(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2017-19718
(P2017-19718A)
(43)公開日　平成29年1月26日(2017.1.26)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C01B 32/152	(2017.01)	C01B	31/02	101F
C01B 32/158	(2017.01)	B82Y	30/00	
B82Y 30/00	(2011.01)	B82Y	40/00	
B82Y 40/00	(2011.01)			

審査請求 有　請求項の数 4　OL　（全 11 頁）

(21)出願番号　特願2016-145474 (P2016-145474)
(22)出願日　平成28年7月25日 (2016.7.25)
(62)分割の表示　特願2012-540917 (P2012-540917)の分割
原出願日　平成23年10月26日 (2011.10.26)
(31)優先権主張番号　特願2010-239584 (P2010-239584)
(32)優先日　平成22年10月26日 (2010.10.26)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

（出願人による申告）平成１９年度、ＮＥＤＯ、「ナノテク・先端部材実用化研究開発」（単層カーボンナノチューブの大量合成と透明電極の研究開発）に係る業務委託契約事業、産業技術力強化法第１９条の適用を受ける特許出願

(71)出願人　000004455
日立化成株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目９番２号
(71)出願人　504137912
国立大学法人　東京大学
東京都文京区本郷七丁目３番１号
(74)代理人　100088155
弁理士　長谷川　芳樹
(74)代理人　100128381
弁理士　清水　義憲
(74)代理人　100169454
弁理士　平野　裕之
(74)代理人　100167597
弁理士　福山　尚志

最終頁に続く

(54)【発明の名称】カーボンナノチューブの製造方法

(57)【要約】　（修正有）
【課題】アセチレンを高濃度に供給した場合でも触媒失活を有効に抑え、長尺なカーボンナノチューブを効率的に製造することができる、カーボンナノチューブの製造方法を提供する。
【解決手段】アセチレン、二酸化炭素及び不活性ガスからなる原料ガスを、触媒を担持させた支持体上に流通させることで、支持体上にカーボンナノチューブを合成させる合成工程を有し、原料ガスにおいて、アセチレンの分圧が１．３３×１０^{1}～１．３３×１０^{4}Ｐａであり、二酸化炭素の分圧が１．３３×１０^{1}～１．３３×１０^{4}Ｐａであり、且つ、アセチレンと二酸化炭素との分圧比（アセチレン／二酸化炭素）が０．１～１０である、カーボンナノチューブの製造方法。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
アセチレンと、該アセチレンからカーボンナノチューブを生成するための触媒と、を使用して、反応器中に配置された加熱状態の支持体上に前記カーボンナノチューブを合成するカーボンナノチューブの製造方法であって、
前記アセチレン、二酸化炭素及び不活性ガスからなる原料ガスを、前記触媒を担持させた前記支持体上に流通させることで、前記支持体上に前記カーボンナノチューブを合成させる合成工程を有し、
前記原料ガスにおいて、前記アセチレンの分圧が１．３３×１０^{1}～１．３３×１０^{4}Ｐａであり、前記二酸化炭素の分圧が１．３３×１０^{1}～１．３３×１０^{4}Ｐａであり、且つ、前記アセチレンと前記二酸化炭素との分圧比（アセチレン／二酸化炭素）が０．１～１０である、カーボンナノチューブの製造方法。
【請求項２】
前記原料ガスにおいて、前記アセチレンの分圧が６．６７×１０^{1}～６．６７×１０^{3}Ｐａであり、前記二酸化炭素の分圧が６．６７×１０^{1}～６．６７×１０^{3}Ｐａであることを特徴とする、請求項１に記載のカーボンナノチューブの製造方法。
【請求項３】
前記合成工程において、前記カーボンナノチューブの合成を１分間以上行う、請求項１又は２に記載のカーボンナノチューブの製造方法。
【請求項４】
前記支持体が、粉末状、ビーズ状、ハニカム状、多孔質状、ファイバー状、チューブ状、ワイヤー状、網状、格子状、スポンジ状、板状及び層状の中から選択される一つの形状を有する構造物である、請求項１～３のいずれか一項に記載のカーボンナノチューブの製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、カーボンナノチューブの製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
カーボンナノチューブは、グラフェンシートを筒状に巻いた構造を有し、アスペクト比の非常に大きい一次元構造を有する材料である（非特許文献１を参照。）。カーボンナノチューブは、機械的にすばらしい強度と柔軟性、半導体的また金属的導電性、更に化学的にも非常に安定な性質を持つことが知られている。カーボンナノチューブの製造方法は、アーク放電法、レーザー蒸発法、化学気相成長法（以下、ＣＶＤ（Chemical Vapor Deposition）法という。）等が報告されている。特にＣＶＤ法は大量合成、連続合成、高純度化に適した合成方法として注目されている合成法である（例えば、非特許文献２を参照）。
【０００３】
特に単層カーボンナノチューブ（以下、「ＳＷＣＮＴ」という。）は巻き方やその直径によって金属的性質、半導体的性質を示すことが確認されており、電気電子素子等への応用が期待されている。ＳＷＣＮＴの合成には、ナノチューブを成長させる触媒ＣＶＤ法（例えば、非特許文献３を参照。）が主流となっている。この触媒ＣＶＤ法は、金属のナノ粒子を触媒とする。そして、気体の炭素源を供給しながら、高温で炭素源を熱分解し、触媒の金属のナノ粒子からナノチューブを成長させる。
【先行技術文献】
【非特許文献】
【０００４】
【非特許文献１】S.Iijima, Nature 354, 56 (1991).
【非特許文献２】齋藤理一郎、篠原久典　共編　「カーボンナノチューブの基礎と応用」

培風館、２００４年
【非特許文献３】H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A.Thess, D. T. Colbert, and R.E. Smalley, Chem. Phys. Lett. 260, 471 (1996).
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
触媒ＣＶＤ法において、炭素源としてアセチレンを用いる場合、アセチレンが低濃度であると、カーボンナノチューブは成長可能だが原料供給量が少ないために大量生産に適さず、また、長尺のカーボンナノチューブを得るのに時間がかかる。一方で、アセチレンを高濃度にすると、触媒の炭化失活を助長し、カーボンナノチューブの成長が停止してしまうため、やはり長尺のカーボンナノチューブが得られない。触媒の炭化失活を抑制する手段として水を微量に添加する方法が知られているが、水の添加量の厳密な制御が必要となるうえ、アセチレンを高濃度にした際の触媒失活の抑制が不十分であるという問題がある。
【０００６】
本発明は、上述のような技術背景のもとになされたものであり、アセチレンを高濃度に供給した場合でも触媒失活を有効に抑えることができ、長尺なカーボンナノチューブを効率的に製造することができる、カーボンナノチューブの製造方法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】
【０００７】
上記目的を達成するために、本発明は、アセチレンと、アセチレンからカーボンナノチューブを生成するための触媒と、を使用して、反応器中に配置された加熱状態の支持体上にカーボンナノチューブを合成するカーボンナノチューブの製造方法であって、アセチレン、二酸化炭素及び不活性ガスからなる原料ガスを、触媒を担持させた支持体上に流通させることで、支持体上にカーボンナノチューブを合成させる合成工程を有し、原料ガスにおいて、アセチレンの分圧が1.33×10^{1}～1.33×10^{4}Ｐａであり、二酸化炭素の分圧が1.33×10^{1}～1.33×10^{4}Ｐａであり、且つ、アセチレンと二酸化炭素との分圧比（アセチレン／二酸化炭素）が０．１～１０である、カーボンナノチューブの製造方法を提供する。
【０００８】
かかる製造方法によれば、アセチレン、二酸化炭素及び不活性ガスからなる原料ガスを用いるとともに、原料ガス中のアセチレン及び二酸化炭素の分圧、並びに、それらの分圧比を上記範囲内に制御することにより、アセチレンを高濃度に供給した場合でも触媒失活を有効に抑えることができ、長尺なカーボンナノチューブを効率的に製造することができる。
【０００９】
これらの効果が得られる理由について、本発明者らは以下のように推察する。すなわち、ＣＶＤ中のカーボンナノチューブの成長停止は、触媒粒子のオストワルド熟成による粗大化に起因すると考えられている。二酸化炭素の添加は、触媒原子の表面拡散を抑制し、触媒粒子の粗大化を防ぎ、結果として安定した長尺なカーボンナノチューブが得られると考えられる。また、本発明のカーボンナノチューブの製造方法においては、二酸化炭素は水とは異なり高濃度に供給することができるために微量制御の必要がなく、また、アセチレンを高濃度にした場合であっても触媒失活を有効に抑えることができ、大量生産に好適な条件を提供することができる。
【００１０】
本発明のカーボンナノチューブの製造方法では、上記原料ガスにおいて、アセチレンの分圧が6.67×10^{1}～6.67×10^{3}Ｐａであり、二酸化炭素の分圧が6.67×10^{1}～6.67×10^{3}Ｐａであることが好ましい。これにより、平均直径の変化を２ｎｍ以下に抑えながら、短時間で３００μｍ以上の長さにカーボンナノチューブを成長さ

せることができる。
【００１１】
本発明のカーボンナノチューブの製造方法では、上記合成工程において、カーボンナノチューブの合成時間を１分間以上とすることが好ましい。これにより、同一触媒からカーボンナノチューブを３００μｍ以上成長させること、及び、触媒に対するカーボンナノチューブの収量を体積比で１万倍以上にすることができる。
【００１２】
本発明のカーボンナノチューブの製造方法では、支持体が、粉末状、ビーズ状、ハニカム状、多孔質状、ファイバー状、チューブ状、ワイヤー状、網状、格子状、スポンジ状、板状及び層状の中から選択される一つの形状を有する構造物であることが好ましい。支持体がこのような形状であると、基板法や流動層法等のカーボンナノチューブの製造方法における、種々の反応器形態に適用することができる。
【００１３】
〔用語の定義〕
本発明の明細書、請求の範囲で用いる用語を定義する。
「カーボンナノチューブ」は、グラフェンシートを筒状に巻いた構造を有した、微細な構造物をいう。
【００１４】
「支持体」は、触媒、触媒担体（担体層）（具体例は後述する。）等を、反応器中に保持するための構造体であり、固体材料でできている。触媒は、例えば、触媒の原料を気体化させ、その気体原料を支持体上に接触させることで担持することができる。又は、触媒は、触媒の原料を支持体上に付着させ、加熱処理することで支持体に担持させることができる。
【００１５】
「触媒」とは、支持体上に担持されたものであり、一般的な触媒を意味する。「触媒」にアセチレンを供給してカーボンナノチューブを合成するとき、「触媒」は、カーボンナノチューブの合成の仲介、促進、効率化等の働きをし、それによりアセチレンからカーボンナノチューブが合成される。また、「触媒」の働きによってカーボンナノチューブが合成される。「触媒」は、アセチレンを取り込み、カーボンナノチューブを吐き出す役割を持つ材料を意味する。更に、「触媒」は、ナノメーターオーダーの大きさを有するナノ粒子を意味する。
【００１６】
「触媒担体」（担体層）とは、触媒のナノ粒子が付着している材料のことである。「触媒担体」は、支持体上に形成され、その上に金属のナノ粒子の触媒が担持される。支持体が触媒担体の機能を兼ねることもできる。
【００１７】
「カーボンナノチューブの合成」は、炭素が触媒上にチューブ状の構造を作りながら成長することをいう。カーボンナノチューブの合成の同意語として「カーボンナノチューブの成長」を用いる。
【００１８】
「原料ガス」は、アセチレン、二酸化炭素及び不活性ガス（キャリアガス）からなる混合ガスをいう。
【００１９】
「反応器」は、その中に支持体が配置された装置であり、触媒担体の原料、触媒の原料、アセチレンを含む原料ガス、キャリアガス、分離ガス等の気体流を供給するための供給管、合成後の気体流が排出されるための排出管が接続されている密閉装置である。
【発明の効果】
【００２０】
本発明によれば、アセチレンを高濃度に供給した場合でも触媒失活を有効に抑えることができ、長尺なカーボンナノチューブを効率的に製造することができる、カーボンナノチ

ューブの製造方法を提供することができる。
【図面の簡単な説明】
【００２１】
【図１】図１は、本発明の実施の形態のカーボンナノチューブの製造方法に係る製造装置の概要を示す概略図である。
【図２】図２は、基板上に生成したカーボンナノチューブの外観を示す図である。
【発明を実施するための形態】
【００２２】
以下、場合により図面を参照しつつ本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、図面中、同一又は相当部分には同一符号を付し、重複する説明は省略する。また、図面の寸法比率は図示の比率に限られるものではない。
【００２３】
本発明のカーボンナノチューブの製造方法は、支持体上に原料ガスを流通させることでカーボンナノチューブの生成を行うものである。以下、本発明のカーボンナノチューブの製造方法を構成する主な要素について、要素毎にそれぞれ説明する。
【００２４】
〔製造方法〕
本発明のカーボンナノチューブの製造方法は、アセチレンと、アセチレンからカーボンナノチューブを生成するための触媒と、を使用して、反応器中に配置された加熱状態の支持体上にカーボンナノチューブを合成するカーボンナノチューブの製造方法である。この製造方法は、アセチレン、二酸化炭素及び不活性ガスからなる原料ガスを、触媒を担持させた支持体上に流通させることで、支持体上にカーボンナノチューブを合成させる合成工程を有する。
【００２５】
上記原料ガスにおいて、アセチレンの分圧は１．３３×１０^{1}～１．３３×１０^{4}Ｐａであり、二酸化炭素の分圧は１．３３×１０^{1}～１．３３×１０^{4}Ｐａである。好ましくは、アセチレンの分圧は６．６７×１０^{1}～６．６７×１０^{3}Ｐａであり、二酸化炭素の分圧は６．６７×１０^{1}～６．６７×１０^{3}Ｐａである。また、アセチレンと二酸化炭素との分圧比（アセチレン／二酸化炭素）は０．１～１０である。これらにより、長尺（例えば、３００μｍ以上）のカーボンナノチューブを高速で成長させることができる。
【００２６】
〔反応温度〕
また、本発明のカーボンナノチューブの製造方法では、ＣＮＴ成長時の温度（＝反応温度＝支持体の温度）を５００℃以上１０００℃以下に保持した状態で行うことが好ましい。より好ましくは７００℃以上９００℃以下で行うのが好ましい。ＣＮＴ成長時の温度の好ましい上限を１０００℃としたのは、アセチレンが熱分解して煤になる温度以下にすることを意図している。また、支持体の温度の好ましい下限を５００℃としたのは、触媒が活性を保持し、カーボンナノチューブをより効率的に合成する観点からである。
【００２７】
〔反応時間〕
上記合成工程において、カーボンナノチューブの合成を１分間以上行うことが好ましく、１～１００分間行うことがより好ましい。反応時間は、カーボンナノチューブの長さをどの程度にするかの目的に応じて変わる。合成時間が長ければ、長いカーボンナノチューブの合成ができる。この合成時間は、材料の種類、必要なカーボンナノチューブの長さによって、決定されるものであり、上述の値に限定されるものではない。
【００２８】
〔支持体〕
支持体は、耐熱性、耐腐食性、耐薬品性、機械的強度特性等がよい理由から、セラミックスを材料に用いることが好ましい。支持体には、Ｏ、Ｎ、Ｃ、Ｓｉ、Ａｌ、Ｚｒ、及びＭｇの中から選択される１以上の元素を含む公知の酸化物系、窒化物系、炭化ケイ素系等

のセラミックスを用いるとよい。しかしながら、支持体はセラミックスに限定されるものではなく、Ｗ、Ｔａ、Ｍｏ、Ｔｉ、Ａｌ、Ｆｅ、Ｃｏ、及びＮｉの中から選択される１以上の元素を含む金属又は合金からなる金属素材や、炭素を用いてもよい。

【００２９】

支持体の加熱は、その支持体を直接加熱又は間接的に加熱する手段により行うことができる。特に、高温に加熱された加熱炉内に支持体を配置する手段を用いることが好ましい。具体的には、本発明では、カーボンナノチューブを熱ＣＶＤ法により合成する。この熱ＣＶＤ法は、気体、又は液体原料を気化し、その蒸気の気相中、或いは基材表面での化学反応により薄膜を形成する方法である。本発明はこのように、支持体を加熱することで触媒を高温化し、アセチレンを含む原料ガスを供給してカーボンナノチューブの合成を行う。

【００３０】

この化学反応を起こさせるエネルギーを、基材や反応容器壁から熱エネルギーの形で与えるものが熱ＣＶＤ法として知られている。この加熱方法は、反応器全体を加熱炉により加熱することでカーボンナノチューブを合成するものでもよい。また、支持体を通電加熱することでカーボンナノチューブを合成してもよい。つまり、反応器全体を加熱炉により加熱する代わりに、支持体を通電加熱することでカーボンナノチューブを合成してもよい。

【００３１】

〔担体〕

触媒担体（担体層）は、好ましくはＳｉ、Ａｌ、Ｍｇ、Ｚｒ、Ｔｉ、Ｏ、Ｎ、Ｃ、Ｍｏ、Ｔａ及びＷの中から選択される１以上の元素を含む。例えば、触媒担体は、SiO_2、Al_2O_3やＭｇＯ等の酸化物、Si_3N_4やＡｌＮ等の窒化物、ＳｉＣ等の炭化物で形成されているとよい。特に$Al_2O_3-SiO_2$の複合酸化物が好ましい。

【００３２】

触媒は、成分にＶ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｍｏ、Ｗ及びＡｕの中から選択される１以上の元素を含むものがよい。また、触媒は、上述した触媒担体（担体層）又は触媒担体を兼ねた支持体の上に形成される。触媒の大きさは、直径が０．４ｎｍ以上１５ｎｍ以下であることが好ましい。触媒はＦｅ又はＣｏであることが好ましい。

【００３３】

触媒担体と触媒との組み合わせとしては、カーボンナノチューブの生産性の観点から、触媒担体がAl_2O_3であり、触媒がＦｅであることが好ましい。また、直径が小さいカーボンナノチューブを効率的に得る観点からは、触媒担体がAl_2O_3であり、触媒がＣｏであることが好ましい。

【００３４】

〔原料ガスの供給〕

原料ガスは、アセチレン、二酸化炭素及びキャリアガスからなる。アセチレンは、反応器内に、気体状態で供給される。キャリアガスは、カーボンナノチューブの生成に影響を与えない窒素及びアルゴン等を好適に使用することができ、また水素等を用いてもよい。

【００３５】

原料ガスを、好ましくは1.013×10^3Ｐａ（０．０１気圧）から1.013×10^6Ｐａ（１０気圧）で支持体上に流通させることで熱ＣＶＤ法を行う。具体的には、原料ガスを1.013×10^3Ｐａ（０．０１気圧）から1.013×10^6Ｐａ（１０気圧）で前述した触媒に送気させることで、カーボンナノチューブの合成を行う。

【００３６】

原料ガスにおいて、アセチレンの分圧は1.33×10^1～1.33×10^4Ｐａ（０．１～１００Ｔｏｒｒ）であり、二酸化炭素の分圧は1.33×10^1～1.33×10^4Ｐａ（０．１～１００Ｔｏｒｒ）である。好ましくは、アセチレンの分圧は6.67×10^1～6.67×10^3Ｐａ（０．５～５０Ｔｏｒｒ）であり、二酸化炭素の分圧は6.67×10^1～6.67×10^3Ｐａ（０．５～５０Ｔｏｒｒ）である。

【００３７】
また、原料ガスにおいて、アセチレンと二酸化炭素との分圧比（アセチレン／二酸化炭素）は０．１～１０であり、０．１５～４．０であることが好ましく、０．１５～０．７であることがより好ましい。アセチレン及び二酸化炭素の上記分圧及び分圧比をこれらの範囲に調節することにより、長尺（例えば、３００μｍ以上）のカーボンナノチューブを短時間で成長させることができる。
【００３８】
〔生成物〕
合成されたカーボンナノチューブの直径は、０．４ｎｍ以上１０ｎｍ以下であるとよい。カーボンナノチューブの直径は、触媒の種類、その大きさによって決定されるものであり、この値に限定されるものではない。カーボンナノチューブの長さは、合成時間によって決定されるものであり、短いカーボンナノチューブを必要とする用途の場合は、合成時間を短くする。長いカーボンナノチューブを必要とする用途の場合は、合成時間を長くする。
【００３９】
カーボンナノチューブは、単層のものであっても良く、複数の層から構成されるものであってもよい。カーボンナノチューブは、１層以上１０層以下の層から構成されるとよい。本発明のカーボナノチューブの製造方法は、各種構造のカーボンナノチューブの製造が可能であるが、ＳＷＣＮＴの製造に適した方法である。また、本発明のカーボンナノチューブの製造方法では、触媒の大きさ、成分を制御することで、各種構造のカーボンナノチューブの製造が可能である。従来の製造方法では、ＳＷＣＮＴを効率良く生産することが困難であったが、本発明のカーボンナノチューブの製造方法によれば、ＳＷＣＮＴの生産効率を飛躍的に向上させることができる。
【００４０】
図１は、本発明を熱ＣＶＤ法で行う場合のカーボンナノチューブの製造装置を示す概略図である。反応器２１は、一端が閉じられた横置型の円筒から構成されており、容器の外部から内部へ通じた原料ガス供給管２５を備えている。反応器２１の周囲には加熱器２４が設置されている。触媒が担持された支持体基板２３は、石英ボート２２に載置されて、反応器２１内に配置されている。触媒を担持する支持体には、基板以外にも、例えば、粉末状、ビーズ状、ハニカム状、多孔質状、ファイバー状、チューブ状、ワイヤー状、網状、格子状、スポンジ状、層状のものを使用することができる。
【００４１】
〔担体及び触媒の担持〕
支持体基板２３に、スパッタ法等により担体原料及び触媒原料を担持する。支持体に担体の機能も持たせることも可能であり、その際には担体を担持する必要は必ずしもない。次に、支持体基板２３を反応器２１内に設置し、キャリアガス流通下で所定の温度まで加熱する。
【００４２】
本発明のカーボンナノチューブの製造においては、基板上で触媒量を連続的に変化させる周知のコンビナトリアル手法を用いてもよい（例えばS. Noda, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 46(17), 399-401 (2007).を参照。）。本手法を用いることにより、ＣＮＴ長尺化の最適触媒条件の探索を大幅に簡略化することができる。
【００４３】
〔支持体上でのカーボンナノチューブの合成〕
上記のように加熱された、触媒が担持された支持体基板２３上に原料ガス供給管２５を通じてアセチレンを含む原料ガスを流通すると、支持体基板２３上にカーボンナノチューブを合成することができる。
【００４４】
以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に何ら限定されるものではない。

【実施例】
【００４５】
次に本発明の実施の形態を実施例によって詳細に説明する。
【００４６】
（実施例１）
本発明の実施例１を説明する。ここでは、基板（支持体）として石英基板を用い、触媒は該基板上にスパッタ成膜した。
【００４７】
触媒担持に際しては、既知のコンビナトリアル手法を用いた。すなわち、Ａｌを基板上に傾斜担持させ、その後チャンバを空気開放した。その後ＦｅをＡｌと直交方向から傾斜担持し、Ａｌ及びＦｅのライブラリを作製した。Ａｌの膜厚は基板幅１５ｍｍの両端部がそれぞれ６０ｎｍから１ｎｍ、Ｆｅの膜厚は基板幅１５ｍｍの両端部がそれぞれ４ｎｍから０．１ｎｍになるよう分布させた。
【００４８】
このようにして触媒を担持させた基板を、図１に示す反応器内に設置した。反応温度は、８００℃とし、１．２Ｔｏｒｒ　アセチレン／７．６Ｔｏｒｒ　二酸化炭素／アルゴンｂａｌａｎｃｅで常圧の原料ガスを反応器に供給した。反応時間は３０分とした。
【００４９】
生成したカーボンナノチューブの長さを定規で測定し、結果を表１に示した。生成したカーボンナノチューブの外観を図２に示す。本実施例では、触媒の担持にコンビナトリアル手法を用いたため、生成したカーボンナノチューブの高さに横方向の分布がある。図２はＦｅの傾斜方向と垂直に、カーボンナノチューブの側面から撮影したカーボンナノチューブの成長高さを表しており、最も高く成長した領域（Ｆｅ触媒膜厚０．６ｎｍ領域）で高さ３．５ｍｍまで成長した。
【００５０】
（実施例２～７）
アセチレン及び二酸化炭素の分圧を表１に示すように変更したこと以外は実施例１と同様にして、実施例２～７のカーボンナノチューブを製造した。生成したカーボンナノチューブの長さをそれぞれ表１に示した。
【００５１】
（比較例１～４）
アセチレン及び二酸化炭素の分圧を表１に示すように変更したこと以外は実施例１と同様にして、比較例１～４のカーボンナノチューブを製造しようと試みたが、カーボンナノチューブの生成を目視で観察することはできなかった。
【００５２】

【表１】

	反応温度（℃）	反応時間（分）	分圧		分圧比（アセチレン／二酸化炭素）	結果（カーボンナノチューブの長さ）
			アセチレン	二酸化炭素		
実施例１	800	30	1.2 Torr (1.60×10^2 Pa)	7.6 Torr (1.01×10^3 Pa)	0.16	3.5 mm
実施例２	800	30	4.8 Torr (6.40×10^2 Pa)	7.6 Torr (1.01×10^3 Pa)	0.63	1.0 mm
実施例３	800	30	20 Torr (2.67×10^3 Pa)	7.6 Torr (1.01×10^3 Pa)	2.63	0.5 mm
実施例４	800	30	30 Torr (4.00×10^3 Pa)	7.6 Torr (1.01×10^3 Pa)	3.95	0.5 mm
実施例５	800	30	4.8 Torr (6.40×10^2 Pa)	30.4 Torr (4.05×10^3 Pa)	0.16	1.0 mm
実施例６	800	30	10 Torr (1.33×10^3 Pa)	30.4 Torr (4.05×10^3 Pa)	0.33	2.0 mm
実施例７	800	30	20 Torr (2.67×10^3 Pa)	30.4 Torr (4.05×10^3 Pa)	0.66	2.0 mm
比較例１	800	30	1.2 Torr (1.60×10^2 Pa)	30.4 Torr (4.05×10^3 Pa)	0.04	0 mm（目視確認不可能）
比較例２	800	30	4.8 Torr (6.40×10^2 Pa)	60.8 Torr (8.11×10^3 Pa)	0.08	0 mm（目視確認不可能）
比較例３	800	30	20 Torr (2.67×10^3 Pa)	0 Torr (0 Pa)	∞	0 mm（目視確認不可能）
比較例４	800	30	30 Torr (4.00×10^3 Pa)	0 Torr (0 Pa)	∞	0 mm（目視確認不可能）

【産業上の利用可能性】

【００５３】

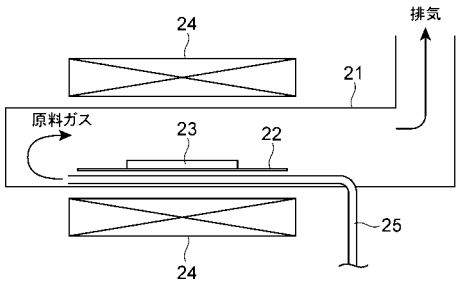
本発明のカーボンナノチューブの製造方法は、長尺のカーボンナノチューブの大量生産が可能であり、その製造コストも大きく下げることができる。従って、本発明で製造されるカーボンナノチューブの用途は、透明電極、半導体薄膜、リチウムイオン電池の電極材料、燃料電池の電極材料、電気二重層キャパシタの電極材料、コンポジットポリマーのフィラー材料、電子放出銃、電界放出ディスプレイ、顕微鏡プローブ、ガス吸蔵材料等への応用が注目される。特に、本発明で製造される単層カーボンナノチューブの用途は、透明電極、リチウムイオン電池の電極材料、電気二重層キャパシタの電極材料等への応用が注目される。

【符号の説明】

【００５４】

２１…反応器、２２…石英ボート、２３…支持体基板、２４…加熱器、２５…原料ガス供給管。

【図１】



【図２】



フロントページの続き

(72)発明者　羽場　英介
茨城県つくば市和台４８　日立化成株式会社内
(72)発明者　野田　優
東京都文京区本郷七丁目３番１号　国立大学法人東京大学内
(72)発明者　長谷川　馨
東京都文京区本郷七丁目３番１号　国立大学法人東京大学内