

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6059089号
(P6059089)

(45) 発行日 平成29年1月11日(2017.1.11)

(24) 登録日 平成28年12月16日(2016.12.16)

(51) Int. Cl.	F I				
CO1B 32/152 (2017.01)	CO1B	31/02	1O1F		
CO1B 32/158 (2017.01)	HO1B	13/00	5O1C		
HO1B 13/00 (2006.01)	HO1M	4/587			
HO1M 4/587 (2010.01)	HO1M	12/08		K	
HO1M 12/08 (2006.01)	HO1M	4/88		C	
請求項の数 8 (全 14 頁) 最終頁に続く					

(21) 出願番号 特願2013-120393 (P2013-120393)
 (22) 出願日 平成25年6月7日(2013.6.7)
 (65) 公開番号 特開2014-237563 (P2014-237563A)
 (43) 公開日 平成26年12月18日(2014.12.18)
 審査請求日 平成27年12月1日(2015.12.1)

(73) 特許権者 000005186
 株式会社フジクラ
 東京都江東区木場1丁目5番1号
 (74) 代理人 100129296
 弁理士 青木 博昭
 (74) 代理人 100143764
 弁理士 森村 靖男
 (72) 発明者 稲熊 正康
 千葉県佐倉市六崎1440番地 株式会社
 フジクラ 佐倉事業所内
 審査官 廣野 知子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノファイバ集合体の製造方法及び製造装置、並びに導電線の製造方法及び製造装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

回転する円筒状の基体の表面上に少なくとも1つの触媒層を連続的に形成する触媒層形成工程と、

前記円筒状の基体の外側から前記少なくとも1つの触媒層に原料ガスを供給し、前記少なくとも1つの触媒層上に、カーボンナノファイバを集合させてなるカーボンナノファイバ集合体を形成するカーボンナノファイバ集合体形成工程と、

前記基体から前記カーボンナノファイバ集合体を回収する回収工程と、

前記基体の表面をクリーニングするクリーニング工程と、
 を含み、

前記カーボンナノファイバ集合体形成工程において、前記円筒状の基体の内側に設けられる加熱装置によって、前記円筒状の基体のうち前記カーボンナノファイバ集合体が形成される部分を加熱するカーボンナノファイバ集合体の製造方法。

【請求項2】

回転可能に支持される円筒状の基体と、

前記基体の表面上に少なくとも1つの触媒層を形成する触媒層形成部と、

前記円筒状の基体の外側に設けられ、前記円筒状の基体の外側から前記少なくとも1つの触媒層に原料ガスを供給する原料ガス供給部と、

前記円筒状の基体の内側に設けられ、前記円筒状の基体のうち前記カーボンナノファイバ集合体が形成される部分を加熱する加熱装置と、

前記少なくとも1つの触媒層上に、カーボンナノファイバを集合させてなるカーボンナノファイバ集合体を形成するカーボンナノファイバ集合体形成部と、
 前記基体から前記カーボンナノファイバ集合体を回収する回収部と、
 前記基体の表面をクリーニングするクリーニング部と、
 を備えるカーボンナノファイバ集合体の製造装置。

【請求項3】

回転する円筒状の基体の表面上に少なくとも1つの触媒層を連続的に形成する触媒層形成工程と、

前記円筒状の基体の外側から前記少なくとも1つの触媒層に原料ガスを供給し、前記少なくとも1つの触媒層上に、カーボンナノファイバを集合させてなるカーボンナノファイバ集合体を形成するカーボンナノファイバ集合体形成工程と、

前記カーボンナノファイバ集合体からカーボンナノファイバを引き出すことにより前記カーボンナノファイバ集合体を導電線として回収する回収工程と、

前記基体の表面をクリーニングするクリーニング工程と、
 を含み、

前記カーボンナノファイバ集合体形成工程において、前記円筒状の基体の内側に設けられる加熱装置によって、前記円筒状の基体のうち前記カーボンナノファイバ集合体が形成される部分を加熱する導電線の製造方法。

【請求項4】

前記回収工程が、

前記カーボンナノファイバ集合体を前記基体から剥離する剥離工程と、

前記基体から剥離された前記カーボンナノファイバ集合体の先端部の動きを規制しつつ前記カーボンナノファイバ集合体の先端部から前記カーボンナノファイバを引き出す引出工程とを含む、請求項3に記載の導電線の製造方法。

【請求項5】

前記回収工程において、前記カーボンナノファイバ集合体から前記カーボンナノファイバをその引出方向の周りに回転させながら引き出す、請求項3又は4に記載の導電線の製造方法。

【請求項6】

回転可能に支持される円筒状の基体と、

前記基体の表面上に少なくとも1つの触媒層を形成する触媒層形成部と、

前記円筒状の基体の外側に設けられ、前記円筒状の基体の外側から前記少なくとも1つの触媒層に原料ガスを供給する原料ガス供給部と、

前記円筒状の基体の内側に設けられ、前記円筒状の基体のうち前記カーボンナノファイバ集合体が形成される部分を加熱する加熱装置と、

前記少なくとも1つの触媒層上に、カーボンナノファイバを集合させてなるカーボンナノファイバ集合体を形成するカーボンナノファイバ集合体形成部と、

前記カーボンナノファイバ集合体から前記カーボンナノファイバを引き出すことにより前記カーボンナノファイバ集合体を導電線として回収する回収部と、

前記基体の表面をクリーニングするクリーニング部とを備え、

前記回収部が、前記カーボンナノファイバ集合体の先端部から前記カーボンナノファイバを引き出す引出装置を有する導電線の製造装置。

【請求項7】

前記回収部が、

前記カーボンナノファイバ集合体を前記基体から剥離してガイドするガイド部と、

前記ガイド部によって前記基体から剥離されたカーボンナノファイバ集合体の先端部の動きを規制する規制部とをさらに備える請求項6に記載の導電線の製造装置。

【請求項8】

前記回収部が、前記カーボンナノファイバ集合体から引き出した前記カーボンナノファイバをその引出方向の周りに回転させることが可能である、請求項6又は7に記載の導電

10

20

30

40

50

線の製造装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カーボンナノファイバ集合体の製造方法及び製造装置、並びに導電線の製造方法及び製造装置に関する。

【背景技術】

【0002】

透明電極、半導体薄膜、リチウムイオン電池の電極材料、燃料電池の電極材料、電気二重層キャパシタの電極材料、金属-空気電池の電極材料、複合材料のフィラー材料、軽量導電線などの材料として、カーボンナノチューブが注目されている。

10

【0003】

カーボンナノチューブの製造には通常、原料にガスを使用したCVD(Chemical Vapor Deposition)法が用いられる。CVD法では、高温の原料ガスや水素ガスなどの雰囲気中で、基板に担持させた触媒からカーボンナノチューブが成長する。このとき、基板上には、配向するカーボンナノファイバを集合させてなるカーボンナノファイバ集合体が製造される。このカーボンナノファイバ集合体は、そのままの状態では透明電極、半導体薄膜、リチウムイオン電池の電極材料、燃料電池の電極材料、電気二重層キャパシタの電極材料に使用可能であり、軽量導電線などを製造するのにも使用可能である。このため、カーボンナノファイバ集合体を大量生産することが望まれる。

20

【0004】

カーボンナノファイバ集合体を大量生産する方法としては、従来、多数の平板状の基板を、ベルト状の駆動体に載せて、CVD法によりカーボンナノチューブを成長させるための炉に連続的に投入する方法が知られている(下記特許文献1及び2)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2001-234341号公報

【特許文献2】特許第4621896号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、上記特許文献1及び2に記載の製造方法は以下に示す課題を有していた。

【0007】

すなわち、上記製造方法では、多数の平板状の基板が用いられるため、カーボンナノファイバ集合体が大量に生産されるものの、得られたカーボンナノファイバ集合体は一体となっていないため、カーボンナノファイバ集合体から得られる導電線の長さには限界があった。一方、基板の面積を大きくすることも考えられるが、この場合、それに応じて炉を大型化することが必要になり、炉を含む製造設備全体が大型化する。

40

【0008】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、製造装置を大型化することなく、十分に長い導電線を形成することが可能なカーボンナノファイバ集合体を製造できるカーボンナノファイバ集合体の製造方法及び製造装置、並びに導電線の製造方法及び製造装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は、上記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、以下の発明により上記課題を解決しうることを見出した。

【0010】

50

すなわち本発明は、回転する円筒状の基体の表面上に少なくとも1つの触媒層を連続的に形成する触媒層形成工程と、前記円筒状の基体の外側から前記少なくとも1つの触媒層に原料ガスを供給し、前記少なくとも1つの触媒層上に、カーボンナノファイバを集合させてなるカーボンナノファイバ集合体を形成するカーボンナノファイバ集合体形成工程と、前記基体から前記カーボンナノファイバ集合体を回収する回収工程と、前記基体の表面をクリーニングするクリーニング工程とを含み、前記カーボンナノファイバ集合体形成工程において、前記円筒状の基体の内側に設けられる加熱装置によって、前記円筒状の基体のうち前記カーボンナノファイバ集合体が形成される部分を加熱するカーボンナノファイバ集合体の製造方法である。

10

【0011】

このカーボンナノファイバ集合体の製造方法によれば、回転する円筒状の基体の表面上に少なくとも1つの触媒層が連続的に形成され、その触媒層の上にカーボンナノファイバ集合体が形成され、このカーボンナノファイバ集合体が基体から回収され、基体の表面がクリーニングされる。このため、カーボンナノファイバ集合体を連続的に製造できる。従って、十分に長い導電線を製造することが可能なカーボンナノファイバ集合体を製造できる。またカーボンナノファイバ集合体の製造装置を大型化する必要もない。よって、本発明のカーボンナノファイバ集合体の製造方法によれば、製造装置を大型化することなく、十分に長い導電線を形成することが可能なカーボンナノファイバ集合体を製造できる。

20

【0012】

また本発明は、回転可能に支持される円筒状の基体と、前記基体の表面上に少なくとも1つの触媒層を形成する触媒層形成部と、前記円筒状の基体の外側に設けられ、前記円筒状の基体の外側から前記少なくとも1つの触媒層に原料ガスを供給する原料ガス供給部と、前記円筒状の基体の内側に設けられ、前記円筒状の基体のうち前記カーボンナノファイバ集合体が形成される部分を加熱する加熱装置と、前記少なくとも1つの触媒層上に、カーボンナノファイバを集合させてなるカーボンナノファイバ集合体を形成するカーボンナノファイバ集合体形成部と、前記基体から前記カーボンナノファイバ集合体を回収する回収部と、前記基体の表面をクリーニングするクリーニング部とを備えるカーボンナノファイバ集合体の製造装置である。

30

【0013】

このカーボンナノファイバ集合体の製造装置によれば、基体が回転され、触媒層形成部によって基体の表面上に少なくとも1つの触媒層が形成される。そして、カーボンナノファイバ集合体形成部により、触媒層上にカーボンナノファイバ集合体が形成される。そして、このカーボンナノファイバ集合体は回収部により基体から回収され、クリーニング部によって、基体の表面がクリーニングされる。このため、触媒形成部によって基体の上に触媒層を連続的に形成することが可能となる。従って、本発明のカーボンナノファイバ集合体の製造装置によれば、カーボンナノファイバ集合体を連続的に製造できる。従って、十分に長い導電線を製造することが可能なカーボンナノファイバ集合体を製造できる。またカーボンナノファイバ集合体の製造装置を大型化する必要もない。よって、本発明のカーボンナノファイバ集合体の製造装置によれば、製造装置を大型化することなく、十分に長い導電線を形成することが可能なカーボンナノファイバ集合体を製造できる。

40

【0014】

また本発明は、回転する円筒状の基体の表面上に少なくとも1つの触媒層を連続的に形成する触媒層形成工程と、前記円筒状の基体の外側から前記少なくとも1つの触媒層に原料ガスを供給し、前記少なくとも1つの触媒層上に、カーボンナノファイバを集合させてなるカーボンナノファイバ集合体を形成するカーボンナノファイバ集合体形成工程と、前記カーボンナノファイバ集合体からカーボンナノファイバを引き出すことにより前記カーボンナノファイバ集合体を導電線として回収する回収工程と、前記基体の表面をクリーニ

50

ングするクリーニング工程と、を含み、前記カーボンナノファイバ集合体形成工程において、前記円筒状の基体の内側に設けられる加熱装置によって、前記円筒状の基体のうち前記カーボンナノファイバ集合体が形成される部分を加熱する導電線の製造方法である。

【0015】

この導電線の製造方法によれば、回転する円筒状の基体の表面上に少なくとも1つの触媒層が連続的に形成され、その触媒層の上に、カーボンナノファイバ集合体が形成され、このカーボンナノファイバ集合体からカーボンナノファイバが引き出され、カーボンナノファイバ集合体が導電線として回収される。そして、基体の表面がクリーニングされる。このため、カーボンナノファイバ集合体を連続的に製造できる。従って、十分に長い導電線を製造することが可能なカーボンナノファイバ集合体を製造できる。またカーボンナノファイバ集合体を連続的に製造できるため、導電線の製造装置を大型化する必要もない。よって、本発明の導電線の製造方法によれば、製造装置を大型化することなく、十分に長い導電線を形成することができる。

10

【0016】

また前記回収工程が、前記カーボンナノファイバ集合体を前記基体から剥離する剥離工程と、前記基体から剥離された前記カーボンナノファイバ集合体の先端部の動きを規制しつつ前記カーボンナノファイバ集合体の先端部から前記カーボンナノファイバを引き出す引出工程とを含むことが好ましい。

20

【0017】

この場合、カーボンナノファイバ集合体の先端部からカーボンナノファイバを引き出す際、カーボンナノファイバ集合体の先端部に過大な張力が加えられ、カーボンナノファイバ集合体全体が緊張状態となろうとしても、カーボンナノファイバ集合体の先端部の動きが規制される。このため、カーボンナノファイバ集合体全体が緊張状態となることが十分に抑制される。その結果、カーボンナノファイバ集合体形成工程において形成中のカーボンナノファイバ集合体と触媒層との間に剥離が生じることが十分に抑制される。従って、カーボンナノファイバ集合体形成工程において、触媒層上にカーボンナノファイバを十分に成長させた上でカーボンナノファイバ集合体を回収することが可能となる。

30

【0018】

上記導電線の製造方法においては、前記回収工程において、前記カーボンナノファイバ集合体から前記カーボンナノファイバをその引出方向の周りに回転させながら引き出すことが好ましい。

【0019】

カーボンナノファイバを引き出す際、通常はそのカーボンナノファイバから複数本のカーボンナノファイバが引き出されるため、カーボンナノファイバをその引出方向の周りに回転させながら引き出すと、カーボンナノファイバ同士が十分に密着し合うこととなる。このため、得られる導電線の導電性をより向上させることができる。

【0020】

また本発明は、回転可能に支持される円筒状の基体と、前記基体の表面上に少なくとも1つの触媒層を形成する触媒層形成部と、前記円筒状の基体の外側に設けられ、前記円筒状の基体の外側から前記少なくとも1つの触媒層に原料ガスを供給する原料ガス供給部と、前記円筒状の基体の内側に設けられ、前記円筒状の基体のうち前記カーボンナノファイバ集合体が形成される部分を加熱する加熱装置と、前記少なくとも1つの触媒層上に、カーボンナノファイバを集合させてなるカーボンナノファイバ集合体を形成するカーボンナノファイバ集合体形成部と、前記カーボンナノファイバ集合体から前記カーボンナノファイバを引き出すことにより前記カーボンナノファイバ集合体を導電線として回収する回収部と、前記基体の表面をクリーニングするクリーニング部とを備え、前記回収部が、前記カーボンナノファイバ集合体の先端部から前記カーボンナノファイバを引き出す引出装置を有する導電線の製造装置である。

40

50

【0021】

この導電線の製造装置によれば、基体が回転され、触媒層形成部によってその基体の上に少なくとも1つの触媒層が形成される。そして、カーボンナノファイバ集合体形成部により、触媒層上にカーボンナノファイバ集合体が形成される。そして、回収部の引出装置によりこのカーボンナノファイバ集合体からカーボンナノファイバが引き出され、導電線として回収され、クリーニング部によって、基体の表面がクリーニングされる。このため、触媒形成部によって基体の上に触媒層を連続的に形成することが可能となり、カーボンナノファイバ集合体を連続的に製造できる。従って、十分に長い導電線を製造することができる。またカーボンナノファイバ集合体を連続的に製造できるため、導電線の製造装置を大型化する必要もない。よって、本発明の導電線の製造装置によれば、製造装置を大型化することなく、十分に長い導電線を形成することができる。

10

【0022】

上記導電線の製造装置においては、前記回収部が、前記カーボンナノファイバ集合体を前記基体から剥離してガイドするガイド部と、前記ガイド部によって前記基体から剥離されたカーボンナノファイバ集合体の先端部の動きを規制する規制部とをさらに備えることが好ましい。

【0023】

この場合、回収部の引出装置によりカーボンナノファイバ集合体の先端部からカーボンナノファイバが引き出される。このとき、カーボンナノファイバ集合体の先端部に過大な張力が加えられ、カーボンナノファイバ集合体全体が緊張状態となろうとしても、カーボンナノファイバ集合体の先端部の動きが規制部によって規制される。このため、カーボンナノファイバ集合体全体が緊張状態となることが十分に抑制される。その結果、カーボンナノファイバ集合体形成部によって形成中のカーボンナノファイバ集合体と触媒層との間に剥離が生じることが十分に抑制される。従って、触媒層上にカーボンナノファイバを十分に成長させた上でカーボンナノファイバ集合体を回収することが可能となる。

20

【0024】

上記導電線の製造装置において、前記回収部が、前記カーボンナノファイバ集合体から引き出した前記カーボンナノファイバをその引出方向の周りに回転させることが可能であることが好ましい。

【0025】

カーボンナノファイバを引き出す際、通常はそのカーボンナノファイバから複数本のカーボンナノファイバが引き出されるため、カーボンナノファイバをその引出方向の周りに回転させながら引き出すと、カーボンナノファイバ同士が十分に密着し合うこととなる。このため、得られる導電線の導電性を向上させることができる。

30

【0026】

なお、本発明において、「カーボンナノファイバ」とは、カーボンで構成され、太さが50nm以下である中空状又は中実状の繊維状体を言う。

【発明の効果】

【0027】

本発明によれば、カーボンナノファイバ集合体の製造装置を大型化することなく、十分に長い導電線を形成することが可能なカーボンナノファイバ集合体を製造できるカーボンナノファイバ集合体の製造方法及び製造装置、並びに導電線の製造方法及び製造装置が提供される。

40

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図1】導電線を製造するために用いられるカーボンナノファイバ構造体を示す部分断面図である。

【図2】本発明に係る導電線の製造装置の第1実施形態を概略的に示す部分断面図である。

【図3】本発明に係る導電線の製造装置の第2実施形態を概略的に示す部分断面図である

50

。【図4】本発明に係る導電線の製造装置の第3実施形態を概略的に示す平面図である。

【図5】本発明に係る導電線の製造装置の第4実施形態を概略的に示す平面図である。

【発明を実施するための形態】

【0029】

以下、本発明の実施形態について図面を参照しながら詳細に説明する。なお、全図中、同一又は同等の構成要素については同一符号を付し、重複する説明を省略する。

【0030】

<第1実施形態>

まず本発明の導電線の製造方法の第1実施形態について説明する。

10

【0031】

はじめに、導電線の製造方法の第1実施形態の説明に先立ち、この製造方法を実施する導電線の製造装置の第1実施形態について説明する。

【0032】

まず導電線を製造するのに用いるカーボンナノファイバ集合体について図1を用いて説明する。図1は、製造対象となる導電線を製造するためのカーボンナノファイバ集合体を示す部分断面図である。

【0033】

図1に示すように、カーボンナノファイバ集合体Bは、一定方向に配向するカーボンナノファイバFの集合体からなるものであり、基体10の表面10a上に設けられる触媒層Aの上に形成されるものである。

20

【0034】

次に、導電線の製造装置の第1実施形態について図2を用いて説明する。図2は、本発明の導電線の製造装置の第1実施形態を示す部分断面図である。

【0035】

図2に示すように、導電線の製造装置100は、回転可能に支持された円筒状の基体10と、基体10の外周面10aに、触媒層Aを形成するための触媒材料を含む塗布液20を塗布する触媒塗布装置30と、触媒塗布装置30付近の基体10の温度を塗布液20が塗布できる温度に制御する温度制御装置71と、塗布液20を乾燥させる乾燥装置40と、触媒材料に還元性ガスを供給して活性化した触媒層Aを形成する還元性ガス供給装置50と、触媒層A上に、一定方向に配向したカーボンナノファイバFを集合させてなるカーボンナノファイバ集合体Bを形成するカーボンナノファイバ集合体形成部60と、乾燥後の露出した触媒材料を加熱して焼成するとともに、基体10のうちカーボンナノファイバ集合体Bが形成される部分をも加熱する加熱装置70と、カーボンナノファイバ集合体BからカーボンナノファイバFを引き出すことによりカーボンナノファイバ集合体Bを導電線62として回収する回収部80と、カーボンナノファイバ集合体Bが回収されて露出した基体10の外周面10aに酸化性ガスを供給して外周面10aをクリーニングするクリーニング部としての酸化性ガス供給部90とを備えている。なお、本実施形態では、触媒塗布装置30、温度制御装置71、乾燥装置40及び還元性ガス供給装置50により触媒層形成部が構成されている。

30

40

【0036】

基体10を構成する材料としては、例えばステンレス、チタン、銅、アルミニウムなどの金属、シリコンなどの半導体、石英、セラミックスなどの無機物などが挙げられる。基体10の構造は、単体でも複数の材料からなってもよい。またセラミックスとしては、例えばシリカ、アルミナ、ジルコニア、およびチタニアなどで構成されたものが挙げられる。セラミックスの構造は焼結体でも結晶体でもよい。中でもアルミナがカーボンナノファイバFを効果的に成長させることができるという理由から好ましい。

【0037】

基体10の内部にはその延び方向に沿った回転軸(図示せず)を貫通させ、その両端を軸受部(図示せず)で保持してもよいし、基体10の両端の外周部を延長して軸受部(図

50

示せず)として複数の回転体(図示せず)で保持してもよい。こうして基体10は回転可能に支持される。なお、製造装置100は、回転軸又は回転体を回転させて基体10を回転駆動させる回転装置(図示せず)を有していることが好ましい。なお、回転軸又は延長した軸受部を構成する材料としては、カーボンナノファイバ集合体Bを形成する温度に耐える耐熱性と基体10の形状を保持できる機械的強度を有する材料であればよく、基体10を構成する材料と同一でも異なってもよい。

【0038】

基体10の厚さは通常は200~20000 μm であるが、500~10000 μm であることが好ましい。この場合、基体10の厚さが上記範囲を外れた場合に比べて、製造中の熱履歴により発生した歪みを原因とする基体10の構造破壊を防ぎ、基体10の構造を維持するための最低限の強度を持つことができ、かつ基体10の面内の均熱性を得られやすいという利点を得られる。

10

【0039】

カーボンナノファイバ集合体形成部60はチャンバ61を有する。チャンバ61にはガス供給口61aが形成され、ガス供給口61aには原料ガスを供給する原料ガス供給部(図示せず)及びキャリアガスを供給するキャリアガス供給部(図示せず)が接続されている。なお、チャンバ61には排気口61bも形成されている。

【0040】

加熱装置70は、例えば近赤外線ヒーターや赤外線ヒーターで構成される。加熱装置70は、基体10の内側に設けられることが好ましい。この場合、加熱装置70が、直接加熱によって不必要に原料ガスを分解して煤を発生させることが十分に抑制され、その結果触媒層A上へのカーボンナノファイバ集合体Bの成長を妨げることが十分に抑制される。

20

【0041】

温度制御装置71は、例えば水冷の銅ブロックや送風機で構成される。温度制御装置71の設置位置は、基体10の内側でも外側でもどちらでもよい。ここで、温度制御装置71の少なくとも一部が、基体10のうち、酸化性ガス供給部90に対向する第1部分と、触媒塗布装置30に対向する第2部分との間の中間部分に対向していることが好ましい。この場合、第2部分に塗布液20を塗布する際に、第2部分を塗布液20の塗布に適した温度とすることが可能となる。温度制御装置71は、例えば、図2に示すように、その一部が中間部分に対向し、残部が第2部分に対向するように設置されるが、温度制御装置71の全部が中間部分に対向するように設置されていてもよい。

30

【0042】

回収部80は、カーボンナノファイバ集合体Bを導電線62として回収する引出装置81を有する。引出装置81は、例えば巻取りポピンで構成される。ここで、引出装置81は、導電線62をその引出方向の周りに回転させることが可能となっている。

【0043】

次に、上述した導電線の製造装置100を用いた導電線62の製造方法について説明する。

【0044】

まず円筒状の基体10を回転させる。基体10の周速度は例えば1~100 cm/min とすればよい。このとき、図1において、基体10の外周面10aに対し放射状に伸びる二点鎖線で示される仕切壁を形成する。仕切壁は、アルゴンなどの不活性ガスを基体10の外周面10aに向かって吹き付けることにより形成することができる。このように仕切壁を形成するのは、仕切壁を介して隣り合う空間同士の雰囲気などをそれぞれ独立して設定できるようにするためである。

40

【0045】

次に、温度制御装置71により、触媒塗布装置30に近づく基体10の外周面10aの温度を、塗布液20が均一に塗布できる温度に制御する。この場合、触媒塗布装置30付近の基体10の外周面10aの温度が過熱状態となって、塗布液20が外周面10aに接した時に沸騰して飛散することが十分に抑制され、その結果塗布液20を均一に基体10

50

に形成することができる。ここで、この温度は、具体的には、室温から塗布液 20 の沸点以下の温度であることが好ましい。

【0046】

次に、触媒塗布装置 30 により、基体 10 の外周面 10 a に、1 つの触媒層 A を形成するための触媒材料を含む塗布液 20 を連続的に塗布する。

【0047】

触媒材料としては、カーボンナノファイバ F を成長させるのに使用される公知の金属触媒が使用可能である。このような金属触媒としては、例えば V、Mo、Fe、Co、Ni、Pd、Pt、Rh、Ru、W、Al、Au、Ti などが挙げられる。これらは単独で又は 2 種以上を組み合わせ使用することが可能である。中でも、カーボンナノファイバ F をより効果的に成長させることができるという点から、V、Mo、Fe、Co、Ni、Pd、Pt、Rh、Ru、W が好ましい。

10

【0048】

次に、乾燥装置 40 により塗布液 20 を乾燥させる。

【0049】

次に、加熱装置 70 により塗布液 20 を加熱して焼成する。こうして焼成体が得られる。

【0050】

次に、還元性ガス供給装置 50 により、焼成体に還元性ガスを供給し、活性化した触媒層 A を形成する（触媒層形成工程）。触媒層 A は粒状の触媒で構成される。

20

【0051】

還元性ガスとしては、例えば水素ガスや酸素分圧が極めて低い不活性ガス（アルゴンガスまたは窒素ガス）などを用いることができる。酸化性ガスとしては、例えば酸素ガスや水蒸気などを用いることができる。

【0052】

触媒層 A を構成する粒状の触媒の平均粒径は通常は 1 ~ 50 nm であるが、2 ~ 25 nm であることが好ましい。この場合、粒状の触媒の平均粒径が 2 ~ 25 nm の範囲を外れる場合に比べてカーボンナノファイバ F をより効果的に成長させることができる。

【0053】

次に、カーボンナノファイバ集合体形成部 60 により、触媒層 A 上にカーボンナノファイバ集合体 B を形成する（カーボンナノファイバ集合体形成工程）。このとき、加熱装置 70 により、基体 10 のうちカーボンナノファイバ集合体 B が形成される部分をも加熱する。

30

【0054】

本実施形態では、原料ガス供給部から原料ガスを、ガス供給口 61 a を通してチャンバ 61 内に供給するとともに、キャリアガス供給部からキャリアガスを、ガス供給口 61 a を通してチャンバ 61 内に供給する。そして、排気ガスは、排気口 61 b を通してチャンバ 61 外に排出させる。そして、CVD 法により、触媒層 A の上にカーボンナノファイバ集合体 B を形成する。なお、図 1 においては、基体 10 の上にカーボンナノファイバ集合体 B のみが示され、カーボンナノファイバ集合体 B と基体 10 との間の触媒層 A が省略されている。

40

【0055】

次に、回収部 80 の引出装置 81 により、カーボンナノファイバ集合体 B からカーボンナノファイバ F を引き出すことにより、カーボンナノファイバ集合体 B を導電線 62 として回収する（回収工程）。本実施形態では、カーボンナノファイバ集合体 B を基体 10 から剥離せず、カーボンナノファイバ集合体 B が基体 10 に密着している状態で、カーボンナノファイバ集合体 B の先端部からカーボンナノファイバ F を引き出す。

【0056】

その後、基体 10 の外周面 10 a をクリーニングする（クリーニング工程）。本実施形態では、酸化性ガス供給装置 90 を用いて基体 10 の外周面 10 a のクリーニングが行わ

50

れる。具体的には、カーボンナノファイバ集合体 B が回収されて露出した基体 10 の外周面 10 a に酸化性ガスを供給する。これにより、基体 10 上に残存するカーボンが酸化されて二酸化炭素として基体 10 から除去される。こうして基体 10 の外周面 10 a のクリーニングが行われる。

【0057】

その後も同様に、基体 10 の外周面 10 a 上に、上記のようにして触媒層 A が形成され、カーボンナノファイバ集合体 B が形成されて回収され、基体 10 の外周面 10 a のクリーニングが行われる。

【0058】

こうして、カーボンナノファイバ集合体 B を連続的に製造できる。従って、十分に長い導電線 62 を製造することができる。また上記製造方法によれば、カーボンナノファイバ集合体 B を連続的に製造できるため、導電線の製造装置 100 を大型化する必要もない。よって、導電線の製造方法によれば、製造装置 100 を大型化することなく、十分に長い導電線 62 を形成することができる。

【0059】

このため、得られる導電線 62 は、自動車用ワイヤハーネスなどに用いられ、軽量化と強度が必要とされる導線として有用である。

【0060】

また、上記導電線の製造方法においては、引出装置 81 により、導電線 62 をその引出方向の周りに回転させることが好ましい。

【0061】

カーボンナノファイバ F を引き出す際、通常はそのカーボンナノファイバ F から複数本のカーボンナノファイバが引き出されるため、カーボンナノファイバ F をその引出方向の周りに回転させながら引き出すと、カーボンナノファイバ F 同士が十分に密着し合うこととなる。このため、得られる導電線 62 の導電性をより向上させることができる。

【0062】

< 第 2 実施形態 >

次に、本発明に係る導電線の製造方法の第 2 実施形態について図 3 を用いて説明する。

【0063】

図 3 は、本発明に係る導電線の製造方法の第 2 実施形態を実施するための製造装置を示す図である。図 3 に示すように、製造装置 200 は、カーボンナノファイバ集合体 B を基体 10 から剥離してガイドするガイド部 202 と、ガイド部 202 によって基体 10 から剥離されたカーボンナノファイバ集合体 B の先端部の動きを規制する規制部 203 とをさらに有している点で第 1 実施形態の製造装置 100 と相違する。

【0064】

製造装置 200 によれば、引出装置 81 によりカーボンナノファイバ集合体 B の先端部からカーボンナノファイバ F が引き出される。このとき、カーボンナノファイバ集合体 B の先端部に過大な張力が加えられ、カーボンナノファイバ集合体 B 全体が緊張状態となろうとしても、カーボンナノファイバ集合体 B の先端部の動きが規制部 203 によって規制される。このため、カーボンナノファイバ集合体 B 全体が緊張状態となることが十分に抑制される。その結果、カーボンナノファイバ集合体形成部 60 によって形成中のカーボンナノファイバ集合体 B と触媒層 A との間に剥離が生じることが十分に抑制される。従って、触媒層 A 上にカーボンナノファイバ F を十分に成長させた上でカーボンナノファイバ集合体 B を回収することが可能となる。

【0065】

本発明は、上記第 1 及び第 2 実施形態に限定されるものではない。例えば上記第 2 実施形態では、基体 10 の外周面 10 a 上に 1 つの触媒層 A のみが形成され、その上にカーボンナノファイバ集合体 B が形成されているが、基体 10 の外周面 10 a 上には基体 10 の延び方向（回転軸に平行な方向）に沿って複数の触媒層 A が形成され、各触媒層 A の上にカーボンナノファイバ集合体 B が形成されてもよい（図 4 参照）。この場合、図 4 に示す

10

20

30

40

50

ように、各カーボンナノファイバ集合体 B からカーボンナノファイバ 204 を引き出し、撚り合わされたカーボンナノファイバ 206 を、ローラ 205 を経てさらに撚り合わせ、導電線 62 としてローラ 207 に巻き取ることが可能である。この場合、より大径で高強度の導電線 62 を得ることができるという利点が得られる。なお、撚り合わされたカーボンナノファイバ 206 はさらに撚り合わせず、そのまま導電線として回収してもよい。

【0066】

また、上記第 2 実施形態では、ガイド部 202 にガイドされた 1 つのカーボンナノファイバ集合体 B からカーボンナノファイバ F が引き出されているが、図 5 に示すように、カーボンナノファイバ集合体 B の先端部をスリッタ 301 で複数の部分に分割させ、各分割部からカーボンナノファイバ 204 を引き出してよい。この場合、各分割部からカーボンナノファイバ 204 を引き出し、撚り合わされたカーボンナノファイバ 206 を、ローラ 205 を経てさらに撚り合わせ、導電線 62 としてローラ 207 に巻き取ることが可能である。この場合、より大径で高強度の導電線 62 を得ることができるという利点が得られる。なお、撚り合わされたカーボンナノファイバ 206 はさらに撚り合わせず、そのまま導電線として回収してもよい。

【0067】

さらに、上記第 1 実施形態では、触媒塗布装置 30 により基体 10 の外周面 10a 上に触媒層 A を形成するための触媒材料を含む塗布液 20 を塗布しているが、スパッタリング装置（図示せず）により、触媒材料からなる触媒材料層を形成してもよい。この場合、乾燥装置 40 は不要となる。

【0068】

また上記第 1 及び第 2 実施形態では、触媒塗布装置 30 により触媒材料を含む塗布液 20 を基体 10 の外周面 10a 上に直接塗布しているが、基体 10 の外周面 10a 上に、金属酸化物層からなる触媒担持層を形成し、この触媒担持層の上に塗布液 20 を塗布してもよい。また、触媒塗布装置 30 に代えてスパッタリング装置を用いる場合は、基体 10 の外周面 10a 上に金属酸化物層からなる触媒担持層を形成し、この触媒担持層の上に触媒材料層を形成してもよい。

【0069】

さらに上記第 1 及び第 2 実施形態では、クリーニング部として、酸化性ガス供給装置 90 が用いられているが、逆スパッタ装置を用いてもよい。逆スパッタ装置は、円筒状の基体 10 の内側に設けられる第 1 電極と、基体 10 の外側に設けられる第 2 電極とを有する。第 1 電極と第 2 電極との間に電圧を印加し、基体 10 の外周面 10a 上に残存する導電性物質を第 2 電極に付着させることにより、基体 10 の外周面 10a のクリーニングが行われる。

【0070】

また上記実施形態では、触媒層形成部が温度制御装置 71 を有しているが、温度制御装置 71 は必ずしも必要なものではなく、省略が可能である。

【0071】

また上記第 1 及び第 2 実施形態では、円筒状の基体 10 が用いられているが、基体 10 は円柱状であってもよい。

【0072】

さらに上記第 1 実施形態及び第 2 実施形態では、カーボンナノファイバ集合体 B が導電線 62 として回収されているが、カーボンナノファイバ集合体 B がカーボンナノファイバ集合体 B としてそのまま回収されてもよい。この場合、導電線の製造装置 100, 200 がそのままカーボンナノファイバ集合体の製造装置となる。このようにして回収されたカーボンナノファイバ集合体 B は、電極用の導電性基板に導電性粘着フィルムなどを用いて圧着させることにより電極を構成することができる。こうして得られるカーボンナノファイバ電極は、色素増感太陽電池、リチウムイオン二次電池、リチウムイオンキャパシタ、電気二重層キャパシタ、燃料電池、金属空気電池などの電極や、タッチパネル等の透明電極などとして使用可能である。

【符号の説明】

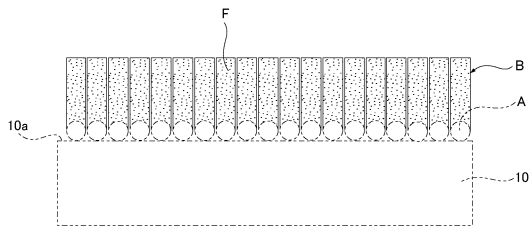
【0073】

- 10 ... 基体
- 10a ... 表面
- A ... 触媒層
- B ... カーボンナノファイバ集合体
- F ... カーボンナノファイバ
- 20 ... 触媒塗布装置（触媒層形成部）
- 40 ... 乾燥装置（触媒層形成部）
- 50 ... 還元ガス供給装置（触媒層形成部）
- 60 ... カーボンナノファイバ集合体形成部
- 62 ... 導電線
- 70 ... 加熱装置
- 71 ... 温度制御装置
- 80 ... 回収部
- 81 ... 引出装置
- 90 ... 酸化性ガス供給装置（クリーニング部）
- 100, 200 ... 導電線の製造装置
- 202 ... ガイド部
- 203 ... 規制部

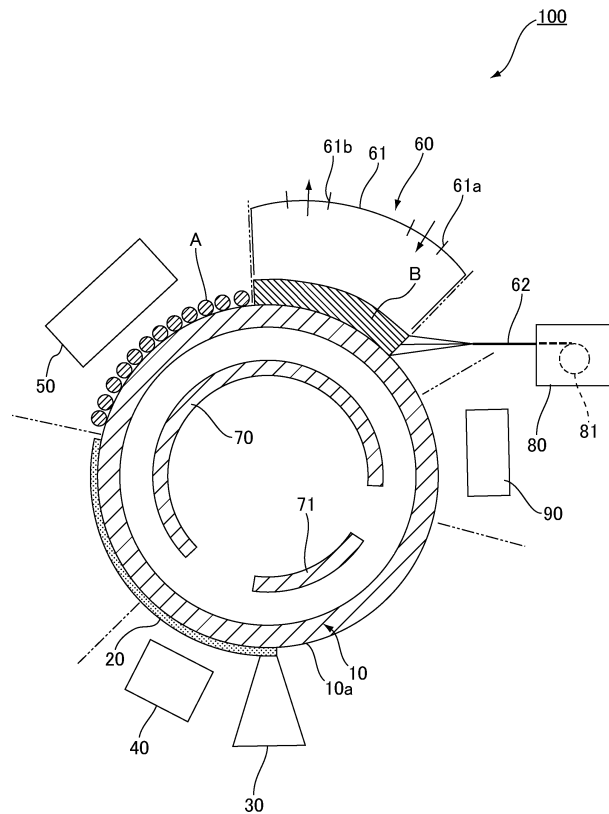
10

20

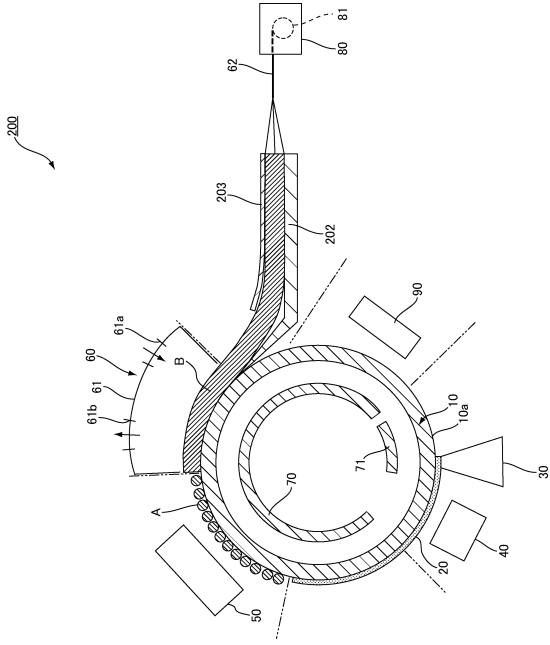
【図1】



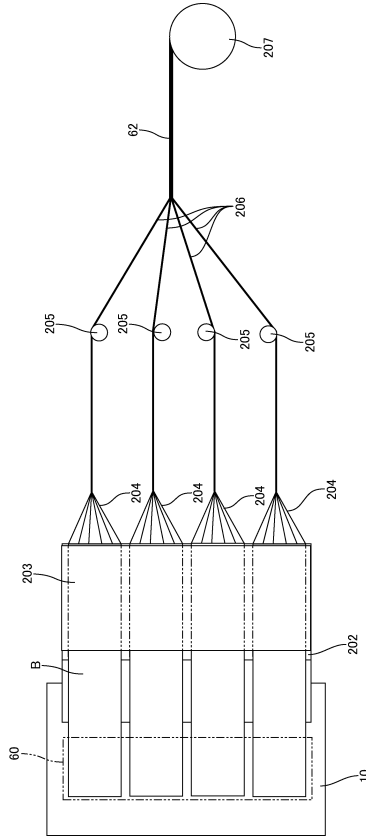
【図2】



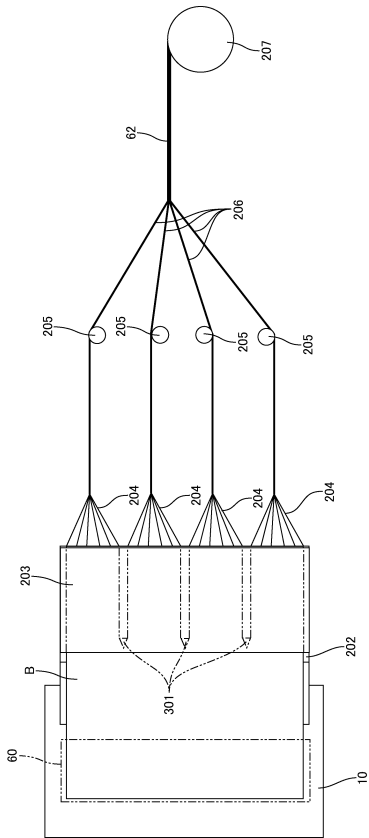
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I

H 0 1 M 4/88 (2006.01)

(56)参考文献 米国特許出願公開第2012/0251432(US,A1)

特表2009-537439(JP,A)

特表2008-523254(JP,A)

特開2010-116632(JP,A)

特開2007-112677(JP,A)

特開2005-067916(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C 0 1 B 3 1 / 0 0 - 3 1 / 3 6