

(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
2016 年 10 月 6 日(06.10.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/157787 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 31/02 (2006.01) B01J 23/745 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/001521
- (22) 国際出願日: 2016 年 3 月 16 日(16.03.2016)
- (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 2015-067032 2015 年 3 月 27 日(27.03.2015) JP
- (71) 出願人: 日本ゼオン株式会社(ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 渋谷 明慶(SHIBUYA, Akiyoshi); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 杉村 憲司(SUGIMURA, Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 1 号 霞が関コモンゲート西館 3 6 階 Tokyo (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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).

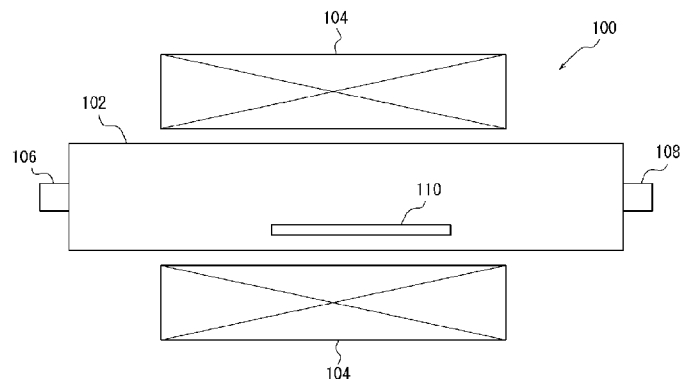
添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CARBON NANOSTRUCTURE INCLUDING CARBON NANOTUBE

(54) 発明の名称: カーボンナノチューブを含む炭素ナノ構造体の製造方法

FIG. 1



(57) Abstract: Provided is a method for producing carbon nanostructures including carbon nanotubes with which high quality carbon nanostructures including carbon nanotubes can be produced with high efficiency. This method for producing carbon nanostructures including carbon nanotubes supplies a source gas to a catalyst and allows the carbon nanostructures including the carbon nanotubes to grow by chemical vapor deposition. The method is characterized in that the source gas includes cyclopentene, the specific surface area of the carbon nanostructures including the carbon nanotubes is 600-2500 m²/g, and purity by fluorescent X-ray measurement is 98% or more.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2016/157787 A1



カーボンナノチューブを含む炭素ナノ構造体を高品質且つ高効率に製造可能なカーボンナノチューブを含む炭素ナノ構造体の製造方法を提供する。本発明は、原料ガスを触媒に供給し、化学気相成長法によってカーボンナノチューブを含む炭素ナノ構造体を成長させるカーボンナノチューブを含む炭素ナノ構造体の製造方法であって、前記原料ガスがシクロペンテンを含み、前記カーボンナノチューブを含む炭素ナノ構造体の比表面積が $600 \sim 2500 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、かつ蛍光X線測定による純度が98%以上であることを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：

カーボンナノチューブを含む炭素ナノ構造体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、カーボンナノチューブを含む炭素ナノ構造体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 炭素ナノ構造体がナノテクノロジーの中核物質として注目を集めている。

本明細書において「炭素ナノ構造体」とは、炭素原子から構成されるナノサイズの物質の総称であり、例えば、コイル状のカーボンナノコイル、チューブ状のカーボンナノチューブ（以下、「CNT」とも称する。）、CNTが捩れを有したカーボンナノツイスト、CNTにビーズが形成されたビーズ付CNT、CNTが多数林立したカーボンナノブラシ、球殻状のフラーレングラフェン、ダイヤモンドライクカーボン薄膜などが挙げられる。これら炭素ナノ構造体は、化学気相成長法を用いて金属（触媒）表面上にsp²混成軌道からなる炭素を含むナノ構造体を析出させるという観点において共通しており、製造方法には多くのアナロジーが適応できることが知られている。

[0003] これまでに、原料ガスを触媒に供給し、化学気相成長法（以下、「CVD法」とも称する。）によって炭素ナノ構造体を成長させる方法が知られている。この方法では、約500℃～1000℃の高温雰囲気下で炭素化合物を含む原料ガスを触媒の金属微粒子に供給する。当該方法において触媒の種類及び配置、原料ガスの種類、反応条件などを様々に変化させることで、種々の炭素ナノ構造体を製造することができる。

[0004] 例えば、特許文献1には、炭化水素化合物及び不活性ガスを含むガス混合物を処理チャンバ内に供給し、基板上にアモルファスカーボン膜を堆積する方法が記載されている。また、特許文献2には、原料ガスとしてメタン（CH₄）やエチレン（C₂H₄）を用い、触媒と接触するガスにアルキンを含む条

件にて、CVD法によりCNTを製造する方法が記載されている。

[0005] CVD法によるCNTの製造技術は、単層カーボンナノチューブ（SWCNT）と多層カーボンナノチューブ（MWCNT）のいずれも製造可能である上、触媒を担持した基板を用いることで、基板面に垂直に配向した多数のCNTを製造することができる、という利点を備えている。また、原料ガスと共に水などの触媒賦活物質を触媒に接触させるスーパージグロース法が開発されて以降、CNTの大量生産に適したものとして注目されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2009-135439号公報

特許文献2：特表2012-530663号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 上記CVD法によれば、カーボンナノチューブを含む炭素ナノ構造体（以下、「カーボンナノチューブ構造体」又は「CNT構造体」と略称する場合がある。）を製造可能である。しかしながら、CVD法によるCNT構造体の製造において、合成されるCNT構造体の収量と品質（比表面積や後述のG/D比）とは一般的に逆相関の関係にあり、収量を高くしようとしても比表面積やG/D比が低下するという問題があった。そのため、合成されるCNT構造体の収量及び／又は炭素変換効率を改善するとともに、CNT構造体の品質（比表面積やG/D比）を維持することが可能なCVD法による製造技術が望まれている。これらを解決する取り組みは種々なされているが、これまで知られてきた技術では不十分である。

[0008] そこで本発明は、上記課題に鑑み、カーボンナノチューブを含む炭素ナノ構造体を、従来よりも高品質且つ高効率に製造可能なカーボンナノチューブを含む炭素ナノ構造体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

[0009] この目的を達成すべく本発明者は鋭意検討の結果、以下の知見を得た。まず、本発明者は、CVD法によるCNT構造体の合成炉内において、従来用いられている原料ガスの一種であるエチレンが熱分解されることで生成する多数の炭化水素ガスを検討し、シクロペンタジエン骨格を少なくとも1つ有する炭化水素「シクロペンタジエン類」がCNT合成に有効な分子（すなわちCNT前駆体）となることに着目した。

さらに、本発明者は、シクロペンテン（ C_5H_8 ）がCNT合成に適した温度（ $400^{\circ}C$ 以上）において気相中熱分解を起こし、主成分としてシクロペンタジエンを生成することを見出した。それによって、原料ガスにシクロペンテンを含ませることで、合成されるCNT構造体の収量及び／又は炭素変換効率を従来よりも増加させるとともに、その品質（すなわち、比表面積やG/D比）も高く維持できることを見出した。これにより、従来よりも高品質且つ高効率にCNT構造体を製造できることを見出した。

[0010] 上記知見に基づき完成した本発明の要旨構成は以下のとおりである。

本発明は、

原料ガスを触媒に供給し、化学気相成長法によってカーボンナノチューブを含む炭素ナノ構造体を成長させるカーボンナノチューブを含む炭素ナノ構造体の製造方法であって、

前記原料ガスがシクロペンテンを含み、前記カーボンナノチューブを含む炭素ナノ構造体の比表面積が $600 \sim 2500 m^2/g$ であり、かつ蛍光X線測定による純度が98%以上であることを特徴とする。

[0011] 本発明において、前記原料ガスは、触媒賦活物質及び／又は水素分子をさらに含むことが好ましい。

[0012] 本発明において、前記原料ガスに含まれるシクロペンテンの体積濃度が0.2%以上であることが好ましい。

[0013] 本発明において、前記触媒が基材表面に担持されており、前記原料ガスをガスシャワーによって前記触媒に供給することが好ましい。また、前記カーボンナノチューブを含む炭素ナノ構造体をカーボンナノチューブとすること

ができる。

発明の効果

[0014] 本発明のカーボンナノチューブを含む炭素ナノ構造体の製造方法によれば、カーボンナノチューブを含む炭素ナノ構造体を高品質且つ高効率に製造することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明に適用可能なCNT製造装置の構成の一例を示す模式図である。

[図2]本発明に適用可能な他のCNT製造装置の構成の一例を示す模式図である。

[図3]本発明に適用可能な他のCNT製造装置の構成の一例を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、図面を参照しつつ本発明のカーボンナノチューブを含む炭素ナノ構造体の製造方法の実施形態を説明する。本実施形態の製造方法では、触媒層を表面に有する基材（以下、「触媒基材」という。）に原料ガスを供給し、化学気相成長法によって触媒層上にCNT構造体を成長させる。触媒層上にはCNT構造体が基材に略垂直な方向に配向して集合体を形成する。本明細書において、この配向した集合体を特に「配向集合体」という。

[0017] （基材）

触媒基材に用いる基材は、例えば平板状の部材であり、500℃以上の高温でも形状を維持できるものが好ましい。具体的には、鉄、ニッケル、クロム、モリブデン、タングステン、チタン、アルミニウム、マンガン、コバルト、銅、銀、金、白金、ニオブ、タンタル、鉛、亜鉛、ガリウム、インジウム、ゲルマニウム、及びアンチモンなどの金属、並びにこれらの金属を含む合金及び酸化物、又はシリコン、石英、ガラス、マイカ、グラファイト、及びダイヤモンドなどの非金属、並びにセラミックなどが挙げられる。金属材料はシリコン及びセラミックと比較して、低コスト且つ加工が容易であるから好ましく、特に、Fe-Cr（鉄-クロム）合金、Fe-Ni（鉄-ニッ

ケル) 合金、Fe-Cr-Ni (鉄-クロム-ニッケル) 合金などは好適である。

[0018] 基材の形態は、平板状、薄膜状、ブロック状、あるいは微粒子・粉末状などが挙げられ、特に体積の割に表面積を大きくとれる形状がCNT構造体を大量に製造する場合において有利である。平板状の基材の厚さに特に制限はなく、例えば数 μm 程度の薄膜から数 cm 程度までのものを用いることができる。好ましくは、0.05mm以上3mm以下である。

[0019] (触媒)

触媒基材において、基材上(基材上に浸炭防止層を備える場合には当該浸炭防止層の上)には、触媒層が形成されている。触媒としては、CNT構造体の製造が可能であればよく、例えば、鉄、ニッケル、コバルト、モリブデン、並びに、これらの塩化物及び合金が挙げられる。これらが、さらにアルミニウム、アルミナ、チタニア、窒化チタン、酸化シリコンと複合化、あるいは層状になっていてもよい。例えば、鉄-モリブデン薄膜、アルミナ-鉄薄膜、アルミナ-コバルト薄膜、及びアルミナ-鉄-モリブデン薄膜、アルミニウム-鉄薄膜、アルミニウム-鉄-モリブデン薄膜などを例示することができる。触媒の存在量としては、CNT構造体の製造が可能な範囲であればよく、例えば、鉄を用いる場合、製膜厚さは、0.1nm以上100nm以下が好ましく、0.5nm以上5nm以下がさらに好ましく、0.8nm以上2nm以下が特に好ましい。

[0020] 基材表面への触媒層の形成は、ウェットプロセス又はドライプロセス(スパッタリング蒸着法など)のいずれを適用してもよい。成膜装置の簡便さ(真空プロセスを要しない)、スループットの速さ、原材料費の安さなどの観点から、ウェットプロセスを適用するのが好ましい。

[0021] (触媒形成ウェットプロセス)

触媒層を形成するウェットプロセスは、触媒となる元素を含んだ金属有機化合物及び/又は金属塩を有機溶剤に溶解したコーティング剤を基材上へ塗布する工程と、その後加熱する工程から成る。コーティング剤には金属有機

化合物及び金属塩の過度な縮合重合反応を抑制するための安定剤を添加してもよい。

[0022] 塗布工程としては、スプレー、ハケ塗り等により塗布する方法、スピニング、ディップコーティング等、いずれの方法を用いてもよいが、生産性及び膜厚制御の観点からディップコーティングが好ましい。

[0023] 塗布工程の後に加熱工程を行なうことが好ましい。加熱することで金属有機化合物及び金属塩の加水分解及び縮重合反応が開始され、金属水酸化物及び／又は金属酸化物を含む硬化皮膜が基材表面に形成される。加熱温度はおよそ50℃以上400℃以下の範囲で、加熱時間は5分以上3時間以下の範囲で、形成する触媒薄膜の種類によって適宜調整することが好ましい。

[0024] 例えば、触媒としてアルミナ-鉄薄膜を形成する場合、アルミナ膜を形成した後に鉄薄膜を形成する。

[0025] アルミナ薄膜を形成するための金属有機化合物及び／又は金属塩としては、アルミニウムトリメトキシド、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリ-*n*-プロポキシド、アルミニウムトリ-*i*-プロポキシド、アルミニウムトリ-*n*-ブトキシド、アルミニウムトリ-*sec*-ブトキシド、アルミニウムトリ-*tert*-ブトキシド等のアルミニウムアルコキシドが挙げられる。アルミニウムを含む金属有機化合物としては他に、トリス（アセチルアセトナト）アルミニウム（ $\text{Al}(\text{acac})_3$ ）などの錯体が挙げられる。金属塩としては、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、臭化アルミニウム、よう化アルミニウム、乳酸アルミニウム、塩基性塩化アルミニウム、塩基性硝酸アルミニウム等が挙げられる。これらのなかでも、アルミニウムアルコキシドを用いることが好ましい。これらは、それぞれ単独で、又は2種以上の混合物として用いることができる。

[0026] 鉄薄膜を形成するための金属有機化合物及び／又は金属塩としては、鉄ペンタカルボニル、フェロセン、アセチルアセトン鉄（ $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ）、アセチルアセトン鉄（ $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ）、トリフルオロアセチルアセトン鉄（ $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ）、トリフルオロアセチルアセトン鉄（ $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ）等が挙げられる。金属塩としては、例えば

、硫酸鉄、硝酸鉄、リン酸鉄、塩化鉄、臭化鉄等の無機酸鉄、酢酸鉄、シュウ酸鉄、クエン酸鉄、乳酸鉄等の有機酸鉄等が挙げられる。これらのなかでも、有機酸鉄を用いることが好ましい。これらは、それぞれ単独で、又は2種以上の混合物として用いることができる。

[0027] 安定剤としては、 β -ジケトン類及びアルカノールアミン類からなる群より選ばれる少なくとも一つであることが好ましい。これらの化合物は単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。 β -ジケトン類ではアセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ベンゾイルアセトン、ジベンゾイルメタン、ベンゾイルトリフルオルアセトン、フロイルアセトン及びトリフルオルアセチルアセトンなどがあるが、特にアセチルアセトン、アセト酢酸エチルを用いることが好ましい。アルカノールアミン類ではモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N, N-ジメチルアミノエタノール、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミンなどがあるが、第2級又は第3級アルカノールアミンであることが好ましい。

[0028] 有機溶剤としては、アルコール、グリコール、ケトン、エーテル、エステル類、炭化水素類等種々の有機溶剤が使用できるが、金属有機化合物及び金属塩の溶解性が良いことから、アルコール又はグリコールを用いることが好ましい。これらの有機溶剤は単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。アルコールとしては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどが、取り扱い性、保存安定性といった点で好ましい。

[0029] 前記コーティング剤中の前記金属有機化合物及び／又は金属塩の含有量としては、通常、0.05～0.5質量%、好ましくは0.1～0.5質量%である。

[0030] (フォーメーション工程)

本発明の製造方法では、後述の成長工程の前にフォーメーション工程を行なうことが好ましい。フォーメーション工程とは、触媒の周囲環境を還元ガ

ス環境とすると共に、触媒及び還元ガスの少なくとも一方を加熱する工程である。この工程により、触媒の還元、CNT構造体の成長に適合した状態としての触媒の微粒子化促進、触媒の活性向上の少なくとも一つの効果が現れる。例えば、触媒がアルミナ-鉄薄膜である場合、鉄触媒は還元されて微粒子化し、アルミナ層上にナノメートルサイズの鉄微粒子が多数形成される。これにより触媒は配向集合体の製造に好適な状態となる。この工程を省略してもCNT構造体を製造することは可能であるが、この工程を行なうことで配向集合体の製造量及び品質を飛躍的に向上させることができる。

[0031] 還元性を有するガス（還元ガス）としては、CNT構造体の製造が可能なものを用いればよく、例えば水素ガス、アンモニア、水蒸気及びそれらの混合ガスを適用することができる。また、水素ガスをヘリウムガス、アルゴンガス、窒素ガスなどの不活性ガスと混合した混合ガスでもよい。還元ガスは、フォーメーション工程の他、適宜成長工程に用いてもよい。

[0032] （成長工程）

成長工程とは、触媒の周囲環境を原料ガス環境とすると共に、触媒及び原料ガスの少なくとも一方を加熱することにより、触媒上に配向集合体を成長させる工程である。高品質なCNT構造体を成長させる観点からは、少なくとも触媒を加熱することが好ましい。加熱の温度は、400℃～1100℃が好ましい。成長工程は、触媒基材を収容する成長炉内に、不活性ガスと、随意に還元ガス及び／又は触媒賦活物質と、を含む原料ガスを導入して行う。

[0033] ＜接触ガス＞

接触ガスは、原料ガスが分解された各種炭化水素ガスと、分解されことなく触媒に到達した原料ガスと、不活性ガスと、随意に含まれる還元ガス及び／又は触媒賦活物質とからなる。本発明者の検討によれば、接触ガスが、シクロペンタジエン類を所定量含む場合に、CNT構造体の品質を維持しつつ収量を上げることができることがわかった。

[0034] ＜原料ガス＞

そこで本発明は、接触ガスに上記シクロペンタジエン類の炭化水素が所定量含まれるように、シクロペンテンを含む原料ガスを用いることを大きな特徴の1つとする。実施例においても後述するが、原料ガスとして導入するシクロペンテンは、約70～90%がシクロペンタジエンに変換するためである。そして、原料ガスがシクロペンテンを含むことで、後述するように得られる比表面積600～2500 m²/g、且つ、蛍光X線測定による純度98%以上の高品質なCNT構造体を高効率に製造することができる。

[0035] なお、原料ガスは、シクロペンテン以外にも、アセチレン骨格を少なくとも1つ有する炭化水素として、アセチレン、メチルアセチレン、ビニルアセチレン、1-ブチン、2-ブチン、イソプロピルアセチレン及びイソプロペニルアセチレンからなる群から選択される少なくとも1種の炭化水素を含んでもよい。また、原料ガスに含まれる炭化水素をシクロペンテンのみとすることもできる。

[0036] シクロペンテンの体積濃度は、本発明の効果をより十分に得る観点から、好ましくは0.1%以上、より好ましくは0.2%以上とする。シクロペンテンの体積濃度を0.6%以上としてもよい。シクロペンテンの体積濃度の上限は炉内に設置する触媒の空間密度に比例する傾向があり、100%まで上げることが可能であるが、触媒基材として平板を用いた場合は、通常10%以下であり、好ましくは5%以下、より好ましくは2.4%以下、さらに好ましくは2%以下とする。通常10%以下とするのは、シクロペンテンの量に比例してアモルファスカーボンなど炭素不純物が生成し、用途によってはそれら不純物が無視できなくなってくるためである。

[0037] なお、前述のアセチレン骨格を少なくとも1つ有する炭化水素の合計体積濃度は特に限定されず、製造するCNT構造体の品質及び製造効率に応じて適宜選択することができ、0%としてもよいし、0%超とすることもできる。原料ガスがアセチレン骨格を少なくとも1つ有する炭化水素を含む場合には、好ましくは0.10%以上、より好ましくは0.25%以上とする。この合計体積濃度は、通常10%以下とするが、好ましくは5%以下、より好

ましくは2%以下である。通常10%以下とするのは、アセチレン骨格を少なくとも1つ有する炭化水素の量に比例してアモルファスカーボンなど炭素不純物が生成し、用途によってはそれら不純物が無視できなくなってくるためである。

[0038] <不活性ガス>

原料ガスは、通常、不活性ガスで希釈されることになる。不活性ガスとしては、CNT構造体が成長する温度で不活性であり、且つ成長するCNT構造体と反応しないガスであればよく、触媒の活性を低下させないものが好ましい。例えば、ヘリウム、アルゴン、ネオン及びクリプトンなどの希ガス；窒素；水素；並びにこれらの混合ガスを例示できる。

また、不活性ガスを用いずに、炉内全体を減圧し、各種ガス濃度の分圧を減らすことで、不活性ガス希釈と同等の効果を得ることも可能である。

[0039] <触媒賦活物質>

CNT構造体の成長工程において、触媒賦活物質を添加してもよい。触媒賦活物質の添加によって、CNT構造体の生産効率や純度をより一層改善することができる。ここで用いる触媒賦活物質としては、一般には酸素を含む物質であり、成長温度でCNT構造体に多大なダメージを与えない物質であることが好ましい。例えば、水、酸素、オゾン、酸性ガス、酸化窒素、一酸化炭素、及び二酸化炭素などの低炭素数の含酸素化合物；エタノール、メタノールなどのアルコール類；テトラヒドロフランなどのエーテル類；アセトンなどのケトン類；アルデヒド類；エステル類；並びにこれらの混合物が有効である。この中でも、水、酸素、二酸化炭素、一酸化炭素、及びエーテル類が好ましく、特に水、一酸化炭素、二酸化炭素：並びにこれらの混合物が好適である。

[0040] 触媒賦活物質の体積濃度は、特に限定されないが微量でよく、例えば水の場合、炉内に導入される原料ガス中、その含有量は、通常、0.001～1%、好ましくは0.005～0.1%とする。二酸化炭素の場合、炉内に導入される原料ガス中、その含有量は、通常、0.5～20%、好ましくは2

～8%とする。

[0041] 本発明において原料ガスとしては、本発明の効果をより十分に得る観点から、触媒賦活物質及び／又は還元ガスとして水素分子からなる水素ガスをさらに含むのが好ましい。

[0042] なお、一般的にCVD法における反応速度に影響を与えるのは、反応に関与する成分の分圧（体積分率×全圧）であることが知られている。一方、全圧は直接に影響を与えないので、広い範囲で変更することが可能である。よって、CVD条件においてガス成分濃度を規定する単位としては分圧を用いることが正確であるが、本発明においては、原料ガス及び接触ガスのガス成分濃度を、成長炉内全圧が1気圧の前提の下での体積分率で記述することとする。よって、成長炉内全圧が1気圧以外の場合に本発明を適用する際は、原料ガス及び接触ガスのガス成分濃度として、その環境下、前記前提の下での分圧に等しい分圧を示しうるように修正した体積分率を用いなければならない。成長炉内全圧が1気圧以外の場合におけるそのような修正は当業者にとって明らかであり、従って、かかる場合も本発明の範囲に包含される。

[0043] <その他の条件>

成長工程における反応炉内の圧力、処理時間は、他の条件を考慮して適宜設定すればよいが、例えば、圧力は $10^2 \sim 10^7$ Pa、処理時間は0.1～120分程度をすることができる。炉内に導入される原料ガスの流量については、例えば、後述する実施例を参照して適宜設定することができる。

[0044] （冷却工程）

冷却工程とは、成長工程後に配向集合体、触媒、基材を冷却ガス下に冷却する工程である。成長工程後の配向集合体、触媒、基材は高温状態にあるため、酸素存在環境下に置かれると酸化してしまうおそれがある。それを防ぐために冷却ガス環境下で配向集合体、触媒、基材を例えば400℃以下、さらに好ましくは200℃以下に冷却する。冷却ガスとしては不活性ガスが好ましく、特に安全性、コストなどの点から窒素であることが好ましい。

[0045] （製造装置）

本発明の実施に用いる製造装置は、触媒基材を受容する成長炉（反応チャンバ）を備え、CVD法によりCNT構造体を成長させることができるものであれば、特に限定されず、熱CVD炉、MOCVD反応炉等の装置を使用できる。CNT構造体の製造効率を高める観点からは、還元ガス及び原料ガスをガスシャワーによって触媒基材上の触媒に供給するのが好ましく、以下、触媒基材に対し概ね直交するようにガス流を噴出可能なシャワーヘッドを備えた装置の例も挙げて説明する。

[0046] <バッチ式製造装置の一例>

本発明に適用されるCNT構造体を製造する装置（以下、「CNT製造装置」又は単に「装置」と言う。）100を図1に模式的に示す。この装置100は、石英からなる反応炉102と、反応炉102を外囲するように設けられた、例えば抵抗発熱コイルなどからなる加熱器104と、還元ガス及び原料ガスを供給すべく反応炉102の一端に接続されたガス供給口106と、反応炉102の他端に接続された排気口108と、基材を固定する石英からなるホルダー110とを含み構成される。さらに図示していないが、還元ガス及び原料ガスの流量を制御するため、流量制御弁及び圧力制御弁などを含む制御装置を適所に付設してなる。

[0047] <バッチ式製造装置の他の例>

本発明に適用することのできるCNT製造装置300を図2に模式的に示す。この装置300は、還元ガス、原料ガス、触媒賦活物質等を噴射するシャワーヘッド112を用いる以外は、図1に示す装置と同じ構成である。

[0048] シャワーヘッド112は、各噴出孔の噴射軸線が基材の触媒被膜形成面に概ね直交する向きとなるように配置される。つまりシャワーヘッドに設けられた噴出孔から噴出するガス流の方向が、基材に概ね直交する。

[0049] シャワーヘッド112を用いて還元ガスを噴射すると、還元ガスを基材上に均一に散布することができ、効率良く触媒を還元することができる。結果、基材上に成長する配向集合体の均一性を高めることができ、且つ還元ガスの消費量を削減することもできる。このようなシャワーヘッドを用いて原料

ガスを噴射すると、原料ガスを基材上に均一に散布することができ、効率良く原料ガスを消費することができる。結果、基材上に成長する配向集合体の均一性を高めることができ、且つ原料ガスの消費量を削減することもできる。このようなシャワーヘッドを用いて触媒賦活物質を噴射すると、触媒賦活物質を基板上に均一に散布することができ、触媒の活性が高まると共に寿命が延長するので、配向集合体の成長を長時間継続させることが可能となる。

[0050] <連続製造装置の一例>

本発明に適用することのできるCNT製造装置400を図3に模式的に示す。

図3に示すように、製造装置400は、入口パージ部1、フォーメーションユニット2、成長ユニット3、冷却ユニット4、出口パージ部5、搬送ユニット6、接続部7, 8, 9、ガス混入防止手段11, 12, 13を有する。

[0051] [入口パージ部1]

入口パージ部1は、触媒基材10の入口から炉内へ外気が混入することを防止するための装置一式である。製造装置400内に搬送された触媒基材10の周囲環境を窒素などの不活性パージガスで置換する機能を有する。具体的には、パージガスを保持するためのチャンバ、パージガスを噴射するための噴射部などを有する。

[0052] [フォーメーションユニット2]

フォーメーションユニット2は、フォーメーション工程を実現するための装置一式である。具体的には、還元ガスを保持するためのフォーメーション炉2A、還元ガスを噴射するための還元ガス噴射部2B、並びに触媒及び還元ガスの少なくとも一方を加熱するためのヒーター2Cなどを有する。

[0053] [成長ユニット3]

成長ユニット3は、成長工程を実現するための装置一式である。具体的には、成長炉3A、原料ガスを触媒基材10上に噴射するための原料ガス噴射部3B、並びに触媒及び原料ガスの少なくとも一方を加熱するためのヒータ

ー 3 C を含んでいる。成長ユニット 3 の上部には排気口 3 D が設けられている。

[0054] 〔冷却ユニット 4〕

冷却ユニット 4 は、配向集合体が成長した触媒基材 1 O を冷却する冷却工程を実現する装置一式である。具体的には、冷却ガスを保持するための冷却炉 4 A、水冷式の場合は冷却炉内空間を囲むように配置した水冷冷却管 4 C、空冷式の場合は冷却炉内に冷却ガスを噴射する冷却ガス噴射部 4 B を有する。

[0055] 〔出口パージ部 5〕

出口パージ部 5 は、触媒基材 1 O の出口から炉内へ外気が混入することを防止するための装置一式である。触媒基材 1 O の周囲環境を窒素などの不活性パージガス環境にする機能を有する。具体的には、パージガスを保持するためのチャンバ、パージガスを噴射するための噴射部などを有する。

[0056] 〔搬送ユニット 6〕

搬送ユニット 6 は、製造装置の炉内に触媒基材 1 O を搬送するための装置一式である。具体的には、ベルトコンベア方式におけるメッシュベルト 6 A、減速機付き電動モータを用いたベルト駆動部 6 B などを有する。

[0057] 〔接続部 7, 8, 9〕

接続部 7、8、9 は、各ユニットの炉内空間を空間的に接続する装置一式である。具体的には、触媒基材 1 O の周囲環境と外気を遮断し、触媒基材 1 O をユニットからユニットへ通過させることができる炉又はチャンバなどが挙げられる。

[0058] 〔ガス混入防止手段 1 1, 1 2, 1 3〕

ガス混入防止手段 1 1, 1 2, 1 3 は、製造装置 1 0 0 内の隣接する炉（フォーメーション炉 2 A、成長炉 3 A、冷却炉 4 A）間でガス同士が相互に混入することを防止するための装置一式であり、接続部 7, 8, 9 に設置される。ガス混入防止手段 1 1, 1 2, 1 3 は、各炉における触媒基材 1 O の入口及び出口の開口面に沿って窒素等のシールガスを噴出するシールガス噴

射部 11B, 12B, 13B と、主に噴射されたシールガスを外部に排気する排気部 11A, 12A, 13A とを、それぞれ有する。

[0059] メッシュベルト 6A に載置された触媒基材 10 は装置入口から入口パージ部 1 の炉内へと搬送され、以降、各炉内で処理を受けた後、出口パージ部 5 から装置出口を介して装置外部に搬送される。

[0060] (炭素ナノ構造体)

本発明の製造方法によれば、上述のようにして高品質な CNT 構造体を高効率に製造可能であるが、CNT 構造体に限らず、公知文献を参照して適宜製造条件を設定することにより、カーボンナノコイル等その他、CVD 法により触媒表面上に成長させることが可能な、sp² 混成軌道からなる炭素を含む、種々の炭素ナノ構造体を製造することができる。前記公知文献としては、例えば、特開 2009-127059 号公報（ダイヤモンドライクカーボン）、特開 2013-86993 号公報（グラフェン）、特開 2001-192204 号公報（コイル・ツイスト）、及び特開 2003-277029 号公報（フラーレン）などが挙げられる。もちろん、カーボンナノチューブからなる CNT 構造体を製造することができる。

[0061] 以下、本発明の製造方法により得られる CNT 構造体について説明する。なお、CNT 構造体は、本発明の製造方法により直接的には配向集合体として得られる。当該集合体を、例えば、物理的、化学的又は機械的な剥離方法、具体的には、電場、磁場、遠心力又は表面張力を用いて剥離する方法や、ピンセットやカッターブレードを用いて機械的に直接剥ぎ取る方法や、真空ポンプによる吸引等の圧力や熱により剥離する方法などにより、触媒基材から剥離することで、バルク状態の CNT 構造体や、粉体状態の CNT 構造体を得ることができる。

[0062] ここで、本発明の製造方法により配向集合体として得られる CNT 構造体は、その比表面積は、 $600\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $2500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下となる。また、得られる CNT 構造体の比表面積は $700\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $800\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、 $1400\text{ m}^2/\text{g}$ 以下で

あることが更に好ましい。更に、CNT構造体が主として開口したものにあっては、比表面積が $1300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。なお、本発明において、「比表面積」とは、BET法を用いて測定した窒素吸着比表面積を指す。

[0063] また、本発明の製造方法により得られるCNT構造体は、精製処理を行わなくても、その純度を98%以上とすることができ、99.9%以上とすることが好ましい。本発明の製造方法により得られるCNT構造体には不純物が殆ど混入しておらず、CNT構造体本来の諸特性を十分に発揮することができる。なお、純度は、蛍光X線を用いた元素分析により求める。

[0064] ここで、本発明の製造方法によるCNT構造体の収量は、 $1.8\text{ mg}/\text{cm}^2$ 以上であることが好ましく、 $2.5\text{ mg}/\text{cm}^2$ 以上であることがより好ましい。なお、本発明において収量は以下の式により算出するものとする。

(収量) = (CNT構造体の製造前後での基材重量差) / (基材の触媒担持面積)

[0065] 本発明の製造方法において、炭素変換効率は、2.0%以上であることが好ましく、3.8%以上であることがより好ましい。なお、本発明において「炭素変換効率」とは、(製造されたCNT構造体の重量) / (炉内に導入した全炭素重量) $\times 100$ [%] を意味し、「炉内に導入した全炭素流量」は、理想気体近似の仮定のもと、ガス流量、原料ガスの炭素濃度及び成長時間の、以上3つの値から算出することができる。

[0066] CNT構造体は、既述のとおりCNTを含む炭素ナノ構造体であり、CNTの他、任意の炭素ナノ構造体、例えば、非円筒形状の炭素ナノ構造体が含まれていてもよい。また、CNT構造体は、単層カーボンナノチューブであってもよいし、多層カーボンナノチューブであってもよいが、本発明の製造方法によれば単層カーボンナノチューブをより好適に製造することができる。

[0067] 本発明の製造方法により得られるCNT構造体がCNTからなる場合、当該CNTの平均直径(A_v)としては、0.5nm以上であることが好まし

く、1 nm以上であることが更に好ましく、15 nm以下であることが好ましく、10 nm以下であることが更に好ましい。CNTの平均直径 (A_v) は、通常、透過型電子顕微鏡を用いてCNTを100本測定して求める。

[0068] また、CNT配向集合体としての重量密度は 0.002 g/cm^3 以上、 0.2 g/cm^3 以下であることが好ましい。重量密度が 0.2 g/cm^3 以下であれば、CNT配向集合体を構成するCNT同士の結びつきが弱くなるので、CNT配向集合体を溶媒などに攪拌した際に、均質に分散させることが容易になる。また、重量密度が 0.002 g/cm^3 以上であれば、CNT配向集合体の一体性を向上させ、バラけることを抑制できるため取扱いが容易になる。

[0069] CNT配向集合体は高い配向度を有していることが好ましい。高い配向度を有するか否かは、以下の1. から3. の少なくともいずれか1つの方法によって評価することができる。

[0070] 1. CNTの長手方向に平行な第1方向と、第1方向に直交する第2方向とからX線を入射してX線回折強度を測定 ($\theta - 2\theta$ 法) した場合に、第2方向からの反射強度が、第1方向からの反射強度より大きくなる θ 角と反射方位とが存在し、かつ第1方向からの反射強度が、第2方向からの反射強度より大きくなる θ 角と反射方位とが存在すること。

[0071] 2. CNTの長手方向に直交する方向からX線を入射して得られた2次元回折パターン像でX線回折強度を測定 (ラウエ法) した場合に、異方性の存在を示す回折ピークパターンが出現すること。

[0072] 3. ヘルマンの配向係数が、 $\theta - 2\theta$ 法又はラウエ法で得られたX線回折強度を用いると0より大きく1より小さいこと、より好ましくは0.25以上、1以下であること。

[0073] CNT配向集合体の高さ (長さ) としては、 $10 \mu\text{m}$ 以上、 10 cm 以下の範囲にあることが好ましい。高さが $10 \mu\text{m}$ 以上であると、配向度が向上する。また高さが 10 cm 以下であると、生成を短時間で行なえるため炭素系不純物の付着を抑制でき、比表面積を向上できる。

[0074] CNT配向集合体のG/D比は好ましくは2以上、より好ましくは4以上である。G/D比とはCNTの品質を評価するのに一般的に用いられている指標である。ラマン分光装置によって測定されるCNTのラマンスペクトルには、Gバンド（ 1600 cm^{-1} 付近）とDバンド（ 1350 cm^{-1} 付近）と呼ばれる振動モードが観測される。GバンドはCNTの円筒面であるグラファイトの六方格子構造由来の振動モードであり、Dバンドは非晶箇所由来する振動モードである。よって、GバンドとDバンドのピーク強度比（G/D比）が高いものほど、結晶性の高いCNTと評価できる。

[0075] 本発明の製造方法により得られるCNTは、共鳴ラマン散乱法（励起波長 532 nm ）で測定したラマンスペクトルにおいて、 1590 cm^{-1} 付近（具体的には、 1580 cm^{-1} 以上且つ 1600 cm^{-1} 以下の範囲）に現れるG+バンドのピーク強度を I_{G+} とし、 1500 cm^{-1} 以上且つ 1560 cm^{-1} 以下の範囲に現れる n 個（ n は1以上の整数）のG-バンドの k 番目のピーク強度を I_{BWF}^k としたとき、

[数1]

$$0.6 \leq \left(\sum_{k=1}^n I_{BWF}^k \right) / I_{G+}$$

となることが好ましい。

[0076] 1590 cm^{-1} 付近に現れるGバンドは、グラファイト物質に共通して現れるスペクトルであり、グラファイトの場合は 1585 cm^{-1} 付近に現れる。CNTの場合には円筒構造の曲率により縮退が解けて、GバンドがG+バンドとG-バンドの2つに分裂する。G+バンドは直径に依らずほぼ 1590 cm^{-1} 付近に現れるのに対して、G-バンドはCNTの直径および螺旋度に依存するため、含まれるCNTの種類に応じて複数現れることになる。金属性CNTのG-バンドは、半導体性CNTのG-バンドより低い振動数（ $1500 \sim 1560\text{ cm}^{-1}$ ）に現れ、B r i t e - W i n g n e r - F a n o（BWF）と呼ばれるスペクトルのフィッティング関数に良く合うので、BWFピークと呼ばれることもある。そのため、 1500 cm^{-1} 以上且つ1

560 cm^{-1} 以下の範囲に検出された n 個のGバンドのピーク強度 I^1_{BWF} , I^2_{BWF} , $\dots$, I^n_{BWF} の合計のピーク強度をG+バンドのピーク強度 $I_{\text{G+}}$ で除した値（以下、「ピーク強度比 R 」と称する。）は、製造されたCNT中の金属性CNTの含有量と相関する指標と考えられる。

[0077] 本発明の製造方法によるCNTでは、従来にない高い含有量で金属性CNTを含むことから、 1500 cm^{-1} 以上且つ 1560 cm^{-1} 以下の範囲のGバンドのピークが明確に検出される。しかも、ピーク強度比 R は0.6以上という従来にない高い値を示す。

[0078] 本発明の製造方法によるCNTは、励起波長 532 nm のラマンスペクトルにおいて、 100 cm^{-1} 以上且つ 350 cm^{-1} 以下の範囲に現れるRBMピーク中の最大ピークが 200 cm^{-1} 以上且つ 270 cm^{-1} 以下の範囲に現れる。 200 cm^{-1} 以上且つ 270 cm^{-1} 以下の範囲に現れるRBMピークは、直径が 0.92 nm 以上且つ 1.24 nm 以下程度の細径の単層CNTに由来し、片浦プロットとの対応から金属CNTであると判断でき、本発明のCNTは直径 1 nm 程度の金属CNTを多く含有していると考えられる。

実施例

[0079] 以下に実施例を挙げて、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。以下、1, 3-ブタジエン骨格を少なくとも1つ有する炭化水素を「1, 3-ブタジエン類」という場合があり、また、アレン骨格を少なくとも1つ有する炭化水素を「アレン類」という場合がある。

[0080] （基材）

縦 500 mm ×横 500 mm 、厚さ 0.6 mm のFe-Cr合金SUS430（JFEスチール株式会社製、Cr:18質量%）の平板を用意した。レーザ顕微鏡を用いて複数個所の表面粗さを測定したところ、算術平均粗さ $R_a \div 0.063\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0081] （触媒の形成）

上記の基材上に以下のような方法で触媒を形成した。まず、アルミニウム

トリ-sec-ブトキシド 1.9 g を 2-プロパノール 100 mL (78 g) に溶解させ、安定剤としてトリイソプロパノールアミン 0.9 g を加えて溶解させて、アルミナ膜形成用コーティング剤を作製した。ディップコーティングにより、室温 25℃、相対湿度 50% の環境下で基材上に上述のアルミナ膜形成用コーティング剤を塗布した。塗布条件としては、基材を浸漬後、20 秒間保持して、10 mm/秒の引き上げ速度で基板を引き上げた後、5 分間風乾した。次に、300℃の空気環境下で 30 分間加熱した後、室温まで冷却した。これにより、基材上に膜厚 40 nm のアルミナ膜を形成した。

[0082] 続いて、酢酸鉄 174 mg を 2-プロパノール 100 mL に溶解させ、安定剤としてトリイソプロパノールアミン 190 mg を加えて溶解させて、鉄膜コーティング剤を作製した。ディップコーティングにより、室温 25℃、相対湿度 50% の環境下で、アルミナ膜が成膜された基材上に鉄膜コーティング剤を塗布した。塗布条件としては、基材を浸漬後、20 秒間保持して、3 mm/秒の引き上げ速度で基板を引き上げた後、5 分間風乾した。次に、100℃の空気環境下で、30 分加熱した後、室温まで冷却した。これにより、膜厚 3 nm の触媒生成膜を形成した。

[0083] 以下、全ての実験例において、このように触媒が形成された基材を用いた。

[0084] (実験例 1)

図 1 に示すようなバッチ式成長炉内でフォーメーション工程と成長工程とを順次行うことで CNT を製造した。前述の触媒基材を縦 40 mm × 横 40 mm の大きさに切り出したものを触媒基材として用い、フォーメーション工程、成長工程を順次行なって基材表面に CNT を製造した。各工程におけるガス流量、ガスの組成、加熱器の設定温度、及び処理時間を表 1 に示す。

[0085]

[表1]

工程	ガス流量 [sccm]	原料ガスの組成 [体積%]				温度 [°C]	処理時間 [分]
		C ₂ H ₄	H ₂ O	H ₂	N ₂		
フォーメーション	3000	–	–	100.00	–	750	23
成長	2000	10.00	0.03	–	残り	800	10

[0086] 触媒基材を設置する位置を変更することで原料ガス加熱時間を調整し、製造されるCNTの収量及び比表面積のバランスが最も良い基材位置を決定した。まず始めに、触媒基材を設置しないで成長工程を実施し、基材設置位置近傍のガスを約200sccm吸引サンプリングしてガス分析を実施した。分析結果を表2に示す。

なお、「原料ガス加熱時間」とは、原料ガスが炉内加熱領域に入ってから触媒基材に到達するまでの概算平均時間であり、以下の式により求められる。

$$\text{原料ガス加熱時間 [min]} = \left(\text{基材より上流側の加熱領域体積 [mL]} \right) / \left\{ \left(\text{ガス流量 [sccm]} \right) \times \left(\text{炉温度 [K]} \right) \times 1 / \left(273 [\text{K}] \right) \right\}$$

[0087] [表2]

工程	接触ガスの組成 [体積%]										
	CPD	indene	C ₂ H ₂	pC ₃ H ₄	VA	2B	aC ₃ H ₄	13BD	t-PPL	C ₁₀ H ₈	H ₂ O
成長	0.0545	0.0036	0.2153	0.0137	0.0167	0.0020	0.0054	0.2593	0.0014	0.0078	0.0221

[0088] 表2中、CPDはシクロペンタジエン、indeneはインデン(C₉H₈)、pC₃H₄はメチルアセチレン(プロピン)、VAはビニルアセチレン、2Bは2-ブチン、aC₃H₄はプロパジエン(アレン)、13BDは1,3-ブタジエン、t-PPLはt-ピペリレン、C₁₀H₈はナフタレンを意味する。以下の表においても同様である。表2以外の成分として、シクロペンタジエン類としてはメチルシクロペンタジエンが、1,3-ブタジエン類としてはイソプレン(IP)、c-ピペリレン(c-PPL)が、アセチレン類

としては1-ブチン、ジアセチレン、フェニルアセチレンが、アレン類としては1,2-ブタジエンが、排気タール主成分のPAHsとしてはアセナフチレン、ビフェニル、フルオレン、フェナントレン、アントラセンが、それぞれ極微量（10ppm以下）検出された。また、その他の成分として、水素、メタン、エチレン、エタン、プロピレン、ベンゼン、トルエン、スチレンなどが検出された。この実験例では原料ガス中の炭化水素はエチレンのみであり、シクロペンテンが含まれないため、「比較例1」とする。

[0089] 上記条件で得られたCNTの特性を評価した。なお、日本分光（株）製RMP-330（励起波長532nm）を用いてCNTのラマンスペクトルの測定し、G/D比を得た。また、純度は蛍光X線測定による。以下の特性評価も同様に行った。結果を表3に示す。

[0090] [表3]

	収量 [mg/cm ²]	比表面積 [m ² /g]	G/D	純度 [%]	炭素変換効率 [%]
比較例1	2.0	1056	4.7	99	1.5

[0091] （実験例2）

実験例1と同様の製造装置を用い、成長工程における原料ガスの組成を表4のように変更してCNTを製造した。表4に記載しない諸条件は実験例1と同様とした。

[0092] [表4]

	ガス流量 [sccm]	原料ガスの組成 [体積%]					炭素濃度 [体積%]	温度 [°C]
		CPE	C ₂ H ₂	H ₂	H ₂ O	N ₂		
実施例2-1	5000	0.2	0.25	0.3	0.0050	残り	1.5	760
実施例2-2		0.6	0.00	0.4	0.0100		3	760
実施例2-3		1.20		0.80	0.0200		6	750
実施例2-4		1.80		1.20	0.0300		9	750
実施例2-5		2.40		1.60	0.0400		12	750

[0093] 表4中、CPEはシクロペンテンを意味する。以下の表においても同様で

ある。各条件において、C P E濃度を変えることで原料ガス中の炭素濃度を変えて実験を行った。また、原料ガスに添加する水素 H_2 および触媒賦活物質 H_2O の濃度は、炭素濃度に比例するように変更した。なお、表中の C_2H_2 の体積％が0.00％であるとは、原料ガスが C_2H_2 を意図的に含んでいないことを意味する。

[0094] 触媒基材を設置する位置を変更することで原料ガス加熱時間を調整した。まず始めに、触媒基材を設置しないで成長工程を実施し、基材設置位置近傍のガスを約200 s c c m吸引サンプリングしてガス分析を実施した。代表例として、実施例2-1～2-3の分析結果を表5に示す。

[0095] [表5]

	接触ガスの組成 [体積％]									
	CPD	indene	13BD	t-PPL	C_2H_2	pC_3H_4	VA	aC_3H_4	$C_{10}H_8$	H_2O
実施例2-1	0.1525	0.00123	0.000851	0.00244	0.264	0.0003	0.0002	0.0005	0.000546	0.0073
実施例2-2	0.5382	0.000486	0.001503	0.00445	0.0035	0.0003	0	0.0007	0.000971	0.0142
実施例2-3	1.035046	0.001829	0.00391	0.00899	0.0000	0.00053	0.000219	0.000892	0.003999	0.02633

[0096] 表5以外の成分として、シクロペンタジエン類としてはメチルシクロペンタジエンが、アセチレン類としてはフェニルアセチレンが、1,3-ブタジエン類としてはイソプレン（I P）が、それぞれ極微量（数p p m以下）検出された。排気タール主成分のP A H sとしてはナフタレンが最も多く100 p p m以下、その他成分はアセナフチレン、ビフェニル、フルオレン、フェナントレン、アントラセンが微量（10 p p m以下）検出された。また、その他成分として、水素、メタン、エチレン、プロピレン、シクロペンテンなどが検出された。

[0097] その結果、成長工程中において、原料ガスとして導入したシクロペンテンの約70～90％がシクロペンタジエンに変換し、導入したアセチレンの90％以上がそのままアセチレンとして、触媒に接触していることが判明した。

[0098] 各条件で得られたC N Tの特性を評価した。結果を表6に示す。

[0099] [表6]

	収量 [mg/cm ²]	比表面積 [m ² /g]	G/D	純度 [%]	炭素変換効率 [%]
実施例2-1	1.8	1346	6.3	99	7.2
実施例2-2	1.9	1158	5.9	99	3.8
実施例2-3	2.5	927	4.5	99	2.5
実施例2-4	3.4	786	4.1	99	2.3
実施例2-5	4.1	861	4.9	99	2.0

[0100] C P E濃度を0.2%以上とした実施例2-1～2-3では、原料ガスがエチレンの場合（比較例1）と比較して、比表面積、G/D比、収量のいずれもほぼ同等以上を維持しつつ、炭素変換効率が1.6～4.8倍程度に向上した。また、C P E濃度を1.2%以上とした実施例2-4、2-5では、比較例1と比較して、比表面積を700m²/g以上に維持しつつ、収量が約1.7～2倍程度に増加することが示された。また、炭素変換効率も約1.3～1.5倍程度に向上することが示された。さらに、実施例2-1～2-5のいずれも、純度は99%であった。なお、実施例2-1～2-3では、生成されるナフタレン濃度を約1/2以下に低減できたことも確認された。すなわち、副反応生成物の発生を抑制することができた。

産業上の利用可能性

[0101] 本発明のカーボンナノチューブを含む炭素ナノ構造体の製造方法によれば、カーボンナノチューブを含む炭素ナノ構造体を高品質且つ高効率に製造することができる。

符号の説明

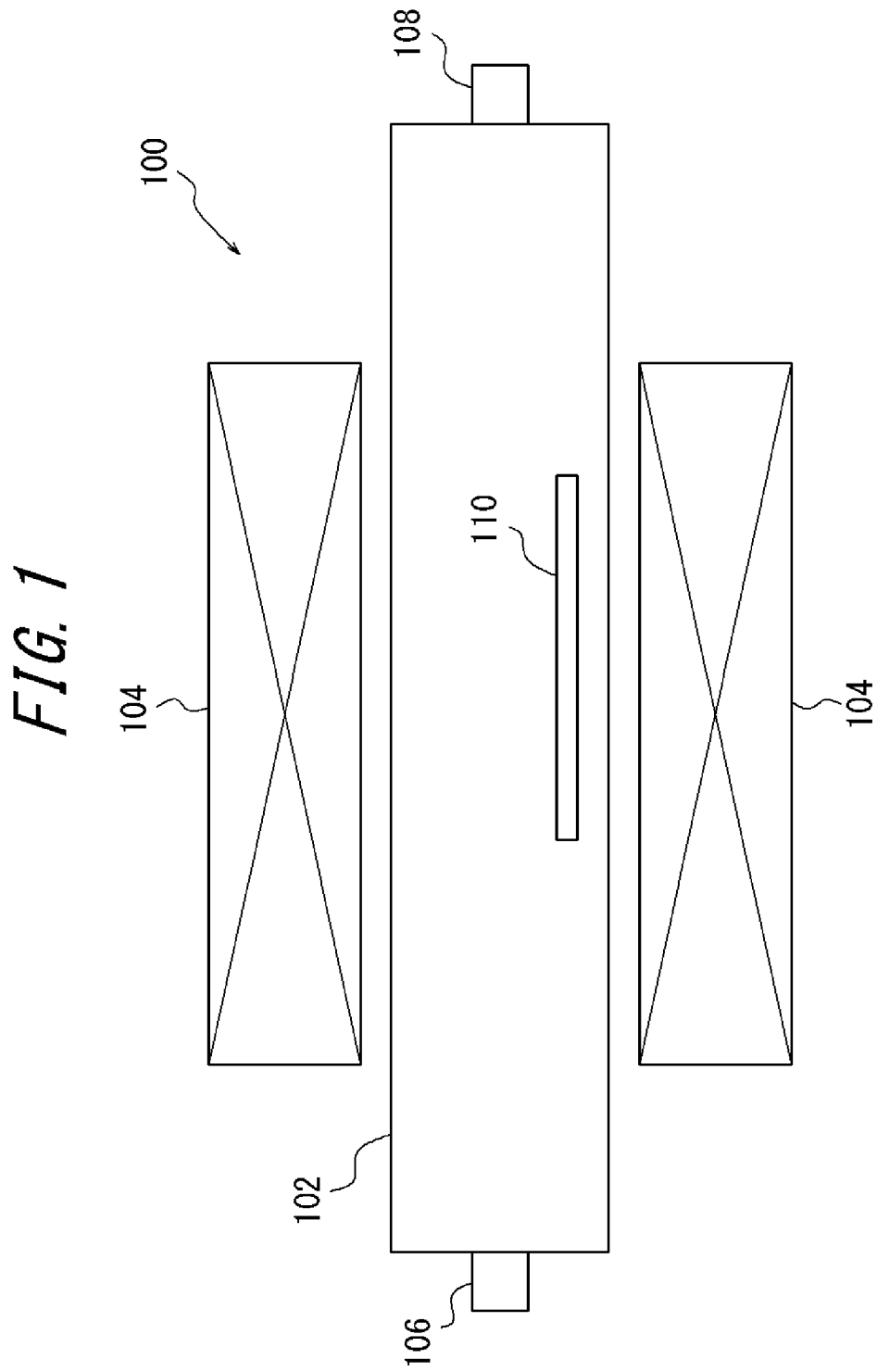
[0102] 100, 300, 400 CNT製造装置
 102 反応炉
 104 加熱器
 106 ガス供給口

- 108 排気口
- 110 ホルダー
- 112 シャワーヘッド
- 1 入り口パージ部
- 2 フォーメーションユニット
- 3 成長ユニット
- 4 冷却ユニット
- 5 出口パージ部
- 6 搬送ユニット
- 7, 8, 9 接続部
- 10 触媒基材
- 11, 12, 13 ガス混入防止手段

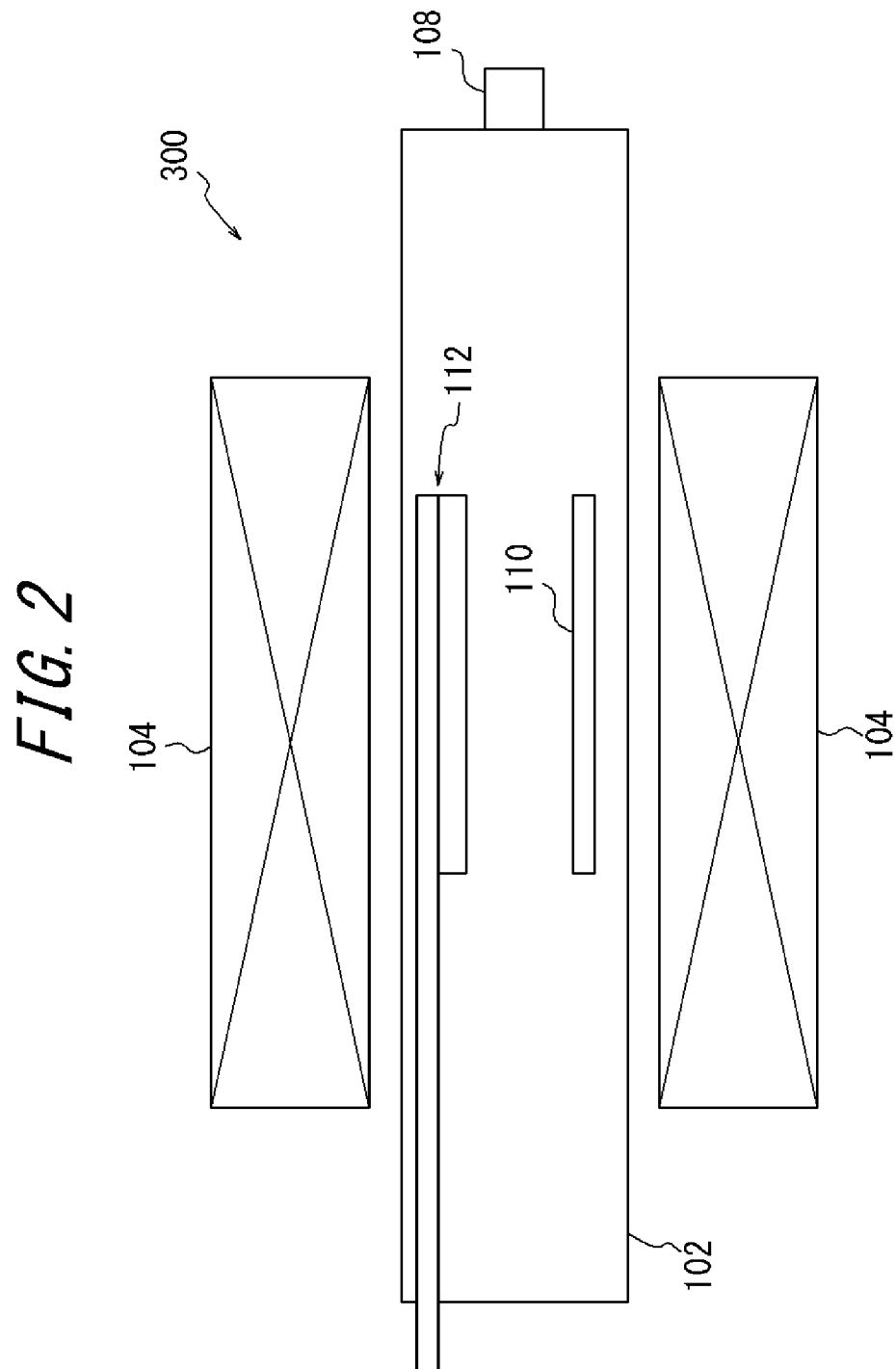
請求の範囲

- [請求項1] 原料ガスを触媒に供給し、化学気相成長法によってカーボンナノチューブを含む炭素ナノ構造体を成長させるカーボンナノチューブを含む炭素ナノ構造体の製造方法であって、
- 前記原料ガスがシクロペンテンを含み、
- 前記カーボンナノチューブを含む炭素ナノ構造体の比表面積が $600 \sim 2500 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、かつ蛍光X線測定による純度が98%以上であることを特徴とする、カーボンナノチューブを含む炭素ナノ構造体の製造方法。
- [請求項2] 前記原料ガスが、触媒賦活物質及び／又は水素分子をさらに含む、請求項1に記載のカーボンナノチューブを含む炭素ナノ構造体の製造方法。
- [請求項3] 前記原料ガスに含まれるシクロペンテンの体積濃度が0.2%以上である、請求項1又は2に記載のカーボンナノチューブを含む炭素ナノ構造体の製造方法。
- [請求項4] 前記触媒が基材表面に担持されており、前記原料ガスをガスシャワーによって前記触媒に供給する、請求項1～3のいずれか1項に記載のカーボンナノチューブを含む炭素ナノ構造体の製造方法。
- [請求項5] 前記カーボンナノチューブを含む炭素ナノ構造体がカーボンナノチューブからなる、請求項1～4のいずれか1項に記載のカーボンナノチューブを含む炭素ナノ構造体の製造方法。

[図1]

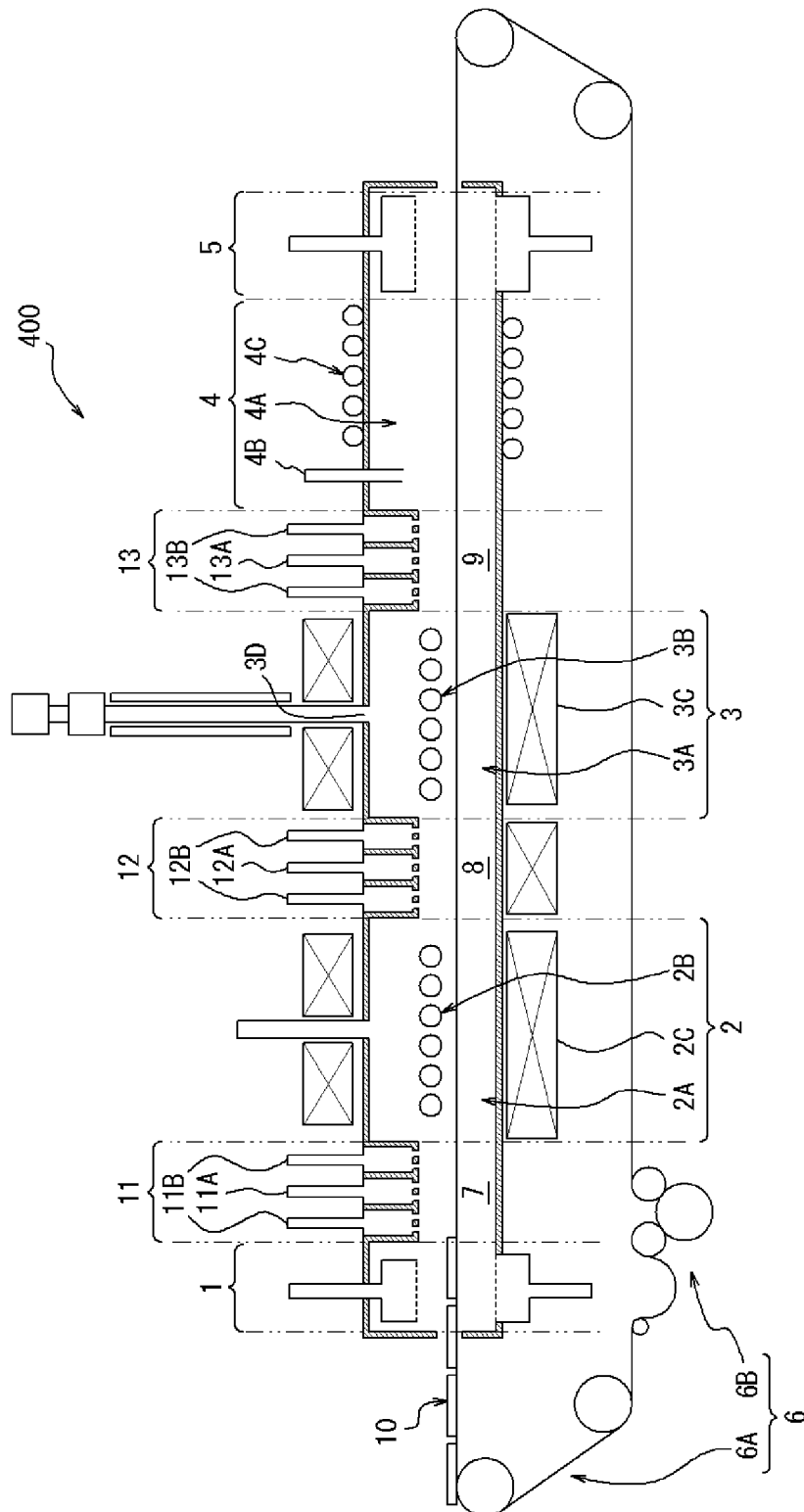


[図2]



[図3]

FIG. 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/001521

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B31/02(2006.01)i, B01J23/745(2006.01)i

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)

C01B31/02, B01J21/00-38/74

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-173889 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 12 August 2010 (12.08.2010), claims; paragraph [0002] to [0003], [0005], [0021] to [0022] (Family: none)	1-5
A	JP 2008-56523 A (Toray Industries, Inc.), 13 March 2008 (13.03.2008), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2003-238125 A (Toray Industries, Inc.), 27 August 2003 (27.08.2003), entire text (Family: none)	1-5



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

11 May 2016 (11.05.16)

Date of mailing of the international search report

24 May 2016 (24.05.16)

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/JP2016/001521

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-135439 A (Applied Materials Inc.), 18 June 2009 (18.06.2009), entire text & US 2009/0093128 A1 entire text & CN 101407909 A & KR 10-2009-0036082 A	1-5
A	JP 6-345413 A (Mitsui Engineering & Shipbuilding Co., Ltd.), 20 December 1994 (20.12.1994), entire text (Family: none)	1-5
P,X	WO 2015/045427 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 02 April 2015 (02.04.2015), claims (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01B31/02(2006.01)i, B01J23/745(2006.01)i

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))

Int.Cl. C01B31/02, B01J21/00-38/74

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 (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 2010-173889 A (昭和電工株式会社) 2010.08.12, [特許請求の範囲]、[002]～[0003]、[0005]、[0021]～[0022] (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2008-56523 A (東レ株式会社) 2008.03.13, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2003-238125 A (東レ株式会社) 2003.08.27, 全文 (ファミリーなし)	1-5

☒ 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矛盾するものではなく、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

11.05.2016

国際調査報告の発送日

24.05.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

廣野 知子

4G

9266

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 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
A	JP 2009-135439 A (アプライド マテリアルズ インコーポレイテッド) 2009.06.18, 全文 & US 2009/0093128 A1, 全文 & CN 101407909 A & KR 10-2009-0036082 A	1 - 5
A	JP 6-345413 A (三井造船株式会社) 1994.12.20, 全文 (ファミリーなし)	1 - 5
P, X	WO 2015/045427 A1 (日本ゼオン株式会社) 2015.04.02, [特許請求の範囲] (ファミリーなし)	1 - 5