｚ以上３００ｋＨｚ以下がより好ましく、１００ｋＨｚ以上２００ｋＨｚ以下が更に好ましい。ホーン振動子の周波数が５０ｋＨｚ未満であるとミスト発生効率が低下する傾向があり好ましくない。一方、ホーン振動子の周波数が４００ｋＨｚを超えると、メッシュの早期劣化を誘発する傾向があり好ましくない。

[0268] 図２０に示されるミスト発生部３７ｂは、ＣＮＴ成長部２１を構成する反応管と連続する反応管３１と、該反応管３１に接続するミスト発生装置６０ｂとを備える。すなわち、ミスト発生部３７ｂはＣＮＴ成長部２１に接続されている。

[0269] ミスト発生装置６０ｂは、水４３を保持する第１の容器４７と、第１の容器４７の底部に配置された振動子４１ｂと、第１の容器４７の内部に配置された第２の容器４８とを備える。第２の容器４８の外面の少なくとも一部は、水４３に接している。第２の容器４８の内部にはミスト原料液３８が収容

されている。第２の容器には、外部からのガスを取り入れるガス導入口４０と、反応管３１と接続された接続部４５が設けられている。

[0270] ガス導入口４０からは、アルゴン等のキャリアガスが導入される。キャリアガスが導入されることにより、ミストの反応管３１内への供給を促進することができる。また、キャリアガスの流速を変化させることにより、ＣＮＴ成長部及びＣＮＴ伸長部内におけるガスの流速を調整することができる。

[0271] 振動子４１ｂは振動して水に超音波振動エネルギーを与える。該超音波振動エネルギーはミスト原料液３８の表面に集中し、振動の作用（キャビテーション効果）でミスト原料液３８が霧化されミスト３９となる。ミスト３９は、ガス導入口４０から取り入れられたガスとともに接続部４５を介して、反応管３１内へ供給される。

[0272] 図２１に示されるミスト発生部３７ｃは、ＣＮＴ成長部２１を構成する反応管と連続する反応管３１と、該反応管３１に接続するミスト発生装置６０ｃとを備える。すなわち、ミスト発生部３７ｃはＣＮＴ成長部２１に接続されている。

[0273] ミスト発生装置６０ｃは、ミスト原料液３８が収容される容器４９と、容器４９の内部にコンプレッサ（図示せず）から発生した圧縮空気を導入する空気注入口４４と、空気注入口４４の上部に連続して配置されたノズル部５２と、ノズル部５２の上部に配置されたバッフル５１と、ミスト原料液３８をノズル部５２近傍まで到達させるための配管５３とを備える。

[0274] 空気注入口４４から導入された圧縮空気がノズル部５２から排出される際に、ノズル部５２と配管５３との間に負圧作用が生じる。負圧作用によりミスト原料液３８が配管５３の上部へ吸い上げられ、バッフル５１に衝突し、霧化してミスト３９となる。ミスト３９は、接続部４５を介して、反応管３１内へ供給される。

[0275] 接続部４５には、外部からのガスを取り入れるガス導入口４０が設けられていてもよい。ガス導入口４０からは、アルゴン等のキャリアガスが導入される。キャリアガスが導入されることにより、ミストの反応管３１内への供

給を促進することができる。また、キャリアガスの流速を変化させることにより、ＣＮＴ成長部及びＣＮＴ伸長部内におけるガスの流速を調整することができる。

＜カーボンナノチューブ成長部＞

カーボンナノチューブ成長部２１は、例えば石英管からなる管状の形状を有する。ＣＮＴ成長部２１において、触媒粒子Ｐ上に、ミストに含まれる液体状の炭素源を原料として、カーボンナノチューブ２が形成される。

[0276] カーボンナノチューブ成長部２１は、電気炉２８内に配置され、ヒータ（図示せず）によって加熱される。

[0277] ミストを加熱する際の温度は、８００℃以上１２００℃以下が好ましい。すなわち、ＣＮＴ成長部２１の内部温度としては、８００℃以上１２００℃以下が好ましい。このような温度を維持するために、ガス導入口４０から加熱したキャリアガスを供給してもよく、ＣＮＴ成長部２１においてミストを加熱してもよい。

[0278] ＜カーボンナノチューブ集合部＞

カーボンナノチューブ集合部２４は、上記の実施の形態４－１に記載のカーボンナノチューブ集合部と同一の構成とすることができるため、その説明は繰り返さない。

[0279] ＜その他の構成＞

ＣＮＴ集合線製造装置２０ｃは、上記の構成に加えて、上記の実施の形態４－１と同様に、磁場を発生させる磁場発生部や電場を発生させる電場発生部を含むことができる。磁場発生部や電場発生部は、上記の実施の形態４－１に記載の磁場発生部や電場発生部と同一の構成とすることができるため、その説明は繰り返さない。

[0280] ［実施の形態５－１：カーボンナノチューブ集合線バンドルの製造方法（１）］

実施の形態５－１に係るカーボンナノチューブ集合線バンドルの製造方法は、実施の形態２に係るカーボンナノチューブ集合線バンドルの製造方法で

ある。実施の形態５－１に係るカーボンナノチューブ集合線バンドルの製造方法は、浮遊状態の複数の触媒粒子に炭素含有ガスを供給することにより、複数の触媒粒子のそれぞれから、１又は複数のカーボンナノチューブを成長させる成長工程（以下、成長工程とも記す。）と、浮遊状態の複数のカーボンナノチューブに引張力を加えることにより、複数のカーボンナノチューブを伸長させる伸長工程（以下、伸長工程とも記す。）と、浮遊状態の複数のカーボンナノチューブを炭素含有ガスの流れに沿う方向に配向して集合させて複数のカーボンナノチューブ集合線を得る集合工程（以下、集合工程とも記す。）と、複数のカーボンナノチューブ集合線を複数のカーボンナノチューブ集合線の長手方向に沿う方向に配向して束ねてカーボンナノチューブ集合線バンドルを得るバンドル工程（以下、バンドル工程とも記す。）とを含むことができる。

[0281] 実施の形態５－１に係るカーボンナノチューブ集合線バンドルの製造方法（１）における成長工程、伸長工程及び集合工程は、それぞれ実施の形態３－１に記載のカーボンナノチューブ集合線の製造方法（１）における成長工程、伸長工程及び集合工程と同一の工程であるため、その説明は繰り返さない。

[0282] ＜バンドル工程＞

バンドル工程において、複数のカーボンナノチューブ集合線を複数のカーボンナノチューブ集合線の長手方向に沿う方向に配向して束ねてカーボンナノチューブ集合線バンドルを得る。

[0283] バンドル工程は、集合工程と同時に行うことができる。すなわち、集合工程において、ＣＮＴ集合線の作製と並行して、得られたＣＮＴ集合線を長手方向に沿う方向に配向して束ねてＣＮＴ集合線バンドルを得ることができる。この場合、バンドル工程は、ＣＮＴ集合部２４の内部で行われる。

[0284] バンドル工程は、集合工程の後に独立して行うこともできる。すなわち、集合工程においてＣＮＴ集合線を作製した後に、バンドル工程を行うことができる。この場合、ＣＮＴバンドル部は、ＣＮＴ集合部２４の炭素含有ガス

の下流側に接続して配置されることが好ましい。

[0285] ＣＮＴバンドル部としては、例えば、ハニカム構造体、直管型細管構造等を用いることができる。

[0286] ［実施の形態５－２：カーボンナノチューブ集合線バンドルの製造方法（２）］

実施の形態２に係るカーボンナノチューブ集合線バンドルの製造方法の他の例について、実施の形態５－２において説明する。実施の形態５－２のカーボンナノチューブ集合線バンドルの製造方法は、複数の触媒粒子と、液体状の炭素源とを含むミストを発生させるミスト発生工程（以下、ミスト発生工程とも記す。）と、ミストを加熱することにより、複数の触媒粒子のそれぞれから、１又は複数のカーボンナノチューブを成長させる成長工程（以下、成長工程とも記す。）と、複数のカーボンナノチューブをその長手方向に沿う方向に配向して集合させてカーボンナノチューブ集合線を得る集合工程（以下、集合工程とも記す。）と、浮遊状態の複数のカーボンナノチューブに引張力を加えることにより、複数のカーボンナノチューブを伸長させる伸長工程（以下、伸長工程とも記す。）と、複数のカーボンナノチューブ集合線をその長手方向に沿う方向に配向させて束ねてカーボンナノチューブ集合線バンドルを得るバンドル工程とを含むことができる。

[0287] 実施の形態５－２に係るカーボンナノチューブ集合線バンドルの製造方法におけるミスト発生工程、成長工程、伸長工程及び集合工程は、それぞれ実施の形態３－２に記載のカーボンナノチューブ集合線の製造方法における成長工程、伸長工程及び集合工程と同一の工程であるため、その説明は繰り返さない。また、バンドル工程は、上記の実施の形態５－１に記載のカーボンナノチューブ集合線バンドルの製造方法におけるバンドル工程と同一の工程であるため、その説明は繰り返さない。

[0288] ［実施の形態６－１：カーボンナノチューブ集合線バンドル製造装置（１）］

実施の形態２に係るカーボンナノチューブ集合線バンドルの製造に用いら

れるカーボンナノチューブ集合線バンドル製造装置について説明する。カーボンナノチューブ集合線バンドル製造装置は、管状のカーボンナノチューブ成長部（以下、ＣＮＴ成長部とも記す。）と、ＣＮＴ成長部の一方の端部からＣＮＴ成長部に炭素含有ガスを供給するガス供給部と、ＣＮＴ成長部内に触媒粒子Ｐを供給する触媒供給部と、ＣＮＴ成長部の他方の端部側に配置され、ＣＮＴ成長部で得られた複数のカーボンナノチューブを炭素含有ガスの流れに沿う方向に配向して集合させるカーボンナノチューブ集合部（以下、ＣＮＴ集合部とも記す。）と、複数のカーボンナノチューブ集合線を複数のカーボンナノチューブ集合線の長手方向に沿う方向に配向して束ねてカーボンナノチューブ集合線バンドルを得るバンドル部とを備えることができる。ＣＮＴ成長部、ＣＮＴ集合部、バンドル部及び触媒供給部は、連続した反応管を含み、反応管の内部でＣＮＴ、ＣＮＴ集合線及びＣＮＴ集合線バンドルが製造される。

[0289] 実施の形態６－１に係るカーボンナノチューブ集合線バンドル製造装置におけるＣＮＴ成長部、ガス供給部、触媒供給部及びＣＮＴ集合部は、それぞれ実施の形態４－１に記載のカーボンナノチューブ集合線製造装置におけるＣＮＴ成長部、ガス供給部、触媒供給部及びＣＮＴ集合部と同一の構成であるため、その説明は繰り返さない。

[0290] ＜バンドル部＞

バンドル部において、浮遊状態の複数のＣＮＴ集合線が長手方向に沿う方向に配向して束ねられてカーボンナノチューブ集合線バンドルが形成される。

[0291] バンドル部は、浮遊状態の複数のカーボンナノチューブ集合線を炭素含有ガスの流れに沿う方向に配向して集合させることのできるものであれば、いずれの構造も用いることができる。例えば、バンドル部は、ハニカム構造体、直管型細管構造等からなることができる。

[0292] バンドル部がハニカム構造体からなる場合、貫通孔の長手方向が、炭素含有ガスの流れに沿う方向となるように、カーボンナノチューブ集合線バンド

ル製造装置にハニカム構造体を配置する。

[0293] バンドル部がハニカム構造体からなる場合、その構成は、上記のＣＮＴ集合線製造装置に記載されたハニカム構造体と同一とすることができる。

[0294] バンドル部は、カーボンナノチューブ集合部と兼用の構造とすることができる。すなわち、ＣＮＴ集合部がバンドル部としての機能も有することができる。

[0295] また、バンドル部は、カーボンナノチューブ集合部と別個の構造とすることができる。この場合、バンドル部は、ＣＮＴ集合部２４の炭素含有ガスの下流側に接続して配置されることが好ましい。

[0296] ＜その他の構成＞

ＣＮＴ集合線バンドル製造装置は、上記の構成に加えて、磁場を発生させる磁場発生部を含むことができる。その構成は、上記のＣＮＴ集合線製造装置に記載された磁場発生部と同一とすることができる。

[0297] ＣＮＴ集合線バンドル製造装置は、上記の構成に加えて、電場を発生させる電場発生部を含むことができる。その構成は、上記のＣＮＴ集合線製造装置に記載された電場発生部と同一とすることができる。

[0298] ［実施の形態６－２：カーボンナノチューブ集合線バンドル製造装置（２）］

実施の形態２に係るカーボンナノチューブ集合線バンドルの製造に用いられるカーボンナノチューブ集合線バンドル製造装置の他の例について、実施の形態６－２において説明する。実施の形態６－２のカーボンナノチューブ集合線バンドル製造装置は、複数の触媒粒子と、液体状の炭素源とを含むミストを発生させるミスト発生部と、ミスト発生部と連結され、ミストを加熱することにより、複数の触媒粒子のそれぞれから、１又は複数のカーボンナノチューブを成長させる、管状のカーボンナノチューブ成長部と、カーボンナノチューブ成長部の一方の端部側に配置され、カーボンナノチューブ成長部で得られた複数のカーボンナノチューブをその長手方向に沿う方向に配向して集合させてカーボンナノチューブ集合線を得るカーボンナノチューブ集

合部と、複数のカーボンナノチューブ集合線を複数のカーボンナノチューブ集合線の長手方向に沿う方向に配向して束ねてカーボンナノチューブ集合線バンドルを得るバンドル部とを備えることができる。ミスト発生部、ＣＮＴ成長部、ＣＮＴ集合部及びバンドル部は、連続した反応管を含み、反応管の内部でＣＮＴ、ＣＮＴ集合線及びＣＮＴ集合線バンドルが製造される。

[0299] 実施の形態６－２に係るカーボンナノチューブ集合線バンドル製造装置におけるミスト発生部、ＣＮＴ成長部及びＣＮＴ集合部は、それぞれ上記の実施の形態４－２に記載のカーボンナノチューブ集合線製造装置におけるミスト発生部、ＣＮＴ成長部、及びＣＮＴ集合部と同一の構成であるため、その説明は繰り返さない。

[0300] 実施の形態６－２に係るカーボンナノチューブ集合線バンドル製造装置におけるバンドル部は、上記の実施の形態６－１に記載のカーボンナノチューブ集合線バンドル製造装置におけるバンドル部と同一の構成であるため、その説明は繰り返さない。

[0301] ［実施の形態７：カーボンナノチューブ構造体］

＜カーボンナノチューブ構造体＞

図２３は本開示の一実施形態に係るカーボンナノチューブ構造体（以下、ＣＮＴ構造体とも記す。）の透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）画像の一例である。図２３に示されるように、本実施形態に係るカーボンナノチューブ構造体４は、カーボンナノチューブ２と、カーボンナノチューブ２の両末端に付着する触媒粒子Ｐとを備え、触媒粒子Ｐは、粒子径が０．６ｎｍ以上３０ｎｍ未満である。

[0302] （形状）

カーボンナノチューブ構造体の形状は、カーボンナノチューブの両末端に触媒粒子が付着した形状である。ここで、カーボンナノチューブの両末端に触媒粒子が付着しているとは、（ｉ）触媒粒子がカーボンナノチューブの両末端において、その少なくとも一部がカーボンナノチューブの外側に露出して付着している状態や、（ｉｉ）触媒粒子がカーボンナノチューブの両末端

の内側に完全に埋め込まれて付着している状態（図２３参照）や、（ｉｉｉ）触媒粒子が、カーボンナノチューブの一方の末端において、その少なくとも一部がカーボンナノチューブの外側に露出して付着し、他方の末端において、カーボンナノチューブの内側に完全に埋め込まれて付着している状態を意味する。

[0303] カーボンナノチューブの形状はとくに限定されず、先端が閉じているものまたは先端が開孔しているもののいずれも含まれる。また、カーボンナノチューブの一方又は両方の端部には円錐状のグラフェンからなるコーン部が形成されていてもよい。

[0304] カーボンナノチューブ構造体の長さは、用途によって適宜選択することができる。カーボンナノチューブ構造体の長さは、例えば、１０μｍ以上が好ましく、１００μｍ以上が更に好ましい。特に、カーボンナノチューブ構造体の長さが１００μｍ以上であると、ＣＮＴ集合線の作製の観点から好適である。カーボンナノチューブ構造体の長さの上限値は特に制限されないが、製造上の観点からは、６００ｍｍ以下が好ましい。ＣＮＴ構造体の長さは、走査型電子顕微鏡で観察することにより測定することができる。

[0305] カーボンナノチューブ構造体の径は、０．６ｎｍ以上２０ｎｍ以下が好ましく、１ｎｍ以上１０ｎｍ以下が更に好ましい。特に、カーボンナノチューブ構造体の径が１ｎｍ以上１０ｎｍ以下であると、酸化条件における耐熱性の観点から好適である。

[0306] 本明細書においてカーボンナノチューブ構造体の径とは、一のＣＮＴ構造体において、触媒粒子の付着していない部分の平均外径を意味する。ＣＮＴ構造体の触媒粒子の付着していない部分の平均外径は、触媒粒子の付着していない部分のＣＮＴの任意の２カ所における断面を透過型電子顕微鏡により直接観察し、該断面において、ＣＮＴの外周上の最も離れた２点間の距離である外径を測定し、得られた外径の平均値を算出することにより得られる。

[0307] （触媒粒子）

カーボンナノチューブ構造体は、カーボンナノチューブの両末端に付着す

る触媒粒子を有する。該触媒粒子は、粒子径が０．６ｎｍ以上３０ｎｍ未満である。該触媒粒子は、ＣＮＴ集合線の製造時に使用した触媒（フェロセン（Ｆｅ（C_5H_5）$_2$）、酸化鉄粉（Fe_2O_3）等）に由来するものである。本実施形態に係るＣＮＴ構造体においては、触媒粒子の粒子径が３０ｎｍ未満と小さく、触媒粒子が粗大化していないため、触媒粒子がＣＮＴの有する電気伝導度の特性に影響を与えることがない。よって、ＣＮＴ構造体は、ＣＮＴの本来有する電気伝導度を維持したまま、長尺化され得る。

[0308] ＣＮＴ構造体に含まれる触媒粒子の粒子径は、次の方法によって測定することができる。まず、カーボンナノチューブ構造体を、透過型顕微鏡（ＴＥＭ）を用いて１０万～５０万倍の倍率で観察する。次に、ＴＥＭ画像において、各触媒粒子の外周上最も離れた二点間の距離である外径を測定する。

[0309] ＣＮＴ構造体に含まれる触媒粒子は、鉄、ニッケル、コバルト、モリブデン、金、銀、銅、イットリウム、クロム、パラジウム、白金及びタングステンからなる群より選択される少なくとも１種の金属元素を含むことができる。ここで、触媒粒子が金属元素を含むとは、触媒粒子が金属元素とともに他の元素（例えば、硫黄、酸素等）を含む場合、及び、触媒粒子が金属元素のみから構成される場合の両方を意味する。

[0310] ＣＮＴ構造体に含まれる触媒粒子は、鉄を含むことが好ましい。この場合、触媒粒子は、例えば、鉄のみからなる鉄粒子、又は、硫化鉄（ＦｅＳ、Fe_2S）、酸化鉄（Fe_2O_3、Fe_3O_4）からなることができる。触媒粒子は、鉄からなる鉄粒子であることがより好ましい。触媒として鉄を用いることは、ＣＮＴの量産化の観点から好適である。よって、触媒粒子が鉄を含む場合、複数のＣＮＴ構造体を有する長尺のＣＮＴ集合線を量産することが可能である。

[0311] ＣＮＴ構造体に含まれる触媒粒子の組成、及び、その含有量は、エネルギー分散型Ｘ線分析（Ｅｎｅｒｇｙ ｄｉｓｐｅｒｓｉｖｅ Ｘ－ｒａｙ ｓｐｅｃｔｒｏｍｅｔｒｙ、ＥＤＸ）により確認することができる。ＣＮＴ構造体における触媒粒子の合計含有量は質量基準で０．０１％以上５０％以下

が好ましく、０．５％以上４０％以下がより好ましく、０．１％以上２０％以下が更に好ましい。

[0312] （Ｄ／Ｇ比）

カーボンナノチューブ構造体中のカーボンナノチューブは、波長５３２ｎｍのラマン分光分析におけるＧバンドのピーク強度とＤバンドのピーク強度との比であるＤ／Ｇ比が０．１以下であることが好ましい。これによると、ＣＮＴ構造体は、高い引張強度と、高い電気導電率を有することができる。

[0313] Ｄ／Ｇ比の測定方法は、実施の形態１に記載の方法と同一であるため、その説明は繰り返さない。

[0314] ［実施の形態８：カーボンナノチューブ構造体の製造方法］

実施の形態８に係るカーボンナノチューブ構造体の製造方法は、実施の形態７に係るカーボンナノチューブ構造体の製造方法である。実施の形態８に係るカーボンナノチューブ構造体の製造方法は、触媒粒子と、液体状の炭素源とを含むミストを発生させるミスト発生工程（以下、ミスト発生工程とも記す。）と、キャリアガスの流れの中でミストを加熱しながら、密着状態の複数の触媒粒子を離間することにより、複数の触媒粒子間にカーボンナノチューブを成長させてＣＮＴ構造体を得る工程（以下、ＣＮＴ構造体を得る工程とも記す。）とを備える。

[0315] カーボンナノチューブ構造体の製造方法は、例えば図２２に示されるカーボンナノチューブ構造体製造装置５０を用いることができる。

[0316] カーボンナノチューブ構造体製造装置５０は、触媒粒子と、液体状の炭素源とを含むミスト３９を発生させるミスト発生部３７と、ミスト発生部３７内にキャリアガスを供給するガス供給部２２と、ミスト発生部３７と連結される管状のカーボンナノチューブ成長部（以下、ＣＮＴ成長部とも記す。）２１とを備えることができる。

[0317] ＜ミスト発生工程＞

ミスト発生工程は、上記の実施の形態３－２のＣＮＴ集合線の製造方法におけるミスト発生工程と同一の工程であるため、その説明は繰り返さない。

[0318] ＜ＣＮＴ構造体を得る工程＞

ＣＮＴ構造体を得る工程において、キャリアガスの流れの中でミスト３９を加熱しながら、密着状態の複数の触媒粒子を離間することにより、複数の触媒粒子間にカーボンナノチューブを成長させてＣＮＴ構造体を得る。ＣＮＴ構造体を得る工程は、ＣＮＴ成長部２１の内部で行われる。

[0319] キャリアガスの流れの中でミストを加熱することにより、ミスト中の密着状態の触媒粒子が離間すると同時に、該触媒粒子間に、ミストに含まれる液体状の炭素源を原料としてＣＮＴが成長する。本実施形態では、ＣＮＴの炭素源として、ミストに含まれる液体状の炭素源を用いるため、上記の実施の形態３－１で使用した炭素含有ガスを用いる必要がない。これは、ＣＮＴ製造プロセスの簡素化、コスト低減化の観点から利点である。

[0320] ミストを加熱する際の温度は、８００℃以上１２００℃以下が好ましい。すなわち、ＣＮＴ構造体を得る工程は、８００℃以上１２００℃以下の温度条件で行われることが好ましい。温度が８００℃未満であると、ＣＮＴの成長速度が遅くなる傾向がある。一方、温度が１２００℃を超えると、不純物炭素の含有量が増加する傾向がある。成長工程の温度条件は、９００℃以上１１５０℃以下がより好ましく、９５０℃以上１０５０℃以下が更に好ましい。

[0321] ガス供給部２２から供給されるキャリアガスとしては、例えば、アルゴン、ヘリウム、水素、窒素、ネオン、クリプトン等を用いることができる。

[0322] ガス供給部２２から供給されるキャリアガスは、ミスト発生部３７を通過してＣＮＴ成長部２１内に到達する。キャリアガスのＣＮＴ成長部２１内での平均流速の下限としては、０．０５ｃｍ／ｓｅｃであり、０．１０ｃｍ／ｓｅｃが好ましく、０．２０ｃｍ／ｓｅｃがより好ましい。一方、キャリアガスのＣＮＴ成長部２１内での平均流速の上限としては、１０．０ｃｍ／ｓｅｃが好ましく、５．０ｃｍ／ｓｅｃがより好ましい。キャリアガスのＣＮＴ成長部２１内での平均流速が上記下限に満たない場合、ミストが炉心管内で凝縮し液化する傾向がある。逆に、キャリアガスのＣＮＴ成長部２１内で

の平均流速が上記上限を超える場合、カーボンナノチューブを触媒粒子Ｐから剥離してカーボンナノチューブの成長を停止させることでカーボンナノチューブの形成が阻害される傾向がある。

[0323] ガス供給部２２から供給されるキャリアガスのＣＮＴ成長部２１内での流れのレイノルズ数の下限としては、０．０１が好ましく、０．０５がより好ましい。一方、上記レイノルズ数の上限としては１０００であり、１００が好ましく、１０がより好ましい。上記レイノルズ数が上記下限未満とすると、装置の設計が過度に制約されるため、当該カーボンナノチューブ構造体製造装置５０が不必要に高価となるおそれや、カーボンナノチューブ構造体の製造効率が不必要に低下する傾向がある。上記レイノルズ数が上記上限を超える場合、炭素含有ガスの流れが乱れて触媒粒子Ｐ上のカーボンナノチューブの生成を阻害する傾向がある。

[0324] ［実施の形態９：カーボンナノチューブ構造体製造装置］

実施の形態７に係るカーボンナノチューブ構造体の製造に用いられるカーボンナノチューブ構造体製造装置について図２２を用いて説明する。図２２に示されるカーボンナノチューブ構造体製造装置５０は、触媒粒子と、液体状の炭素源とを含むミスト３９を発生させるミスト発生部３７と、ミスト発生部３７内にキャリアガスを供給するガス供給部２２と、ミスト発生部３７と連結される管状のカーボンナノチューブ成長部（以下、ＣＮＴ成長部とも記す。）２１とを備えることができる。

[0325] ＜ミスト発生部、ＣＮＴ成長部＞

ミスト発生部及びＣＮＴ成長部は、それぞれ実施の形態４－２に記載のＣＮＴ集合線製造装置におけるミスト発生部及びＣＮＴ成長部と同一の構成とすることができるため、その説明は繰り返さない。

[0326] ＜ガス供給部＞

ガス供給部２２は、ミスト発生部３７内にキャリアガスを供給する。ガス供給部２２は、ガスボンベ（図示せず）と流量調節弁（図示せず）とを有する構成とすることができる。ガス供給部２２から供給されるキャリアガスは

、ミスト発生部３７を通過してＣＮＴ成長部２１内に到達する。

[0327] ガス供給部２２から供給されるキャリアガスの種類、ＣＮＴ成長部内での平均流速、ＣＮＴ成長部内での流れのレイノルズ数は、上記の実施の形態８のＣＮＴ構造体の製造方法に記載したものと同一とすることができるため、その説明は繰り返さない。

[0328] ガス供給部２２は、ＣＮＴ成長部２１に供給されるキャリアガスの量を繰り返し変化できることが好ましい。これによって、ＣＮＴ成長部２１におけるキャリアガスの流速が増減し、凝集している複数の触媒粒子の離間を促進することにより、得られるカーボンナノチューブ構造体の数を増大することができる。

[0329] ［付記］

本開示は、実施の形態１のカーボンナノチューブ集合線を複数備えるカーボンナノチューブ集合線バンドルであって、

前記カーボンナノチューブ集合線において、前記カーボンナノチューブが０．９以上１以下の配向度で配向し、

前記カーボンナノチューブ集合線バンドルにおいて、前記カーボンナノチューブ集合線が０．８以上１以下の配向度で配向している、カーボンナノチューブ集合線バンドルである。

[0330] 前記カーボンナノチューブ集合線バンドルは、配向領域と不定形領域とを含むことが好ましい。

実施例

[0331] 本実施の形態を実施例によりさらに具体的に説明する。ただし、これらの実施例により本実施の形態が限定されるものではない。

[0332] ［カーボンナノチューブ集合線の検討（１）］

＜カーボンナノチューブ集合線製造装置の準備＞

（装置１）

装置１として、その概要を図１４に示したカーボンナノチューブ集合線製造装置と同様の構成を有するカーボンナノチューブ集合線製造装置を準備し

た。具体的には、電気炉２８内にカーボンナノチューブ成長部２１及びカーボンナノチューブ集合部２４を配置する。ＣＮＴ成長部は、内径２０ｍｍ、長さ８００ｍｍの石英管からなる。カーボンナノチューブ集合部２４としては、セラミックスからなるハニカム構造体がＣＮＴ成長部と連続する石英管内に配置されている。ハニカム構造体は、約２００個／ｉｎｃｈの貫通孔を有し、一の貫通孔の断面積は０．８ｍｍ^{2}である。

[0333] ＣＮＴ成長部２１のＣＮＴ集合部２４と連続する側と反対側に触媒供給部２３を配置する。触媒供給部２３は内径２０ｍｍ、長さ２００ｍｍの石英管からなり、ＣＮＴ成長部と連続して配置されている。触媒供給部２３内の触媒保持具２６上に、触媒としてフェロセンが配置されている。触媒供給部２３はヒータ２５により加熱される。

[0334] 触媒供給部２３のＣＮＴ成長部２１と接続している側と反対側に、ガス供給部２２が配置されている。

[0335] （装置２）

装置２として、基本的に装置１と同様の構成を有する装置を準備した。装置１と異なる点は、カーボンナノチューブ集合部２４を配置しないことである。すなわち、該装置においては、ＣＮＴ成長部２１の触媒供給部２３と連続する側と反対側の端部に、ＣＮＴ集合部が配置されていない。

[0336] ＜カーボンナノチューブ集合線の作製＞

装置１及び装置２の製造装置を用いて、それぞれ試料１及び試料２のカーボンナノチューブ集合線を作製した。まず、装置１及び装置２のそれぞれにおいて、ガス供給部からＣＮＴ成長部内にアルゴンガス濃度が１００体積％のアルゴンガスを１０００ｃｃ／ｍｉｎの流量（流速３．４ｃｍ／ｓｅｃ）で５０分間供給しつつ、電気炉内の温度を１０００℃まで昇温した。次に、アルゴンガスに加えて、メタンガスを５０ｃｃ／ｍｉｎの流量（流速０．１７ｃｍ／ｓｅｃ）、及び、二硫化炭素（CS_2）ガスを１ｃｃ／ｍｉｎの流量（流速０．００３ｃｍ／ｓｅｃ）で１２０分間供給した。アルゴンガス、メタンガス、二硫化炭素を含む混合ガス（炭素含有ガス）全体の流速は、３．

６ｃｍ／ｓｅｃである。

[0337] 上記のアルゴンガス、メタンガス、二硫化炭素ガスの供給により、触媒が崩壊して触媒粒子がＣＮＴ成長部内に放出された。その後、ＣＮＴ成長部内でＣＮＴが成長した。

[0338] 装置１では、その後、ＣＮＴ集合部内でＣＮＴが伸長するとともに集合し、ＣＮＴ集合線が得られた。装置１のＣＮＴ集合部を構成するハニカム構造の下流側を目視で観察したところ、図１７に示されるように、複数のＣＮＴが集合して形成されたカーボンナノチューブ集合線１（試料１）がハニカム構造体２９の貫通孔から放出していることが確認された。

[0339] 装置２では、ＣＮＴ成長部の下流側をＳＥＭで観察したところ、複数のＣＮＴが集合したＣＮＴ集合線（試料２）が確認された。

[0340] ＜カーボンナノチューブ集合線の測定＞

（配向度）

試料１及び試料２のカーボンナノチューブ集合線について、配向度を測定した。配向度の算出方法は、実施の形態１に記載した方法と同一の方法であるため、その説明は繰り返さない。

[0341] 試料１のＣＮＴ集合線のＴＥＭ画像を図２に示し、フーリエ変換画像を図４に示す。試料１の配向の角度と強度との関係を図５に示す。

[0342] 試料１の半値全幅は１２°であり、配向度は０．９３であった。試料１は実施例に該当することが確認された。

[0343] 試料２の半値全幅は５４°であり、配向度は０．７０であった。試料２は比較例に該当することが確認された。

[0344] （形状）

試料１のカーボンナノチューブ集合線について、平均長さ及び平均径を測定した。平均長さ及び平均径の測定方法は、実施の形態１に記載した方法と同一の方法であるため、その説明は繰り返さない。

[0345] 試料１のＣＮＴ集合線は、複数のカーボンナノチューブがそれらの長手方向に配向して集合した直線糸形状であり、平均長さは１０ｃｍであり、平均

径は５０μｍであった。

[0346] （触媒由来元素）

試料１のカーボンナノチューブ集合線について、ＥＤＸ分析を行うことにより、ＣＮＴ集合線に含まれる触媒由来元素を特定した。

[0347] 試料１には、鉄及び硫黄が含まれていることが確認された。また、ＳＥＭ観察及びＥＤＸ分析により、鉄及び硫黄は、ＣＮＴ集合線の長手方向に分散していることが確認された。

[0348] ［カーボンナノチューブ集合線バンドルの検討］

＜カーボンナノチューブ集合線バンドル製造装置の準備＞

（装置３）

装置３として、基本的に上記の装置１と同様の構成を有するカーボンナノチューブ集合線バンドル製造装置を準備した。装置１と異なる点は、ＣＮＴ集合線を一点に収束するためハニカムの出口側にオリフィス板を設置することである。

[0349] （装置４）

装置４として、基本的に装置３と同様の構成を有する装置を準備した。装置３と異なる点は、ＣＮＴ集合線を収束させる機構を備え付けないことである。

[0350] ＜カーボンナノチューブ集合線バンドルの作製＞

装置３及び装置４の製造装置を用いて、それぞれ試料３及び試料４のカーボンナノチューブ集合線バンドルを作製した。まず、装置３及び装置４のそれぞれにおいて、ガス供給部からＣＮＴ成長部内にアルゴンガス濃度が１００体積％のアルゴンガスを１０００ｃｃ／ｍｉｎの流量（流速３．４ｃｍ／ｓｅｃ）で５０分間供給しつつ、電気炉内の温度を１０００℃まで昇温した。次に、アルゴンガスに加えて、メタンガスを５０ｃｃ／ｍｉｎの流量（流速０．１７ｃｍ／ｓｅｃ）、及び、二硫化炭素（CS_2）ガスを１ｃｃ／ｍｉｎの流量（流速０．００３ｃｍ／ｓｅｃ）で１２０分間供給した。アルゴンガス、メタンガス、二硫化炭素を含む混合ガス（炭素含有ガス）全体の流速

は、３．６ｃｍ／ｓｅｃである。

[0351] 上記のアルゴンガス、メタンガス、二硫化炭素ガスの供給により、触媒が崩壊して触媒粒子がＣＮＴ成長部内に放出された。その後、ＣＮＴ成長部内でＣＮＴが成長した。

[0352] 装置３では、その後、ＣＮＴ集合部内でＣＮＴが伸長するとともに集合し、ＣＮＴ集合線が得られ、該ＣＮＴ集合線がバンドル化され、ＣＮＴ集合線バンドルが得られた。装置３のＣＮＴ集合部を構成するハニカム構造の下流側を目視で観察したところ、複数のＣＮＴ集合線が集合して形成されたカーボンナノチューブ集合線バンドル（試料３）がハニカム構造体２９の貫通孔から放出していることが確認された。

[0353] 装置４では、ＣＮＴ成長部の下流側をＳＥＭで観察したところ、複数のＣＮＴ集合線が集合したＣＮＴ集合線バンドル（試料４）が確認された。

[0354] ＜カーボンナノチューブ集合線バンドルの測定＞

（配向度）

試料３及び試料４のカーボンナノチューブ集合線バンドルについて、配向度を測定した。ＣＮＴ集合線におけるＣＮＴの配向度の算出方法は、実施の形態１に記載した方法と同一の方法であるため、その説明は繰り返さない。ＣＮＴ集合線バンドルにおけるＣＮＴ集合線の配向度の算出方法は、実施の形態２に記載した方法と同一の方法であるため、その説明は繰り返さない。

[0355] 試料３のＣＮＴ集合線バンドルでは、ＣＮＴ集合線におけるＣＮＴの配向度は０．９４であり、該ＣＮＴ集合線バンドルは、ＣＮＴ集合線が０．９３の配向度で配向している配向領域を含む。すなわち、試料３は実施例に該当することが確認された。試料３では、ＣＮＴ集合線の配向度を損なわずに、ＣＮＴ集合線を集合化させてＣＮＴ集合線バンドルとすることができた。

[0356] 試料４のＣＮＴ集合線バンドルでは、ＣＮＴ集合線におけるＣＮＴの配向度は０．９３であり、該ＣＮＴ集合線バンドルでは、全測定視野におけるＣＮＴ集合線の配向度の最大値が０．７６であり、該ＣＮＴ集合線バンドルは配向領域を含まない。すなわち、試料４は比較例に該当することが確認され

た。

[0357] （形状）

試料３のカーボンナノチューブ集合線バンドルについて、平均長さ及び平均径を測定した。平均長さ及び平均径の測定方法は、実施の形態２に記載した方法と同一の方法であるため、その説明は繰り返さない。

[0358] 試料３のＣＮＴ集合線バンドルは、複数のカーボンナノチューブ集合線がそれらの長手方向に配向して集合した直線糸形状であり、平均長さは１０ｃｍであり、平均径は２００μｍであった。

[0359] （触媒由来元素）

試料３のカーボンナノチューブ集合線バンドルに含まれるＣＮＴ集合線について、ＥＤＸ分析を行うことにより、ＣＮＴ集合線に含まれる触媒由来元素を特定した。

[0360] 試料３には、鉄及び硫黄が含まれていることが確認された。また、ＳＥＭ観察及びＥＤＸ分析により、鉄及び硫黄は、ＣＮＴ集合線の長手方向に分散していることが確認された。

[0361] （配向領域及び不定形領域の割合）

試料３のカーボンナノチューブ集合線バンドルについて、配向領域と不定形領域との体積割合を測定した。配向領域と不定形領域との体積割合の測定方法は、実施の形態２に記載した方法と同一の方法であるため、その説明は繰り返さない。

[0362] 試料３のＣＮＴ集合線バンドルは、配向領域が８０体積％であり、不定形領域が２０体積％であった。

[0363] （カーボンナノチューブ集合線間の距離）

試料３のカーボンナノチューブ集合線バンドルについて、配向領域における近接する複数のカーボンナノチューブ集合線間の距離の最小値を測定した。また、ＣＮＴ集合線バンドルを構成するＣＮＴ集合線の平均径も測定した。配向領域における近接する複数のカーボンナノチューブ集合線間の距離の最小値、及び、ＣＮＴ集合線の平均径の測定方法は、実施の形態２に記載し

た方法と同一の方法であるため、その説明は繰り返さない。

[0364] 試料３では、配向領域における近接する複数のカーボンナノチューブ集合線間の距離の最小値は３００ｎｍであり、ＣＮＴ集合線の平均径は２５ｎｍであった。すなわち、近接する複数のカーボンナノチューブ集合線間の距離の最小値は、複数のカーボンナノチューブ集合線の平均径の１０倍以上であることが確認された。

[0365] （カーボンナノチューブ集合線間の角度）

試料３のカーボンナノチューブ集合線バンドルについて、配向領域における近接するカーボンナノチューブ集合線間の角度の最大値を測定した。配向領域における近接するカーボンナノチューブ集合線間の角度の測定方法は、実施の形態２に記載した方法と同一の方法であるため、その説明は繰り返さない。

[0366] 試料３では、配向領域における近接するカーボンナノチューブ集合線間の角度の最大値は９°であった。すなわち、近接するカーボンナノチューブ集合線間の角度の最大値は１０°以下であることが確認された。

[0367] （破断時伸び、破断強度、ヤング率）

試料３のカーボンナノチューブ集合線バンドルについて、破断試験を行い、破断時伸び、破断強度、ヤング率を測定した。破断試験の方法は、実施の形態２に記載した方法と同一の方法であるため、その説明は繰り返さない。結果を図２７のグラフに示す。

[0368] 図２７のグラフは、横軸（Ｘ軸）は破断時伸び（％）を示し、縦軸（Ｙ軸）は破断強度（ＧＰａ）を示す。図２７に示されるように、試料３のＣＮＴ集合線バンドルは、破断時伸びが０．１％、破断強度が７ＧＰａであり、ヤング率が１１００ＧＰａであることが確認された。

[0369] （第１金属含有量）

試料３のカーボンナノチューブ集合線バンドルについて、第１金属元素の合計含有量をＥＤＸにより測定した。試料３のＣＮＴ集合線バンドルの第１金属元素の合計含有量は１０質量％であった。

[0370] ［カーボンナノチューブ集合線の検討（２）］

＜カーボンナノチューブ集合線製造装置の準備＞

（装置５）

装置５として、その概要を図１８に示したカーボンナノチューブ集合線製造装置と同様の構成を有するカーボンナノチューブ集合線製造装置を準備した。具体的には、電気炉２８内にカーボンナノチューブ成長部２１及びカーボンナノチューブ集合部２４を配置する。ＣＮＴ成長部は、内径２５ｍｍ、長さ５０ｍｍの石英管からなる。カーボンナノチューブ集合部２４としては、セラミックスからなるハニカム構造体がＣＮＴ成長部と連続する石英管内に配置されている。ハニカム構造体は、約２００個／ｉｎｃｈの貫通孔を有し、一の貫通孔の断面積は０．８ｍｍ^{2}である。

[0371] ＣＮＴ成長部２１のＣＮＴ集合部２４の配置される側と反対側に、ミスト発生部３７を配置する。ミスト発生部３７は、図１９に示されるミスト発生部３７ａと同様の構成を有する。ミスト発生部３７ａは、ＣＮＴ成長部２１と連続して配置されている内径２５ｍｍ、長さ２００ｍｍの石英管と該石英管に接続して配置されているミスト発生装置６０ａとを備える。ミスト発生装置６０ａの接続部４５にはガス導入口４０が設けられている。ガス供給部２２からガス導入口４０に供給されるキャリアガスは、ミスト発生部３７ａを通過してＣＮＴ成長部２１内へ到達する。

[0372] ミスト発生装置６０ａは、ホーン振動子４１ａと、ホーン振動子４１ａの振動面に対向して配置されたメッシュ４２とを有する。メッシュは厚み１０μｍの金属板からなり、その開口部の形状が径２０μｍの円形であり、開口部の数は１００個／ｍｍ^{2}である。ホーン振動子の周波数は、１１０ｋＨｚである。

[0373] ＜カーボンナノチューブ集合線の作製＞

装置５の製造装置を用いて、試料５－１及び試料５－２のカーボンナノチューブ集合線を作製した。

[0374] 試料５－１では、エタノールにフェロセンを分散させてミスト原料液を作

製した。ミスト原料液中のフェロセンの濃度は１重量％である。

[0375] 試料５－２では、エタノールに酸化鉄粉（Fe_2O_3、平均粒子径７０ｎｍ）を分散させてミスト原料液を作製した。ミスト原料液中の酸化鉄粉の濃度は２重量％である。

[0376] 上記のミスト原料液を用いて、ミスト発生装置６０ａでミストを発生させながら、ガス供給部からＣＮＴ成長部内にアルゴンガス濃度が１００体積％のアルゴンガスを１０００ｃｃ／ｍｉｎの流量（流速３．４ｃｍ／ｓｅｃ）で５０分間供給しつつ、電気炉内の温度を１０００℃まで昇温した。ミストの平均粒子径は３５μｍであった。これにより、ＣＮＴ成長部内でＣＮＴが成長した。

[0377] 試料５－１及び試料５－２のいずれにおいても、その後、ＣＮＴ集合部内でＣＮＴが伸長するとともに集合し、ＣＮＴ集合線が得られた。装置５のＣＮＴ集合部を構成するハニカム構造の下流側を目視で観察したところ、試料５－１及び試料５－２のいずれにおいても、複数のＣＮＴが集合して形成されたカーボンナノチューブ集合線１がハニカム構造体２９の貫通孔から放出していることが確認された。試料５－２で得られたカーボンナノチューブ集合線の画像を図２５に示す。

[0378] ＜カーボンナノチューブ集合線の測定＞

（配向度）

試料５－１及び試料５－２のカーボンナノチューブ集合線について、配向度を測定した。配向度の算出方法は、実施の形態１に記載した方法と同一の方法であるため、その説明は繰り返さない。

[0379] 試料５－１の半値全幅は１２°であり、配向度は０．９３であった。試料５－１は実施例に該当することが確認された。

[0380] 試料５－２の半値全幅は１４°であり、配向度は０．９２であった。試料５－２は実施例に該当することが確認された。

[0381] （形状）

試料５－１及び試料５－２のカーボンナノチューブ集合線について、平均

長さ及び平均径を測定した。平均長さ及び平均径の測定方法は、実施の形態１に記載した方法と同一の方法であるため、その説明は繰り返さない。

[0382] 試料５－１のＣＮＴ集合線は、複数のカーボンナノチューブがそれらの長手方向に配向して集合した直線糸形状であり、平均長さは１０ｃｍであり、平均径は５５μｍであった。

[0383] 試料５－２のＣＮＴ集合線は、複数のカーボンナノチューブがそれらの長手方向に配向して集合した直線糸形状であり、平均長さは１５ｃｍであり、平均径は６０μｍであった。

[0384] 試料５－１及び試料５－２のカーボンナノチューブ集合線をＴＥＭで観察したところ、複数のカーボンナノチューブのそれぞれの一方又は両方の末端に、触媒粒子が付着されていることが確認された。すなわち、試料５－１及び試料５－２のカーボンナノチューブ集合線には、カーボンナノチューブ構造体が含まれていることが確認された。

[0385] （触媒粒子）

試料５－１及び試料５－２のカーボンナノチューブ集合線について、ＥＤＸ分析を行うことにより、ＣＮＴ集合線に含まれる触媒粒子の組成を特定した。

[0386] 試料５－１及び試料５－２のカーボンナノチューブ集合線には、触媒粒子である鉄粒子が含まれていることが確認された。また、ＳＥＭ観察及びＥＤＸ分析により、鉄粒子は、ＣＮＴ集合線の長手方向に分散していることが確認された。

[0387] 更に、試料５－２をＳＥＭで観察したところ、図２４に示されるように、鉄粒子は略球形であり、ほぼ均一な粒径を有することが確認された。

[0388] 試料５－１及び試料５－２のカーボンナノチューブ集合線について、触媒粒子の平均粒子径を測定した。触媒粒子の平均粒子径の測定方法は、実施の形態１に記載した方法と同一であるため、その説明は繰り返さない。

[0389] 試料５－１では、触媒粒子の平均粒子径が１５ｎｍであった。

試料５－２では、触媒粒子の平均粒子径が１６ｎｍであった。試料５－２

で得られたカーボンナノチューブ集合線における触媒粒子の粒度分布を図２６に示す。図２６において、横軸（Ｘ軸）は粒子径（ｎｍ）を示し、縦軸（Ｙ軸）は個数（ｃｏｕｎｔｓ）を示す。

図２６から、試料５－２で得られたカーボンナノチューブ集合線では、触媒粒子の粒子径が５ｎｍ以上２１ｎｍ以下であることが確認された。

[0390] 以上のように本開示の実施の形態および実施例について説明を行なったが、上述の各実施の形態および実施例の構成を適宜組み合わせたり、様々に変形することも当初から予定している。

[0391] 今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって、制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した実施の形態および実施例ではなく請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味、および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

符号の説明

[0392] １，１ａ，１ｂ，１ｃ，１ｄ　カーボンナノチューブ集合線、２　カーボンナノチューブ、３　カーボンナノチューブ集合線バンドル、２０，２０ａ，２０ｂ，２０ｃ　ＣＮＴ集合線製造装置、２１　ＣＮＴ成長部、２２　ガス供給部、２３　触媒供給部、２４，２４ａ　カーボンナノチューブ集合部、２５　ヒータ、２６　触媒保持具、２７　触媒、２８　電気炉、２９　ハニカム構造体、３０　ＣＮＴ伸長部、３１　反応管、３２　磁力線、３３　＋電極、３４　－電極、３５　配向領域、３６　不定形領域、３７　ミスト発生部、３８　ミスト原料液、３９　ミスト、４０　ガス導入口、４１ａ　ホーン振動子、４１ｂ　振動子、４２　メッシュ、４３　水、４４　空気注入口、４５　接続部、４７　第１の容器、４８　第２の容器、４９　容器、５０　ＣＮＴ構造体製造装置、５１　バッフル、５２　ノズル部、５３　配管、５５　電線、６０，６０ａ，６０ｂ，６０ｃ　ミスト発生装置、Ｔ　チューブ部、Ｃ　コーン部、Ｐ　触媒粒子。

請求の範囲

[請求項1] 複数のカーボンナノチューブを備えるカーボンナノチューブ集合線であって、

前記カーボンナノチューブが０．９以上１以下の配向度で配向している、カーボンナノチューブ集合線。

[請求項2] 前記カーボンナノチューブ集合線は、鉄、ニッケル、コバルト、モリブデン、金、銀、銅、イットリウム、クロム、パラジウム、白金及びタングステンからなる群より選択される少なくとも１種の金属元素を含み、

前記金属元素は、前記カーボンナノチューブ集合線の長手方向に分散している、請求項１に記載のカーボンナノチューブ集合線。

[請求項3] 前記カーボンナノチューブ集合線は、触媒粒子を有し、

前記触媒粒子は、平均粒子径が０．６ｎｍ以上３０ｎｍ未満である、請求項１又は請求項２に記載のカーボンナノチューブ集合線。

[請求項4] 前記触媒粒子は、鉄を含む、請求項３に記載のカーボンナノチューブ集合線。

[請求項5] 前記カーボンナノチューブ集合線は硫黄元素を含み、

前記硫黄元素は、前記カーボンナノチューブ集合線の長手方向に分散している、請求項１から請求項４のいずれか１項に記載のカーボンナノチューブ集合線。

[請求項6] 請求項１から請求項５のいずれか１項に記載のカーボンナノチューブ集合線を複数備えるカーボンナノチューブ集合線バンドルであって、

前記カーボンナノチューブ集合線において、前記カーボンナノチューブが０．９以上１以下の配向度で配向し、

前記カーボンナノチューブ集合線バンドルは、前記カーボンナノチューブ集合線が０．８以上１以下の配向度で配向している配向領域を含む、カーボンナノチューブ集合線バンドル。

[請求項7] 前記カーボンナノチューブ集合線バンドルは、前記配向領域と、前記カーボンナノチューブ集合線の配向度が０以上０．８未満である不定形領域とを含む、請求項６に記載のカーボンナノチューブ集合線バンドル。

[請求項8] 前記配向領域の少なくとも一部において、近接する複数のカーボンナノチューブ集合線間の距離の最小値は、前記複数のカーボンナノチューブ集合線の平均径の１０倍以上である、請求項６又は請求項７に記載のカーボンナノチューブ集合線バンドル。

[請求項9] 前記カーボンナノチューブ集合線バンドルの破断時伸びは０．１％以上、かつ、破断強度は１ＧＰａ以上である、請求項６から請求項８のいずれか１項に記載のカーボンナノチューブ集合線バンドル。

[請求項10] 前記カーボンナノチューブ集合線バンドルのヤング率は１０ＧＰａ以上である、請求項６から請求項９のいずれか１項に記載のカーボンナノチューブ集合線バンドル。

[請求項11] 前記カーボンナノチューブ集合線バンドルは、鉄、硫黄、ニッケル、コバルト、モリブデン、金、銀、銅、イットリウム、クロム、パラジウム、白金及びタングステンからなる群より選択される少なくとも１種の第１元素を合計で１０質量％以下含む、請求項６から請求項１０のいずれか１項に記載のカーボンナノチューブ集合線バンドル。

[請求項12] カーボンナノチューブと、

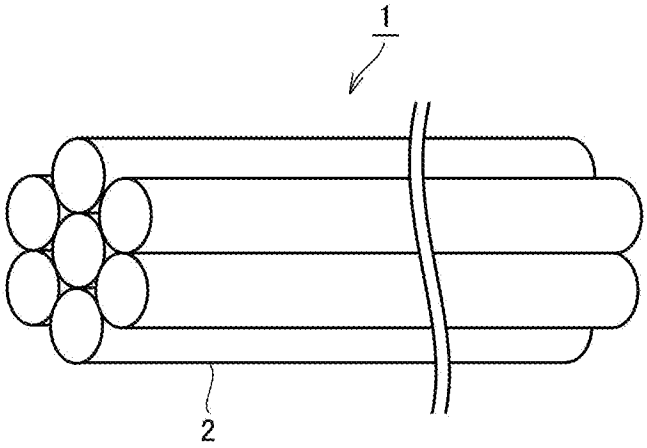
前記カーボンナノチューブの両末端に付着する触媒粒子とを備え、

前記触媒粒子は、粒子径が０．６ｎｍ以上３０ｎｍ未満である、カーボンナノチューブ構造体。

[請求項13] 前記触媒粒子は、鉄を含む、請求項１２に記載のカーボンナノチューブ構造体。

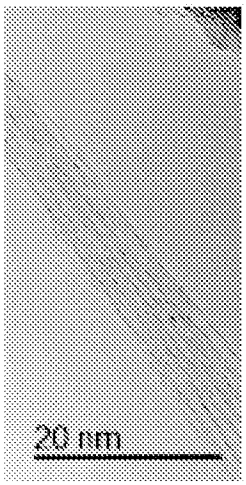
[図1]

FIG.1



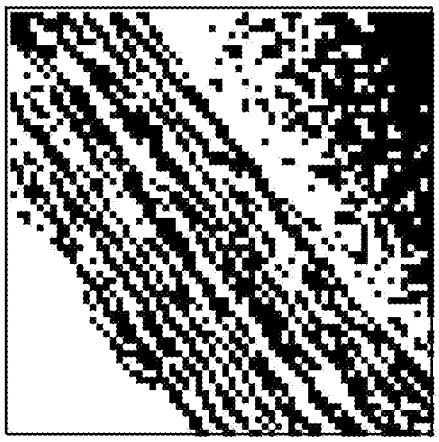
[図2]

FIG.2



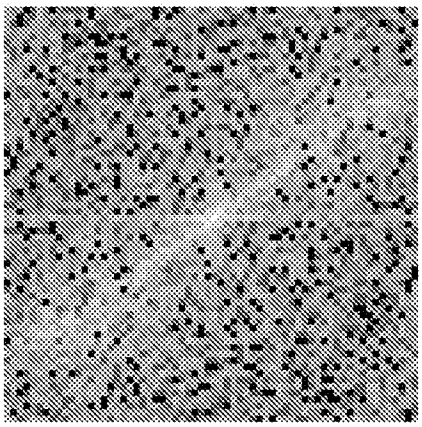
[図3]

FIG.3



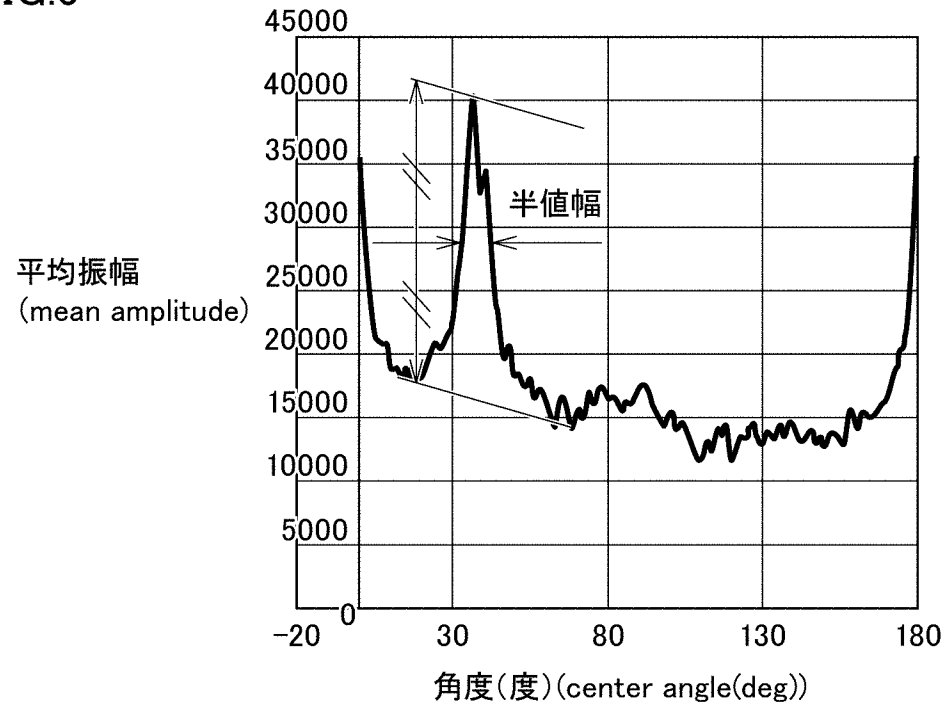
[図4]

FIG.4



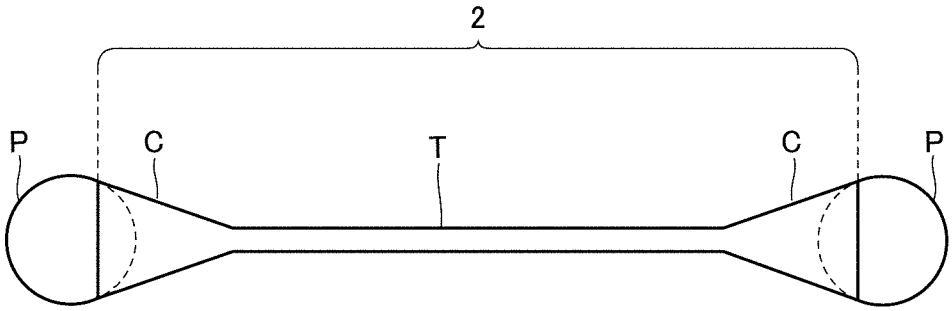
[図5]

FIG.5



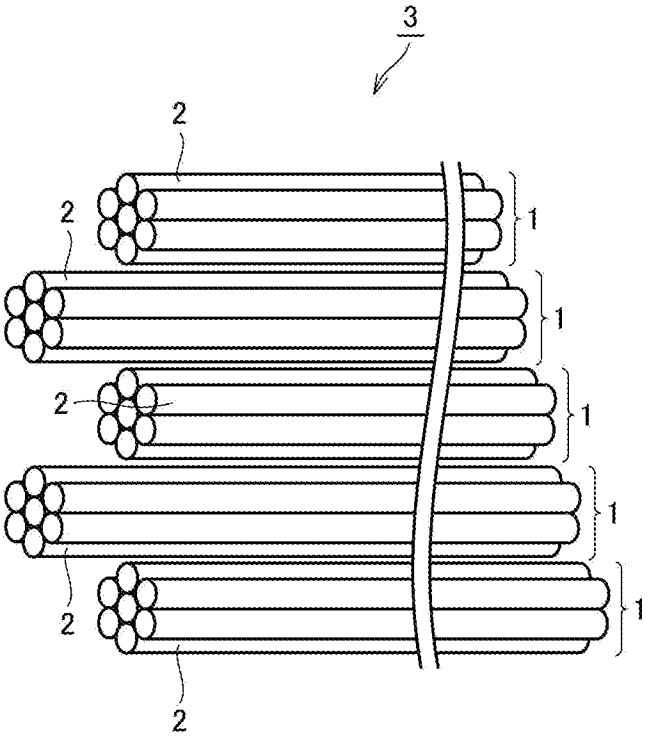
[図6]

FIG.6



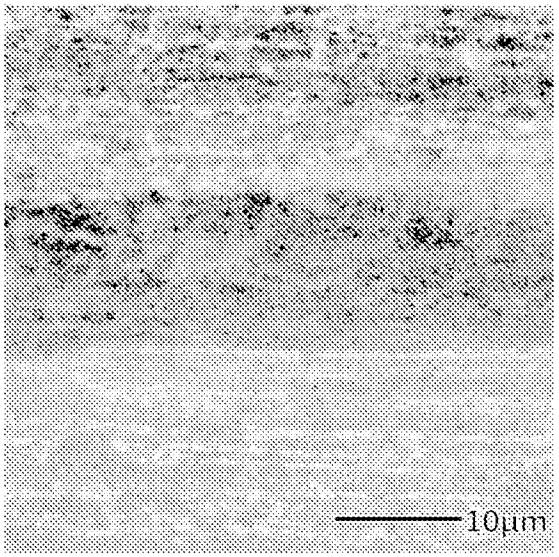
[図7]

FIG.7



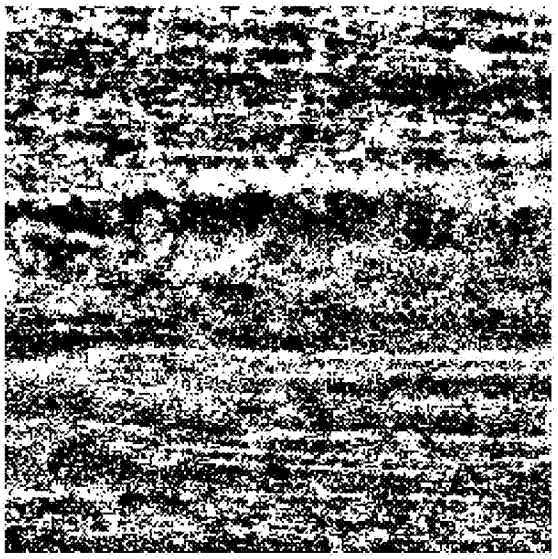
[図8]

FIG.8



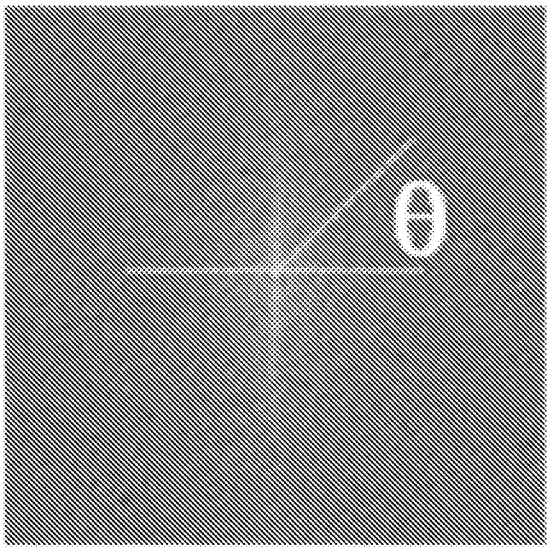
[図9]

FIG.9



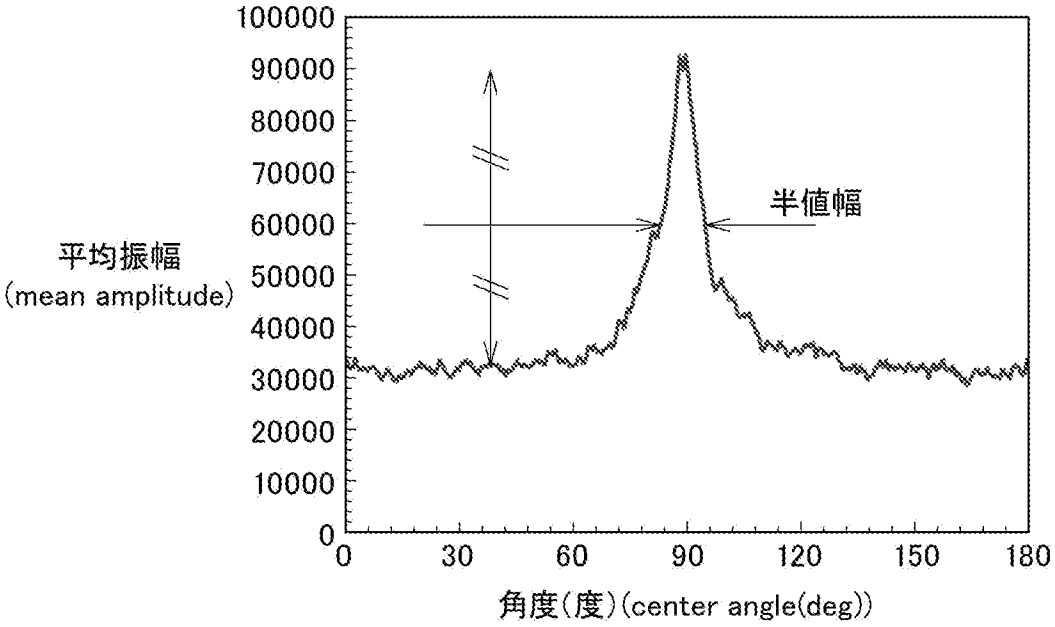
[図10]

FIG.10



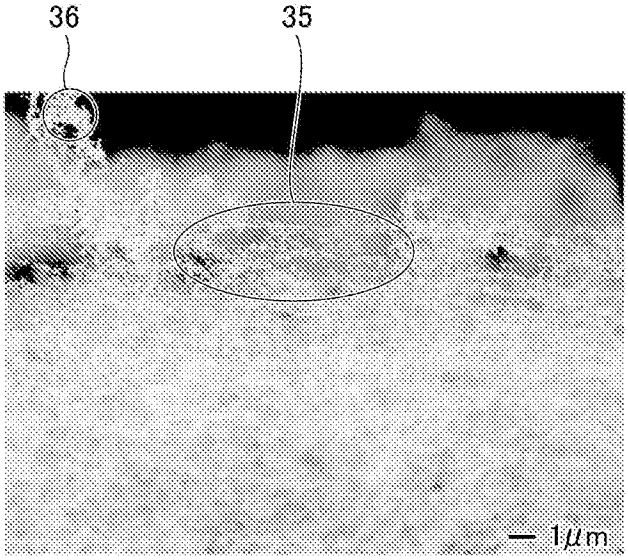
[図11]

FIG.11



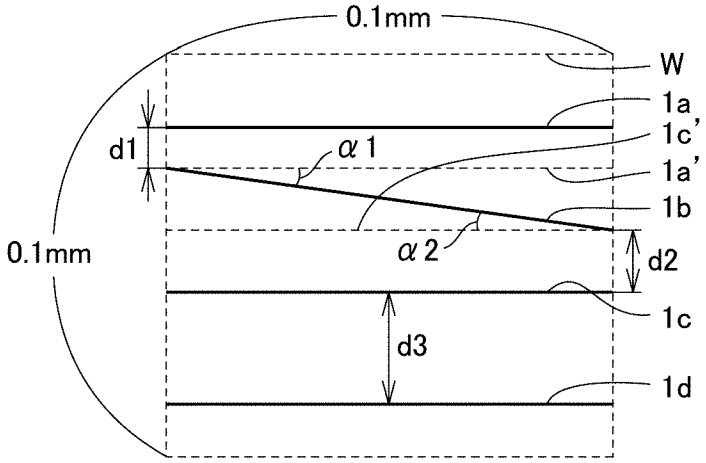
[図12]

FIG.12



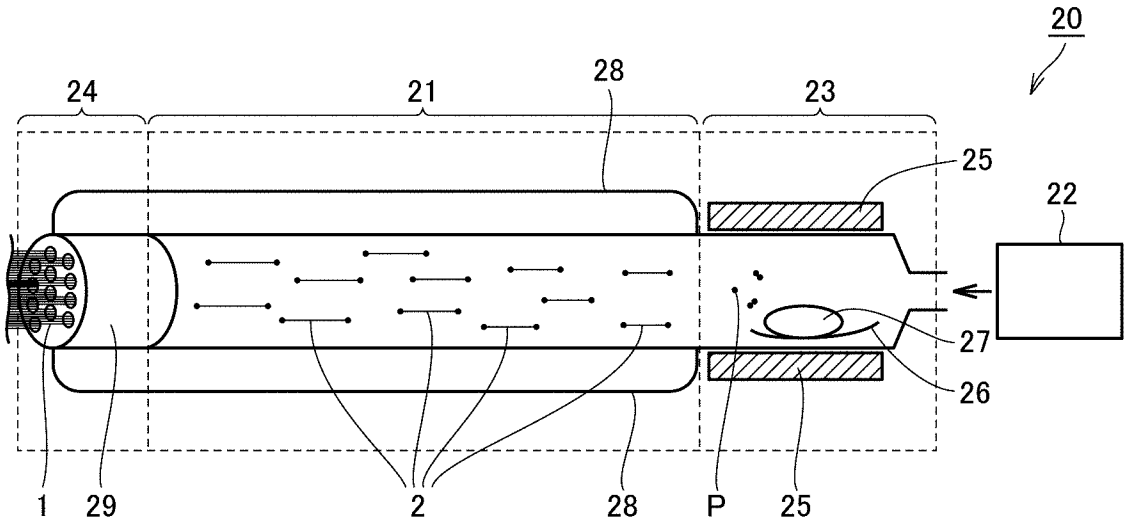
[図13]

FIG.13



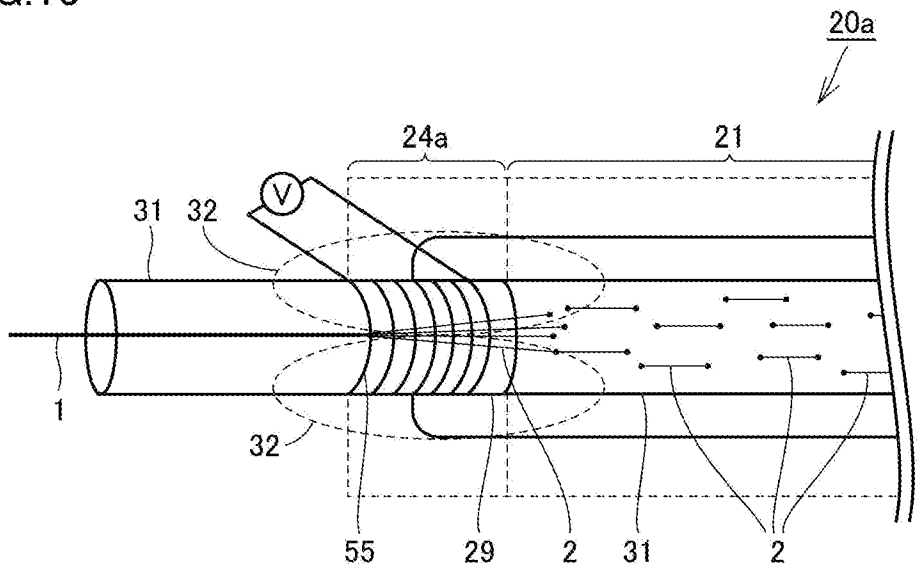
[図14]

FIG.14



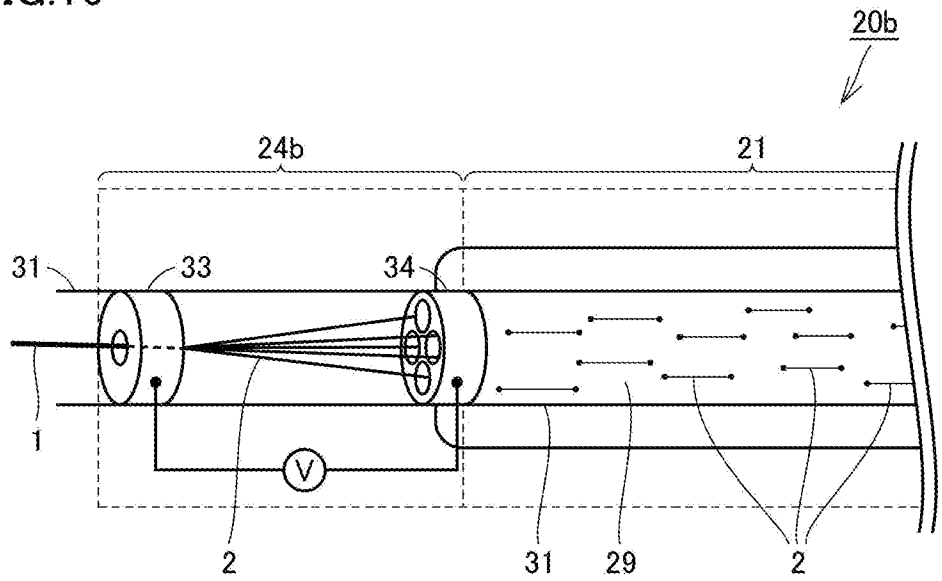
[図15]

FIG.15



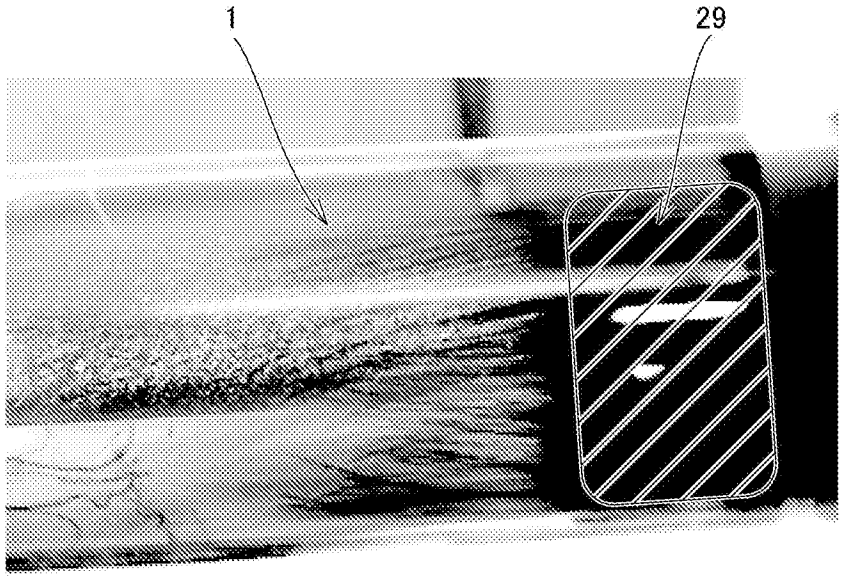
[図16]

FIG.16



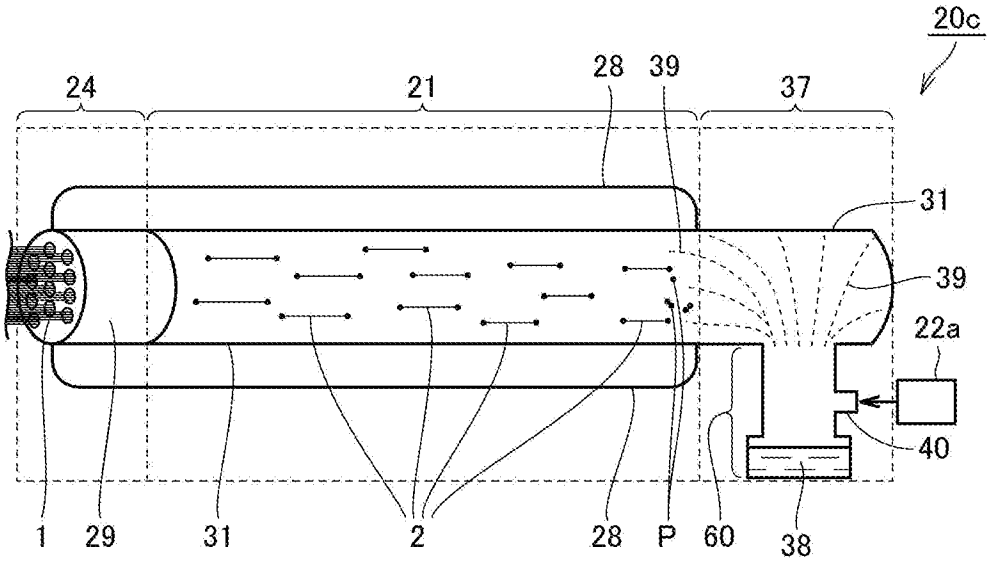
[図17]

FIG.17



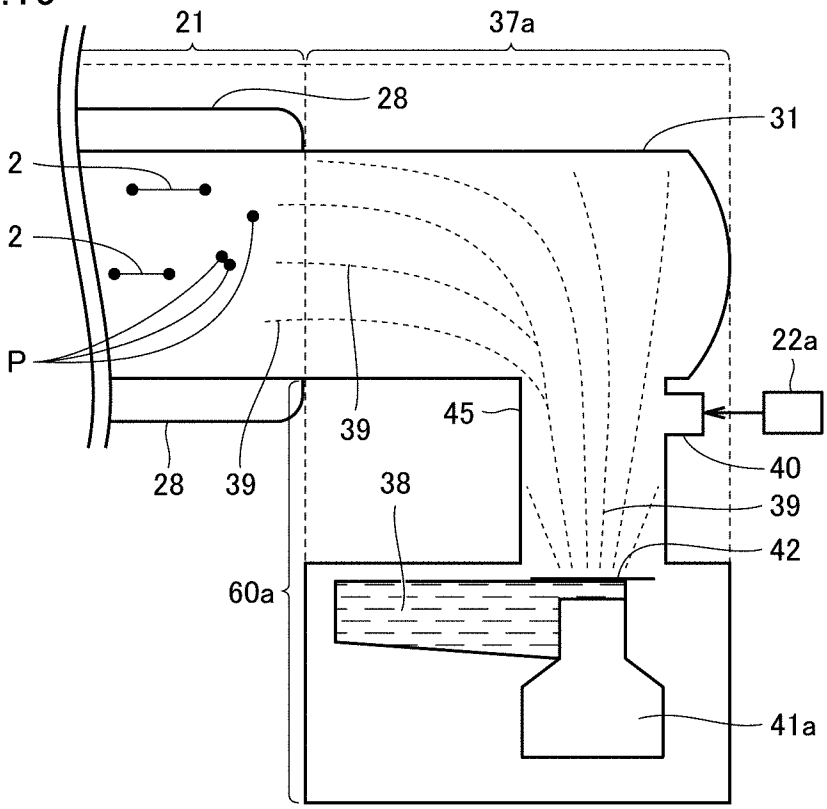
[図18]

FIG.18



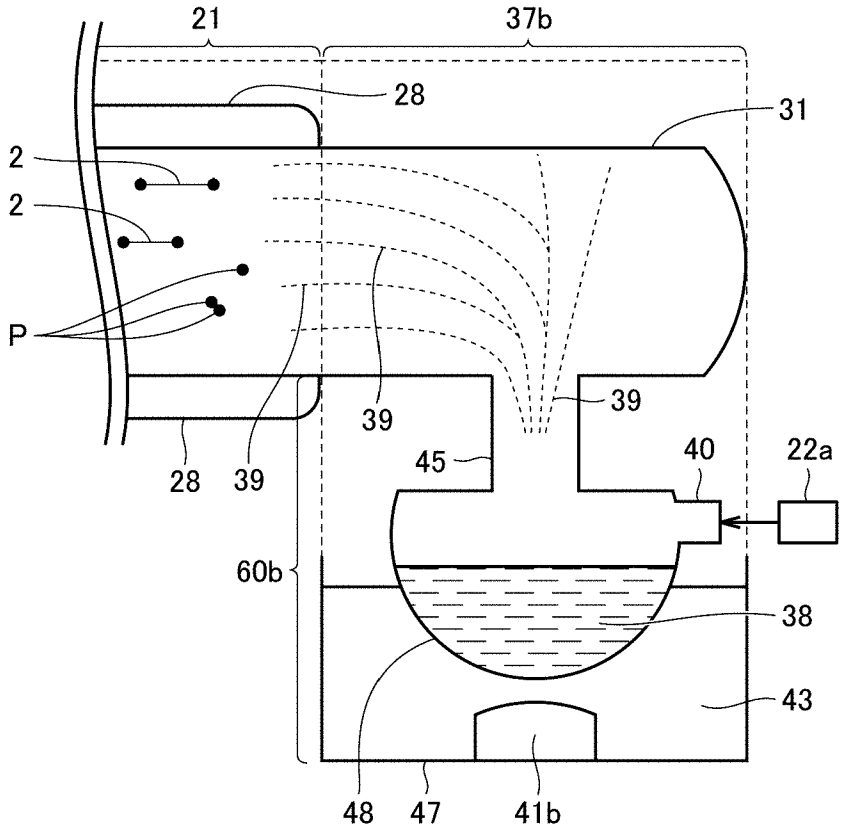
[図19]

FIG.19



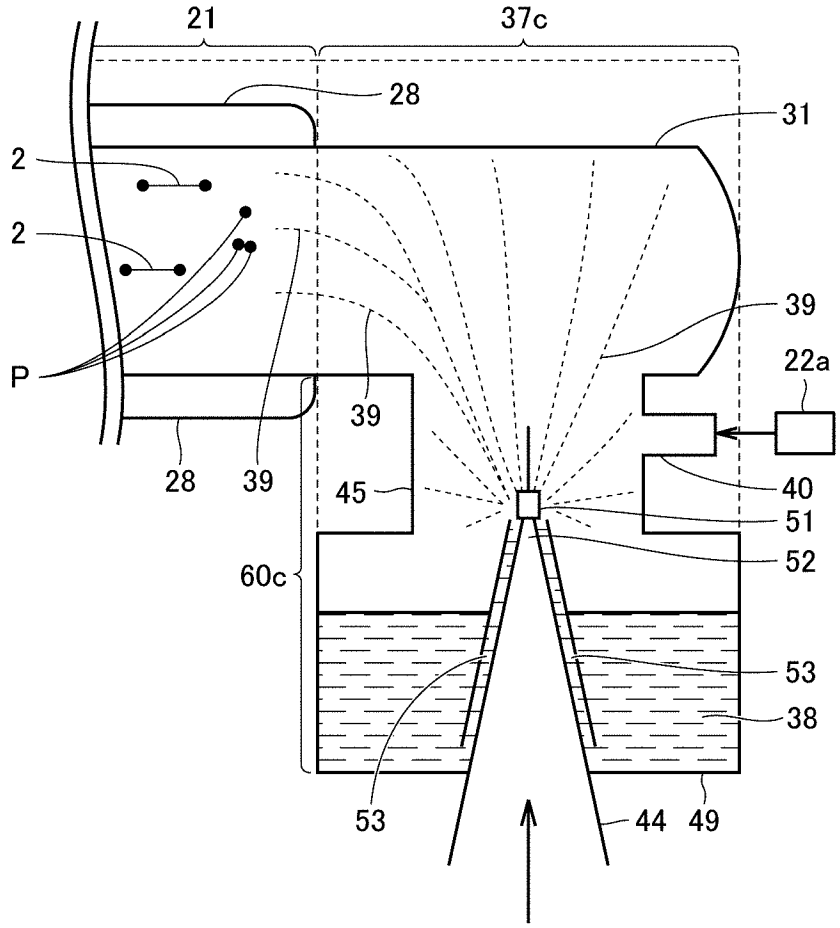
[図20]

FIG.20



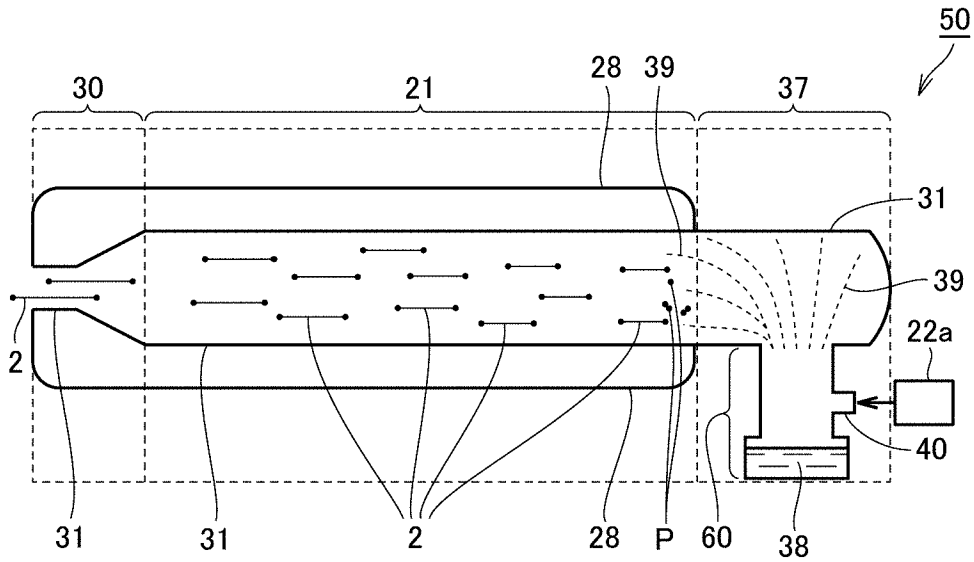
[図21]

FIG.21



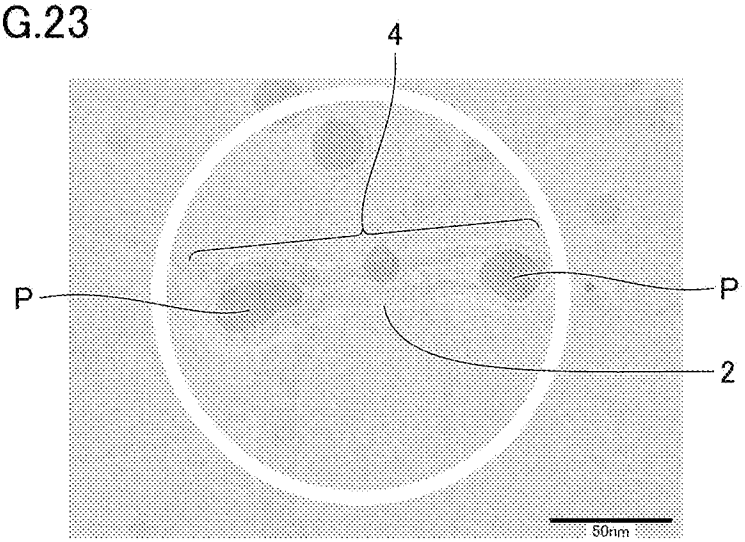
[図22]

FIG.22



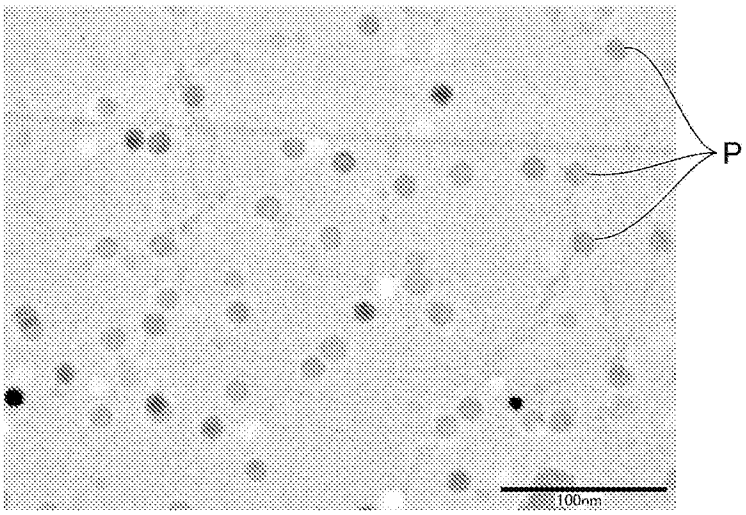
[図23]

FIG.23



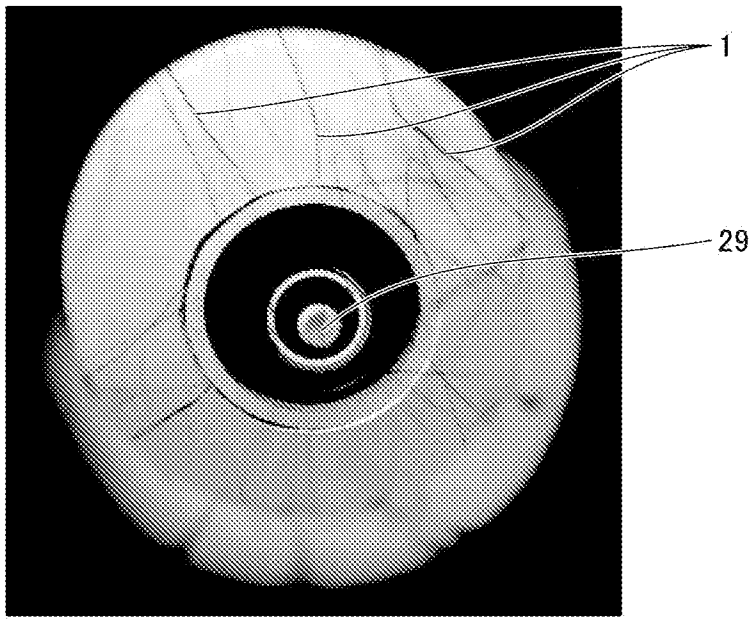
[図24]

FIG.24



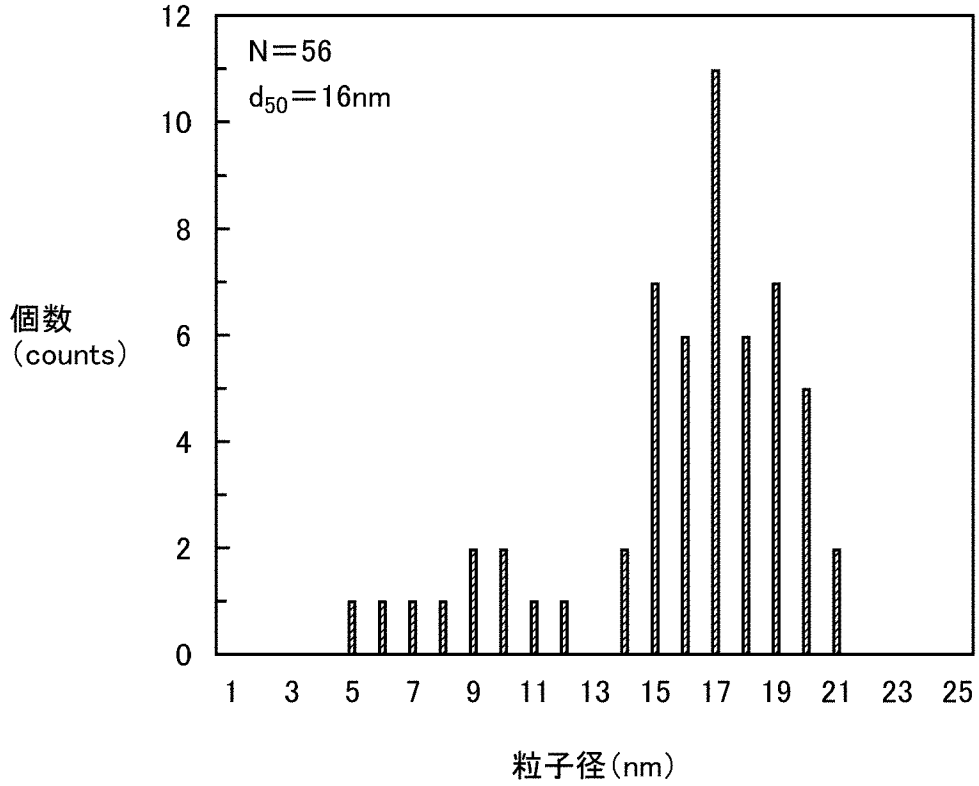
[図25]

FIG.25



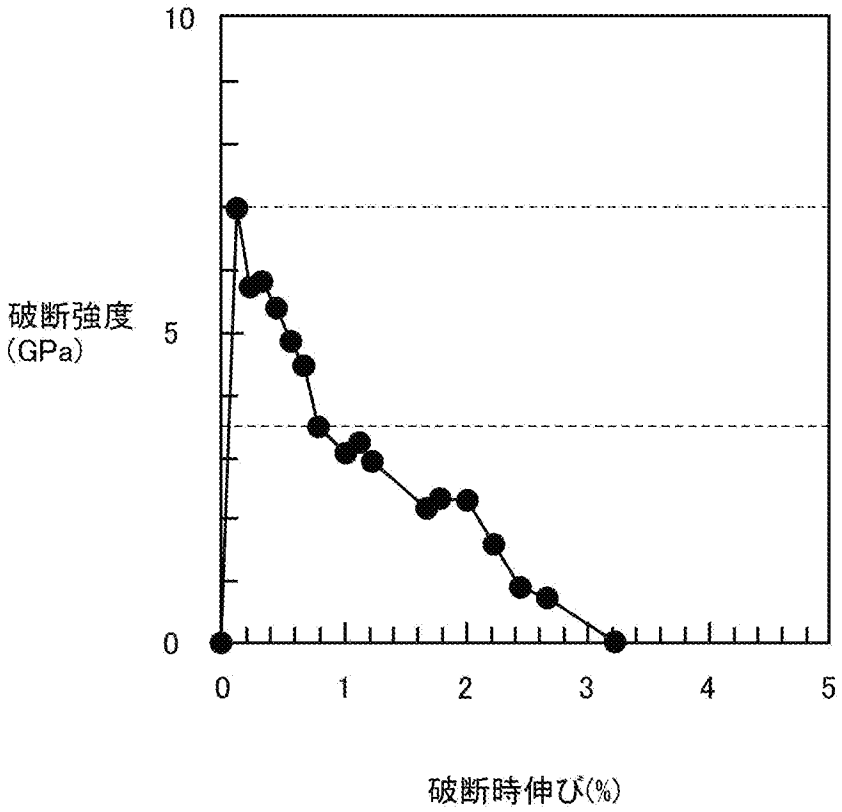
[図26]

FIG.26



[図27]

FIG.27



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/051333

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C01B32/158(2017.01)i, B01J31/22(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, C01B32/164(2017.01)i, H01B1/04(2006.01)i
FI: C01B32/158, B01J31/22M, B82Y30/00, C01B32/164, H01B1/04
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)
Int.Cl. C01B32/158, B01J31/22, B82Y30/00, C01B32/164, H01B1/04

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 1971-2020
Registered utility model specifications of Japan 1996-2020
Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JST7580/JSTChina(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2011-173745 A (ZEON CORPORATION) 08.09.2011 (2011-09-08), paragraphs [0034]-[0036]	1-4, 6, 7, 11 10
X Y	JP 2011-207758 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY) 20.10.2011 (2011-10-20), claim 1	1-7, 11 10
Y	JP 2006-169072 A (TOYOTA MOTOR CORPORATION) 29.06.2006 (2006-06-29), paragraph [0008]	10
X	JP 2006-169097 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 29.06.2006 (2006-06-29), claim 2	12, 13
A	WO 2018/143466 A1 (FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) 09.08.2018 (2018-08-09), claim 1	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
☒ 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	Date of mailing of the international search report
19.02.2020	03.03.2020
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/051333

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	藤森俊彦, Floating-Bridge 法で合成したカーボンナノチューブ・ファイバーの配向性評価, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会予稿集, 応用物理学会, 09 March 2019, 14-183, 11p-W621-12, pp. 14-183, ll. 1-20, (FUJIMORI, Toshihiko, Orientation analysis of carbon nanotube fibers synthesized by floating-bridge method, The Japan Society of Applied Physics), non-official translation (Proceedings of the 66th JSAP Spring Meeting)	1, 6, 9
P, X	WO 2019/097756 A1 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 23.05.2019 (2019-05-23), paragraph [0020], fig. 1	12, 13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2019/051333

JP 2011-173745 A	08.09.2011	(Family: none)
JP 2011-207758 A	20.10.2011	US 2011/0008617 A1 claim 1 WO 2006/011655 A1 CN 102272045 A
JP 2006-169072 A	29.06.2006	WO 2006/064970 A1 page 2, lines 13, 14
JP 2006-169097 A	29.06.2006	US 2006/0131172 A1 claim 2 CN 1797660 A
WO 2018/143466 A1	09.08.2018	CN 110249394 A claim 1
WO 2019/097756 A1	23.05.2019	(Family: none)

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2019/051333

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C01B 32/158(2017.01)i; B01J 31/22(2006.01)i; B82Y 30/00(2011.01)i; C01B 32/164(2017.01)i; H01B 1/04(2006.01)i
FI: C01B32/158; B01J31/22 M; B82Y30/00; C01B32/164; H01B1/04

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））

C01B32/158; B01J31/22; B82Y30/00; C01B32/164; H01B1/04

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	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０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）

JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)

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
X	JP 2011-173745 A (日本ゼオン株式会社) 08.09.2011 (2011-09-08) 段落００３４－００３６	１－４，６，７，１１
Y	段落００３４－００３６	１０
X	JP 2011-207758 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 20.10.2011 (2011-10-20) 請求項１	１－７、１１
Y	請求項１	１０
Y	JP 2006-169072 A (トヨタ自動車株式会社) 29.06.2006 (2006-06-29) 段落０００８	１０
X	JP 2006-169097 A (三星エスディアイ株式会社) 29.06.2006 (2006-06-29) 請求項２	１２、１３
A	WO 2018/143466 A1 (古河電気工業株式会社) 09.08.2018 (2018-08-09) 請求項１	１－１３

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ 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	国際調査報告の発送日
19.02.2020	03.03.2020

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）
神▲崎▼　賢一　4G 6109
電話番号 03-3581-1101 内線 3416

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
P, X	藤森俊彦, Floating-Bridge法で合成したカーボンナノチューブ・ファイバーの配向性評価, 第６６回応用物理学会春季学術講演会予稿集, 応用物理学会, 2019.03.09, 14-183, 11p-W621-12 １４－１８３ページ１－２０行目	１，６，９
P, X	WO 2019/097756 A1 (住友電気工業株式会社) 23.05.2019 (2019-05-23) 段落００２０、図１	１２，１３

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/JP2019/051333

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2011-173745 A	08.09.2011	（ファミリーなし）	
JP 2011-207758 A	20.10.2011	US 2011/0008617 A1 請求項１ WO 2006/011655 A1 CN 102272045 A	
JP 2006-169072 A	29.06.2006	WO 2006/064970 A1 ２ページ１３－１４行目	
JP 2006-169097 A	29.06.2006	US 2006/0131172 A1 請求項２ CN 1797660 A	
WO 2018/143466 A1	09.08.2018	CN 110249394 A 請求項１	
WO 2019/097756 A1	23.05.2019	（ファミリーなし）	