



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106430152 A

(43)申请公布日 2017.02.22

(21)申请号 201610822916.4

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2009.12.28

C01B 32/162(2017.01)

(30)优先权数据

2009-001586 2009.01.07 JP

2009-144716 2009.06.17 JP

12/318,443 2008.12.30 US

(62)分案原申请数据

200980153232.8 2009.12.28

(71)申请人 独立行政法人产业技术综合研究所

地址 日本东京

(72)发明人 畠贤治 D·N·弗塔巴 汤村守雄

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 李帆

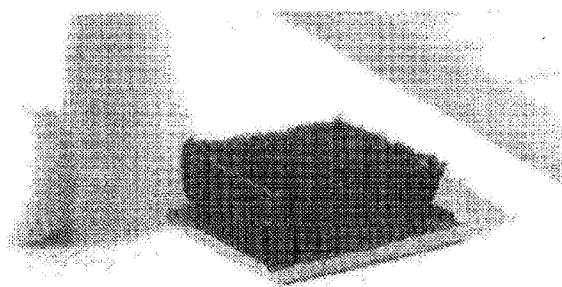
权利要求书1页 说明书34页 附图39页

(54)发明名称

取向单层碳纳米管集合体及其制造方法

(57)摘要

本发明涉及取向单层碳纳米管集合体、块状取向单层碳纳米管集合体、粉体状取向单层碳纳米管集合体、及其制造方法。本发明提供一种取向单层碳纳米管集合体,可以容易制造,比表面积大,一根一根的碳纳米管(CNT)取向于规则的方向,且松密度低,因此具有成型加工性。所述取向单层碳纳米管集合体具备:基板、设置于该基板上且个数密度为 $1 \times 10^{10} \sim 5 \times 10^{13}$ 个/ cm^2 的催化剂微粒、从该催化剂微粒成长的多个单层CNT,其中,所述多个单层CNT,比表面积为 $600 \text{m}^2/\text{g} \sim 2600 \text{m}^2/\text{g}$,且重量密度为 $0.002 \text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.2 \text{g}/\text{cm}^3$,并且其取向度用特定的条件来定义。



1. 一种取向单层碳纳米管集合体,其是由多个单层碳纳米管取向而构成的取向单层碳纳米管集合体,其特征在于,所述取向单层碳纳米管集合体的比表面积为 $600\text{m}^2/\text{g}\sim 2500\text{m}^2/\text{g}$ 、使用荧光X射线测定得到的碳纯度为98质量%以上、用BJH法从液氮的77K的吸附等温线求出的细孔径分布极大值为5nm以上且100nm以下,且取向度用基于强度曲线而计算出的赫尔曼取向系数大于0.1且小于1的值来定义,所述强度曲线是从对扫描式电子显微镜图像或原子力显微镜图像进行高速傅立叶变换得到的图像而得到的。

2. 权利要求1所述的取向单层碳纳米管集合体,其特征在于,具有 $0.002\sim 0.2\text{g}/\text{cm}^3$ 的重量密度。

取向单层碳纳米管集合体及其制造方法

[0001] 本申请是申请日为2009年12月28日、申请号为200980153232.8、发明名称为“取向单层碳纳米管集合体、块状取向单层碳纳米管集合体、粉体状取向单层碳纳米管集合体、及其制造方法”的发明专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及包含块状及粉体状的取向单层碳纳米管集合体,涉及实现了形状加工性优异、以前所没有的高纯度化、高比表面积化、大尺寸化的取向单层碳纳米管集合体、块状取向单层碳纳米管集合体、粉体状取向单层碳纳米管集合体、及其制造方法。

背景技术

[0003] 近年来,正在期待碳纳米管(以下也称为CNT)向电子器件材料、光学元件材料、导电性材料、及生物体关联材料等功能性新原材料的发展,正在精力充沛地开展对其用途、品质、及批量生产性等的研究。

[0004] 在CNT中尤其是单层CNT,电特性(极高的电流密度)、热特性(与金刚石相匹敌的热传导度)、光学特性(光通信带波长范围的发光)、氢贮藏能力以及金属催化剂负载能力等各种特性优异,还具备半导体和金属的双方特性,因此,作为电子器件、蓄电器件的电极、MEMS部件、及功能性复合材料的填充物等材料备受注目。

[0005] 在这些用途中使用单层CNT的场合,通常用多根单层CNT聚集而成的单层CNT结构体。另外,为了有效利用单层CNT,必须对结构体的形状、以及结构、还有构成结构体的单层CNT的配置、密度等结构进行控制。

[0006] 但是,刚合成之后,由多个CNT组成的CNT集合体不具有所希望的形态、形状,因此需要对合成的CNT集合体进行成形加工,制造具有所希望的形状、结构、特性的单层CNT结构体。

[0007] 在实现组装为上述的各种器件及部件的单层CNT集合体方面,能够容易成形加工为各种各样的形态、形状的、即具有成型加工性的单层CNT集合体实现了很大的效果。

[0008] 另一方面,CNT因很强的范德瓦耳斯力而非常容易紧挨在一起,许多CNT紧挨着容易形成大的无秩序、无取向的束。而且一旦拆开成为无秩序、无取向的束再构筑成所希望的形状极其困难。

[0009] 因此,为了使单层CNT集合体具有成型加工性,优选构成集合体的各单层CNT彼此不因束化而过强地结合,而是非常松弛地结合。

[0010] 这种单层CNT集合体由于一面保持一体性一面实施高密度化处理而成形为所希望的形状,且容易均匀地分散到溶液等中,因此具有优异的成型加工性。

[0011] 进一步,为了有效利用单层CNT,当构成CNT集合体的一根一根的CNT取向于规则的方向时,能够使各CNT的功能的方向性一致,作为结果,能够得到高功能的CNT集合体。例如,在非专利文献Nano Letters杂志、第3卷(2003年)、第647页中记载有将单层CNT纺成丝状得到由取向后的单层CNT形成的纤维的方法。用这种方法制成的纤维状单层CNT集合体显示良

好的取向性,但因束化而得不到较高的比表面积,另外,拆开束中的单层CNT再构筑成所希望形状极其困难。

[0012] 另外,单层CNT由于包含将石墨层卷起的结构,因此存在具有较高的比表面积这种特征。因此,正在期待适合于催化剂的载体或能量·物质贮藏材料、或超级电容器的电极材料或促动器、及复合材料的填充物等。

[0013] 现有的单层CNT集合体由于含有比表面积低的金属杂质、及碳杂质,及/或由于单层CNT束化且氮原子不能在束内的CNT彼此间的间隙扩散,因此比表面积小。例如,代表性的Carbon Nanotechnologies 社的HiPco单层CNT由于根据Nano Letters杂志、第二卷(2002年)、第385~388页的记载含有金属杂质,因此比表面积在成长后的状态下为 $524\text{m}^2/\text{g}$,当实施精制、开口处理时,会促进束化,因此停留在 $861\text{m}^2/\text{g}$,大幅度地低于理论计算的 $2600\text{m}^2/\text{g}$ 左右的比表面积的极限。另外,本事例的CNT无取向、无秩序,将CNT再构筑成具有取向的形状极其困难。

[0014] 这样,在现有技术中,刚合成后的单层CNT含有金属杂质,及/或无取向,当通过成形加工而具有取向性,或通过精制处理除去杂质时,会促进束化,得不到高的比表面积,另外,也不具有成型加工性。

[0015] 虽然预测如果创新研制出具有向各种形态、形状的形状加工性、比表面积大且具备取向性的单层CNT集合体,则CNT的应用领域会飞跃地扩大,但因上述的理由,利用现有技术制造比表面积大、具备取向性且具备向各种形态、形状成型加工性的取向CNT集合体极其困难。

[0016] 在CNT的一个制造方法中,得知有化学气相成长法(以下也称为CVD法)(希望参照专利文献1等)。该方法以在约 $500^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ 的高温气氛下使碳化合物与催化剂的金属微粒接触为特征,可以在使催化剂的种类及配置、或碳化合物的种类及反应条件等方式发生各种变化的条件下进行CNT的制造。但是,在现有的化学气相成长法中,催化剂容易失活,CNT不能效率良好地成长。

[0017] 非专利文献1中报告了如下方法,即,本发明人发现通过使极少量的水等催化剂活化物质存在于反应气氛中,催化剂效率会戏剧性地提高,能够更高效地制造单层CNT。

[0018] 在该方法中,通过添加到CNT的合成气氛中的催化剂活化物质,催化剂的活性提高且寿命延长,结果是,以前最长2分钟左右就结束的单层CNT的成长会持续数十分钟,并且催化剂活性也从以前的最大百分之几改善到85%。该结果是,可以得到其高度从以前的最高 $4\mu\text{m}$ 的高度显著增大数百倍(在非专利文献1中,高度为2.5毫米,从 $4\mu\text{m}$ 改善了625倍)的单层CNT集合体。

[0019] 现有技术文献

[0020] 专利文献

[0021] 专利文献1:特开2003-171108号公报

[0022] 专利文献2:国际公开号W0/2006/011655

[0023] 非专利文献

[0024] 非专利文献1:Kenji Hata et al., Water-Assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single-Walled Carbon Nanotubes, SCIENCE, 2004.11.19, Vol.306, pp.1362-1364.

发明内容

[0025] 发明要解决的课题

[0026] 本发明是鉴于这种现有技术的问题点而开发的,其主要目的在于,提供取向单层CNT集合体、块状取向单层CNT集合体、粉体状取向单层CNT集合体、及其制造方法,所述取向单层CNT集合体,重量密度(每单位体积的重量小)低,具有优异的成型加工性,比表面积大,且一根一根的CNT在规则的方向取向。另外,本说明书所说的“取向单层CNT集合体”是指在一定方向成长的多个单层CNT的集合体,“块状取向单层CNT集合体”是指将该取向单层CNT集合体集中从基材剥离而得到的物体,“粉体状取向单层CNT集合体”是指将取向单层CNT集合体从基材剥离并制成粉体的物体。

[0027] 用于解决课题的手段

[0028] 为了解决这种课题,本发明提供了以下手段。

[0029] (1)一种块状取向单层碳纳米管集合体,其具备基材、设置于该基材上的个数密度为 $1 \times 10^{10} \sim 5 \times 10^{13}$ 个/ cm^2 的催化剂微粒、和从该催化剂微粒延伸而形成集合体的单层碳纳米管,其特征在于,所述单层CNT的比表面积为 $600 \text{m}^2/\text{g} \sim 2600 \text{m}^2/\text{g}$,且重量密度为 $0.002 \text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.2 \text{g}/\text{cm}^3$,并且其取向度用下述条件的至少任一个来定义:

[0030] 1.在从与碳纳米管的长度方向平行的第一方向、和与该第一方向垂直的第二方向入射X射线来测定X射线衍射强度(θ - 2θ 法)的情况下,存在来自所述第二方向的反射强度比来自所述第一方向的反射强度大的 θ 角和反射方位,且存在来自所述第一方向的反射强度比来自所述第二方向的反射强度大的 θ 角和反射方位。

[0031] 2.在用二维衍射图像来测定X射线衍射强度(劳厄法)的情况下,出现显示各向异性存在的衍射峰图案,所述二维衍射图像是从与碳纳米管的长度方向垂直的方向入射X射线而得到的。

[0032] 3.赫尔曼(ヘルマン)取向系数大于0.1小于1。

[0033] (2)(1)所述的单层碳纳米管集合体,其特征在于,构成所述取向单层碳纳米管集合体的细孔径的分布极大值在5nm以上且100nm以下。

[0034] (3)(1)或(2)所述的取向单层碳纳米管集合体,其特征在于,构成所述取向单层碳纳米管集合体的单层碳纳米管相互邻接配置,且相互邻接配置的该单层碳纳米管具备不同的外径。

[0035] (4)(1)~(3)中的任一项所述的取向单层碳纳米管集合体,其特征在于,构成所述取向单层碳纳米管集合体的单层碳纳米管的平均外径为1.5nm以上4nm以下,且表示外径分布范围的半宽度大于1nm。

[0036] (5)(1)~(4)中任一项所述的取向单层碳纳米管集合体,其特征在于,碳纯度为95%以上。

[0037] (6)(1)所述的取向单层碳纳米管集合体,其特征在于,上述使用的X射线衍射法是单层碳纳米管间的填料(パッキング)引起的(CP)衍射峰、(002)峰的衍射强度及构成单层碳纳米管的碳六元环结构引起的(100)、(110)峰的衍射强度的平行和垂直的入射方向的衍射峰强度不同的方法。

[0038] (7)(1)~(6)中任一项所述的取向单层碳纳米管集合体,其特征在于,所述基材为

粒状体或线状体。

[0039] (8)(7)所述的取向单层碳纳米管集合体,其特征在于,所述粒状体或线状体的平均直径在10 μ m以上1cm以下。

[0040] (9)一种块状取向单层碳纳米管集合体,其比表面积为600m²/g~2600m²/g,且重量密度为0.002g/cm³~0.2g/cm³,其特征在于,其取向度用下述条件的至少任一个来定义:

[0041] 1.在从与碳纳米管的长度方向平行的第一方向、和与该第一方向垂直的第二方向入射X射线来测定X射线衍射强度(θ -2 θ 法)的情况下,存在来自所述第二方向的反射强度比来自所述第一方向的反射强度大的 θ 角和反射方位,且存在来自所述第一方向的反射强度比来自所述第二方向的反射强度大的 θ 角和反射方位。

[0042] 2.在用二维衍射图像来测定X射线衍射强度(劳厄法)的情况下,出现显示各向异性存在的衍射峰图案,所述二维衍射图像是从与碳纳米管的长度方向垂直的方向入射X射线而得到的。

[0043] 3.赫尔曼取向系数大于0.1小于1。

[0044] (10)(9)所述的块状取向单层碳纳米管集合体,其特征在于,所述取向单层碳纳米管集合体的细孔径的分布极大值在5nm以上且100nm以下。

[0045] (11)(9)或(10)所述的块状取向单层碳纳米管集合体,其特征在于,构成所述取向单层碳纳米管集合体的单层碳纳米管相互邻接配置,且相互邻接配置的该单层碳纳米管具备不同的外径。

[0046] (12)(9)~(11)中任一项所述的块状取向单层碳纳米管集合体,其特征在于,构成取向单层碳纳米管集合体的单层碳纳米管的平均外径为1.5nm以上4nm以下,且表示外径分布范围的半宽度大于1nm。

[0047] (13)(9)~(12)中任一项所述的块状取向单层碳纳米管集合体,其特征在于,碳纯度为95%以上。

[0048] (14)(9)所述的块状取向单层碳纳米管集合体,其特征在于,上述使用的X射线衍射法是单层碳纳米管间的填料引起的(CP)衍射峰、(002)峰的衍射强度及构成单层碳纳米管的碳六元环结构引起的(100)、(110)峰的衍射强度的平行和垂直的入射方向的衍射峰强度不同的方法。

[0049] (15)一种粉体状取向单层碳纳米管集合体,其比表面积为600m²/g~2600m²/g,且重量密度为0.0005g/cm³~0.16g/cm³,其特征在于,其取向度用基于强度曲线而计算出的赫尔曼取向系数大于0.1小于1的值来定义,所述强度曲线是从对扫描式电子显微镜图像或原子力显微镜图像进行高速傅里叶变换得到的图像而得到的。

[0050] (16)(15)所述的粉体状取向单层碳纳米管集合体,其特征在于,所述取向单层碳纳米管集合体的细孔径的分布极大值在5nm以上且100nm以下。

[0051] (17)(15)或(16)所述的粉体状取向单层碳纳米管集合体,其特征在于,构成所述取向单层碳纳米管集合体的单层碳纳米管相互邻接配置,且相互邻接配置的该单层碳纳米管具备不同的外径。

[0052] (18)(15)~(17)中任一项所述的粉体状取向单层碳纳米管集合体,其特征在于,构成所述取向单层碳纳米管集合体的单层碳纳米管的平均外径为1.5nm以上4nm以下,且表示外径分布范围的半宽度大于1nm。

[0053] (19)(15)~(18)中任一项所述的粉体状取向单层碳纳米管集合体,其特征在于,碳纯度为95%以上。

[0054] (20)取向单层碳纳米管集合体的制造方法,该方法在表面具有催化剂微粒的基材上,使取向单层碳纳米管集合体成长,其特征在于,具备如下工序:

[0055] 形成工序,使还原气体与所述催化剂微粒接触,同时对所述催化剂微粒和所述还原气体中的至少任一个进行加热;

[0056] 成长工序,使含有碳且不含有氧的原料气体和含有氧的催化剂活化物质与所述催化剂微粒接触,同时对所述催化剂微粒和所述原料气体及所述催化剂活化物质中的至少任一个进行加热,使取向单层碳纳米管集合体成长。

[0057] (21)(20)所述的取向单层碳纳米管集合体的制造方法,其特征在于,使用水、二氧化碳、丙酮、四氢呋喃、乙醇中的一种以上作为催化剂活化物质。

[0058] 发明效果

[0059] 根据本申请的发明,实现了现有技术不能实现的取向单层CNT集合体,所述取向单层CNT集合体,比表面积大,具备取向性,且具备向各种形态、形状的成型加工性。能够用由催化剂活化物质显著提高了成长效率的CVD法,从在形成工序中调节了个数浓度的催化剂微粒,制作这些取向单层CNT集合体。

[0060] 本发明的取向单层CNT集合体具有重量密度为 $0.002\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.2\text{g}/\text{cm}^3$ 非常低的密度这种特征,因此具有优异的形状加工性。这样,在负载有催化剂的基材上低密度地成长的取向单层CNT集合体,由于构成集合体的各单层CNT彼此之间进行松弛地结合,因此容易使从基材取下來的取向单层CNT集合体均匀地分散于溶剂等。因此,以本发明的取向单层CNT集合体为原材料制成单层CNT分散液,然后将其与不同的材料复合化等,可以创新出各种功能性材料。

[0061] 除这些特殊性质以外,取向且使重量密度降低了的本发明的取向单层CNT集合体由于各单层CNT彼此之间松弛地结合,因此集合体具有一体性,制作后,在保持一体性的状态下从基材剥离,然后实施例如施加适当的压力、浸渍于适当溶剂中且使其干燥等的高密度化处理,从而无间隙且高密度地充填邻接的单层CNT彼此之间,可以成形加工成所希望形状。此时,如果通过控制施加压力的位置、方向等来控制高密度化处理工序,则能够成形加工成各种形状。

[0062] CNT是具有纵横尺寸比极高的一维结构的材料,其功能也显示高的方向性。因此,当构成单层CNT集合体的一根一根的单层CNT在规则的方向上取向时,能够使各单层CNT的功能的方向性一致,作为结果,能够得到高功能的单层CNT集合体。

[0063] 另外,本发明的取向单层CNT集合体具有非常大的比表面积 $600\text{m}^2/\text{g} \sim 2600\text{m}^2/\text{g}$ 这种特征,因此适合催化剂的载体及能量·物质贮藏材料、或超级电容器及促动器等。

[0064] 进一步,通过使用平均直径 $10\mu\text{m}$ 以上 1cm 以下的粒状体或线状体的基材,与基材的剥离性提高,能够最佳地制造块状或粉体状的取向单层CNT集合体,并且在基材所占的合成炉内的每单位面积(基材所占空间的由纵和横构成的面的面积)上,能够制造许多取向单层CNT集合体。

[0065] 另外,而且通过使用含有碳且不含有氧的原料与含有氧的催化剂活化物质的组合,所制造的CNT的平均外径、半宽度、比表面积、结晶性、纯度、及取向CNT集合体的重量密度、

高度、取向性等结构及特性发生变化,因此能够制造各种取向单层CNT集合体。

附图说明

- [0066] 图1是本发明的取向单层CNT集合体的数码相机图像。
- [0067] 图2是将图1所示的取向单层CNT集合体的局部放大的电子显微镜 (SEM) 图像。
- [0068] 图3是从基板剥离并装入容器的块状取向单层CNT集合体的数码相机图像。
- [0069] 图4是从基板剥离的块状取向单层CNT集合体的数码相机图像、和将其侧面的局部放大的电子显微镜 (SEM) 图像。
- [0070] 图5是以各不相同的倍率将从基板剥离的粉体状取向单层CNT集合体的各不相同的部分放大的电子显微镜 (SEM) 图像。
- [0071] 图6是未实施开口处理的取向单层CNT集合体的液氮吸附解吸等温曲线。
- [0072] 图7是未实施开口处理的、取向单层CNT集合体的 α_s 曲线图。
- [0073] 图8是实施了开口处理的取向单层CNT集合体的液氮吸附解吸等温曲线。
- [0074] 图9是实施了开口处理的取向单层CNT集合体的 α_s 曲线图。
- [0075] 图10是表示开口处理温度和取向单层CNT集合体的比表面积之间的关系的曲线图。
- [0076] 图11是取向单层CNT集合体中的单层CNT的电子显微镜 (TEM) 图像。
- [0077] 图12是CNT的束结构的示意图, (a) 表示直径大、尺寸分布也宽且直线性低的束结构, (b) 表示直径小、尺寸分布也窄且直线性高的束结构。
- [0078] 图13是表示本发明的取向单层CNT集合体的单层CNT的排列结构的示意图。
- [0079] 图14是表示取向单层CNT集合体的CNT的尺寸 (外径) 分布的测定结果的图。
- [0080] 图15是表示第二取向单层CNT集合体的CNT的尺寸 (外径) 分布的测定结果的图。
- [0081] 图16是表示第三取向单层CNT集合体的CNT的尺寸 (外径) 分布的测定结果的图。
- [0082] 图17是表示第四取向单层CNT集合体的CNT的尺寸 (外径) 分布的测定结果的图。
- [0083] 图18是表示取向单层CNT集合体的CNT的拉曼分光的测定结果的图。
- [0084] 图19是表示第二取向单层CNT集合体的CNT的拉曼分光的测定结果的图。
- [0085] 图20是表示第三取向单层CNT集合体的CNT的拉曼分光的测定结果的图。
- [0086] 图21是表示 θ - 2θ 法的测定装置的示意性的构成图, (a) 是其立体图, (b) 是其平面图。
- [0087] 图22是用 θ - 2θ 法测定的取向单层CNT集合体的X射线衍射谱图。
- [0088] 图23用 θ - 2θ 法测定的取向单层CNT集合体的 (CP) 衍射峰的X射线衍射谱图, (a) 是X射线入射方向和CNT取向方向平行的场合, (b) 是X射线入射方向和CNT取向方向垂直的场合。
- [0089] 图24是用 θ - 2θ 法测定的取向单层CNT集合体的X射线入射方向与CNT取向方向平行的场合、和X射线入射方向与CNT取向方向垂直的场合的 (002)、(100)、(110) 衍射峰的X射线衍射谱图。
- [0090] 图25是表示劳厄法的测定装置的示意性的构成图。
- [0091] 图26是利用劳厄法的取向单层CNT集合体的衍射图案图像。
- [0092] 图27是图5的扫描式电子显微镜图像的高速傅里叶变换图像。

- [0093] 图28是从图5的高速傅里叶变换图像求出的强度曲线。
- [0094] 图29是来自利用劳厄法的衍射图案图像的X射线强度函数的一例。
- [0095] 图30是表示来自利用劳厄法的衍射图案图像的X射线强度函数的导出方法的说明图。
- [0096] 图31是表示催化剂微粒添加量和取向单层CNT集合体的重量密度之间的关系的图。
- [0097] 图32是表示取向单层CNT集合体的高度-重量、及高度-重量密度的关系的图。
- [0098] 图33是表示用BJH法求出的粉体状取向单层CNT集合体的细孔径分布的图。
- [0099] 图34是概念性地表示本发明的CNT制造装置的侧面图。
- [0100] 图35是概念性地表示本发明的CNT制造方法的流程图。
- [0101] 图36是表示由验证实验中生成的取向CNT集合体的高度(成长效率)的图。
- [0102] 图37是实施例1的制造工序的流程图。
- [0103] 图38是表示图42所示的合成顺序的工艺条件的图。
- [0104] 图39是用扫描式电子显微镜观察的催化剂微粒的图像。
- [0105] 图40是成长到高度约1cm的取向单层CNT集合体的数码相机图像。
- [0106] 图41是成长到高度约12 μm 的取向单层CNT集合体的来自正侧面的电子显微镜(SEM)图像。
- [0107] 图42是用焦阑(テレセントリック)光学测定系统在成长中计测的取向单层CNT集合体的成长曲线。
- [0108] 图43是实施例2的制造工序的流程图。
- [0109] 图44是表示图43所示的合成顺序的工艺条件的图。
- [0110] 图45是在平均直径为3mm的氧化铝粒子上成长的取向单层CNT集合体的数码照片。
- [0111] 图46是在平均直径为300 μm 的二氧化硅粒子上成长的取向单层CNT集合体的数码照片。
- [0112] 图47是用平均直径为100 μm 的SUS304线材作为基材而制成的取向单层CNT集合体的SEM图像。
- [0113] 图48是用平均直径为30 μm 的SUS304线材作为基材而制成的取向单层CNT集合体的SEM图像。
- [0114] 图49是用平均直径为16 μm 的SUS304线材作为基材而制成的取向单层CNT集合体的SEM图像。
- [0115] 图50是表示实施例3的取向单层CNT集合体的结构的SEM图像。
- [0116] 图51是表示在用二氧化碳作为催化剂活化物质时利用焦阑测定系统实时计测CNT的成长速度而得到的成长曲线的例子的图。
- [0117] 图52是表示在用丙酮作为催化剂活化物质时利用焦阑测定系统实时计测CNT的成长速度而得到的成长曲线的例子的图。
- [0118] 图53是为了将块状取向单层CNT集合体从基板或催化剂分离而使用的分离装置的示意图。
- [0119] 图54是表示X射线的入射方向和CNT的取向方向之间的关系的示意性的说明图。
- [0120] 图55是为了将粉体状取向单层CNT集合体从基板或催化剂分离而使用的分离装置

的示意性的构成图。

[0121] 图56是从基板剥离并装入容器的粉体状取向单层CNT集合体的数码相机图像。

[0122] 图57是表示在DMF中分散有粉体状取向单层CNT集合体的分散液的图。

[0123] 图58是表示在DMF中分散有高密度化粉体状取向单层CNT集合体的分散液的图。

具体实施方式

[0124] 下面,参照附图对本发明的最佳实施方式进行详细说明。

[0125] 图1是用数码相机对用实施例的方法制成的、本发明的取向单层CNT集合体的整体拍照得到的图像,图2是将该取向单层CNT集合体的局部放大的扫描式电子显微镜(以下也称为SEM)图像。图1的取向单层CNT集合体的特性值为:单层CNT含有率98%、重量密度 $0.03\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $G/D=7$ 、BET-比表面积 $1100\text{m}^2/\text{g}$ 、平均外径 2.8nm 、半宽度 2nm 、碳纯度99.9%、赫尔曼取向系数0.7。

[0126] 图3是用数码相机对用实施例的方法制成的、将取向单层CNT集合体从基材统一剥离后的块状取向单层CNT集合体的一例拍照得到的图像,图4是用实施例的方法制成的、将取向单层CNT集合体从基材剥离后得到的块状取向单层CNT集合体的数码相机图像及其侧面的局部放大的SEM图像。图4的取向单层CNT集合体的特性值为:单层CNT含有率98%、重量密度 $0.03\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $G/D=7$ 、BET-比表面积 $1100\text{m}^2/\text{g}$ 、平均外径 2.8nm 、半宽度 2nm 、碳纯度99.9%、赫尔曼取向系数0.7。

[0127] 图5是从基材剥离后的粉体状取向单层CNT集合体的数码相机图像及其局部放大的SEM图像。另外,图5的区域1和区域2是相同试样的不同区域的图像。图5的粉体状取向单层CNT集合体的特性值为:重量密度 $0.009\text{g}/\text{cm}^3$ 、BET-比表面积 $1100\text{m}^2/\text{g}$ 、平均外径 2.8nm 、半宽度 2nm 、碳纯度99.9%、赫尔曼取向系数:0.7。

[0128] (关于CNT的比表面积)

[0129] 对包含这些块状取向单层CNT集合体及粉体状取向单层CNT集合体的取向单层CNT集合体的优选的比表面积而言,当单层CNT主要是未开口的单层CNT时为 $600\text{m}^2/\text{g}$ 以上,当单层CNT主要是开口的单层CNT时为 $1300\text{m}^2/\text{g}$ 以上。这种具有高比表面积的取向单层CNT集合体适合于催化剂的载体及能量·物质贮藏材料、超级电容器的电极材料、促动器、以及复合材料的填充物等。另外,如后面详述的,具有高比表面积的单层CNT集合体显示了在构成集合体的单层CNT彼此之间具有间隙,即,单层CNT未过度束化。因此,对于具有高比表面积的单层CNT集合体,构成集合体的各单层CNT彼此未过强地结合,而是非常松弛地结合,因此,具有优异的形状加工性。

[0130] 比表面积不足 $600\text{m}^2/\text{g}$ 的未开口的单层CNT、或不足 $1300\text{m}^2/\text{g}$ 的开口的单层CNT有可能含有重量的数十百分比(40%左右)的金属杂质及碳杂质等,不能体现CNT本来的功能,不适合用于上述的用途。

[0131] 取向单层CNT集合体的比表面积通常优选越大越好,但根据理论计算,说明未开口的为 $1300\text{m}^2/\text{g}$ 左右,开口的为 $2600\text{m}^2/\text{g}$ 左右。

[0132] 取向单层CNT集合体的比表面积可以通过液氮的77K的吸附解吸等温线的计测来求出。作为其一例,将对后面详述的实施例1中制造的取向单层CNT集合体30mg使用BELSORP-MINI(株式会社日本ベル制)计测的吸附解吸等温曲线表示在图6中(吸附平衡时

间设为600秒)。在从该吸附解吸等温曲线用Brunauer Emmett Teller方法计测比表面积时,为 $1100\text{m}^2/\text{g}$ 。另外,图中P为吸附平衡压, P_0 为饱和蒸气压。

[0133] 未开口的取向单层CNT集合体的吸附解吸等温曲线在相对压力为0.5以下的区域呈现高直线性。另外,如图7所示, α_s 曲线也在1.5以下的区域呈现直线性。这些计测结果表明该试样为未开口的单层CNT。

[0134] 通过对单层CNT实施开口处理,可以使取向单层CNT集合体的比表面积进一步增大。作为开口处理,可以使用利用氧的干法处理。另外,在可以使用湿法处理的场合,可以使用利用酸的处理,具体而言,可使用利用过氧化氢的回流处理、及利用高温盐酸的切断处理等。

[0135] 利用Carbon杂志、第45卷(2007年)、第722~726页记载的方法实施了开口处理(在干燥空气中,以升温速度 $1^\circ\text{C}/\text{分}$,升到 500°C)的取向单层CNT集合体的吸附解吸等温曲线如图8所示,以初始吸附上升较快、及在相对压力为0.5以下的区域呈现凸型为其特征。与图7的呈现直线性的、未开口的取向单层CNT集合体的 α_s 曲线不同,实施了开口处理的取向单层CNT集合体的 α_s 曲线如图9所示,吸附量的增大率在0.7以下的区域较大,在超过0.7的区域较小,在1.0以下的区域呈现凸型。

[0136] 取向单层CNT集合体的比表面积可以在 α_s 曲线中从吸附量的增大率大的0.7以下的区域导出,采用了图9的数据的试样的场合,为 $2236\text{m}^2/\text{g}$,可知通过开口处理,比表面积增大。

[0137] 吸附解吸等温曲线及 α_s 曲线显示凸型的理由是,在前端开口的CNT中,在内部表面和外部表面双方发生吸附。即,通过求出吸附解吸等温曲线,能够识别CNT是未开口还是开口。

[0138] 在开口处理温度和比表面积之间具有相关关系,如图10所示,通过使开口处理温度从 350°C 变化到 600°C ,可以使取向单层CNT集合体的比表面积在 $1000\text{m}^2/\text{g}\sim 2300\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内变化。

[0139] 另外,即使实施开口处理,不一定所有的CNT都开口,另外,也不一定CNT都是未开口。取向单层CNT集合体在不损坏功能的程度上,也可以是未开口CNT和开口CNT混在的取向单层CNT集合体。

[0140] 这种比表面积非常大的取向单层CNT集合体是前所未有的,是通过本发明初次得到的。作为本发明的取向单层CNT集合体的比表面积变得非常大的理由,考虑到具备以下的要件。

[0141] 1、取向CNT集合体由单层CNT构成

[0142] 由多层CNT构成的取向CNT集合体由于在CNT的碳层之间氮原子不能扩散,因此比表面积大幅度地缩小。例如,取向双层CNT集合体的比表面积为取向单层CNT集合体的约一半左右,理论值的上限也如此,未开口的取向双层CNT集合体为 $650\text{m}^2/\text{g}$ 左右。本发明的取向CNT集合体的单层CNT含有率(单层CNT占观察到的CNT的根数比例)在从透射式电子显微镜(以下也称为TEM)图像(参照图11)求解时,为99.5%以上。

[0143] 取向单层CNT集合体在不损坏功能的程度上,也可以含有双层CNT和多层CNT。

[0144] 2、构成取向CNT集合体的单层CNT为高纯度

[0145] 为了得到大的比表面积,优选单层CNT尽可能为高纯度。这里所说的纯度为碳纯

度,是表示取向单层CNT集合体的重量的百分之多少是由碳构成的值。在得到大比表面积的基础上纯度方面没有上限,但从制造上的难易程度出发,得到99.9999%以上的取向单层CNT集合体是困难的。当纯度不足95%时,未开口单层CNT的场合,得到超过 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积变得困难。另外,当含有金属杂质且碳纯度不足95%时,在单层CNT的开口处理工序中,金属杂质与氧发生反应等,妨碍单层CNT的开口,因此,作为结果,比表面积的扩大变得困难。从这些方面出发,单层CNT的纯度优选为95%以上。

[0146] 本发明的取向单层CNT集合体的纯度可以从使用荧光X射线的元素分析结果得到。在利用荧光X射线对用后述的实施例1的方法制成的取向单层CNT集合体进行元素分析时,碳的重量百分比为99.98%,铁的重量百分比为0.013%,其他元素未计测。另外,在实施例1的方法中,在利用荧光X射线对使用由镍-铁合金的板材构成的基板作为负载催化剂的基材而制成的取向单层CNT集合体进行元素分析时,碳的重量百分比为99.90%,镍的重量百分比为0.0198%,铁的重量百分比为0.0100%。

[0147] 3、构成取向单层CNT集合体的单层CNT的平均外径为1.5nm以上4nm以下,且表示外径分布范围的半宽度大于1nm。上述的平均外径、半宽度为大于现有单层CNT的值,意思是,构成本发明的取向单层CNT集合体的单层CNT与现有单层CNT集合体相比,具有宽的外径分布范围。例如,平均外径为2.8nm,半宽度为2nm,构成本发明的取向单层CNT集合体的单层CNT分布在0.8~4.5nm的范围。

[0148] 构成取向单层CNT集合体的单层CNT并非一根一根孤立存在,而是如图12所示,形成多个单层CNT相互紧挨着的束。

[0149] 如图12-a所示,构成本发明的取向单层CNT集合体的单层CNT的束由平均外径大(1.5nm以上)、且外径分布范围宽(半宽度1nm以上)、且直线性低(G/D比为50以下)的单层CNT构成。而且本发明的取向单层CNT集合体如图13所示,从基板上的催化剂微粒延伸的单层CNT形成数根~数十根紧挨着的多个束,且沿基材面的法线方向成长。由于构成取向单层CNT集合体的单层CNT具有这样宽的外径分布,因此单层CNT通过具有不同的外径分布的单层CNT邻接。因此,在CNT彼此之间生成氮原子能够扩散的间隙,可以得到大的比表面积。即,单层CNT的平均外径大和外径分布范围宽在得到大的比表面积上是优选的。

[0150] 在得到比表面积大的取向单层CNT集合体上优选的单层CNT的平均外径以及半宽度的范围是,平均外径为1.5nm以上4nm以下,而且,半宽度为1nm以上且是平均外径的2倍以下。

[0151] 当CNT的平均外径超过4nm时,多层CNT的混在量增大,因此比表面积减小。另外,当CNT的平均外径超过4nm时,单层CNT容易变形成为扁平形状,因此开口时的比表面积减小。CNT的平均外径不足1.5nm的场合,多数CNT没有间隙地紧挨着,容易形成大的束,因此比表面积减小。另外,当半宽度不足1nm、即构成取向单层CNT集合体的CNT的外径一致时,这也成为多数CNT没有间隙地紧挨着而容易形成大的束,因此减小比表面积的要因。另外,半宽度的值的上限为平均外径的2倍。

[0152] 与此相对,如图12-b所示的平均外径小(不足1.5nm)、且外径分布范围窄(半宽度不足0.5nm)、并且直线性高(G/D比为50以上)的现有单层CNT集合体通常容易形成数百~数万根单层CNT最密充填而成的束。在该场合,氮原子不能在束内的CNT彼此间的间隙扩散,比表面积变小。例如,根据Carbon杂志、第41卷(2003年)、第1273~1280页的记载,Carbon

Nanotechnologies社的HiPco单层CNT,平均外径为0.75nm左右,半宽度不足0.5nm,直线性高,这种HiPco单层CNT的比表面积根据Nano Letters杂志、第2卷(2002年)、第385~388页的记载,即使实施开口处理也为861m²/g。

[0153] 从图11所示的、构成本发明的取向单层CNT集合体的CNT的TEM图像,计测一根一根的CNT的外径,作成直方图,将从该直方图求出的值设为平均外径及半宽度。将由此得到的本发明的实施例2中制成的取向单层CNT集合体的单层CNT的平均外径及半宽度的一例表示在图14中。本例的场合,其外径分布在0.8~4.5nm的范围,平均外径为2.8nm,半宽度为2nm。另外,平均外径及半宽度可以通过催化剂微粒的调制来控制。

[0154] 图15表示将成长时间设为5分钟且将铁催化剂层的厚度设为1.3nm的基板设置在合成炉的彼此不同的三个场所(中心附近、从中心向下游侧4cm、从中心向下游侧8cm)而生成的取向单层CNT集合体的单层CNT的平均外径及半宽度的计测结果(平均外径:2.1nm、2.3nm、2.5nm;半宽度:2nm;外径分布为1~4nm),图16表示将铁催化剂层的厚度设为0.8nm时的取向单层CNT集合体的单层CNT的平均外径及半宽度的计测结果(平均外径:1.7nm,半宽度:1.6nm;平均外径:1.8nm,半宽度:1.8nm;外径分布为0.8~3.5nm)。进一步,图17表示将铁催化剂层的厚度设为1.3nm时的取向单层CNT集合体的单层CNT的平均外径及半宽度的计测结果(平均外径:2.5nm,半宽度:3nm;外径分布为0.5~5nm)。

[0155] 由这些计测结果可知,本发明的取向单层CNT集合体可以在平均外径为1.7~2.8nm的范围、且半宽度为1.6~3nm的范围进行制造。

[0156] 4、单层CNT的直线性(结晶性)低

[0157] 单层CNT的直线性(结晶性)可以用后面详述的拉曼光谱的G/D比来评价,在得到比表面积大的取向单层CNT集合体方面,单层CNT的直线性(结晶性)的优选范围是G/D比为1以上50以下。

[0158] 认为G/D比不足1的单层CNT,其单层CNT的结晶性低、无定形碳等的污染大、并且多层CNT的含量大。相反,G/D比超过50的单层CNT具有直线性高、单层CNT容易形成间隙小的大束、比表面积减小的可能性。

[0159] 将本发明的取向单层CNT集合体的拉曼光谱数据的例子表示在图18~图20中。图18所示的曲线是用后述的实施例1的方法且将成长时间设为10分钟而制成的取向单层CNT集合体的拉曼分光测定结果,图19所示的曲线是在后述的实施例2的方法中将成长时间设为1分钟而制成的取向单层CNT集合体的拉曼分光测定结果,图20所示的曲线是在实施例2的方法中使作为催化剂活化物质的水的添加量为一半而制成的取向单层CNT集合体的拉曼分光测定结果。

[0160] 图18中,在1590凯塞(カイザー)附近观察到尖锐的G谱带峰,由此可知,在构成本发明的取向单层CNT集合体的CNT中存在石墨晶体结构。另外,在1340凯塞附近观察到来源于缺陷结构等的D谱带峰。进一步,在低波长侧(100~300凯塞)观察到多个单层CNT引起的RBM模式,由此可知,该石墨层为单层CNT。

[0161] G谱带和D谱带的强度比(G/D比),图18所示的为15,图19所示的为25,图20所示的为2.5,表示这些CNT包含故意的缺陷。当观察TEM图像(图11)时,可知,本发明的单层CNT有些地方弯曲或变形,缺乏直线性。

[0162] 与此相对,根据J. Phys. Chem. B杂志、第110卷(2006年)、第5849~5853页的记载,

直线性高且不含缺陷结构的高品质的单层CNT的G/D比通常为50以上,有时为200以上。

[0163] 由此可以说,可以将G/D比作为CNT的直线性的评价指标。

[0164] 本发明的取向单层CNT集合体虽然优选充分满足上述的四个要件,即,(1)取向CNT集合体由单层CNT构成;(2)构成取向CNT集合体的单层CNT为高纯度;(3)构成取向CNT集合体的单层CNT的平均外径为1.5nm以上4nm以下,且表示外径分布范围的半宽度大于1nm;(4)单层CNT的直线性(结晶性)低,但为了得到大的比表面积,不必充分满足这些要件的全部,只要适宜地不过多不过少地满足必要的要件即可。

[0165] (关于CNT的取向性)

[0166] 取向单层CNT集合体的取向性的评价基于例如赫尔曼取向系数而进行。后面对该具体的方法进行详述,例如,使用 θ -2 θ 法或劳厄法得到的X射线衍射强度、或者从对SEM图像或原子力显微镜(以下也称为AMF)图像进行高速傅里叶变换(FFT变换)而得到的FFT图像得到的强度曲线计算出的赫尔曼取向系数,在本发明的取向单层CNT集合体中,为大于0.1小于1。

[0167] 属于这种取向范围的取向单层CNT集合体显示良好的电特性、良好的机械特性、及良好的热特性,且也具有电的、机械的、热的各矢异性,适合各种各样的用途。另外,属于这种取向范围的取向单层CNT集合体在实施后述的高密度化处理时,可以将邻接的单层CNT彼此之间无间隙且高密度地充填,因此具有优异的成型加工性。

[0168] 取向的方向为构成取向单层CNT集合体的各单层CNT的方向矢量的平均。因此,取向的方向有可能因取向单层CNT集合体的场所、评价取向性的区域的大小而不同。为了定量地决定取向的方向,使用对取向单层CNT集合体的SEM图像等进行高速傅里叶变换而成的FFT图像即可。具有取向性的取向单层CNT集合体的FFT图像呈扁平的椭圆状,椭圆越扁平,取向性越高。椭圆的长轴方向为取向性引起的单层CNT的周期性最强的方向,椭圆的短轴方向为FFT图像的原始图像的视野中的取向方向。计算赫尔曼取向系数的参照方位设为椭圆的长轴方向。

[0169] 如果赫尔曼取向系数在0.1以上,则体现取向效果。当赫尔曼取向系数大于0.25时,取向单层CNT集合体的取向性的效果显著增大。这是因为,赫尔曼取向系数大于0.25的单层CNT集合体的CNT斜度为45°以上,取向效果增大。此外,赫尔曼取向系数为1的取向单层CNT集合体为完全取向的取向单层CNT集合体。

[0170] 为了得到取向单层CNT集合体的取向性,取向单层CNT集合体的高度(长度)优选在10 μ m以上10cm以下的范围。属于该高度范围的取向单层CNT集合体具备良好的取向性。当高度不足10 μ m时,取向性低。另外,高度超过10cm的取向单层CNT集合体,在基材附近的取向性容易降低。

[0171] 取向单层CNT集合体、块状取向单层CNT集合体、及粉体状取向单层CNT集合体的取向性可以通过以下方法来评价。

[0172] (1) 利用X射线衍射(θ -2 θ 法)的取向性评价

[0173] 将 θ -2 θ 法的X射线衍射装置的设置状态表示在图21中。该构成中,对具有取向性的物体,当对从与取向方向平行的第一方向入射X射线时(以下称为平行入射)、和从与取向方向垂直的第二方向入射X射线时(以下称为垂直入射)的两种情况观测X射线衍射谱时,存在垂直入射的反射强度比平行入射的反射强度高的角度 θ 和反射方位,且,存在平行入射的反

射强度比垂直入射的反射强度高的角度 θ 和反射方位。

[0174] 如图22~图24所示,对本发明的取向单层CNT集合体的平行入射的X射线衍射谱的峰衍射强度而言,单层CNT间的填料引起的(CP=close-packing)及(002)比垂直入射高,构成单层CNT的碳六元环结构引起的(100)及(110)比垂直入射低。另外,垂直入射的X射线衍射谱的峰衍射强度,(CP)及(002)比平行入射低,(100)及(110)比平行入射高。

[0175] 这样,在本发明的取向单层CNT集合体中,(CP)及(002)的峰衍射强度、和(100)及(110)的峰衍射强度当X射线的入射方向改变时,发生较大的变化。在完全各向同性的(无取向)的物体的场合,衍射强度不因X射线的入射方向而变化,因此该结果表示本发明的取向单层CNT集合体具有各向异性,换言之,取向性强。

[0176] 以本发明的取向单层CNT集合体和无取向CNT集合体对X射线的入射方向的各衍射峰的强度进行比较的结果表示在表1中。

[0177] [表1]

[0178]	衍射峰	取向 CNT 结构体 (I_p : I_n)	无取向 CNT 结构体 (I_p : I_n)
	(CP)	~ 2: 1	1: 1
	(002)	9: 1	1: 1
	(100)	1: 4. 5	1: 1
	(110)	1: 3	1: 1

[0179] I_p =平行入射方向的衍射峰强度

[0180] I_n =垂直入射方向的衍射峰强度

[0181] (2) 利用X射线衍射(劳厄法)的取向性评价

[0182] 劳厄法的X射线衍射装置的设置状态表示在图25中。在该劳厄法中,使取向单层CNT集合体的呈圆柱状的试样在平行于取向方向的轴上旋转,并且从与取向方向垂直的方向,向试样照射穿过了直径0.5mm的针孔准直仪的X射线,在CCD面板上使衍射图案成像。

[0183] 其结果是,如图26所示,本发明的取向单层CNT集合体的(CP)、(002)、及(100)等衍射峰的图像呈椭圆状。完全各向同性的物体的劳厄衍射图案图像为正圆状,因此该结果表示本发明的取向单层CNT集合体具有各向异性,换言之,进行了取向。

[0184] (3) 利用高速傅里叶变换图像的取向性评价

[0185] 图27是对粉体状取向单层CNT集合体的SEM图像(图5)进行高速傅里叶变换(以下也称为FFT)而用频率分布表示各方向的凹凸分布的平面FFT图像。图27中,FFT的强度呈以横轴为长轴的扁平椭圆状。这表示CNT在图27中取向于上下方向。而且表示该椭圆越是扁平,取向性越强。图28是从FFT图像的原点起保持等距离而求出在矢径方向上从参照方向($\phi=0$)到 $\phi=\pi/2$ 的变换强度的衍射强度函数。在此,参照方向设为椭圆的长轴方向。当设短轴方向为参照方向而计算赫尔曼取向系数时,为负值,本发明的场合,大于-0.05小于-0.5。

[0186] (4) 利用赫尔曼取向系数的取向性评价

[0187] 通过计算出赫尔曼取向系数,能够定量地评价取向单层CNT集合体的取向度。

[0188] 赫尔曼取向系数F用下式定义。

[0189] [数学式1]

$$[0190] \quad F \equiv \frac{1}{2} (3 \langle \cos^2 \phi \rangle - 1)$$

$$[0191] \quad \langle \cos^2 \phi \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \cos^2 \phi \sin \phi d\phi}{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \sin \phi d\phi}$$

[0192] 其中, ϕ 为以 $\phi = 0$ 为参照(基准)方位的方位角(azimuthal angle), $I(\phi)$ 为衍射强度函数。

[0193] 在赫尔曼取向系数中,关于 $\phi = 0$ 方向,如果是完全取向,则 $F = 1$,如果是无取向,则 $F = 0$ 。

[0194] 首先求出衍射强度函数 $I(\phi)$ 。为此,在 θ - 2θ 法的X射线衍射装置中,在将X射线探测器固定于观测到某衍射强度峰的角度 2θ 处的状态下,以位于角度 θ 的试样的角度 θ 为参照方位($\phi = 0$),使试样仅旋转角度 ϕ (参照图21-b)。由此得到作为 ϕ 的函数的X射线衍射强度 $I(\phi)$ (参照图29)。

[0195] 通过以除去背景的(零基线) $\phi = 0$ 到 $\phi = \pi/2$ 的X射线衍射强度函数 $I(\phi)$ 为变量对上式进行演算,求出赫尔曼取向系数F。由此,能够定量地评价 $\phi = 0$ 方向的取向度。

[0196] 在用劳厄法求衍射强度函数 $I(\phi)$ 的场合,在二维的衍射图案图像(参照图30)中,求出从原点起保持等距离而在矢径方向上从参照方向($\phi = 0$)到 $\phi = \pi/2$ 的衍射强度,以此为变量对上式进行演算,由此求出赫尔曼取向系数F。由此,能够定量地评价 $\phi = 0$ 方向的取向度。

[0197] 通过以取向单层CNT集合体的基于SEM图像等的FFT图像(图27)的变换强度为变量计算出赫尔曼取向系数,也可以定量地评价取向性。在这种情况下,求出从FFT图像的原点起保持等距离而在矢径方向上从参照方向($\phi = 0$)到 $\phi = \pi/2$ 的变换强度,将此设为衍射强度函数(图28)。该衍射强度函数表示与方位角方向上的距原点的距离相对应的周期性的程度。例如,距FFT图像的原点的距离对应于 $30 \times 10^{13} \text{ Hz}$ 的实际空间的距离为100nm。通过以该衍射强度函数为变量对上式进行演算,可以定量地评价参照方向的取向度。

[0198] (关于重量密度)

[0199] 本发明的取向单层CNT集合体的重量密度为 $0.002 \sim 0.2 \text{ g/cm}^3$ 。处于这种重量密度范围的取向单层CNT集合体在形状加工性上非常优异,可以加工成形为各种各样的形状(后面对这一点进行详述)。该重量密度可以通过调节催化剂微粒的个数密度来控制。顺便说一下,使用通过Chem. Mater. 杂志、第13卷(2001年)第1008页描述的方法合成的铁催化剂微粒,在后述的实施例1的条件下制成的取向单层CNT集合体的催化剂微粒的添加量(使催化剂微粒溶解的溶剂的添加量)和取向单层CNT集合体的重量密度之间的关系表示在图31中。由此可知,通过使催化剂微粒的添加量变化,可以控制取向单层CNT集合体的重量密度。

[0200] 将本发明的取向单层CNT集合体的成长高度和重量以及重量密度之间的关系的一

例表示在图32中。由本图可知,重量与成长高度成比例地增加,取向单层CNT集合体的结构与成长高度无关,为均匀的结构。因此可知,如果将重量密度定义为取向单层CNT集合体的体积除以重量所得的数值,则重量密度与成长高度无关,几乎恒定($0.036\text{g}/\text{cm}^3$)。对于设置在基材上的取向单层CNT集合体的重量,如果对将取向单层CNT集合体设置在基材上之前的基材的重量、和将取向单层CNT集合体设置之后的基材的重量进行计测且取差分,就可以评价。或者,也可以将取向单层CNT集合体从基材剥离而计测重量。

[0201] 当取向单层CNT集合体的重量密度在 $0.002\text{g}/\text{cm}^3\sim 0.2\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围时,通过在生成后实施高密度化处理,可以将相互邻接的CNT彼此之间无间隙且高密度地充填。这时,通过利用Nature Material杂志、第5卷(2006年)、第987~994页描述的方法等来控制高密度化处理工序,例如,可以将取向单层CNT集合体成形为高密度薄膜状等各种形态。另外,当重量密度在该范围时,构成取向单层CNT集合体的CNT彼此之间的结合不会过强,因此将取向单层CNT集合体在溶剂等中搅拌时,容易均匀地分散。

[0202] 另外,当重量密度在该范围时,构成取向单层CNT集合体的CNT彼此之间的结合不会过强,因此在将取向单层CNT集合体在溶剂等中搅拌时,容易均匀地分散。当重量密度超过 $0.2\text{g}/\text{cm}^3$ 时,不仅得到均匀的分散液变得困难,而且取向单层CNT集合体的刚性及一体性过大,在生成后实施高密度化处理而成形为各种形状变得困难。另外,当重量密度不足 $0.002\text{g}/\text{cm}^3$ 时,容易失去取向单层CNT集合体的一体性而散乱,因此几乎不可能进行成形加工。

[0203] 本发明的取向单层CNT集合体具有优异的形状加工性的进一步的理由被认为是,本发明的取向单层CNT集合体中的单层CNT不形成过大的束,如图13所示,从数根到数十根的单层CNT紧挨着立起,相互邻接的各单层CNT彼此之间非常松弛地结合,在单层CNT彼此之间存在纳米级的间隙(细孔)。由于该纳米级的间隙(细孔)存在于单层CNT彼此之间,因此本发明的取向单层CNT集合体的重量密度低。而且该单层CNT彼此间的细孔不仅使上述的均匀分散容易,而且通过细孔径的缩小化,可以进行上述的高密度化处理。

[0204] 单层CNT彼此间的纳米级的细孔径可以从液氮的77K的吸附等温线求出。作为求出细孔径分布的理论公式,使用将细孔假定为圆筒状的BJH法(希望参照J. Amer. Chem. Soc. 杂志、第73卷(1951年)、第373页)即可。本说明书中定义的细孔径是用BJH法从液氮的77K的吸附等温线求出的。

[0205] 用BJH法求出的细孔径主要分布在100nm以下,分布极大值在5nm以上、100nm以下的取向单层CNT集合体,由于相互邻接的各单层CNT彼此非常松弛地结合,具有优异的形状加工性,而且气体能够容易地在细孔间扩散,因此具有大的比表面积。在细孔径的分布极大值不足5nm的情况下,单层CNT彼此的结合力增强,不显示良好的分散性,而且实施高密度化处理的向各种形状的成形加工变得困难。相反,在细孔径的分布极大值超过100nm的情况下,单层CNT彼此的结合力变弱,容易失去取向单层CNT集合体的一体性而散乱,几乎不可能进行成形加工。

[0206] (取向单层CNT集合体的制造装置)

[0207] 在本发明的取向单层CNT集合体的制造中,可以适用公知的CVD法和公知的CNT制造装置。这是将多个催化剂微粒设置在基材上,使多个CNT从该多个催化剂微粒进行化学气相成长(CVD)的方法。

[0208] 本发明的实施中使用的CNT制造装置必须具备收纳负载有催化剂的基材的合成炉(反应室)及加热装置,但各部的结构、构成不作特别限定,公知的CNT制造装置都可以使用。

[0209] 将适用于本发明的CVD装置的一例表示在图34中。该CVD装置31具备收纳负载有催化剂的基材(基板)32的例如由石英玻璃或耐热金属等构成的管状合成炉33、以包围合成炉33的方式设置的例如由电阻发热线圈等构成的适宜的加热装置34。

[0210] 在合成炉33的一端壁上连接有向合成炉33内开口的气体供给管35,在合成炉33的另一端壁上连接有向合成炉33内开口的气体排出管37。而且,在气体供给管35上,经由集合、分支管路部38,连接有原料气体供给部39、催化剂活化物质供给部40、气氛气体供给部41、以及还原气体供给部42。

[0211] 在合成炉33内的下方位置,设有保持具备催化剂微粒32a的基板32的基板托架43。

[0212] 在气体供给管35、气体排出管37、以及各供给部39~42的适当部位设有止回阀、流量控制阀、及流量传感器,通过来自未图示的控制装置的控制信号对各流量控制阀适当地进行开关控制,规定流量的原料气体、催化剂活化物质、气氛气体、及还原气体根据反应工艺从气体供给管35连续地或间歇地供给到合成炉33内。

[0213] 在催化剂活化物质供给部40附设有另一载气供给部(省略图示),催化剂活化物质与例如氩等载气一同供给。

[0214] 根据这样构成的CVD装置31,将经由集合、分支管路部38供给的各气体从气体供给管35的开口送入合成炉33内,可以使多个CNT在基板32的催化剂微粒32a上基本上向同一方向成长。

[0215] (取向单层CNT集合体的制造方法)

[0216] 下面,参照图35对本发明的取向CNT的制造方法进行详细说明。如图35所示,首先,充满从气体供给管35供给的气氛气体(例如,氩)及还原气体(例如,氢气)等,加热到规定温度(例如,750℃),且将基板32(例如,硅片)载置于基板托架43输送至保持在该温度的合成炉33内,所述基板32(例如,硅片)在另一工序中预成膜有催化剂层(例如,氧化铝-铁薄膜)(基板输送工序S1)。

[0217] 接下来,从气体供给管35向合成炉33内以所希望的时间供给还原气体(例如,氢气)(形成工序S2)。通过该还原气体,从催化剂层上将催化剂微粒32a调制成适合CNT成长的状态。在此,通过选择适当的催化剂层的厚度及还原反应条件,可以将直径数nm的催化剂微粒调制成 1.0×10^{10} (个/cm²)~ 5.0×10^{13} (个/cm²)的个数密度。该个数密度对于使取向为与基板32垂直的方向的多个CNT成长且制造重量密度为0.002g/cm³~0.2g/cm³的取向CNT集合体来说是最佳的。在该形成工序S2中,也可以根据需要添加催化剂活化物质。

[0218] 接下来,根据需要(反应条件)使来自气体供给管35的还原气体及气氛气体的供给停止或减小,并从一方的气体供给管35供给与原料气体(例如,乙烯)一同混入气氛气体的催化剂活化物质(例如,水),且使其与基板32的催化剂微粒32a接触(成长工序S3)。由此,CNT从催化剂微粒成长。

[0219] 这样,从基板32的催化剂微粒32a同时成长的多个CNT在与基板32垂直的方向成长,构成高度大致一致的取向CNT集合体。

[0220] 成长工序结束后,仅向合成炉33内供给气氛气体,排除剩余的原料气体及催化剂活化物质(清洗工序S4),其后,从合成炉33内取出基板32(基板取出工序S5),由此一系列的

CNT制造工序完成。

[0221] 通过将这样得到的取向单层CNT集合体从基板切断,可以得到块状取向单层CNT集合体。另外,通过将从基板切断的取向单层CNT集合体制成粉体,可以得到粉体状取向单层CNT集合体。

[0222] 所制造的CNT的平均外径、半宽度、高度、结晶性、纯度、取向CNT集合体的比表面积、重量密度、取向性等结构及特性、及成长寿命及成长速度等成长效率很大程度上依赖于CNT制造所使用基材、催化剂、CVD装置、及形成工序的温度、时间、还原气体等工艺条件、以及成长工序的温度、时间、原料气体、催化剂活化物质、气氛压力、气氛气体、碳浓度等工艺条件,因此,为了实现所希望的CNT成长,制造所希望的结构及特性的CNT,需要适当地选择、设定制造上的各条件。

[0223] 下面,对这些各种条件进行详述。

[0224] (基材(基板))

[0225] 所谓基材(基板),是能够在其表面负载使CNT成长的催化剂的部件,如果是在最低限为400℃以上的高温下也能维持形状的基材,则可以使用适宜的基材。迄今为止,作为在CNT的制造上具有实绩的材质,举出铁、镍、铬、钼、钨、钛、铝、锰、钴、铜、银、金、铂、铌、钽、铅、锌、镓、铟、锗、砷、磷、锑等金属、以及含有这些金属的合金及氧化物;或者,硅、石英、氧化镁、尖晶石、氧化钙、白云石、氧化铬、氧化锆、二氧化钛、莫来石、玻璃、云母、石墨、氧化铝、氧化镁、钛酸钾、氧化锆、沸石、二氧化硅、氧化钛、金刚石等非金属、以及陶瓷及它们的混合物。金属比硅及陶瓷便宜,在这一点上优选,特别是,铁-铬(Fe-Cr)合金、铁-镍(Fe-Ni)合金、及铁-铬-镍(Fe-Cr-Ni)合金等适合本发明的实施。

[0226] 作为基材的形态,通常为平板状,但除此以外,也可以为薄膜状、块状、粉末状、或线状等,特别是,与体积相比可以取较大的表面积的形态在大量生产上有利。本发明也能适应宏观形状为平滑的粒子(鳞片状、盘状等)、及细长的粒子(圆柱状、棒状、带状等)。具体而言,可以例示板状氧化铝、石英鳞片、石英纤维、陶瓷纤维、纤维状氧化钛等。特别是,粒状体(珠)及线状体(线材)容易均匀地涂布催化剂,且容易操作,并且与体积相比可以取较大的表面积,因此优选作为基材。进一步,粒状体(珠)及线状体的具有某种程度的厚度的集合体,平均每平面面积(基材所占的空间的由纵和横构成的面的面积)的催化剂层的面积变大,与平板状的基材相比,容易制造大量的取向CNT集合体。另外,粒子状的基材能适应流化床。

[0227] 使用粒状体或线状体作为基材时的基材的尺寸方面没有特别限制,由于制造显著凌驾于基材的平均直径之上的高度的取向CNT集合体是不容易的,因此基材即粒状体及线状体的平均直径优选为10 μ m以上1cm以下。使用平均直径在该范围的粒状体或线状体作为基材的场合,能够制造数十 μ m以上高度的取向CNT集合体。与此相对,基材的平均直径不足10 μ m的场合,制造数十 μ m以上高度的取向CNT集合体变得困难。另外,基材的平均直径超过1cm的场合,在使用喷头等供给原料气体及催化剂活化物质的情况下,向基材的表面整体均匀地供给原料气体及催化剂活化物质变得困难,因此难以高效地制造取向CNT集合体。

[0228] 以这种粒状体及线状体为基材制成的取向CNT集合体,与在平板基材上制成的取向CNT集合体相比,与基板的结合弱,更容易从基板剥离,因此适合制造块状或粉体状的取向CNT集合体。进一步,构成集合体的各单层CNT彼此的结合也弱,容易均匀地分散到溶剂等

中,因此与在平板基材上制成的取向CNT集合体相比,具有优异的分散性、即形状加工性。

[0229] 进一步,当粒状体及线状体的平均直径在10 μ m以上1cm以下时,不仅适合制造取向CNT集合体,而且由于粒状体及线状体之间的接触面积大,因此在将粒状体及线状体彼此互相摩擦时,取向CNT集合体容易从基材剥离,能够得到块状或粉体状的取向CNT集合体。与此相对,当粒状体及线状体的平均直径超过1cm时,粒状体及线状体之间的接触面积变小,将粒状体及线状体彼此互相摩擦时的、取向CNT集合体自基材的剥离性下降。另外,当粒状体及线状体的平均直径不足10 μ m时,不能效率良好地制造取向CNT集合体,自基材的剥离性也下降。

[0230] (催化剂)

[0231] 在本发明的实施中,作为负载于基材的催化剂,如果是在以前的CNT制造中具有实绩的催化剂,就可以使用合适的,具体而言,也可以为铁、镍、钴、钼、及它们的氯化物以及合金、及它们进一步与铝、氧化铝、二氧化钛、氮化钛、氧化硅复合化或层叠化的催化剂。作为特别优选的催化剂,可以例示铁-钼薄膜、氧化铝-铁薄膜、氧化铝-钴薄膜、氧化铝-铁-钼薄膜、铝-铁薄膜、以及铝-铁-钼薄膜等。

[0232] 催化剂的元素及构成会给所制造的CNT的重量密度、比表面积、平均外径、及制造收率带来很大影响,因此,为了制造所希望的CNT,适当的催化剂的选择是非常重要的事情。特别是,负载在氧化铝上的含有铁或镍的金属催化剂适合制造比表面积为600m²/g~2600m²/g、且重量密度为0.002g/cm³~0.2g/cm³、并且赫尔曼取向系数大于0.1小于1的取向单层CNT集合体。

[0233] 本发明的实施中的催化剂的存在量只要是在以前的CNT制造中具有实绩的范围内即可,例如,使用铁及镍的金属薄膜的场合,其厚度优选为0.1nm以上100nm以下,进一步优选为0.5nm以上5nm以下,特别优选为0.8nm以上2nm以下。特别是,如果厚度在0.8nm以上2nm以下,则能够选择性地合成单层CNT,适合制造比表面积为600m²/g~2600m²/g、且重量密度为0.002g/cm³~0.2g/cm³、并且赫尔曼取向系数大于0.1小于1的取向CNT集合体。

[0234] (催化剂形成法)

[0235] 在基材表面形成催化剂层也可以使用湿法或干法中的任一种。具体而言,可以使用溅射蒸镀法、及将金属微粒分散于适当溶剂中的液体的涂布、烧成法等。此外,也可以将使用众所周知的光刻法得到的图案并用而使用任意形状的催化剂层,通过形成于基材上的催化剂膜的图案及CNT的成长时间,来制成薄膜状、圆柱状、棱柱状、及其他复杂形状的取向单层CNT集合体等,可以任意控制取向单层CNT集合体的形状。

[0236] 形成图类的取向单层CNT集合体例如,可以通过催化剂的图案,任意控制长度及宽度尺寸,且,高度尺寸可以通过构成取向单层CNT集合体的各单层CNT的成长时间任意控制。这样,当使用图案时,就能够得到具有所希望的形状的取向单层CNT集合体,成型加工性显著增大。例如,通过形成图案,呈薄膜状的取向单层CNT集合体从基材容易剥离,可以在保持一体性的状态下,配置在任意基板上,是适合制造各种器件的原材料。

[0237] (形成工序)

[0238] 所谓形成工序,是将负载于基材的催化剂的周围环境制成还原气体环境,同时对催化剂或还原气体的至少一方进行加热的工序。通过该工序,显现出适合催化剂的还原、催化剂层的CNT成长的状态的微粒化促进、及催化剂的活性提高中的至少一个效果。例如,催

化剂层为氧化铝-铁薄膜的场合,铁催化剂层被还原而微粒化,在氧化铝层上形成许多纳米级的催化剂微粒。

[0239] 当从这样调制的催化剂微粒边添加催化剂活化物质边使CNT成长时,能够以高达85%的概率使CNT成长。通常,从一个催化剂微粒成长一个CNT,另外,催化剂微粒和成长的CNT的外径大约一致。

[0240] 此时,当调节催化剂层的厚度和形成工序条件且将催化剂微粒的个数密度调制成 $1 \times 10^{10} \sim 5 \times 10^{13}$ 个/ cm^2 时,能够选择性地合成平均外径为1.5nm~4.0nm、半宽度为1nm以上的单层CNT,另外,由于可以使CNT以适当的密度成长,因此,在以重量密度为 $0.002\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.2\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围制造赫尔曼取向系数大于0.1小于1的CNT方面是合适的。

[0241] 在此,当催化剂微粒的个数密度不足 1×10^{10} 个/ cm^2 时,即使效率良好地从催化剂微粒使单层碳纳米管(直径4.0nm)成长,重量密度也不足 $0.002\text{g}/\text{cm}^3$,具有一体性的取向单层CNT集合体的形成也变得困难,并且成长的单层CNT的取向性下降。另外,催化剂微粒的个数密度 5×10^{13} 个/ cm^2 相当于将平均直径1.5nm的催化剂微粒铺满表面而形成一层的值,当超过该个数密度而稠密地配置催化剂时,容易发生催化剂彼此的熔接,不能控制催化剂的个数密度和外径。

[0242] 这样,当通过形成工序将催化剂层微粒化且催化剂微粒的个数密度调节到 $1 \times 10^{10} \sim 5 \times 10^{13}$ 个/ cm^2 的范围时,在选择性地制造单层CNT方面,还有在制造比表面积为 $600\text{m}^2/\text{g} \sim 2600\text{m}^2/\text{g}$ 、重量密度为 $0.002\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.2\text{g}/\text{cm}^3$ 、赫尔曼取向系数大于0.1小于1的取向CNT集合体方面,具有很大的效果。

[0243] (成长工序)

[0244] 所谓成长工序,是将催化剂的周围环境制成原料气体环境,并且对催化剂及原料气体的至少一方进行加热,由此在催化剂表面上使CNT成长的工序。在形成工序之后进行成长工序适合于取向CNT集合体的生产。

[0245] (冷却工序)

[0246] 所谓冷却工序,是将取向CNT集合体、催化剂、及基材在成长工序后进行冷却的工序。成长工序后的取向CNT集合体、催化剂、及基材处于高温状态,因此,当放置在氧存在的环境下时,可能会导致氧化。为了防止该情况发生,在冷却气体环境下,将取向CNT集合体、催化剂、及基材冷却到 400°C 以下,进一步优选冷却到 200°C 以下。作为冷却气体,优选惰性气体,特别是,从安全性、经济性、及清洁性等方面出发,优选氮。

[0247] (还原气体)

[0248] 形成工序中使用的还原气体是适合催化剂的还原、催化剂的CNT成长的状态的、具有微粒化促进、及催化剂的活性提高中的至少一个效果的气体。作为本发明的实施所使用的还原气体,如果是在以前的CNT制造中具有实绩的具有还原性的气体,则可以使用适宜的,可以使用例如:氢、氨、水、及它们的混合气体。此外,也可以是将氢与氨、氫、氮等惰性气体混合而成的混合气体。另外,还原气体不仅可以在形成工序中适当使用,而且在成长工序中也可以适当使用。

[0249] (气氛气体)

[0250] 作为化学气相成长的气氛气体(载气),只要是在CNT的成长温度下呈现惰性,且不与成长的CNT发生反应的气体即可,作为本发明的实施所使用的气氛气体,如果是在以前的

CNT制造中具有实绩的气体,则可以使用适宜的。通常,优选惰性气体,举出氦、氩、氢、氮、氟、氦、二氧化碳、氯等、及它们的混合气体,特别优选氮、氩、氩、氢、及它们的混合气体。

[0251] (原料气体)

[0252] 在本发明的实施中,作为CNT的制造所使用的原料,如果是在以前的CNT制造上具有实绩的原料,则在成长温度下,可以使用含有原料碳的适宜的气体状物质。

[0253] 作为该原料气体,可以例示芳香族化合物、饱和烃、不饱和烃、不饱和链烃、饱和链烃、环状不饱和烃、环状饱和烃等气体状碳化合物。其中,优选甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、丙烯、乙烯、丁二烯、聚乙炔、乙炔等烃。此外,也可以为甲醇、乙醇等低级醇、及丙酮、一氧化碳等低碳数的含氧化合物。另外,也可以使用它们的混合物。另外,这些原料气体也可以用惰性气体稀释。通过这些原料气体在成长工序中与催化剂接触,在催化剂表面上生成CNT。

[0254] (气氛压力)

[0255] 使CNT成长的气氛的压力优选为 10^4Pa 以上 10^6Pa (100个大气压)以下,进一步优选为 $5 \times 10^4\text{Pa}$ 以上 $2 \times 10^5\text{Pa}$ (2个大气压)以下,特别优选为 $9 \times 10^4\text{Pa}$ 以上 $1.1 \times 10^5\text{Pa}$ 以下。在 $9 \times 10^4\text{Pa}$ 以上至 $1.1 \times 10^5\text{Pa}$ 之间且在不使用真空及高压的大气压或接近大气压的压力下,CNT的制造效率非常好。另外,由于可以使用不用闸门或阀的开放体系的制造装置,因此从批量生产的观点出发也优选。

[0256] (催化剂活化物质的添加)

[0257] 在CNT的成长工序中,可以添加催化剂活化物质。通过催化剂活化物质的添加,可以延长催化剂的寿命,且可以提高活性,作为结果,可以推进CNT的生产效率提高及高纯度化。通过提高由该催化剂活化物质的添加实现的催化剂的活性且延长催化剂的寿命的作用(催化剂活化作用),以前最长2分钟左右就结束的CNT的成长会持续数十分钟,并且成长速度比以前增大了100倍以上,进一步还会增大到1000倍。该结果是,可以得到其高度显著增大的取向CNT集合体。

[0258] 作为在此使用的催化剂活化物质,只要是含有氧的物质,且在成长温度下对CNT没有太大伤害的物质即可,水、氧、臭氧、酸性气体、及氧化氮、一氧化碳、二氧化碳等低碳数的含氧化合物、或乙醇、甲醇、异丙醇等醇类、四氢呋喃等醚类、丙酮等酮类、醛类、酸类、盐类、酰胺类、酯类、以及它们的混合物有效。其中,优选水、氧、二氧化碳、一氧化碳、醚类、醇类,特别优选能够极容易得到的水。

[0259] (催化剂活化物质的功能体现的机理)

[0260] 目前,催化剂活化物质的功能体现的机理按如下推测。在CNT的成长过程中,无定形碳及石墨等附属性地产生,附着于催化剂,使催化剂失活。可认为催化剂活化物质将使催化剂失活的附属生成物氧化,气化成一氧化碳及二氧化碳等,将催化剂清洁化。该结果被认为,催化剂的活性得到提高,且寿命延长。总之,所谓催化剂活化物质,只要是具有上述作用的物质即可,除含有氧的物质以外,也可以例示具有氧化能力的物质,例如,含有硫等六价元素的物质。

[0261] (催化剂活化物质的供给量)

[0262] 在催化剂活化物质的添加量存在最佳值。即,当催化剂活化物质的添加量过多时,过剩的催化剂活化物质使成长效率降低,相反,当过少时,不会充分发挥催化剂活化物质的

效果。为了提高CNT的制造效率,原料中所含的碳原子的个数浓度和催化剂活化物质所含的氧的个数浓度之比是很重要的原因之一。碳原子的个数浓度和氧原子的个数浓度的最佳之比因成长工序的温度、所使用的催化剂活化物质和原料、及所使用的催化剂而不同,但是,当以导入合成炉的原料气体所含的碳原子的个数浓度和催化剂活化物质所含的氧原子的个数浓度之比而言时,通常,优选为0.5以上2000以下。

[0263] 另外,原料气体所含的碳原子的个数浓度和催化剂活化物质所含的氧原子的个数浓度之比,可以从{(导入的原料气体的浓度)×(原料气体所含的碳的个数)}除以{(导入的催化剂活化物质的浓度)×(催化剂活化物质所含的氧的个数)}所得的结果来计算。在此,导入的原料气体、及催化剂活化物质的浓度是指,原料气体、及催化剂活化物质的流量相对于经由供给管供给到合成炉内且与催化剂接触的气体的总流量之比例。

[0264] 当碳原子的个数浓度和氧原子的个数浓度之比小于0.5时,催化剂的活性因过剩的氧而下降,阻碍CNT的制造。相反,当碳原子的个数浓度和氧原子的个数浓度之比大于2000时,催化剂活化物质的效果因氧不足而不能充分发挥。当碳原子的个数浓度和氧原子的个数浓度之比在0.5~2000的范围时,可以实现高效地制造CNT,能够高效地制造高度尺寸和比表面积都大的取向CNT集合体。

[0265] 进一步,当碳原子的个数浓度和氧原子的个数浓度之比在0.5~100的范围时,即使催化剂活化物质与碳杂质、基材等接触而消耗若干,也剩余足够量的催化剂活化物质,也可以向催化剂稳定且均匀地供给接近最佳量的量,因此适合稳定且均匀的取向单层CNT集合体的成长。

[0266] 总结上述,在将最佳的催化剂活化物质添加到合成炉内时,为了实现稳定且均匀的取向单层CNT集合体的成长,选择碳原子的个数浓度和氧原子的个数浓度之比达到0.5~100的范围那样的原料气体和催化剂活化物质的组合是合适的选择。

[0267] 为了使碳原子的个数浓度和氧原子的个数浓度之比纳入0.5~100的范围,可以使用效率良好的原料气体并降低制造所希望量的CNT必要的原料气体量,并且使用效率差的催化剂活化物质使最佳的催化剂活化物质质量增加。

[0268] 在此,效率差的催化剂活化物质是指上述的提高催化剂的活性且延长寿命的效率差的催化剂活化物质。

[0269] 即,效率差的催化剂活化物质,与效率好的催化剂活化物质相比,当不添加更多时,不充分体现提高催化剂的活性且延长寿命的效果,因此,为了供给最佳催化剂活化物质,需要增大合成炉内的氧原子的个数浓度。

[0270] 所谓效率差的催化剂活化物质,最好是更稳定的物质,可以例示二氧化碳、丙酮、四氢呋喃、乙醇等。另外,作为效率好的催化剂活化物质,可以例示水。

[0271] (催化剂活化物质的活化维持手段)

[0272] 催化剂活化物质的活化维持手段是维持上述的催化剂活化物质的使催化剂活化的功能,且可以实现稳定且均匀的取向单层CNT集合体的成长的手段。例如,作为催化剂活化物质的活化维持手段,可以例示如下:使用效率好的原料气体并降低制造所希望量的CNT时必要的原料气体的量,并且使用效率差的催化剂活化物质使最佳的催化剂活化物质质量增加,将碳原子的个数浓度和氧原子的个数浓度之比调节到0.5~100的范围内。

[0273] 这样,即使催化剂活化物质与碳杂质、基材等接触而消耗若干,也剩余足够量的催

化剂活化物质,可以稳定且均匀地向催化剂供给接近最佳量的量,因此适合稳定且均匀的取向单层CNT集合体的成长。

[0274] (催化剂活化物质的效果)

[0275] 通过原料和催化剂活化物质的组合,来改变所制造的CNT的平均外径、半宽度、比表面积、结晶性、纯度、以及取向CNT集合体的重量密度、高度、取向性等结构及特性,并且改变成长寿命及成长速度等成长效率。因此,通过选择、设定适当的原料和催化剂活化物质的组合,可以制造所希望的结构及特性的取向CNT集合体。由此,在制造比表面积为 $600\text{m}^2/\text{g} \sim 2600\text{m}^2/\text{g}$ 、且重量密度为 $0.002\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.2\text{g}/\text{cm}^3$ 、并且赫尔曼取向系数大于0.1小于1的取向CNT集合体方面,实现了很大的效果。

[0276] (催化剂活化物质及原料的条件)

[0277] 在成长工序中使用催化剂活化物质和原料来制造CNT时,满足以下两个条件在高效地制造CNT方面是很重要的。即,(1)原料不含氧;(2)催化剂活化物质含有氧。

[0278] 为了进行这两个条件的验证,将用不含氧的两种原料(乙炔、乙烯)及含有氧的一种原料(一氧化碳)共计三种原料、与含有氧的五种催化剂活化物质(水、二氧化碳、酮类的丙酮、醚类的四氢呋喃、醇类的乙醇)及将一种不含氧的物质(氨)选定为催化剂活化物质的共计六种催化剂活化物质组成的十八种组合、和仅原料的三种、和仅催化剂活化物质的六种来制造CNT时的、所生成的取向CNT集合体的高度(成长效率)表示在图36中。另外,后面对进行该验证时的取向CNT集合体的制造条件进行详述。

[0279] 据此可知,仅用原料且不使用催化剂活化物质的场合,虽然能够制造CNT,但取向CNT集合体的高度尺寸小,不能高效地制造CNT。该结果表示为了效率良好地制造CNT,催化剂活化物质是非常重要的。

[0280] 另外,在添加了不含氧的氨的场合,不能高效地制造CNT,但在添加了含有氧的五种物质的场合,能够高效地制造CNT。该结果表示催化剂活化物质有必要含有氧。

[0281] 在使用同时含有碳和氧的原料(一氧化碳)的场合,与催化剂活化物质的种类无关,虽然能够制造CNT,但不能制造高度尺寸大的取向CNT集合体。

[0282] 与此相对,可知在使用含有碳且不含氧的原料(乙炔、乙烯)、和含有氧的催化剂活化物质(水、二氧化碳、丙酮、四氢呋喃、乙醇)的十种组合中的任一种组合中,都能够制造高度尺寸大的取向CNT集合体。即,显示了通过充分满足上述两个条件的原料和催化剂活化物质的组合,能够高效地制造CNT。另外,显示了在充分满足两个条件的场合,可以个别地将氧和碳的供给量最佳化,可以高效地制造CNT。

[0283] (反应温度)

[0284] 使CNT成长的反应温度考虑金属催化剂、原料碳源、及反应压力等适当设定,但在包含为了排除成为催化剂失活原因的附属生成物而添加催化剂活化物质的工序的场合,优选设定在充分体现其效果的温度范围。即,作为最优选的温度范围,将催化剂活化物质可以除去无定形碳及石墨等附属生成物的温度设为下限值,将主生成物即CNT不被催化剂活化物质氧化的温度设为上限值。具体而言,使用水作为催化剂活化物质的场合,优选设为 $400^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 。在低于 400°C 时,不体现催化剂活化物质的效果,当超过 1000°C 时,会导致催化剂活化物质与CNT发生反应。另外,使用二氧化碳作为催化剂活化物质的场合,更优选设为 $400^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ 以下。在低于 400°C 时,不体现催化剂活化物质的效果,当超过 1100°C 时,会

导致催化剂活化物质与CNT发生反应。

[0285] 实施例1

[0286] 下面,对本发明的实施例1的取向单层CNT集合体进行更详细地说明。由实施例1制造的取向单层CNT集合体的特性依赖于制造条件,下述的实施例1的制造条件下的特性值为:重量密度 $0.03\text{g}/\text{cm}^3$ 、BET-比表面积 $1200\text{m}^2/\text{g}$ 、 $G/D=10$ 、平均外径 2.5nm 、半宽度 2nm 、碳纯度 99.9% 、赫尔曼取向系数 0.8 。

[0287] 实施例1的制造工序表示在图37的流程图中。具备催化剂基板的制作工序和单层CNT的合成工序。由氧化铝(Al_2O_3)构成的厚度 40nm 的助催化剂层通过RF溅射形成在硅基板((2厘米见方、厚度 0.6毫米)、带有 600nm 的氧化膜)上,在该氧化铝层上,通过溅射形成由铁(Fe)构成的厚度 1nm 的催化剂层(催化剂基板的制作工序)。另外,将详细的工艺条件表示在图38中。

[0288] 将该基板32输送、设置在保持为炉内温度 750°C 、炉内压力 $1.02\times 10^5\text{Pa}$ 的CVD装置31(图34)的合成炉33内(基板输送工序S1),从气体供给管35向该炉内导入6分钟的He(气氛气体) 100sccm 、 H_2 (还原气体) 900sccm 。由此,铁催化剂层被还原,从而促进适合单层CNT成长的状态的微粒化,许多纳米尺寸的催化剂微粒形成在了氧化铝层上(形成工序S2)。催化剂微粒的个数密度可以通过对在如图39所示的10万倍以上的倍率的扫描式电子显微镜的图像观察到的微粒的个数进行计测来估算。利用图39的图像等计测的催化剂的个数密度为 $6.2\times 10^{11}\text{个}/\text{cm}^2$ 。

[0289] 接着,从气体供给管35向保持在炉内温度 750°C 、炉内压力 $1.02\times 10^5\text{Pa}$ (大气压)的状态的合成炉33内供给5分钟的He(气氛气体) 850sccm 、 C_2H_4 (原料气体) 100sccm 、含有 H_2O 的He(相对湿度 23%)(混入载气的催化剂活化物质) 50sccm 。由此,单层CNT从各催化剂微粒成长(成长工序S3),得到取向的单层CNT的集合体。

[0290] 在实施例1的条件下,单层CNT以 80% 以上的概率从调制成上述状态的催化剂微粒成长。当然,调节水的添加量等,也可以使单层CNT的成长概率为 80% 以下。

[0291] 成长工序结束后,仅向合成炉33内供给 1000sccm 的He,排除残余的原料气体及催化剂活化剂(清洗工序S4),其后,将基板冷却到 400°C 以下,之后从合成炉33内取出基板(基板取出工序S5),由此完成一连串的取向单层CNT集合体的制造工序。

[0292] 在成长工序的压力为 $5\times 10^4\text{Pa}$ 以下、及 $2\times 10^5\text{Pa}$ (2大气压)以上的场合,取向CNT集合体的制造效率下降,不能高效地制造取向CNT集合体。

[0293] 在实施例1的方法中,将成长时间设为120分钟而生成的高度 1cm 的取向单层CNT集合体的数码相机图像表示在图40中。另外,用实施例1的方法,且边使用特愿2008-051321号说明书记载的焦阑测定系统计测成长高度,边使CNT成长,在 $10\mu\text{m}$ 时停止原料气体的供给,得到取向单层CNT集合体。将来自该取向单层CNT集合体的侧方的SEM图像表示在图41中。另外,将用相同的焦阑测定系统实时地计测成长中的高度而得到的成长曲线的一例表示在图42中。这样,边实时地计测成长高度,边使CNT成长,且根据成长高度的计测值,控制原料气体的供给,由此可以通过自动控制来得到所希望的高度的取向单层CNT集合体。另外,图53所示的例子在原料气体的停止和CNT的成长停止之间具有时间滞后,实际上成长到了 $12\mu\text{m}$ 。

[0294] 在制造经图案化的取向单层CNT集合体的场合,首先,在催化剂基板的制作工序中,在预形成有助催化剂层的硅基板上,用旋涂机($4700\text{rpm}/60\text{秒}$)薄薄地涂布电子束曝光

用抗蚀剂(ZEP-520A/日本ゼオン制),且对此进行焙烘(200℃/3分钟)。接着,用电子束曝光装置,在涂布有抗蚀剂的基板上,以250μm的间隔描绘例如直径150μm的圆形的图案。

[0295] 接着,用溅射蒸镀装置,对氧化铝和铁进行蒸镀,最后,用剥离液(ZD-MAC/日本ゼオン制),从基板上剥离抗蚀剂。经过这些工序,可以得到形成有图案化为例如圆形等任意形状的催化剂金属层的硅基板。在未形成图案的场合,用溅射蒸镀装置,直接在基板上蒸镀氧化铝和铁。这样,当使用催化剂层被图案化的基板进行单层CNT的合成工序时,可以得到图案化的取向单层CNT集合体。在利用透射式电子显微镜观察该取向CNT集合体时,CNT的98%为单层CNT。

[0296] 这样就能够合适地制成比表面积为600m²/g~2600m²/g、重量密度为0.002g/cm³~0.2g/cm³、且赫尔曼取向系数大于0.1小于1的取向单层CNT集合体。

[0297] 实施例2

[0298] 下面,对本发明的实施例2的取向单层CNT集合体的另一制造方法进行说明。将实施例2的制造工序的流程图表示在图43中,将详细的工艺条件表示在图44中。

[0299] 准备蒸镀有与上述实施例1同样的催化剂金属(Al₂O₃+Fe)的硅基板32,将该基板32输送、设置在保持为炉内温度为室温、炉内压力1.02×10⁵Pa的CVD装置31的合成炉33内(基板输送工序S21),向该炉内导入He(气氛气体)600sccm、H₂(还原气体)400sccm,以50℃/分的升温速度使炉内温度上升15分钟(形成工序S2)。即,实施例2与上述实施例1的最大的不同之处是在设置基板后使炉内升温。

[0300] 接着,向保持在炉内温度750℃、炉内压力1.02×10⁵Pa的状态的合成炉33内供给He(气氛气体)510sccm、H₂(还原气体)400sccm、进而含有H₂O的He(相对湿度23%) (混入载气的催化剂活化物质)90sccm(水添加形成工序S2)。该处理时间为5分钟。由此,与实施例1同样,铁催化剂层被还原,在氧化铝层上形成了许多纳米尺寸的微粒。催化剂微粒的个数密度为9×10¹¹个/cm²。

[0301] 接着,向保持在炉内温度750℃、炉内压力1.02×10⁵Pa的状态的合成炉33内供给He(气氛气体)850sccm、C₂H₄(原料气体)100sccm、进而含有H₂O的He(相对湿度23%) (混入载气的催化剂活化物质)50sccm(成长工序S3)。该处理时间为10分钟。由此,单层CNT从各铁催化剂微粒成长。

[0302] 成长工序结束后,仅向反应炉内供给1000sccm的He,排除剩余的原料气体及催化剂活化物质(清洗工序S4),其后,从合成炉33内取出基板32(基板取出工序S5),由此完成一连串的取向单层CNT集合体的制造工序。

[0303] 在利用透射式电子显微镜观察上述得到的取向CNT集合体时,CNT的98%为单层CNT。

[0304] 由实施例2制成的取向单层CNT集合体的特性值为重量密度0.03g/cm³、G/D=7、BET-比表面积1100m²/g、平均外径2.8nm、半宽度2nm、碳纯度99.9%、赫尔曼取向系数0.7。通过实施例2,可以得到比表面积大、形状加工性优异的取向单层CNT集合体。

[0305] 实施例3

[0306] 下面,对使用粒状体或线状体作为基材时的本发明的取向单层CNT集合体及其制造方法进行说明。

[0307] 实施例3的制造方法与实施例1同样,但作为基材,使用由球形状的粒状体或

SUS304的线状体构成的金属网代替实施例1的硅基板。另外,催化剂层的形成,在使用粒状体的场合,边使粒状体旋转,边进行溅射。

[0308] 将在平均直径为3mm的氧化铝粒子上成长的取向单层CNT集合体的数码照片表示在图45中。由此可知,能够在氧化铝粒子上制造高度尺寸为数百 μm 的取向单层CNT集合体。另外,将在平均直径为300 μm 的二氧化硅粒子上成长的取向单层CNT集合体的数码照片表示在图46中。另外,关于各取向单层CNT集合体的特性表示在表2中。

[0309] 接着,将使用平均直径100 μm 、30 μm 、16 μm 的SUS304线材作为基材制成的取向单层CNT集合体的SEM图像表示在图47~图49中。由此可知,以平均直径100 μm ~16 μm 的线状体为基材,可以制造取向单层CNT集合体。另外,关于各取向单层CNT集合体的特性表示在表2中。

[0310] 这些取向单层CNT集合体的结构如可从图50所示的SEM图像所见到的,具有取向性。

[0311] 将使用各种材质、平均直径的粒状体、及线状体制成取向单层CNT集合体的催化剂个数密度和制成的取向单层CNT集合体的比表面积、赫尔曼取向系数、重量密度、碳纯度、G/D比、平均外径、半宽度表示在表2中。

[0312]

[表 2]

例	基材种类	平均直径 (μm)	催化剂个数 密度 (个/ cm^2)	比表面 积 (m^2/g)	赫尔曼 取向系数 (HOF)	重量密度 (g/cm^3)	碳纯度 (%)	G/D 比	平均外径 (nm)	半宽度 (nm)	成形 加工性
1	氧化铝铝粒状体	2000	5×10^{11}	693	0.52	0.028	>99.9	3.8	3.8	2.5	○
2	氧化铝铝粒状体	3000	5×10^{11}	682	0.48	0.026	>99.9	4.2	3.6	2.4	○
3	高纯度氧化铝铝粒状体	300	6×10^{11}	832	0.69	0.033	>99.9	5.9	3.1	2.1	○
4	高纯度氧化铝铝粒状体	2000	5×10^{11}	820	0.52	0.025	>99.9	5.4	3.0	1.9	○
5	二氧化硅粒状体	300	6×10^{11}	808	0.65	0.035	>99.9	5.3	2.9	1.6	○
6	二氧化硅粒状体	100	8×10^{11}	832	0.72	0.041	>99.9	5.0	3.1	1.8	○
7	二氧化硅粒状体	50	8×10^{11}	858	0.75	0.043	>99.9	5.9	3.0	1.9	○
8	氧化锆粒状体	500	6×10^{11}	754	0.55	0.033	>99.9	4.8	3.2	2.2	○
9	氧化锆粒状体	2000	6×10^{11}	732	0.68	0.031	>99.9	4.6	3.4	2.3	○
10	SUS304 线材	16	6×10^{11}	760	0.49	0.034	>99.9	6.1	3.3	2.2	○
11	SUS304 线材	30	5×10^{12}	821	0.57	0.029	>99.9	5.4	3.1	1.8	○
12	SUS304 线材	100	4×10^{11}	763	0.56	0.021	>99.9	5.9	3.3	2.4	○

[0313] 由该结果可知,使用粒状体、及线状体作为基材,可以制造比表面积为 $692\text{m}^2/\text{g} \sim 858\text{m}^2/\text{g}$ 、重量密度为 $0.0021\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.043\text{g}/\text{cm}^3$ 、赫尔曼取向系数大于0.48小于0.75的取向

CNT集合体。

[0314] 另外,各取向单层CNT集合体能够容易地从基材剥离,能够合适地制造块状的取向单层CNT集合体及粉体状的取向单层CNT集合体。

[0315] 用上述12种基材制成的取向单层CNT集合体在下述的验证例1及/或2中,将显示优异的成型加工性的场合表示成○。由该结果可知,本实施例中制成的取向单层CNT集合体具有优异的成型加工性。

[0316] 另外,在任一场合,与平板状的基材相比,都能够在基材所占的合成炉内的每单位面积(基材所占的空间的由纵和横构成的面的面积)上制造更多的取向CNT集合体。

[0317] 下面,对改变原料和催化剂活化物质的组合来制造上述实施例的取向单层CNT集合体时的结果进行详细说明。制造工序与图37所示的实施例1的流程图同样,虽与图38所示的实施例1的工艺条件同样,但是,作为原料,不局限于乙炔,使用不含氧的两种物质(乙炔(原料稀释乙炔:氮中含有10%)、乙烯)、和含有氧的一种物质(一氧化碳)共计三种物质,另外,作为催化剂活化物质,不局限于水,使用含有氧的五种物质(水、二氧化碳、丙酮、四氢呋喃、乙醇)、和不含氧的一种物质(氨)共计六种物质。

[0318] 准备蒸镀有与实施例1同样的催化剂金属($\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}$)的硅基板,与实施例1同样,将该基板输送、设置在经予热的合成炉内,经过与实施例1同等的形成工序之后,在与实施例1同等的条件下,用上述三种原料和六种催化剂活化物质的十八种组合进行CNT的成长工序,并且仅用三种原料、和仅用六种催化剂活化物质进行CNT的成长工序。其后,与实施例1同样,在进行了清洗工序之后,从炉内取出基板。

[0319] 这样,用原料和催化剂活化物质的二十七种组合制成的取向CNT集合体的成长高度如图36所示。由该结果可知,在不用催化剂活化物质而仅用原料进行制造的场合,虽然能够制造CNT,但取向CNT集合体的成长高度小,不能高效地制造CNT。该结果表示,为了效率良好地制造CNT,催化剂活化物质是非常重要的。

[0320] 与此相对,在使用含有碳且不含氧的原料(乙炔、乙烯)、和含有氧的催化剂活化物质(水、二氧化碳、丙酮、四氢呋喃、乙醇)的十种组合中的任一种组合中,都能够制造高度尺寸大的取向CNT集合体。该结果表示,根据充分满足所期望的条件的原料和催化剂活化物质的组合,能够高效地制造CNT。

[0321] 另外,添加有不含氧的氨的场合,不能制造高度尺寸大的CNT,在添加有含有氧的五种物质的场合,能够制造高度尺寸大的CNT。该结果表示,不含氧的物质作为催化剂活化物质不合适,作为企图高效地制造CNT而添加的催化剂活化物质,需要含有氧。

[0322] (催化剂活化物质的添加量和成长效率的关系)

[0323] 接着,对催化剂活化物质的添加量和成长效率之间的关系的验证结果进行描述。在使用乙烯(75sccm)作为原料且使用二氧化碳以及丙酮作为催化剂活化物质的场合,将利用焦阑测定系统(参照特愿2008-051321号说明书)对CNT的成长速度进行实时计测而得到的成长曲线的例子表示在图51及图52中。据此,在不添加两种催化剂活化物质的场合,取向CNT集合体几乎不成长,与此相对,随着两种催化剂活化物质的添加量增大,CNT的成长速度变高,且成长持续时间变长。即,添加了催化剂活化物质的结果是,取向CNT集合体的高度显著增大,成长效率提高。

[0324] CNT的成长速度和成长高度在催化剂活化物质的添加量为最佳值时达到最大。二

氧化碳场合的最佳添加量(希望参照图67)为5000ppm,丙酮场合的最佳添加量(希望参照图68)为4800ppm。另外,在超过最佳值而添加有大量的催化剂活化物质的场合,成长速度降低,且成长持续时间缩短。即,当过度添加催化剂活化物质时,取向CNT集合体的成长高度减小,且成长效率下降。另外,经最佳化的成长工序的原料所含的碳和催化剂活化物质所含的氧之比,在二氧化碳的场合为15,在丙酮的场合为31。

[0325] 上述的原料和催化剂活化物质的最佳组合验证结果中,在能够高效地制造取向单层CNT集合体的组合、即使用含有碳且不含氧的原料(乙炔、乙烯)、和含有氧的催化剂活化物质(水、二氧化碳、丙酮、四氢呋喃、乙醇)的十种组合中的任一种组合中,都观察到了同样的催化剂活化物质的添加效果及最佳添加量的存在。

[0326] 在这些原料和催化剂活化物质的十种组合中,将最佳成长条件下的碳原料所含的碳和催化剂活化物质所含的氧之比表示在表3中。

[0327] 据此,原料所含的碳和催化剂活化物质所含的氧的最佳之比虽然因原料及催化剂活化物质而不同,但在2以上1500以下的范围。

[0328] 在这些原料和催化剂活化物质的十种组合中,在从透射式电子显微镜(以下也称为TEM)图像求出最佳成长条件下制成的取向CNT集合体的单层CNT的含有率时,都在95%以上。

[0329] 将通过上述原料和催化剂活化物质的十种组合而得到高的取向单层CNT集合体的最佳成长条件下的催化剂个数密度、原料、催化剂活化物质、原料添加量(乙炔使用氮中含有10%的稀释气体)、催化剂活化物质添加量、所制成的取向单层CNT集合体的比表面积、赫尔曼取向系数、重量密度、碳纯度、G/D比、平均外径、半宽度表示在表3和表4中。

[0330]

[表 3]

例	催化剂个数密度 (个 / cm ³)	碳	催化剂活化 物质	原料 添加量 (sccm)	催化剂活化 物质添加量 (ppm)	碳和氧之比 C/O 比	比表面积 (m ² /g)	赫尔曼 取向系数 (HOF)	重量 密度 (g/cm ³)
1	5 × 10 ¹¹	乙烯	水	75	100	1500	1350	0.60	0.028
2	8 × 10 ¹¹	乙烯	二氧化碳	75	5000	15	1443	0.62	0.042
3	6 × 10 ¹¹	乙烯	丙酮	75	4800	31	630	0.62	0.033
4	9 × 10 ¹¹	乙烯	四氢呋喃	75	2000	75	1097	0.57	0.048
5	9 × 10 ¹¹	乙烯	乙醇	75	1400	107	1044	0.51	0.048
6	8 × 10 ¹¹	乙炔	水	75*	225	67	1300	0.55	0.040
7	6 × 10 ¹¹	乙炔	二氧化碳	75*	5000	2	1249	0.65	0.034
8	8 × 10 ¹¹	乙炔	丙酮	75*	5000	3	1285	0.45	0.043
9	2 × 10 ¹²	乙炔	四氢呋喃	75*	1000	15	1348	0.70	0.068
10	1 × 10 ¹¹	乙炔	乙醇	75*	1500	10	1408	0.52	0.050

[0331]

[表 4]

例	碳	催化剂活化物质	碳纯度 (%)	G/D 比	平均外径 (nm)	半宽度 (nm)	成型加工性
1	乙烯	水	>99.9	8.5	2.5	1.6	○
2	乙烯	二氧化碳	>99.9	6.5	2.3	1.7	○
3	乙烯	丙酮	>99.9	6.4	2.5	1.5	○
4	乙烯	四氢呋喃	>99.9	7.3	2.3	1.5	○
5	乙烯	乙醇	>99.9	6.5	2.6	1.4	○
6	乙炔	水	>99.9	9.5	2.6	1.6	○
7	乙炔	二氧化碳	>99.9	5.9	2.8	1.6	○
8	乙炔	丙酮	>99.9	7.4	2.4	1.4	○
9	乙炔	四氢呋喃	>99.9	6.0	2.6	1.4	○
10	乙炔	乙醇	>99.9	7.9	2.6	1.3	○

[0332] 由该表的数据可知,通过将原料和催化剂活化物质适当组合,能够制造比表面积在630m²/g~1443m²/g的范围的取向单层CNT集合体。特别是,水、二氧化碳、四氢呋喃、乙醇适合于制造高比表面积的取向单层CNT集合体。

[0333] 另外可知,通过将原料和催化剂活化物质适当组合,能够制造赫尔曼取向系数在0.45~0.7的范围的取向单层CNT集合体。

[0334] 可知,通过将原料和催化剂活化物质适当组合,能够制造重量密度在 $0.028\text{g}/\text{cm}^3$ ~ $0.068\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围的取向单层CNT集合体。另外可知,水适合制造重量密度小的取向单层CNT集合体,四氢呋喃及乙醇适合制造重量密度大的取向单层CNT集合体。

[0335] 利用荧光X射线进行元素分析的结果是,任一种场合碳纯度都在99.9%以上。

[0336] 由该表的数据可知,通过将原料和催化剂活化物质适当组合,能够制造G/D比在5.9~9.5的范围的取向CNT集合体。另外可知,水、丙酮、乙醇适合制造G/D比大的取向单层CNT集合体。

[0337] 由该表的数据可知,通过将原料和催化剂活化物质适当组合,能够制造平均外径在2.3nm~2.8nm的范围的取向单层CNT集合体。另外可知,丙酮及四氢呋喃适合制造平均外径小的取向单层CNT集合体,二氧化碳适合制造平均外径大的取向单层CNT集合体。任一种场合,外径分布范围(半宽度)都在1nm以上2nm以下。

[0338] 用上述的原料和催化剂活化物质的十种组合制成的取向单层CNT集合体,在下述的验证例1及/或2中,将显示优异的成型加工性的情况在表2中表示成○。由该结果可知,本实施例中制成的取向单层CNT集合体具有优异的成型加工性。

[0339] 实施例4

[0340] (块状取向单层CNT集合体)

[0341] 通过将取向单层CNT集合体从基板32剥离,得到块状取向单层CNT集合体。

[0342] 块状取向单层CNT集合体的特性依赖于取向单层CNT集合体的制造条件,使用在实施例1的制造条件下制成的取向单层CNT集合体时的特性值为,剥离前:重量密度 $0.03\text{g}/\text{cm}^3$ 、BET-比表面积 $1200\text{m}^2/\text{g}$ 、G/D=10、平均外径2.5nm、半宽度2nm、碳纯度99.9%、赫尔曼取向系数0.8;剥离后:重量密度 $0.03\text{g}/\text{cm}^3$ 、BET-比表面积 $1200\text{m}^2/\text{g}$ 、平均外径2.5nm、半宽度2nm、碳纯度99.9%、赫尔曼取向系数0.8。

[0343] 另外,使用在实施例2的制造条件下制成的取向单层CNT集合体时的特性值为,剥离前:重量密度 $0.03\text{g}/\text{cm}^3$ 、G/D=7、BET-比表面积 $1100\text{m}^2/\text{g}$ 、平均外径2.8nm、半宽度2nm、碳纯度99.9%、赫尔曼取向系数0.7;剥离后:重量密度 $0.03\text{g}/\text{cm}^3$ 、BET-比表面积 $1100\text{m}^2/\text{g}$ 、平均外径2.8nm、半宽度2nm、碳纯度99.9%、赫尔曼取向系数0.7。

[0344] 作为将取向单层CNT集合体从基板32剥离的方法,可以例示物理、化学或机械的剥离方法,可以应用例如用电场、磁场、离心力、及表面张力进行剥离的方法、从基板32机械地直接剥取的方法、用压力及热从基板32剥离的方法等。作为简单的剥离法,有用镊子直接夹住取向单层CNT集合体而从基板32剥下的方法,但更优选使用切割刀片等薄刀具从基板32剥取的方法。另外,也可以用真空泵将取向单层CNT集合体吸引而从基板32剥取。

[0345] 图53表示将取向单层CNT集合体从基板32剥离的分离装置。该分离装置具备刀具或刮刀等锋利部。将该锋利部抵住取向单层CNT集合体和基板的边界(图53-a),以将取向单层CNT集合体从基板削掉的方式沿基板面移动锋利部(图53-b),由此将取向单层CNT集合体从基板剥取。在此,当取向单层CNT集合体具备 $100\mu\text{m}$ 以上的充分的高度时,能够容易地将取向单层CNT集合体从基板剥离。

[0346] 当用这种方法时,能够将设置于基材上的取向单层CNT集合体在保持一体性的状

态下几乎不变形地从基材剥离,能够在保持设置于基材上的取向单层CNT集合体的特性的状态下得到从基材剥离下来的块状取向单层CNT集合体。这种块状取向单层CNT集合体能够敷设、配置在所希望的基材上,具有优异的成型加工性。

[0347] 从这样从基板剥离下来的块状取向单层CNT集合体取出50mg的块,用BELSORP-MINI (株式会社日本ベル制),对该块在77K计测液氮的吸附解吸等温线(吸附平衡时间设为600秒)。在用Brunauer,Emmett Teller方法从该吸附解吸等温线计测比表面积时,为 $1100\text{m}^2/\text{g}$ 。另外,从同一块状取向单层CNT集合体取出50mg的块,将该块均等配置于氧化铝制的托盘中,装入马弗炉。然后,以 $1^\circ\text{C}/\text{分}$ 升温到 550°C ,在氧气氛下(浓度20%),进行一分钟的热处理,这时,试样的重量为43mg,燃烧了7mg。在对热处理后的试样与上述同样地计测比表面积时,比表面积约为 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 。得到如下启示,热处理后的试样与试样相比,比表面积增大了,通过热处理,CNT的前端已开口。

[0348] (利用 θ - 2θ 法的取向性评价)

[0349] 在15kW的功率下使用X射线衍射装置(Rigaku Corp Diffractometer:RINT-2500/HRPBO)作为Cu-K α X射线源,以利用 θ - 2θ 法的X射线衍射测定法来进行所得到的块状取向单层CNT集合体的取向性评价。X射线的光点直径为0.6mm。用作试样的块状取向单层CNT集合体的主要参数是:形状尺寸为 $1\text{mm}\times 1\text{mm}\times 10\text{mm}$ 的四棱柱、重量密度 $0.037\text{g}/\text{cm}^3$ 、BET-比表面积 $1200\text{m}^2/\text{g}$ 、平均外径2.8nm、半宽度2nm、碳纯度99.9%。

[0350] 该试样的X射线衍射谱如图22~图24所示。观测到的衍射峰反映构成单层CNT的碳六元环的构成的周期性、和单层CNT之间的填料的周期性。以低角($0\sim 15^\circ$)观察的(CP)衍射峰反映单层CNT彼此的间隔。在 25° 附近观察到的缓和的衍射峰反映不同的单层CNT的碳六元环片(シート)的间隔(参照图54)。 42° 附近的衍射峰反映单层CNT的碳六元环的(100)面, $77\sim 78^\circ$ 附近的衍射峰反映(110)面。单层CNT的碳六元环结构由于CNT的碳六元环结构卷起弯曲,因此不与石墨的衍射峰密切一致。另外,峰位置与单层CNT的尺寸、取向度一同发生若干变化,但可以进行衍射峰的鉴定。

[0351] 在从该结果计算出赫尔曼取向系数F时,(CP)衍射峰为0.4~0.62,(002)衍射峰为0.75。

[0352] (利用劳厄法的取向性评价)

[0353] 以利用劳厄法的X射线衍射测定法对所得到的块状取向单层CNT集合体的取向度进行了评价。使用的装置为Bruker社制(Bruker SMART APEX CCD area-detector diffractometer)。在4.5kW的功率下,使用Mo-K α 作为X射线源(BRUKERAXS MO CE-SRA)。试样和X射线检测器的距离为5.968cm,CCD检测器的尺寸为 $6.1\times 6.1\text{cm}$,X射线的光点直径为0.5mm。

[0354] 用作试样的块状取向单层CNT集合体的主要参数是:形状尺寸为直径 $1\text{mm}\times$ 高度 0.5mm 的圆柱形、重量密度 $0.037\text{g}/\text{cm}^3$ 、BET-比表面积 $1200\text{m}^2/\text{g}$ 、平均外径2.8nm、半宽度2nm、碳纯度99.9%。

[0355] 该结果是,块状取向单层CNT集合体的观察到的(CP)、(002)、(100)等的衍射峰为椭圆状,显示各向异性。该各向异性表示单层CNT已取向。

[0356] 在从该结果计算出赫尔曼取向系数F时,(CP)衍射峰为0.38,(002)衍射峰为0.61。

[0357] 实施例5

[0358] (粉体状取向单层CNT集合体)

[0359] 将取向单层CNT集合体从基板剥离,得到粉体状取向单层CNT集合体。

[0360] 粉体状取向单层CNT集合体的特性依赖于所用的取向单层CNT集合体的制造条件,使用在实施例1的制造条件下制成的取向单层CNT集合体时的特性值为,剥离前:重量密度 $0.03\text{g}/\text{cm}^3$ 、BET-比表面积 $1200\text{m}^2/\text{g}$ 、 $G/D=10$ 、平均外径 2.5nm 、半宽度 2nm 、碳纯度 99.9% 、赫尔曼取向系数 0.8 ;剥离后:重量密度 $0.0005\text{g}/\text{cm}^3\sim 0.16\text{g}/\text{cm}^3$ 、BET-比表面积 $1200\text{m}^2/\text{g}$ 、平均外径 2.5nm 、半宽度 2nm 、碳纯度 99.9% 、赫尔曼取向系数 $0.3\sim 0.7$ 。

[0361] 另外,使用在实施例2的制造条件下制成的取向单层CNT集合体时的特性值为,剥离前:重量密度 $0.03\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $G/D=7$ 、BET-比表面积 $1100\text{m}^2/\text{g}$ 、平均外径 2.8nm 、半宽度 2nm 、碳纯度 99.9% 、赫尔曼取向系数 0.7 ;剥离后:重量密度 $0.0005\text{g}/\text{cm}^3\sim 0.16\text{g}/\text{cm}^3$ 、BET-比表面积 $1100\text{m}^2/\text{g}$ 、平均外径 2.8nm 、半宽度 2nm 、碳纯度 99.9% 、赫尔曼取向系数 $0.3\sim 0.6$ 。

[0362] 如图55所示,将连接于可以是市售的真空吸尘器的真空装置的吸管配置在取向单层CNT集合体的试样上,利用其吸力,将取向单层CNT集合体从基板分离而吸入吸管。这时,取向单层CNT集合体为粉体状(参照图56),被捕集到回收器中的过滤器而回收。

[0363] 将粉体状取向单层CNT集合体的细孔径分布表示在图33中。由此,细孔径的分布极大值为 13nm ,拥有这种细孔径分布的取向单层CNT集合体具有非常优异的形状加工性。

[0364] 粉体状取向单层CNT集合体的结构如图5所示的SEM图像中所看到的那样,大部分场合,具有取向性。而且,粉体状取向单层CNT集合体具有多个不同取向的方向。因此,为了利用SEM(或AFM)图像对粉体状取向单层CNT集合体的取向度进行评价,如下面所述,需要在适当场所、以适当倍率进行观察。

[0365] 另外,粉体状取向单层CNT集合体在不损坏其用途上的功能的程度上含有局部的各向同性的结构也无妨。

[0366] (粉体状取向单层CNT集合体的取向性)

[0367] 将基于图5所示的SEM图像的FFT图像表示在图27中。这些FFT图像虽然因SEM图像的倍率、场所而程度不同,但分别显示各向异性。这表示结构体中的CNT已取向。

[0368] 求出从FFT图像(图27)的原点起保持等距离而在矢径方向上从参照方向($\phi=0$)到 $\phi=\pi/2$ 的变换强度,得到图28所示的强度曲线。在用该强度曲线计算出赫尔曼取向系数 F 时,在区域1的场合为 0.6 ,在区域2的场合为 0.3 ,判明该粉体状取向单层CNT集合体已取向。粉体状取向单层CNT集合体由于因场所而取向的方向不同,因此,当从宽区域的SEM图像计算FFT图像并计算赫尔曼取向系数时,所得到的赫尔曼取向系数比剥离前的取向单层CNT集合体的赫尔曼取向系数小。因此,优选从 $1\sim 5\mu\text{m}$ 程度的SEM图像计算FFT图像,并计算出赫尔曼取向系数。

[0369] (粉体状取向单层CNT集合体的重量密度)

[0370] 通过如下方法求出粉体状取向单层CNT集合体的重量密度。粉体状取向单层CNT集合体的重量密度测定可以用两个方法、即疏松重量密度和堆积重量密度进行评价。

[0371] 所谓疏松重量密度,是将粉体状取向单层CNT集合体装入容器,激烈地摇动后的重量密度。该试样的场合,疏松重量密度为 $0.019\text{g}/\text{cm}^3$ 。另外,另一试样的疏松重量密度为 $0.009\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0372] 所谓堆积重量密度,是将粉体状取向单层CNT集合体装入容器,使该容器从 25mm 的

高度向坚固的表面重复落下20次后的重量密度。该试样的场合,堆积重量密度为 $0.024\text{g}/\text{cm}^3$ 。另外,另一试样的堆积重量密度为 $0.014\text{g}/\text{cm}^3$ 。制成粉体状以前的取向单层CNT集合体的重量密度为 $0.03\sim 0.04\text{g}/\text{cm}^3$ 左右,因此通过制成粉体状,重量密度从4/5减小到1/4。

[0373] (成型加工性的验证1:利用高密度化处理工序的成形加工)

[0374] 对下述取向单层CNT结构体的制造方法进行描述。该取向单层CNT结构体为通过对实施例4中制成的块状取向单层CNT集合体、或实施例5中制成的粉体状取向单层CNT集合体施加外部压力而具有所希望的形状且被高密度化的取向单层CNT结构体。

[0375] (1) 准备两片同一尺寸的长方形的平滑的玻璃片。

[0376] (2) 在一片玻璃片的中心部,在CNT相对于玻璃片垂直取向的方向上,配置有成长后的状态的块状取向单层CNT集合体。

[0377] (3) 将第二片玻璃片以覆盖在第一片玻璃片上的方式,放置在块状取向单层CNT集合体上。

[0378] (4) 推动第二片玻璃片,并且对同时错开且夹着CNT的两块基板,沿垂直方向和基板的长度方向的水平方向施加压力,由此对块状取向单层CNT集合体施加压缩应力,并且施加剪切应力。

[0379] (5) 利用夹子将夹着CNT的两块基板固定。

[0380] (6) 将基板装入盛有水的容器内,其后,从基板的下方,用吸管供给醇,将溶液制成水和醇的混合溶液,浸泡约20分钟。

[0381] (7) 在该工序中,从CNT冒出泡。如果泡的出现中止,则将基板从容器中取出,将该基板放置在加热的电热板上约一小时进行干燥。

[0382] (8) 干燥后,缓慢地去掉一块玻璃片。

[0383] 通过以上作业,得到图57所示的、CNT取向于长度方向且具有所希望的形状的高密度取向单层CNT结构体。这样,可知块状取向单层CNT集合体在成型加工性方面优异。

[0384] (成型加工性的验证2:分散性)

[0385] 为了对实施例4中制成的块状取向单层CNT集合体、或实施例5中制成的粉体状取向单层CNT集合体(重量密度 $0.024\text{g}/\text{cm}^3$)的形状加工性(分散性)进行验证,在常用作CNT的分散溶剂的DMF 5ml中,投入粉体状取向单层CNT集合体1mg,用均化器分散10分钟。进一步,追加5ml的溶剂,用均化器分散10分钟。将得到的分散液表示在图58中。由此可知,本发明的粉体状取向单层CNT集合体容易均匀地分散在溶剂中,换言之,低密度的粉体状取向单层CNT集合体在形状加工性方面优异。

[0386] (非分散性的验证)

[0387] 对实施例5中制成的粉体状取向单层CNT集合体,利用Nature Material杂志、第5卷(2006年)、第987~994页记述的方法等,进行高密度化处理。具体而言,将粉体状取向单层CNT集合体1mg投入异丙醇溶液10ml中,使其干燥而高密度化。所得到的高密度化粉体状取向单层CNT集合体的堆积重量密度为 $0.22\text{g}/\text{cm}^3$ 。将高密度化粉体状取向单层CNT集合体1mg投入常用作CNT的分散溶剂的DMF 5ml中,用均化器分散10分钟。进一步追加5ml的溶剂,用均化器分散10分钟。由此可知,高密度的粉体状取向单层CNT集合体难以分散在溶剂中,换言之,高密度的粉体状取向单层CNT集合体在形状加工性方面差。

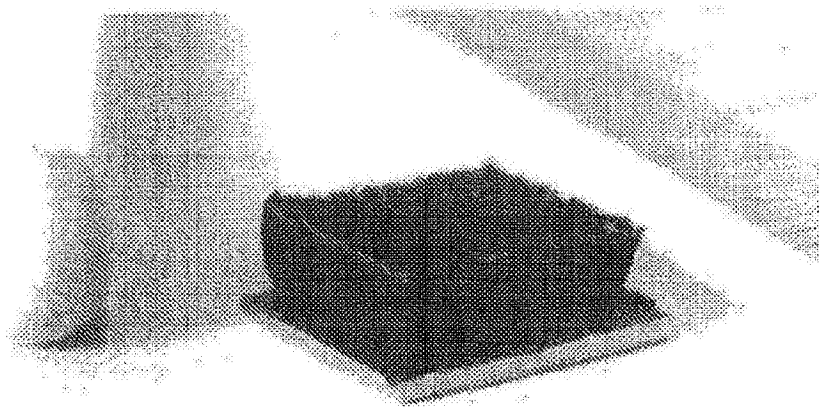


图1

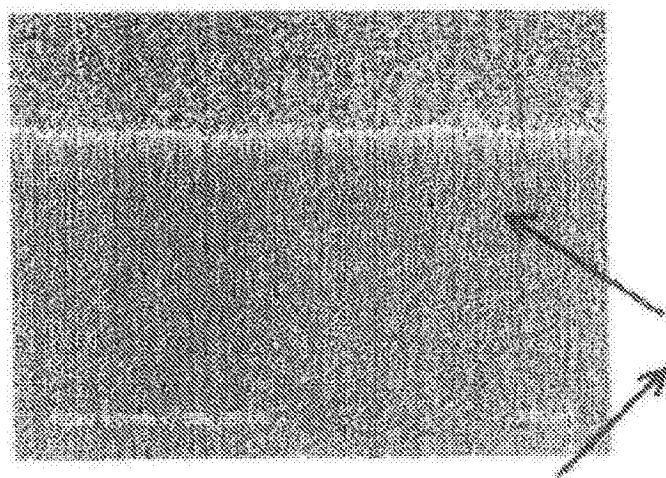


图2

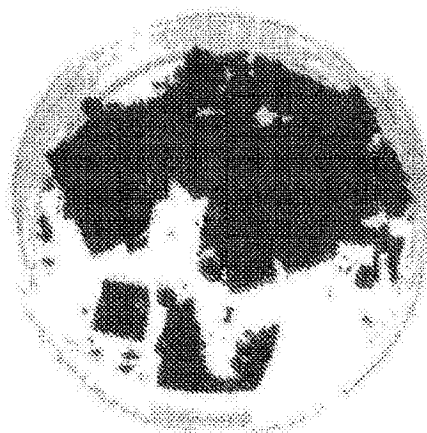


图3

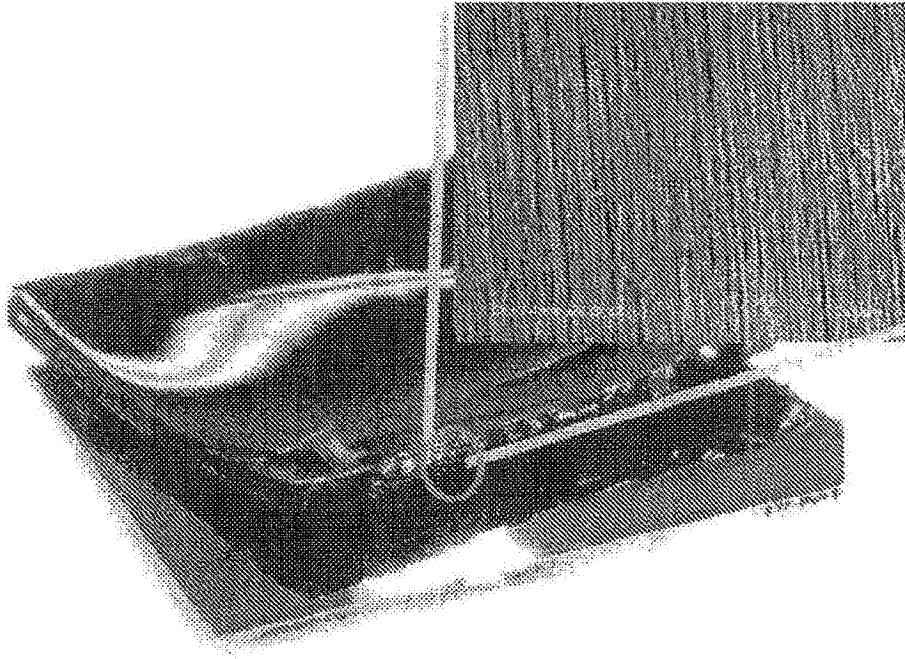


图4

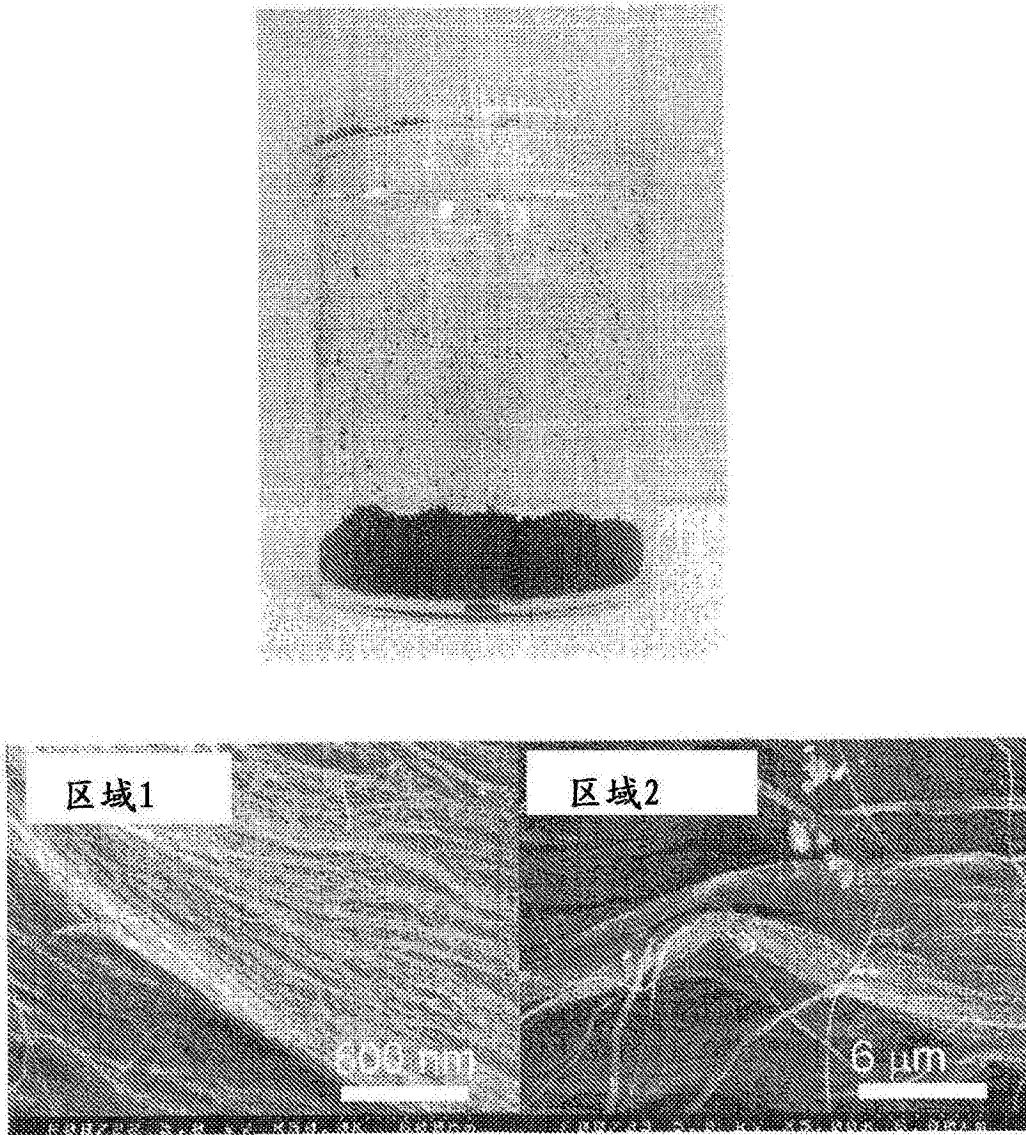


图5

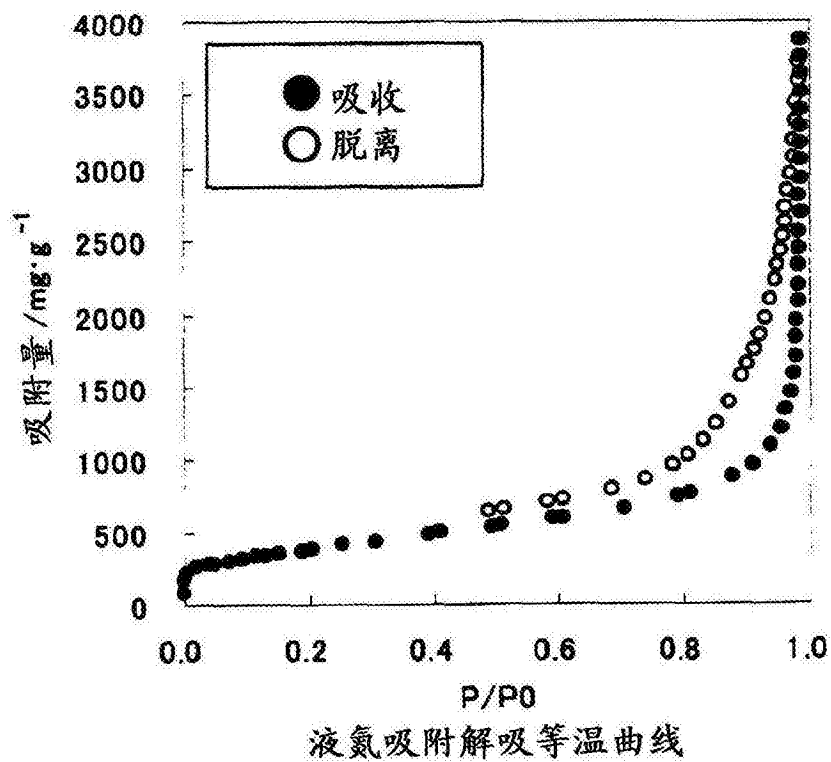


图6

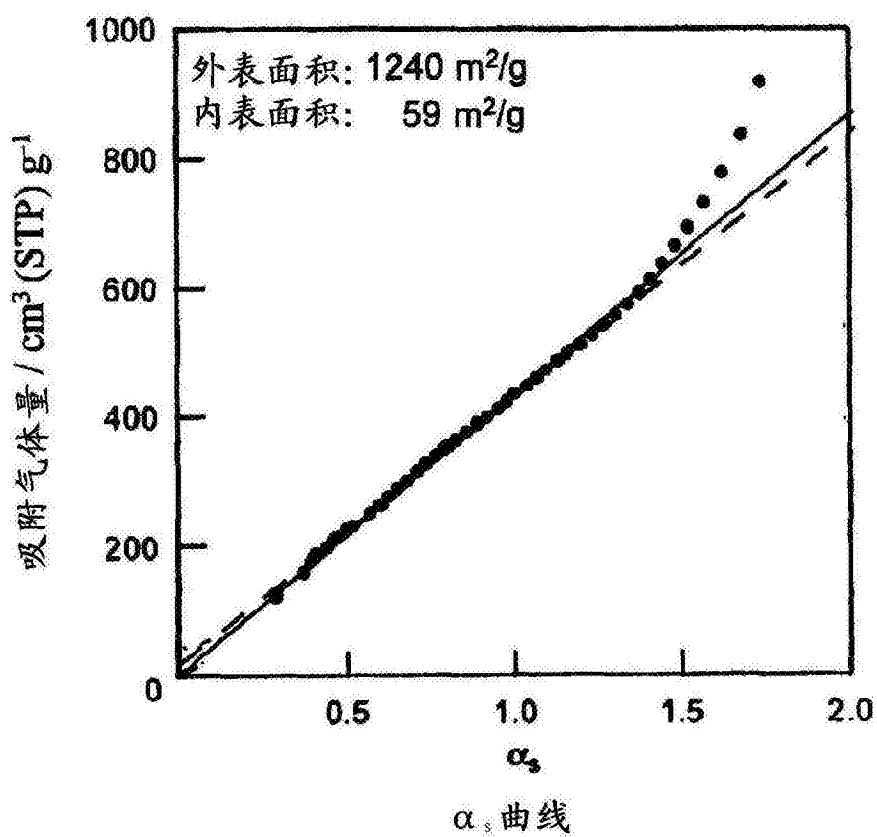


图7

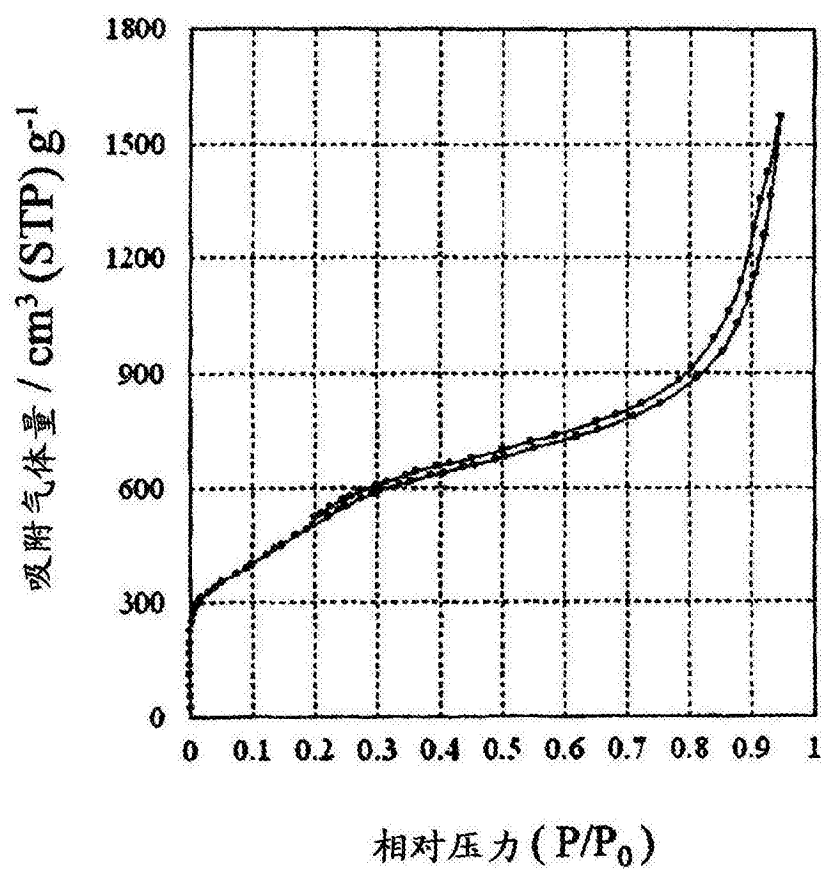


图8

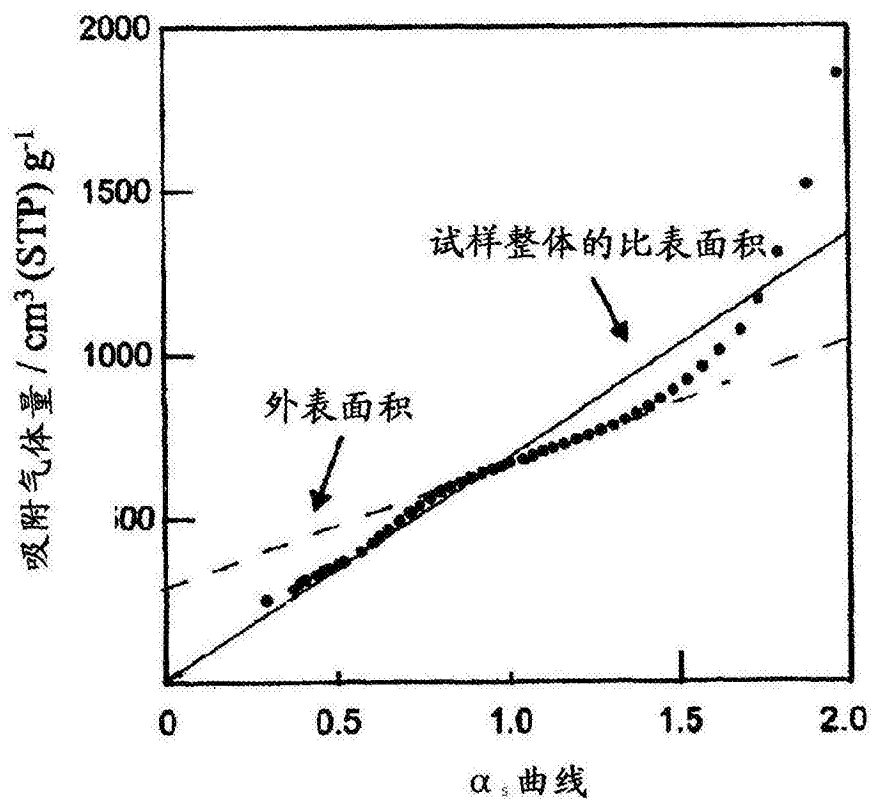


图9

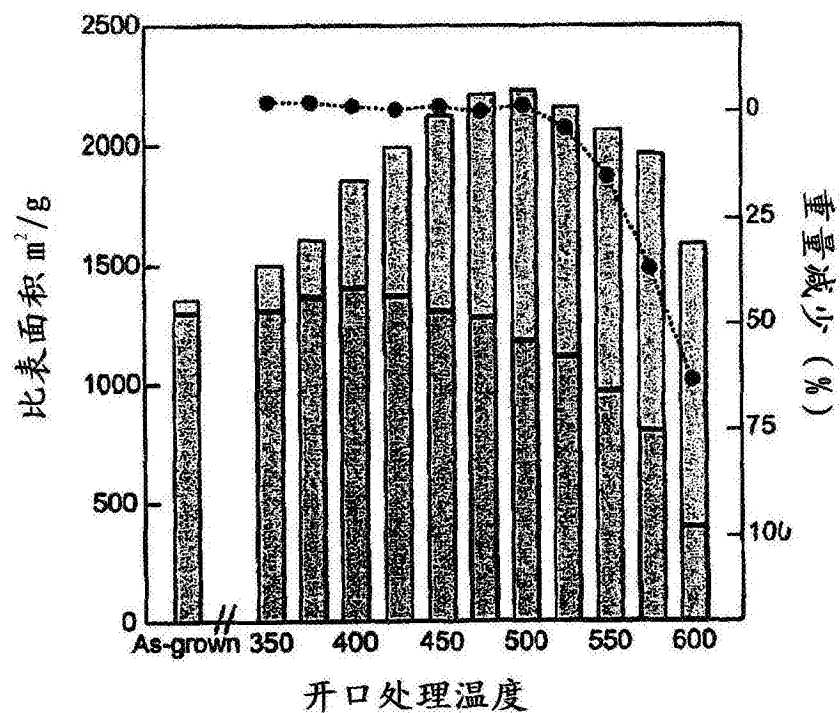


图10

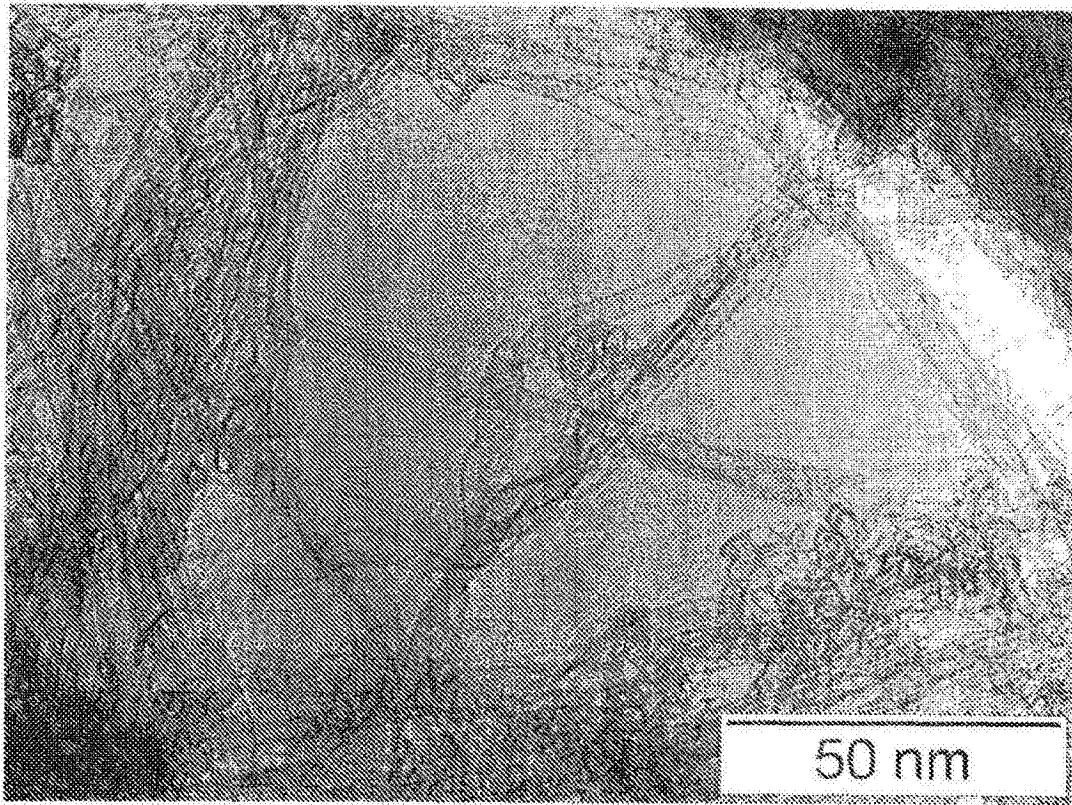


图11

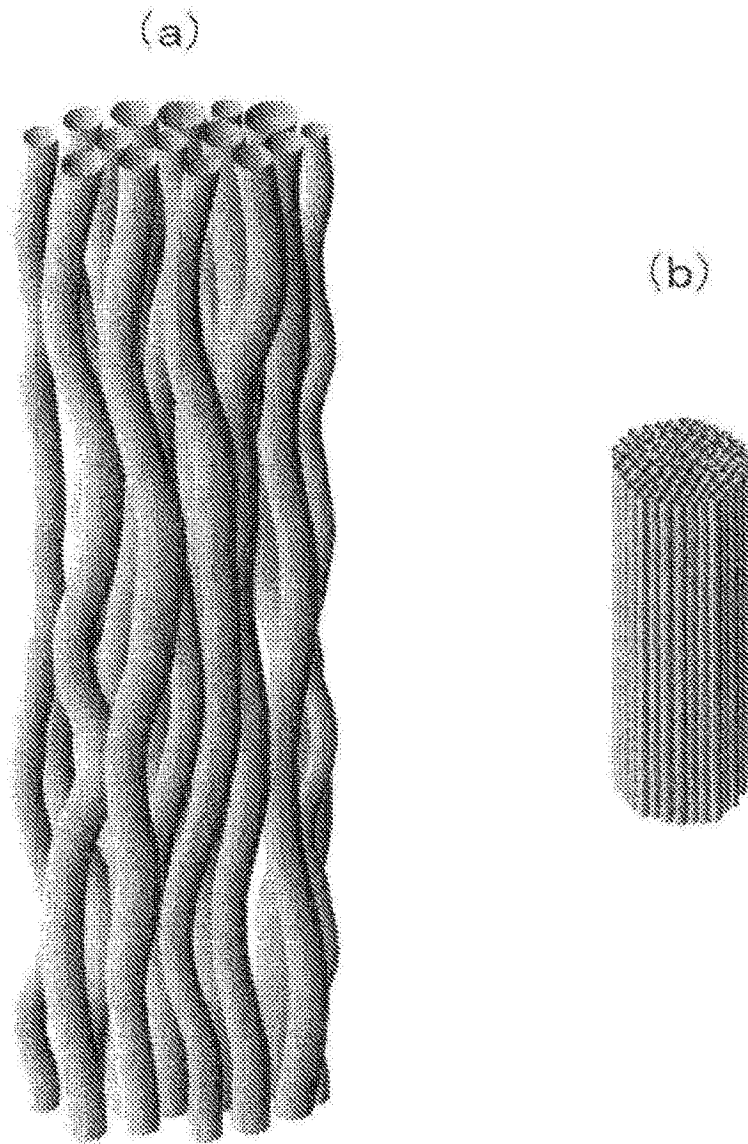


图12

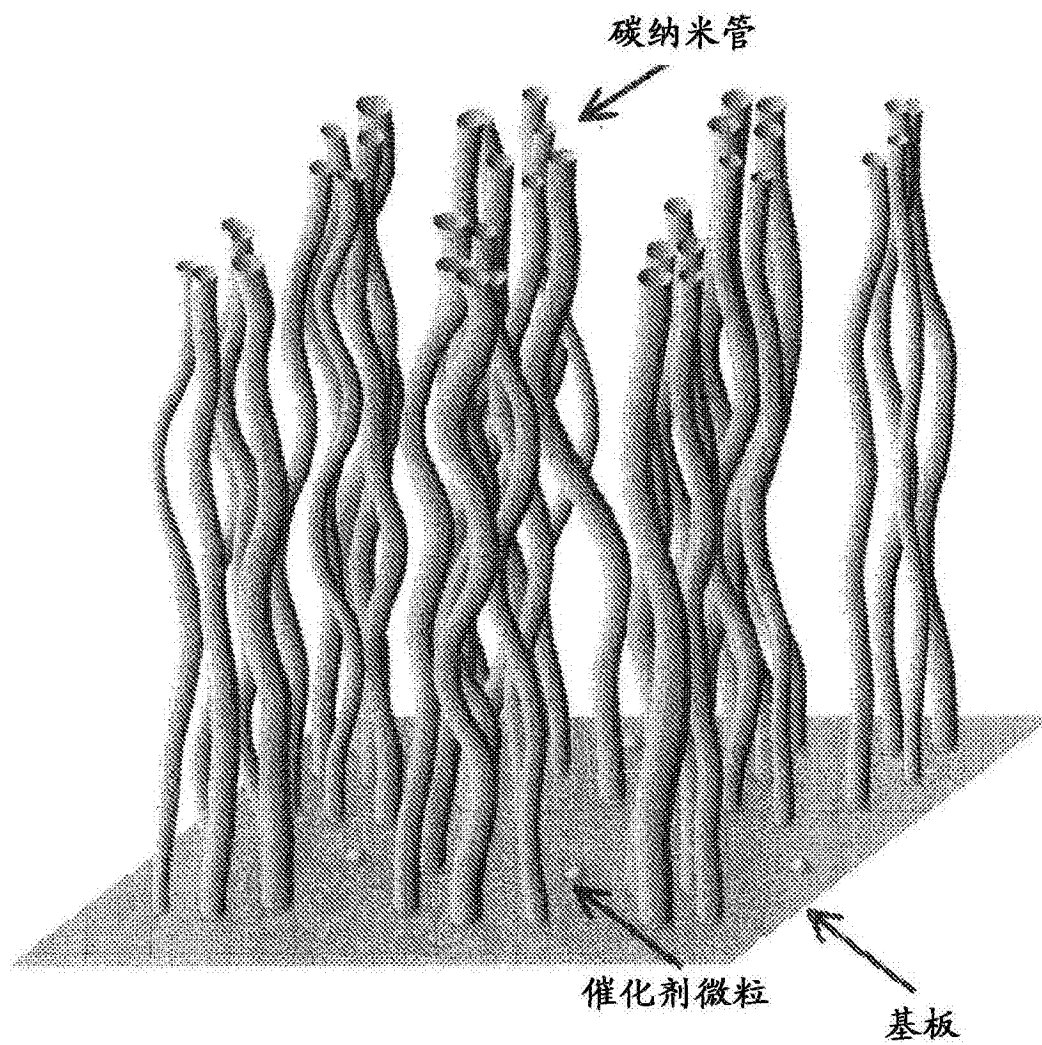


图13

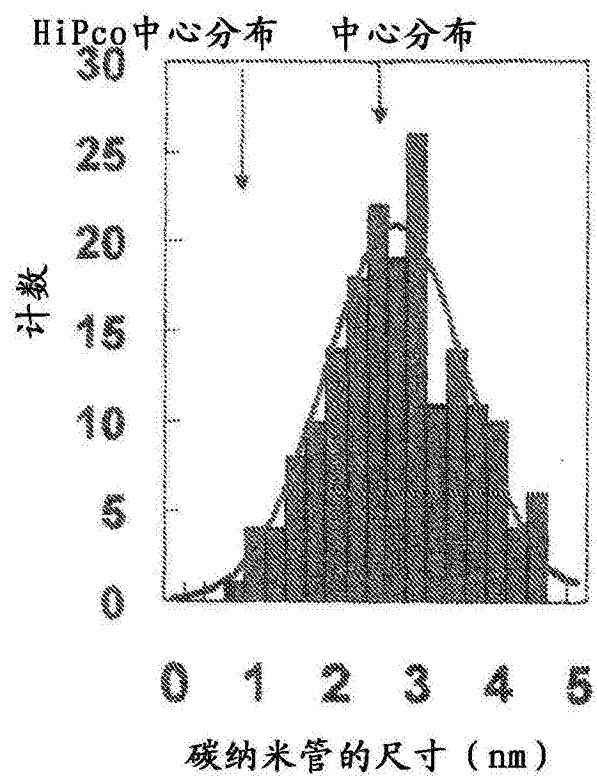


图14

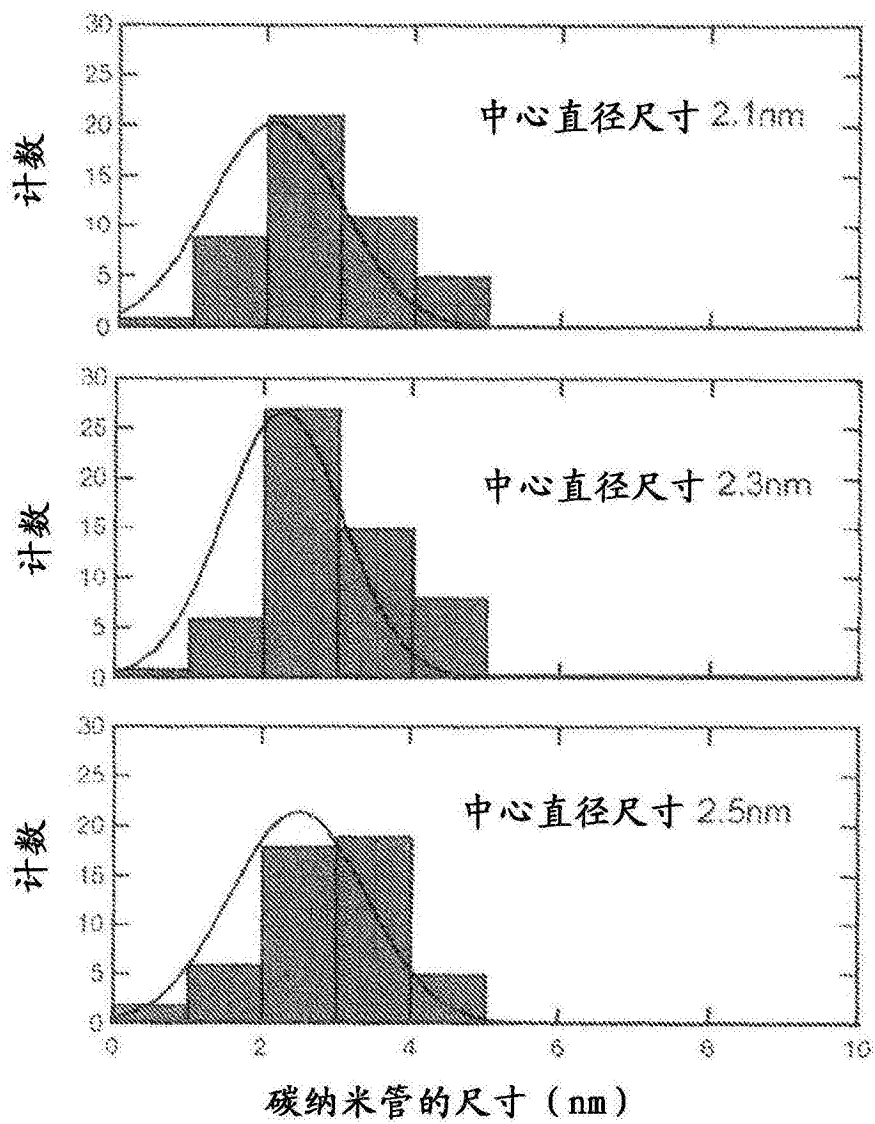
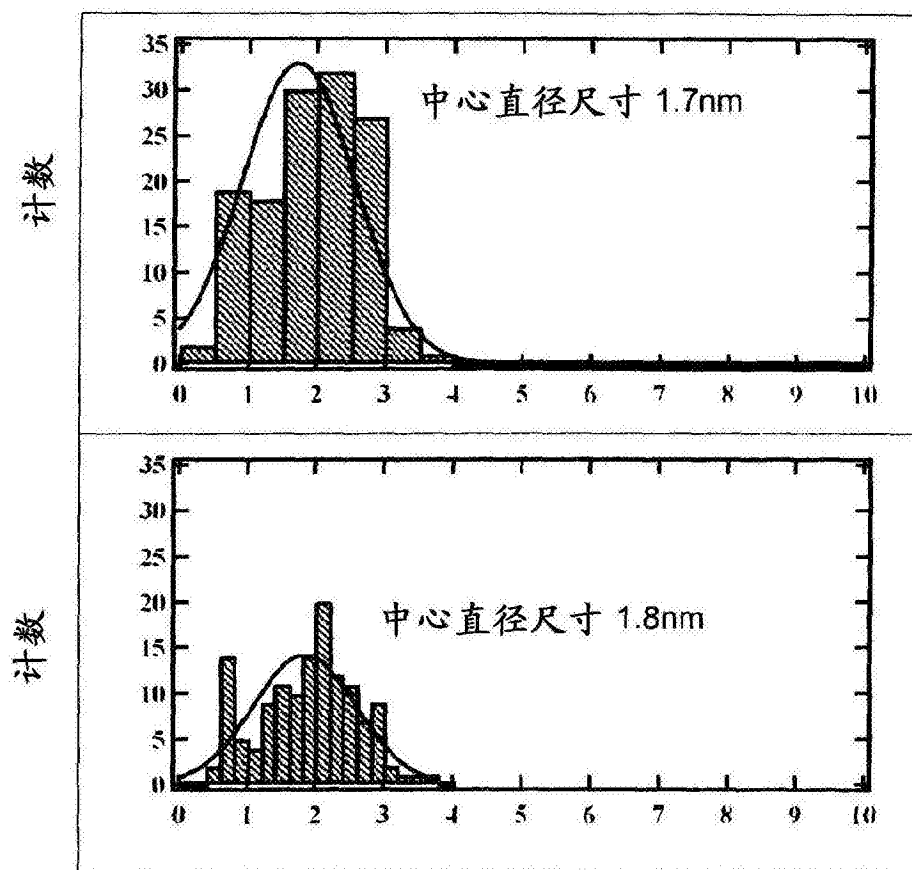


图15



碳纳米管的尺寸 (nm)

图16

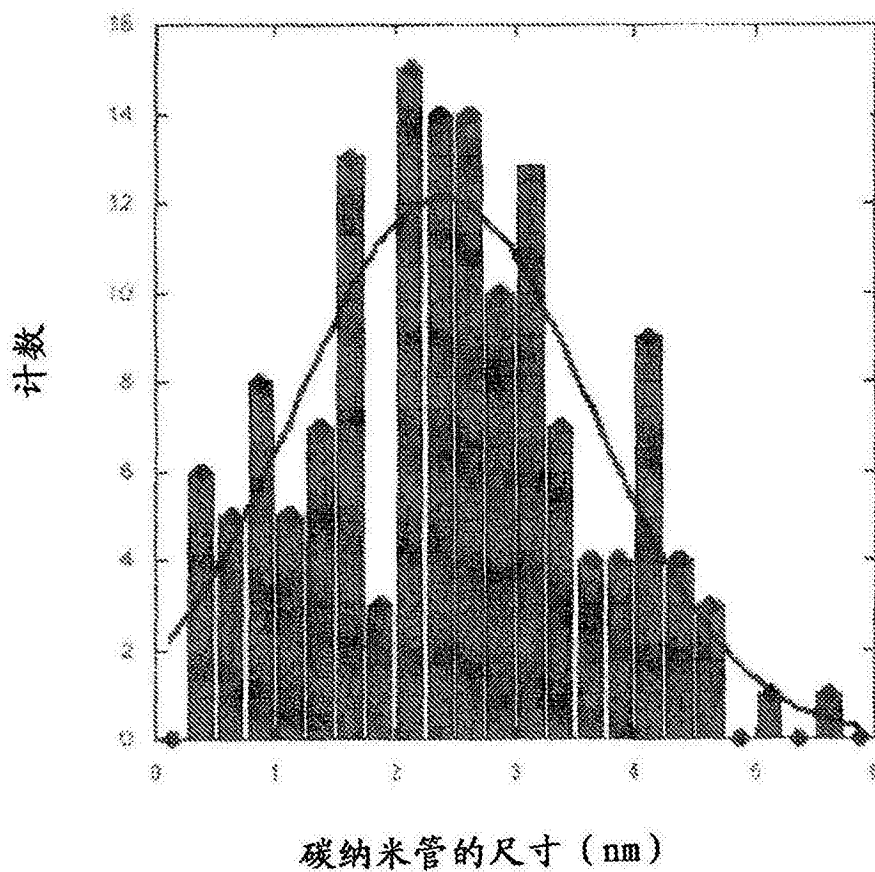


图17

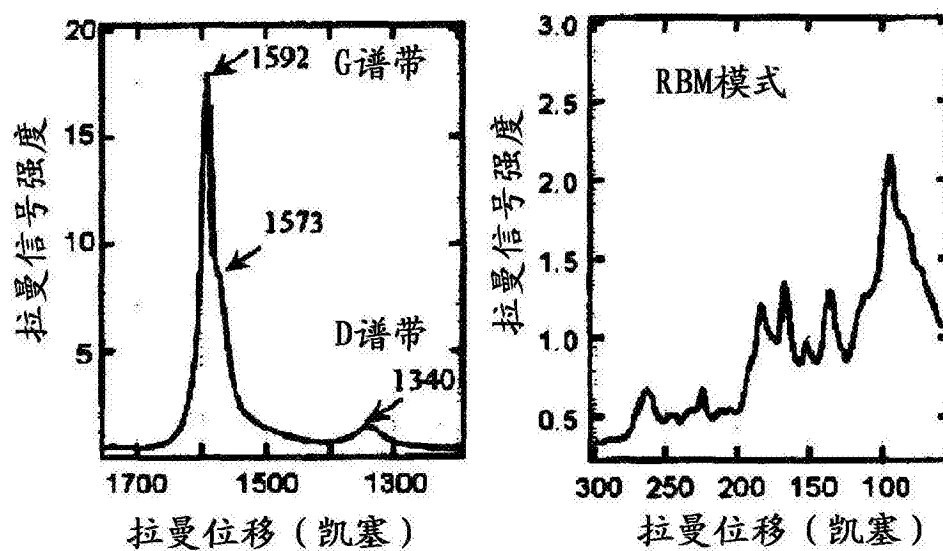


图18

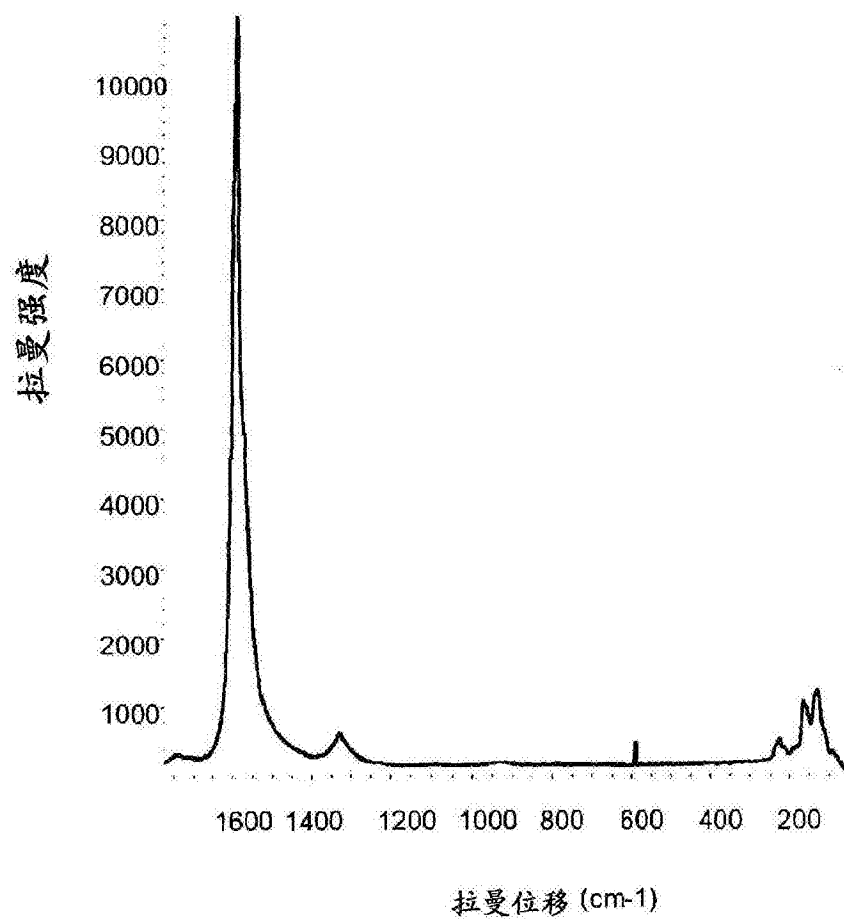


图19

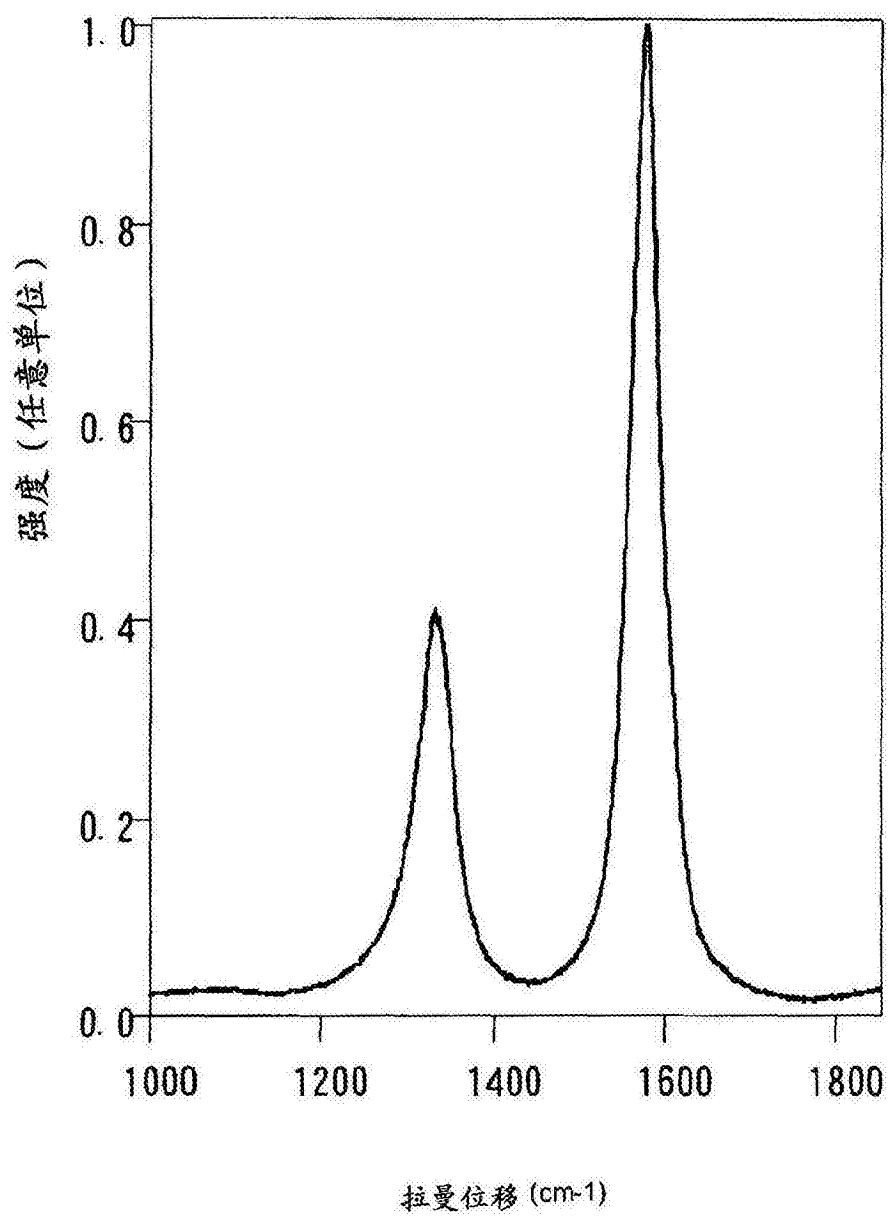


图20

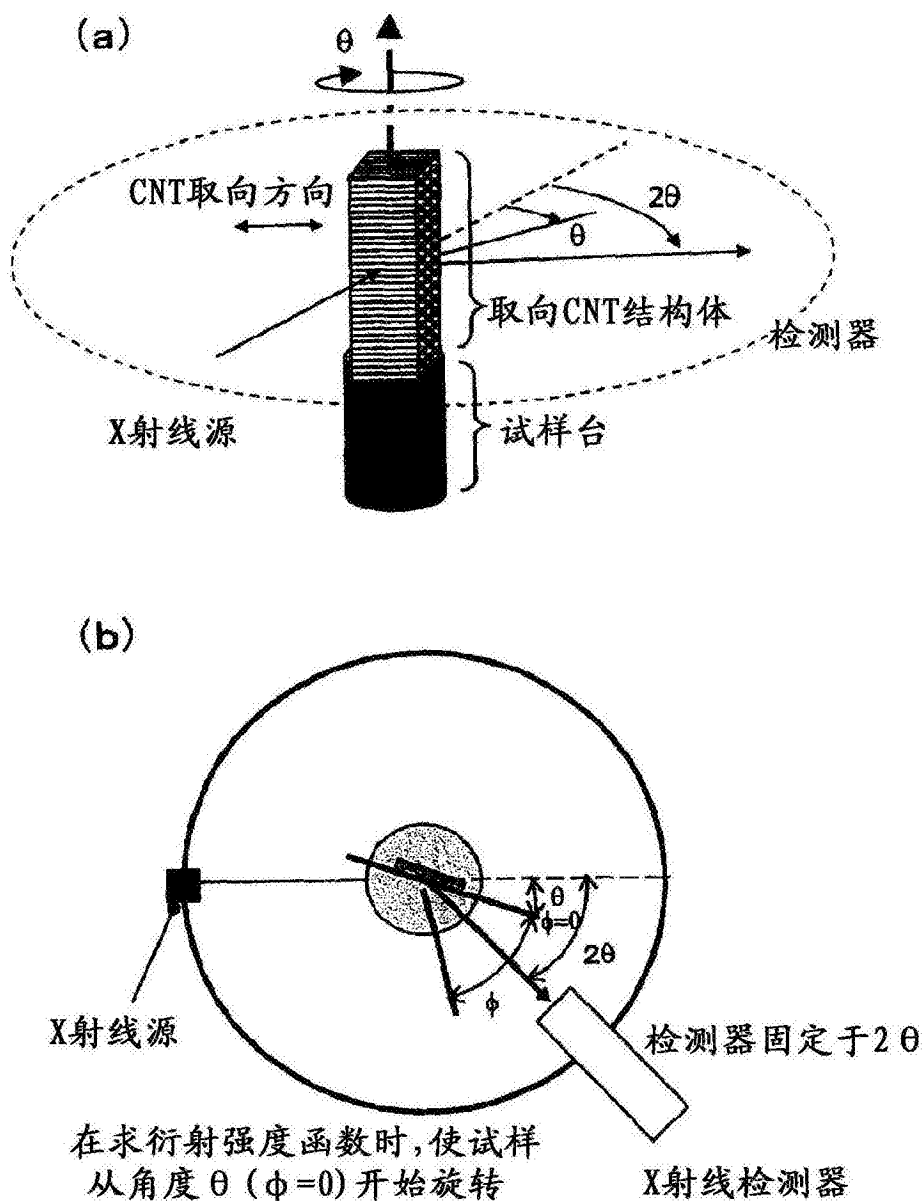


图21

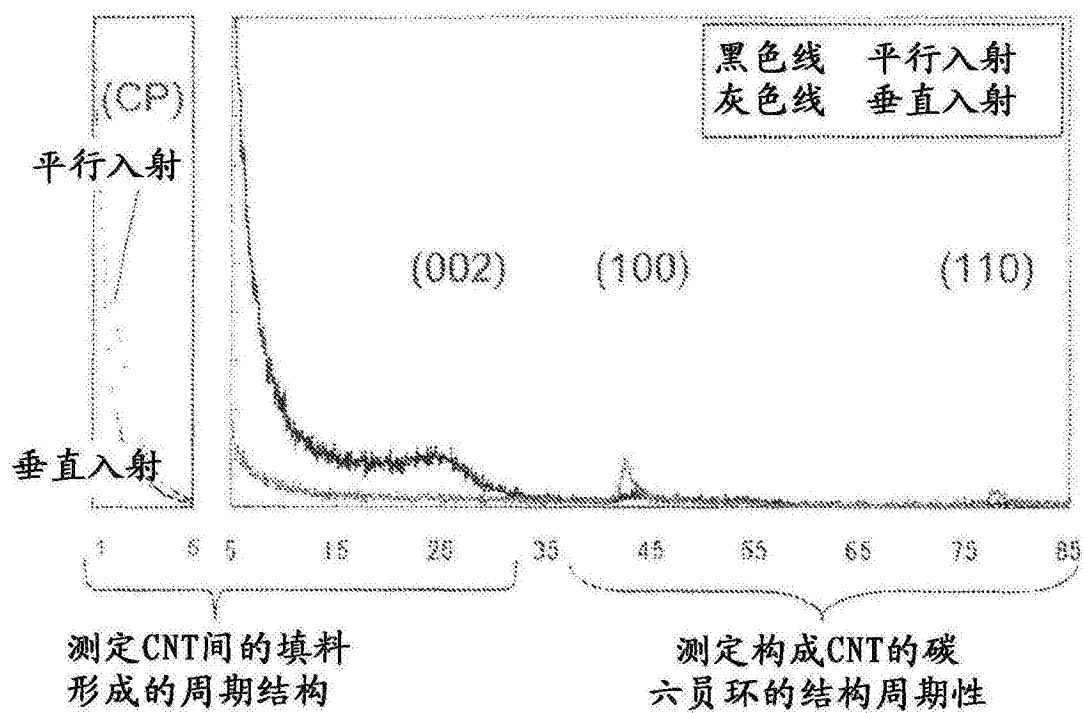


图22

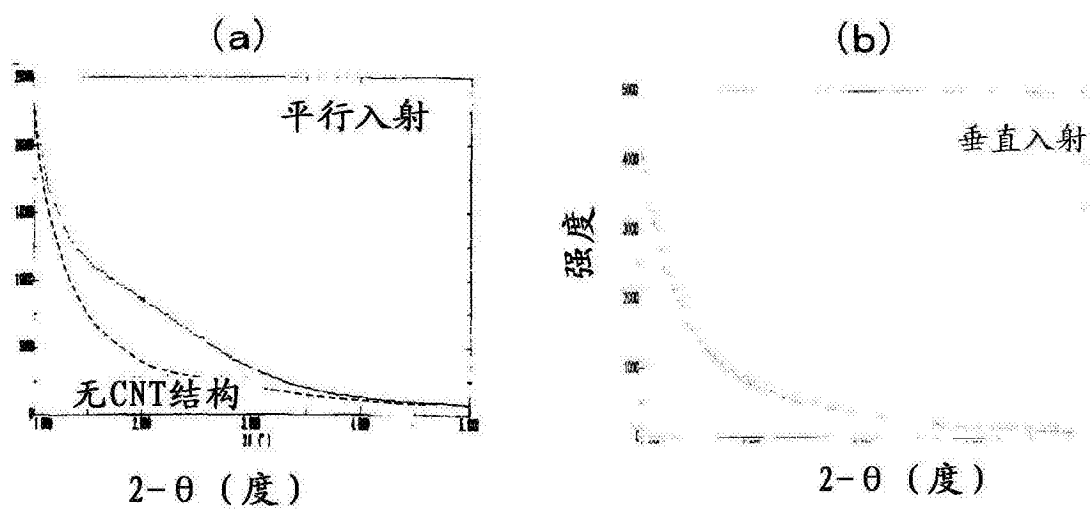


图23

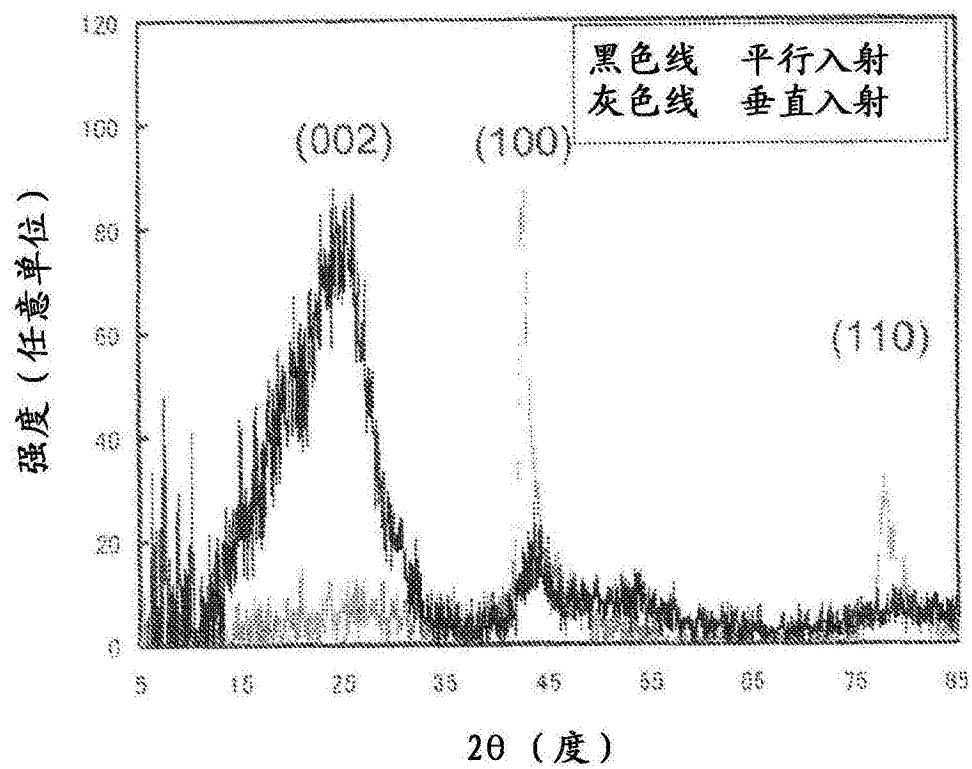


图24

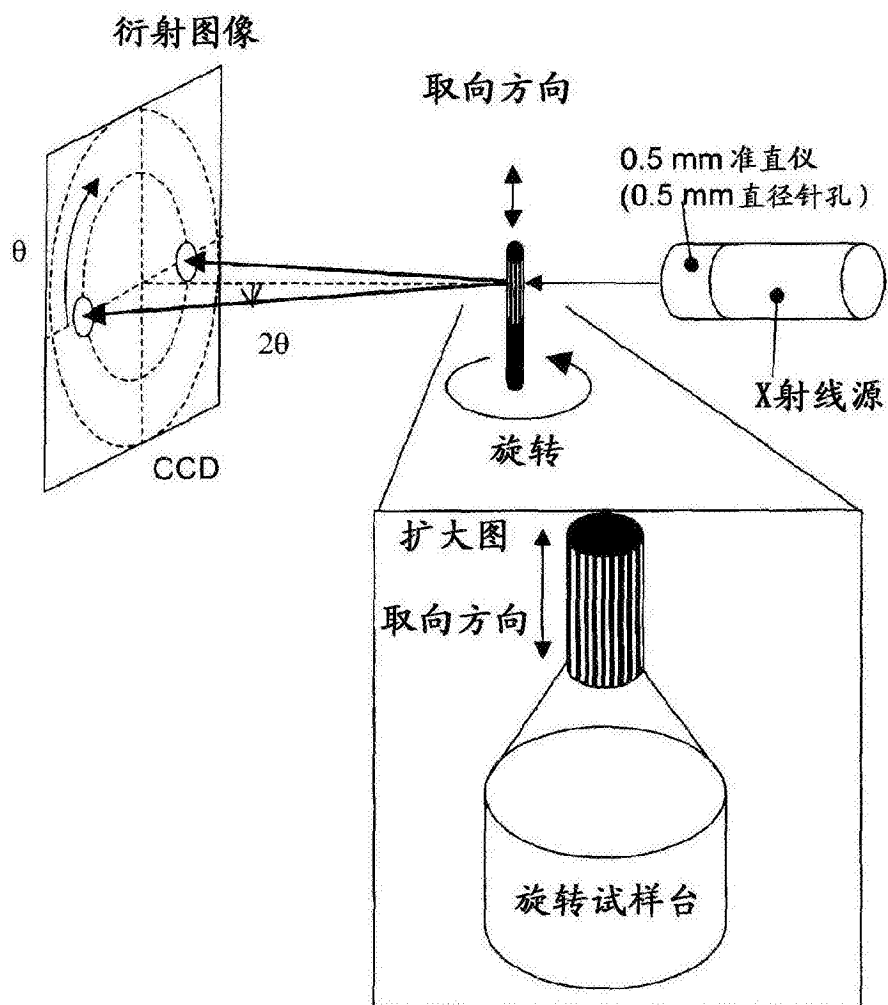


图25



图26

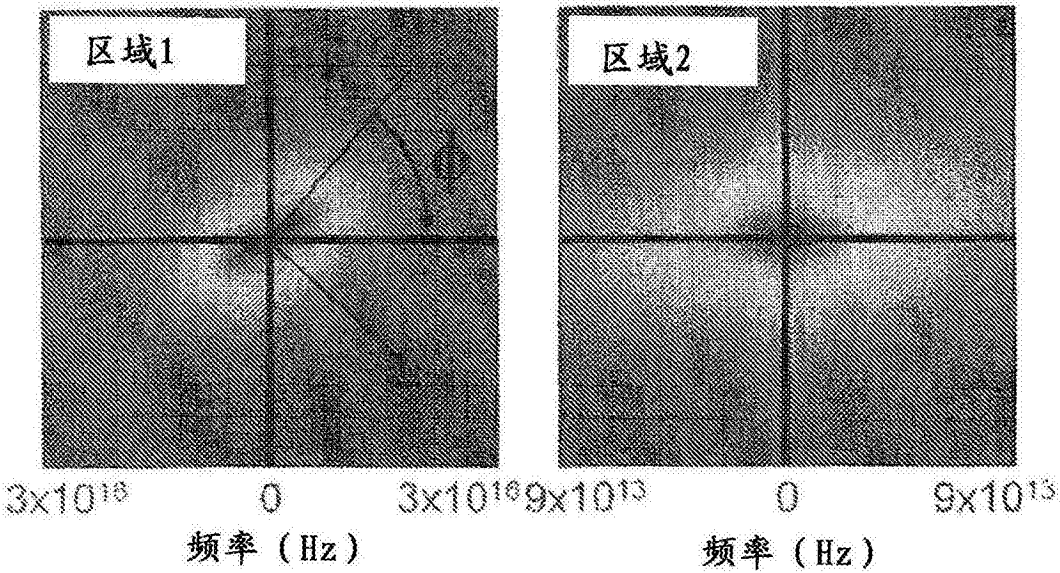


图27

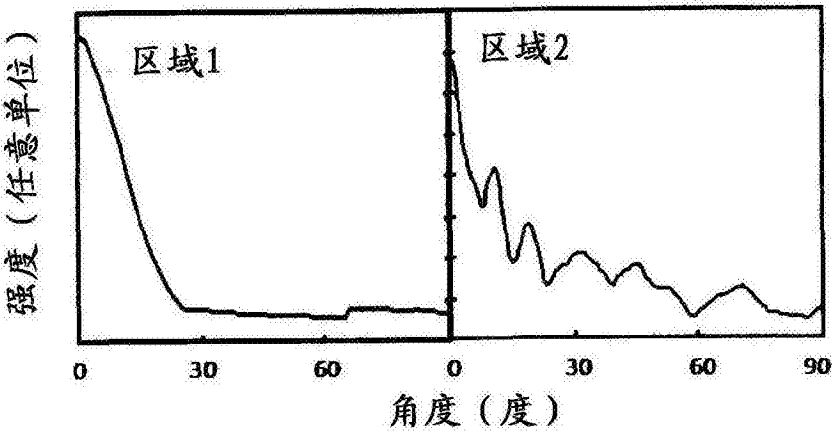


图28

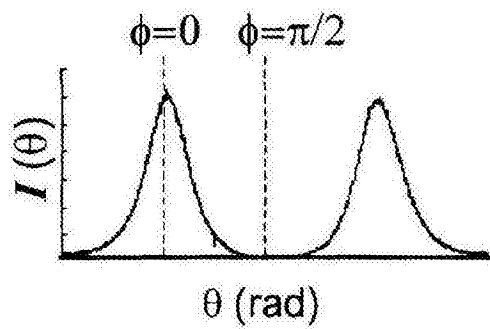


图29

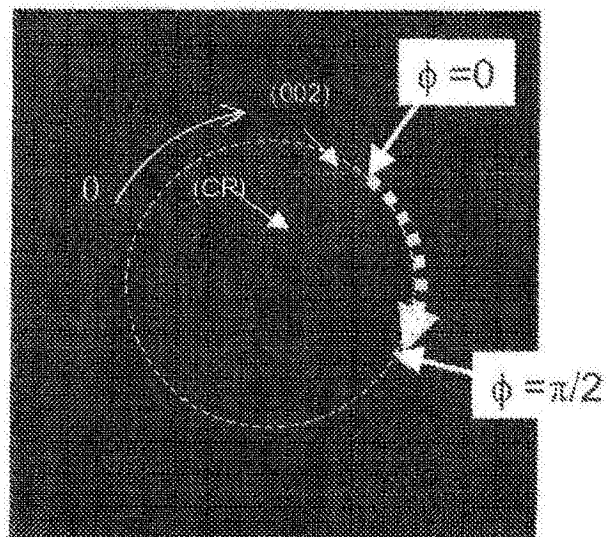


图30

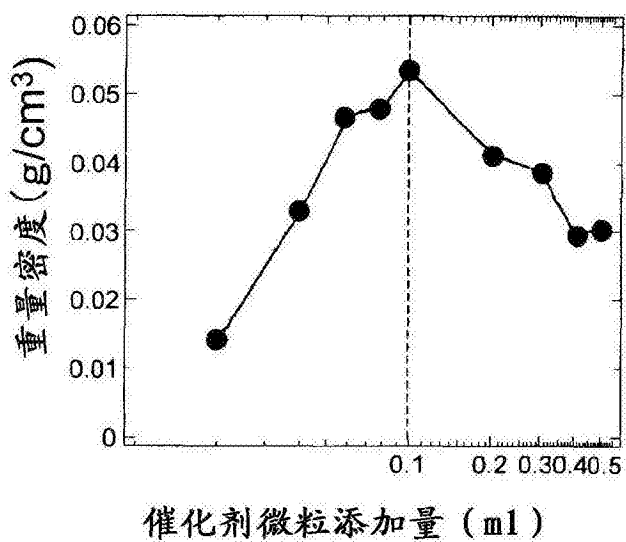


图31

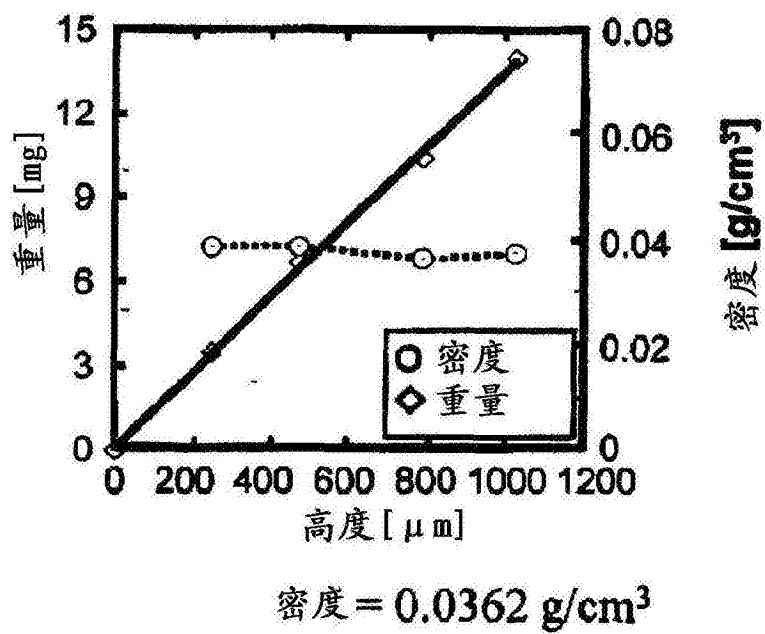


图32

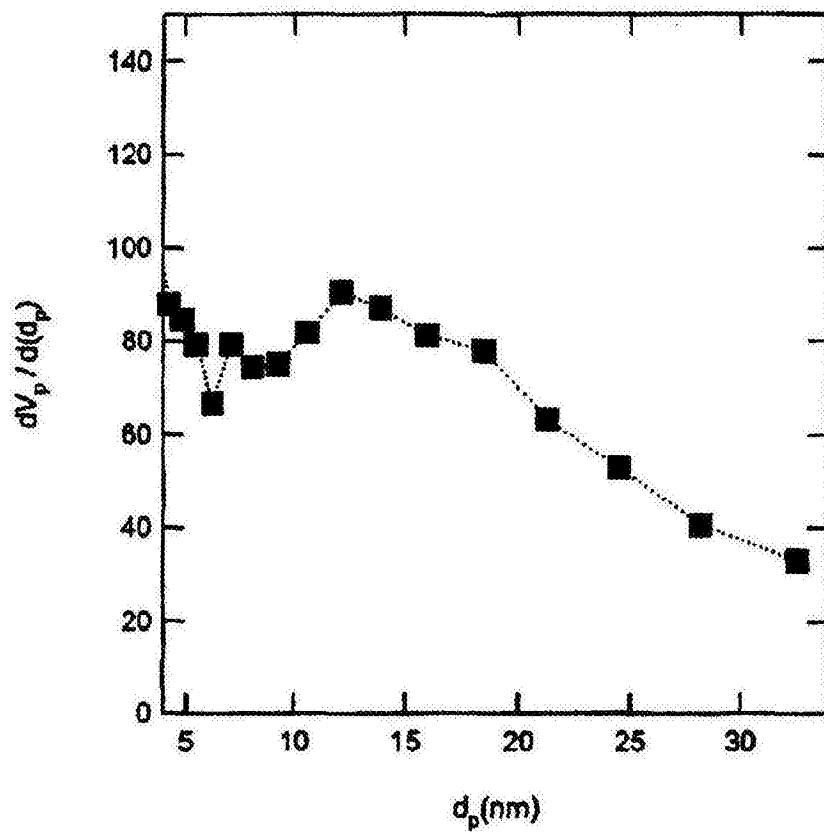


图33

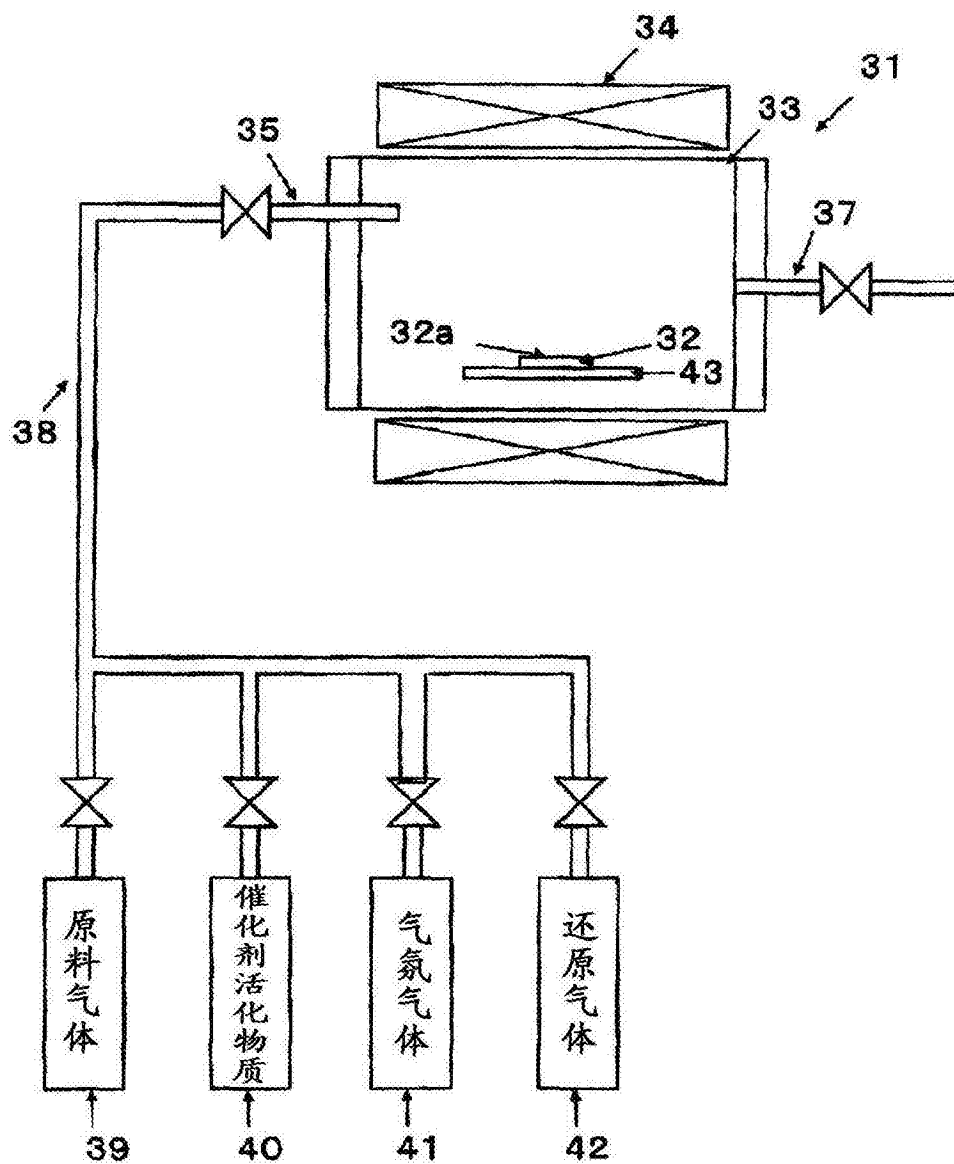


图34

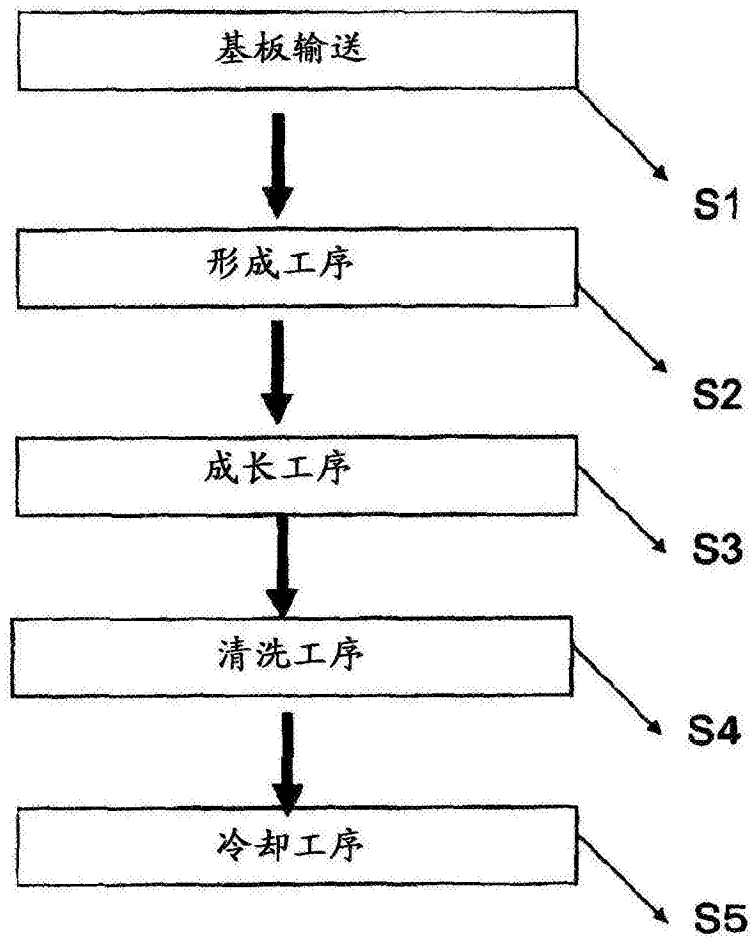


图35

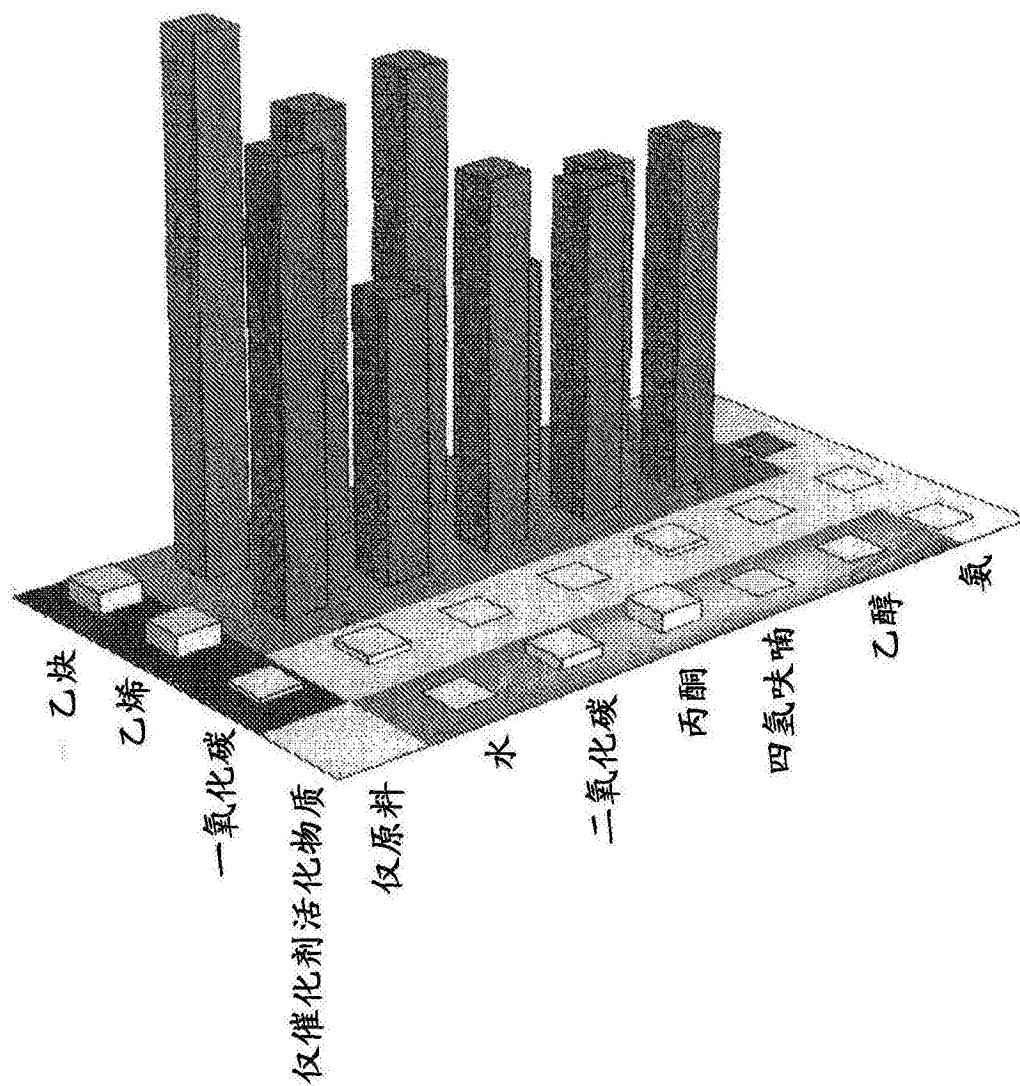


图36

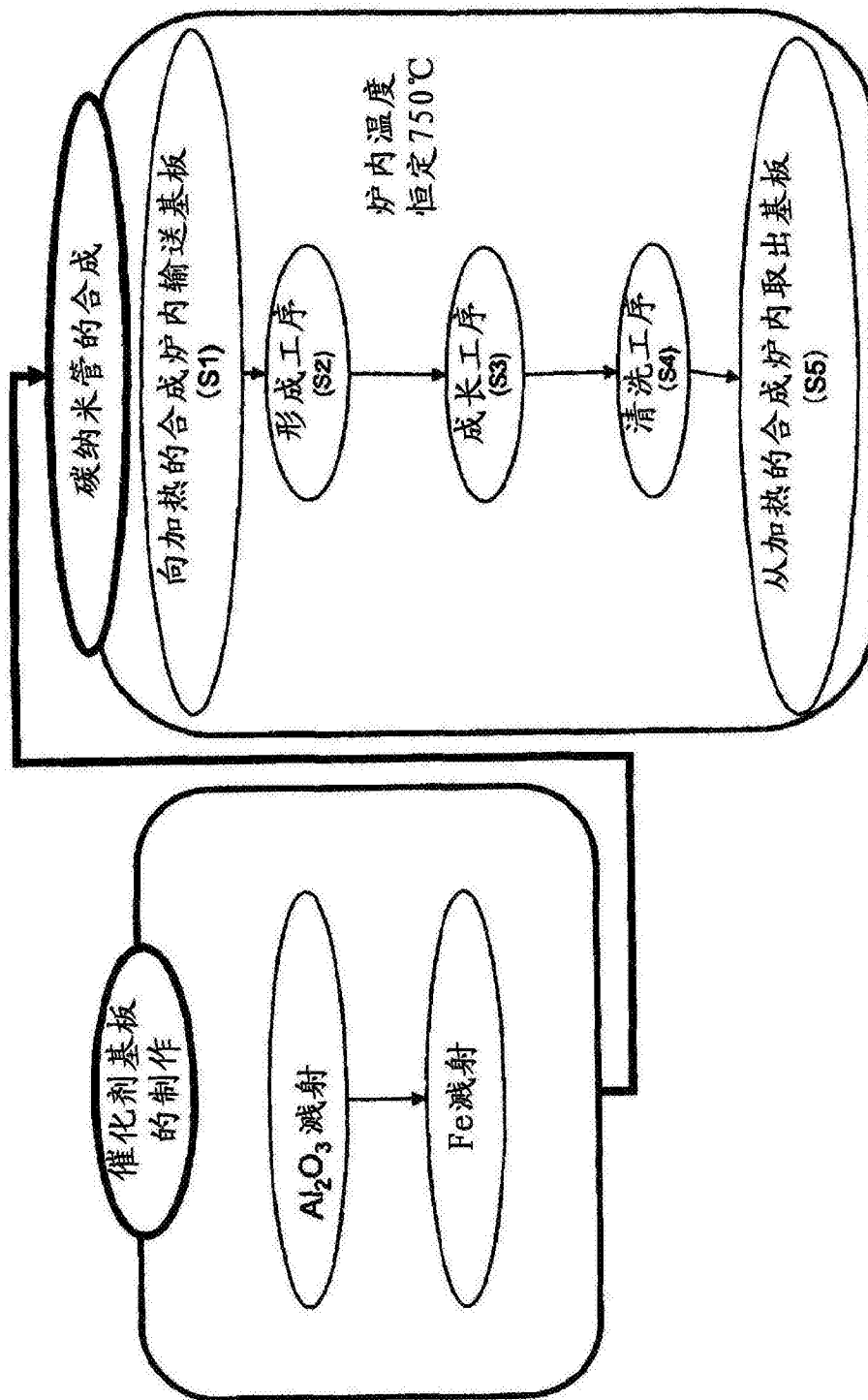


图37

	形成(S2)	成长工序(S3)	清洗
时间(min)	6	5	2
压力(Pa)	1.02×10^5	1.02×10^5	1.02×10^5
炉温(°C)	750	750	750
总流量(sccm)	1000	1000	1000
He(sccm)	100	850	1000
H ₂ (sccm)	900	0	0
H ₂ O(sccm)	0	50	0
C ₂ H ₄ (sccm)	0	100	0

温度	750°C	炉内温度恒定	
	RT		
气体	总流量		
	He		
	H ₂		
	H ₂ O		
	C ₂ H ₄		

图38

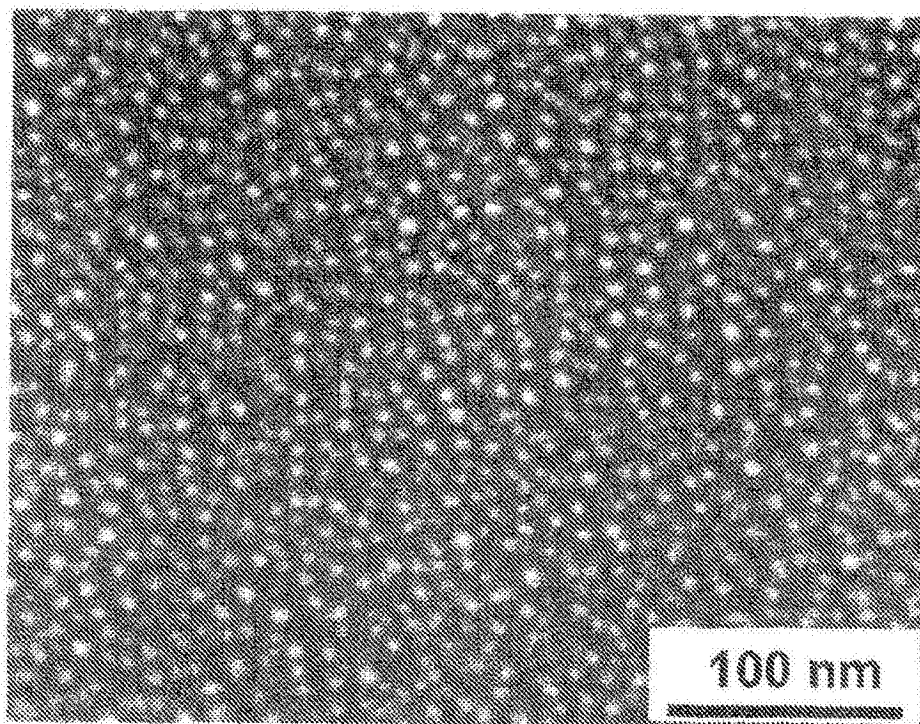


图39

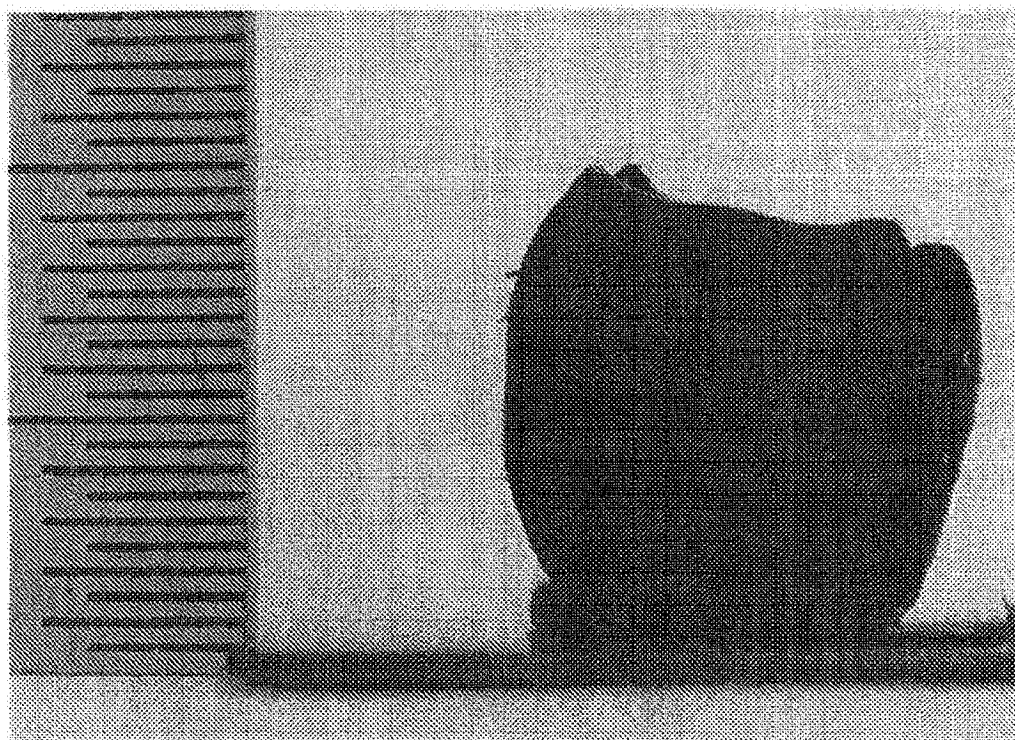


图40

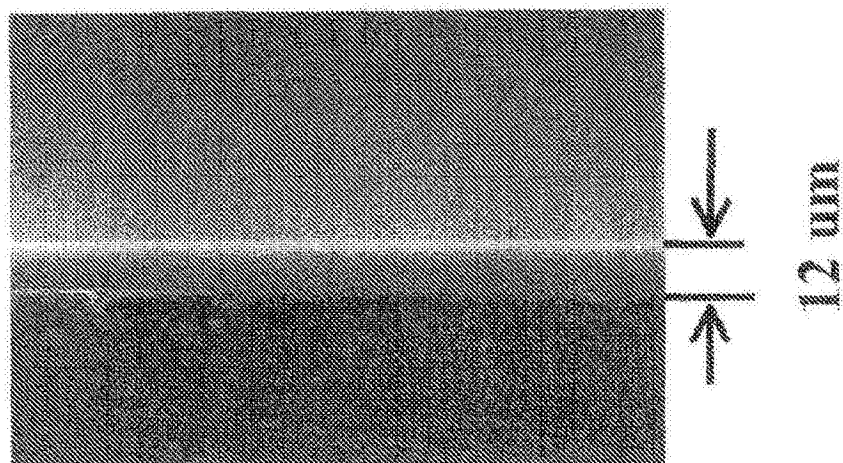


图41

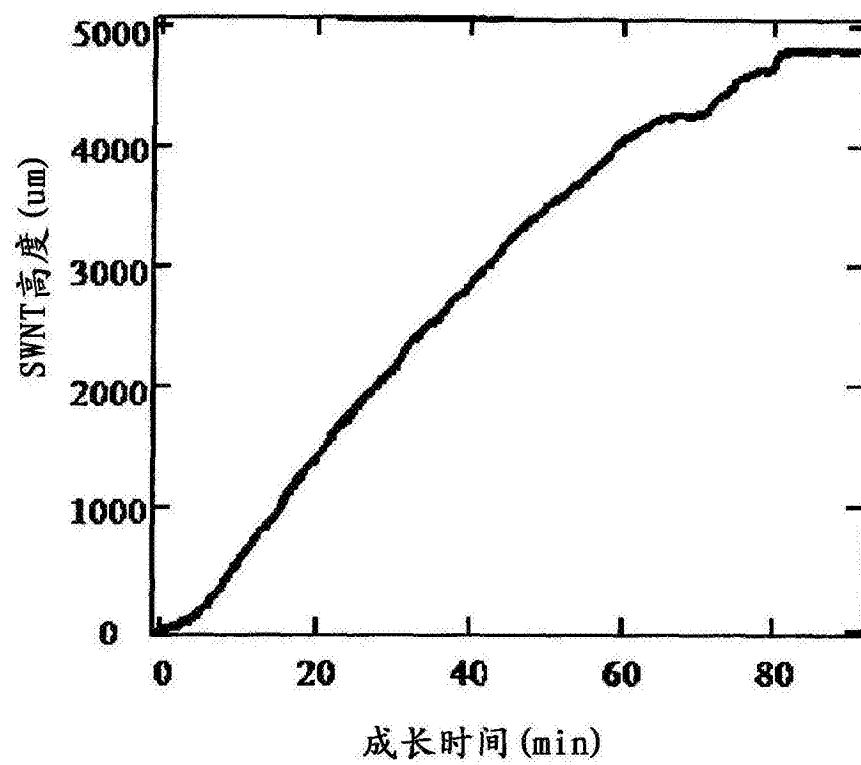


图42

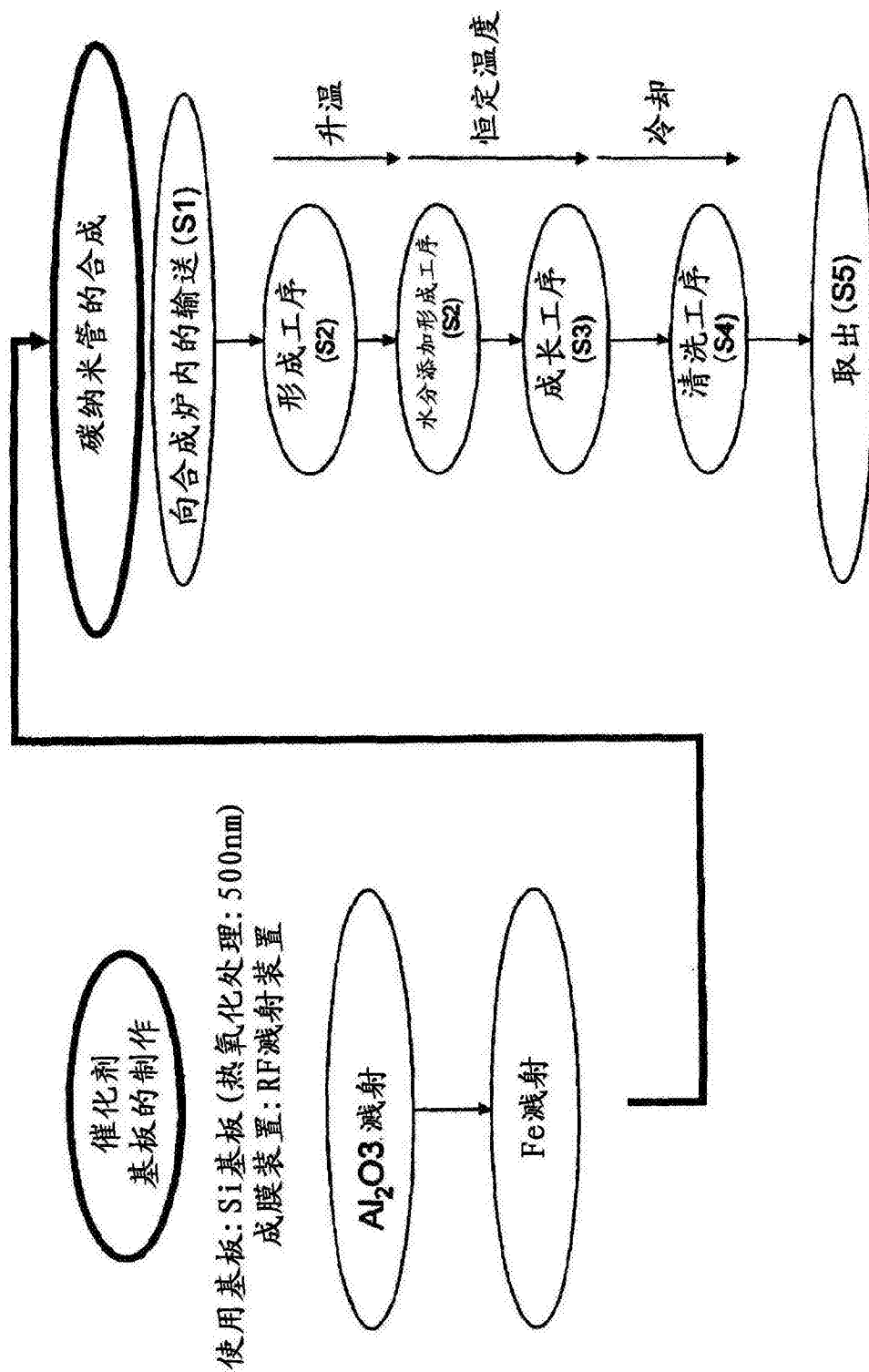


图43

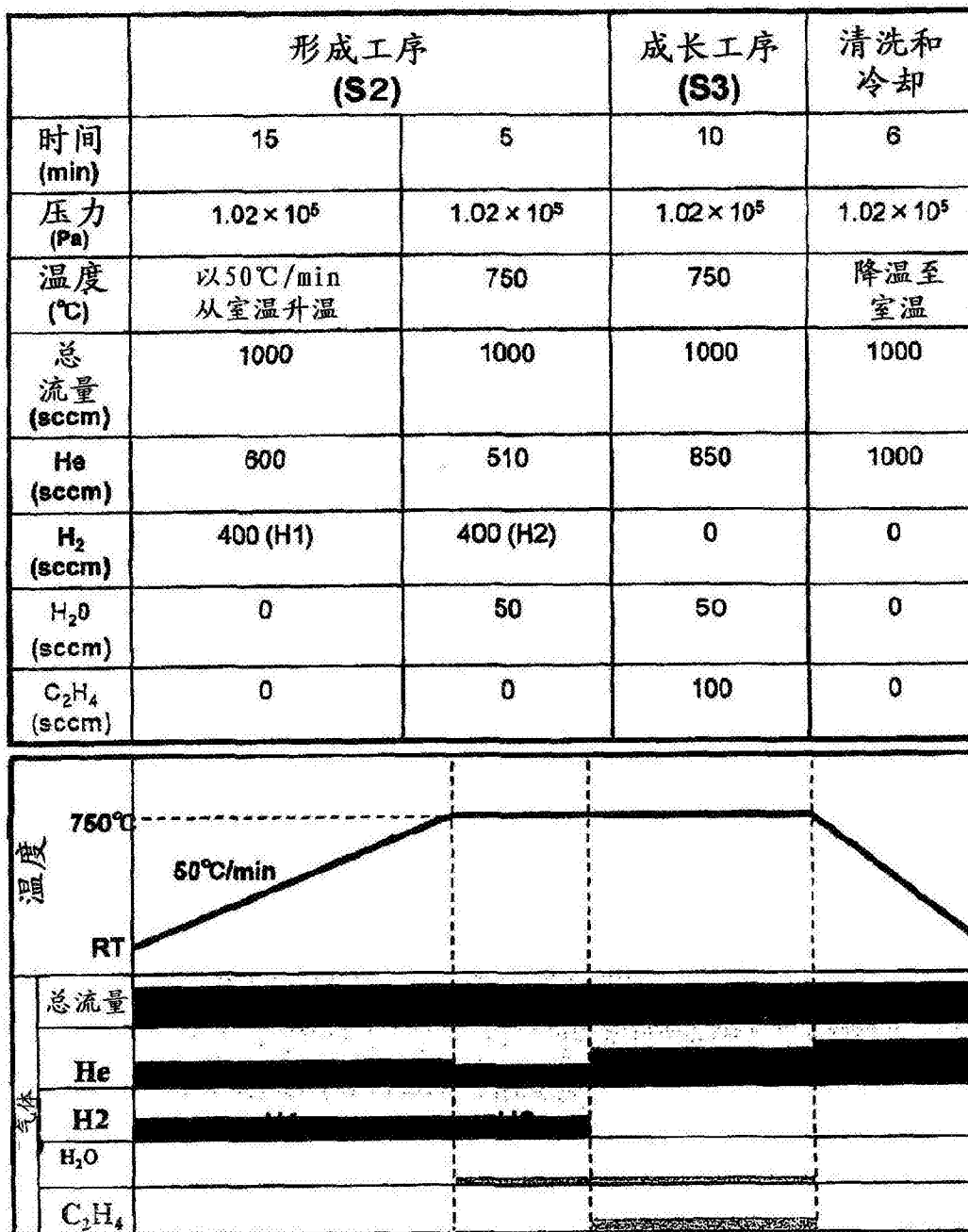


图44

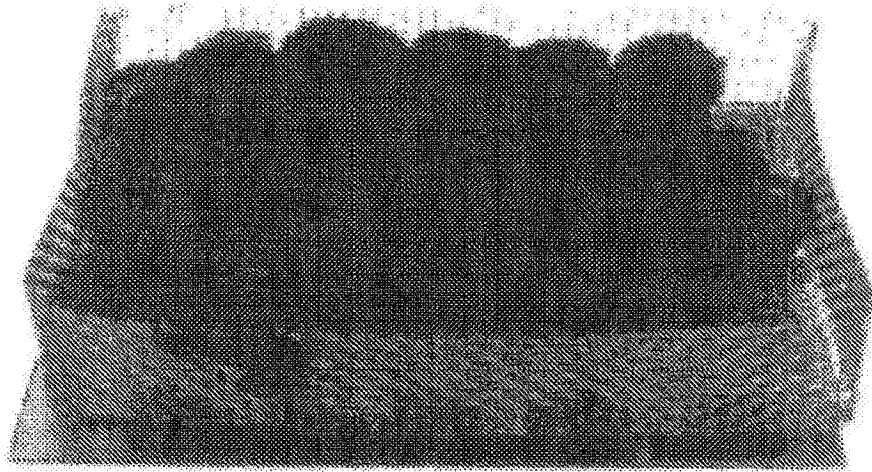


图45

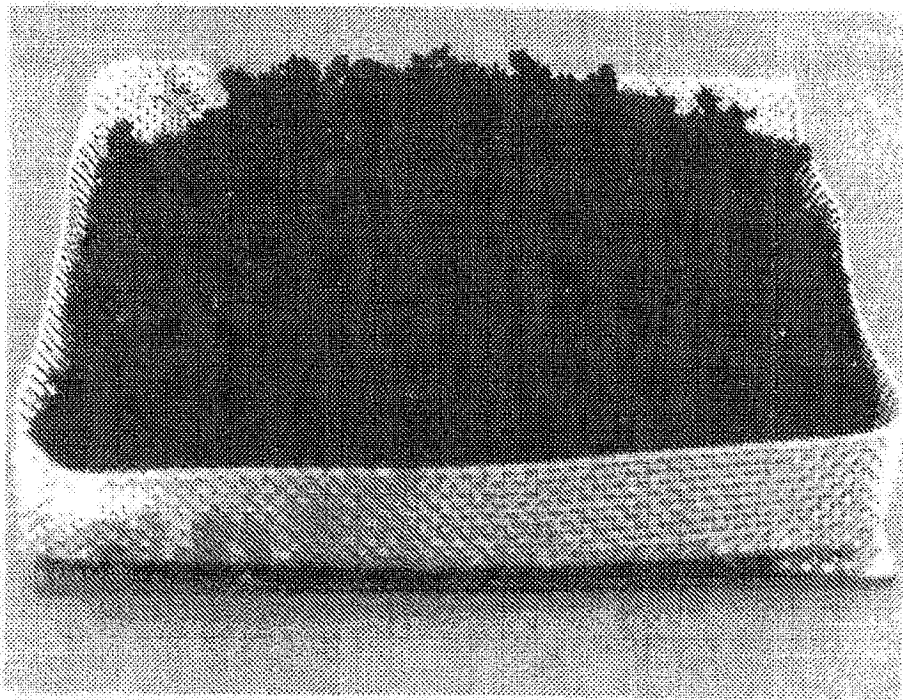


图46

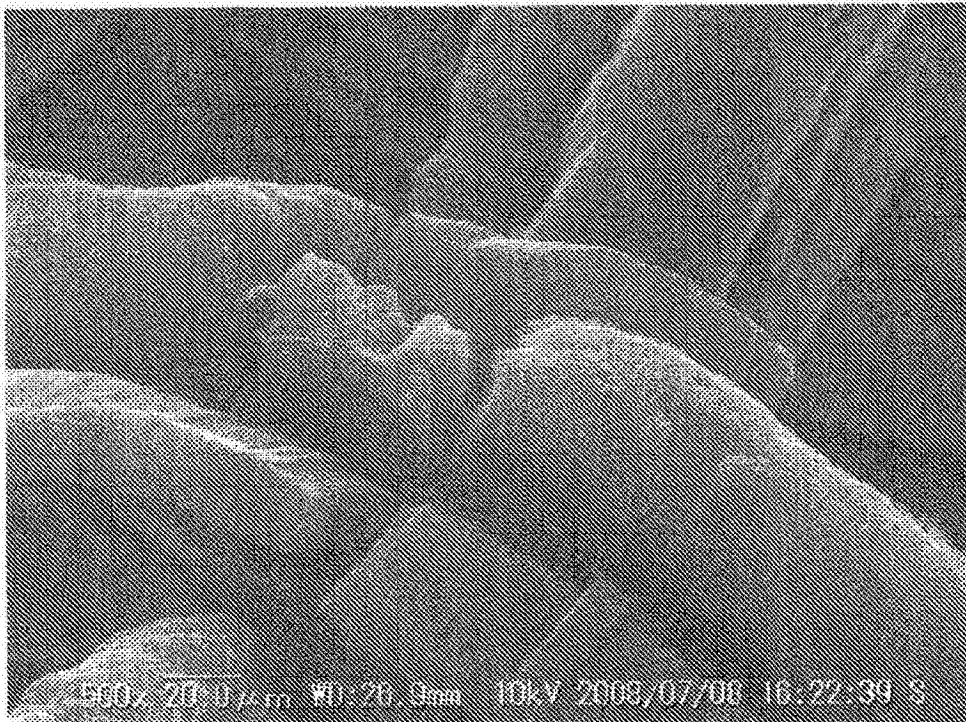


图47

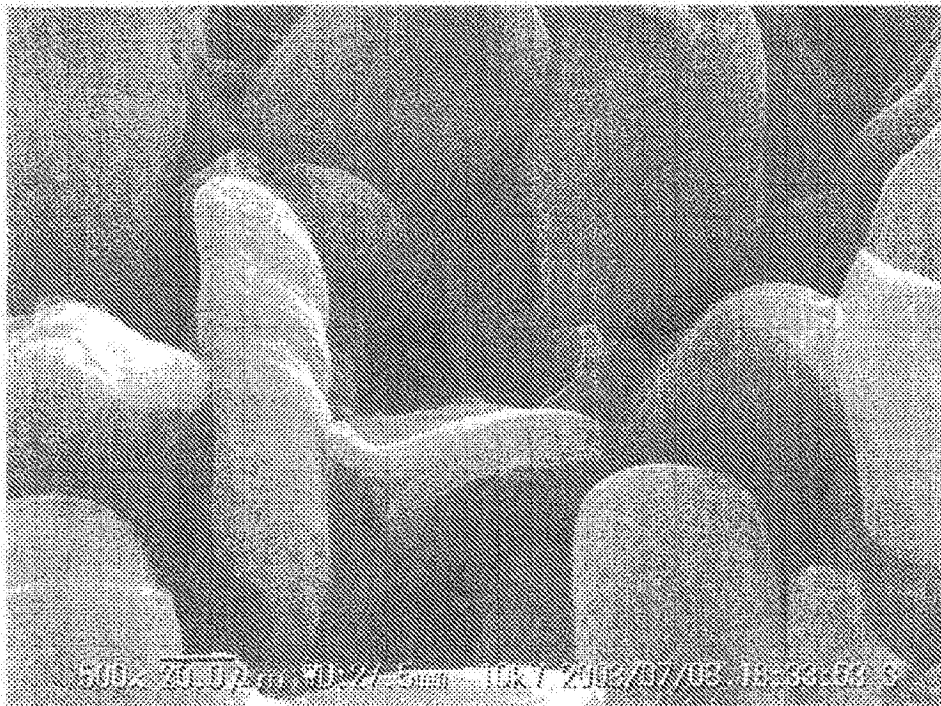


图48

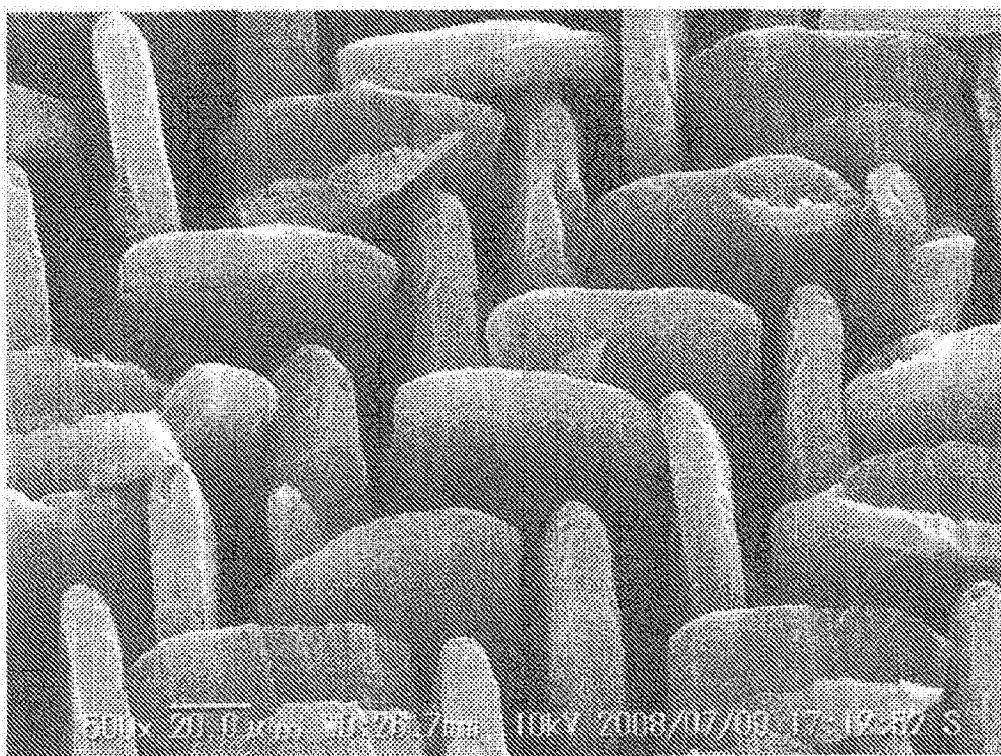


图49



图50

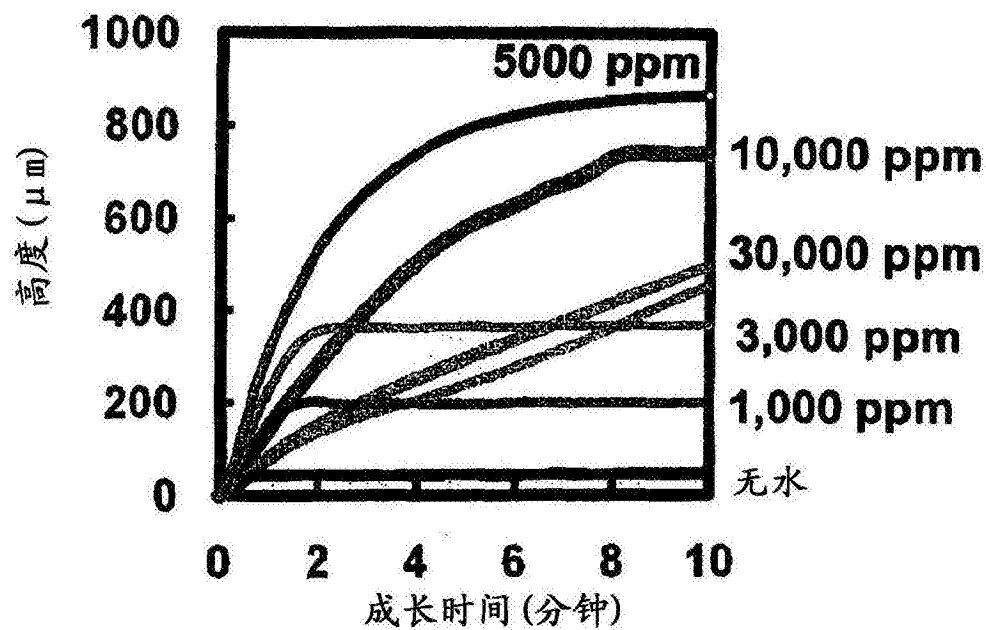


图51

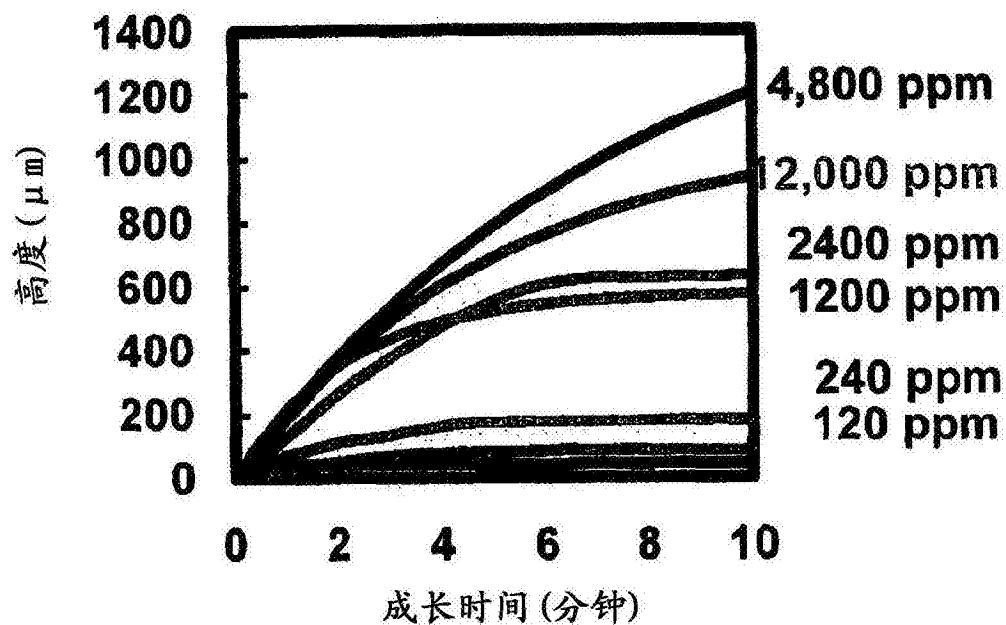


图52

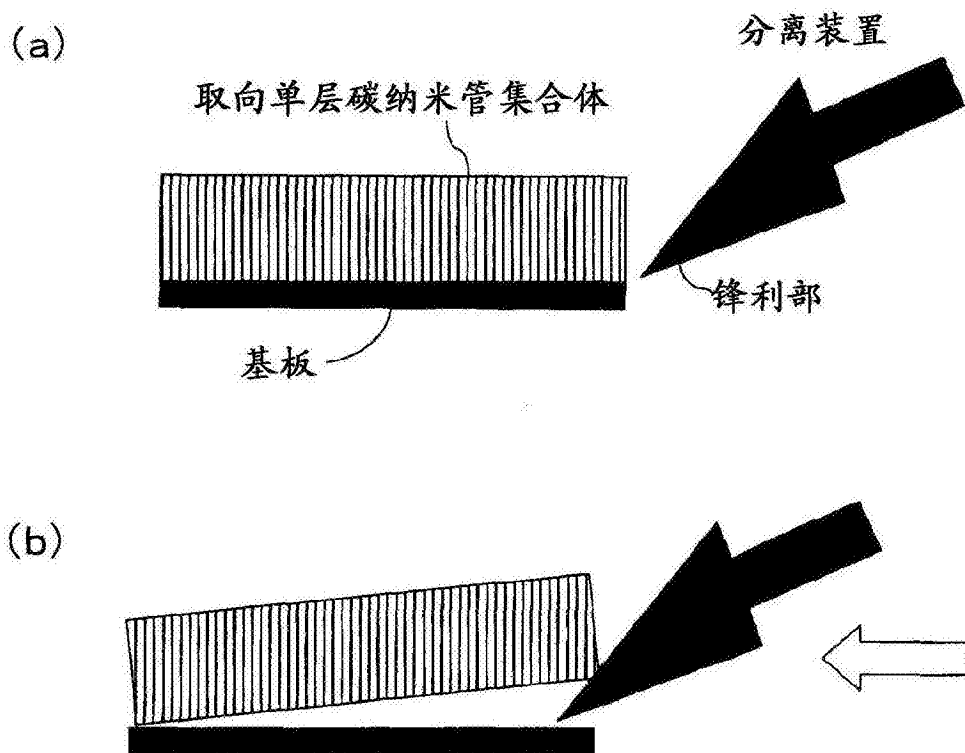


图53

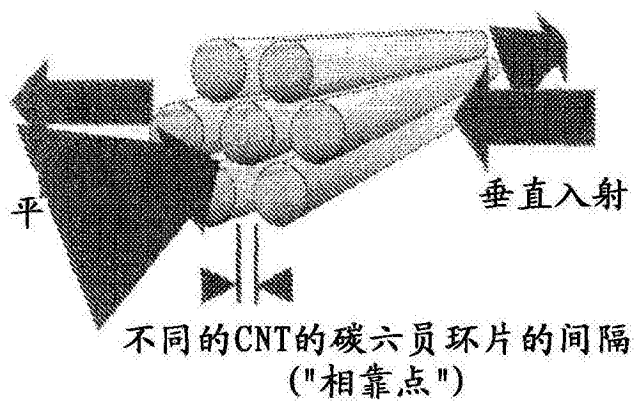


图54

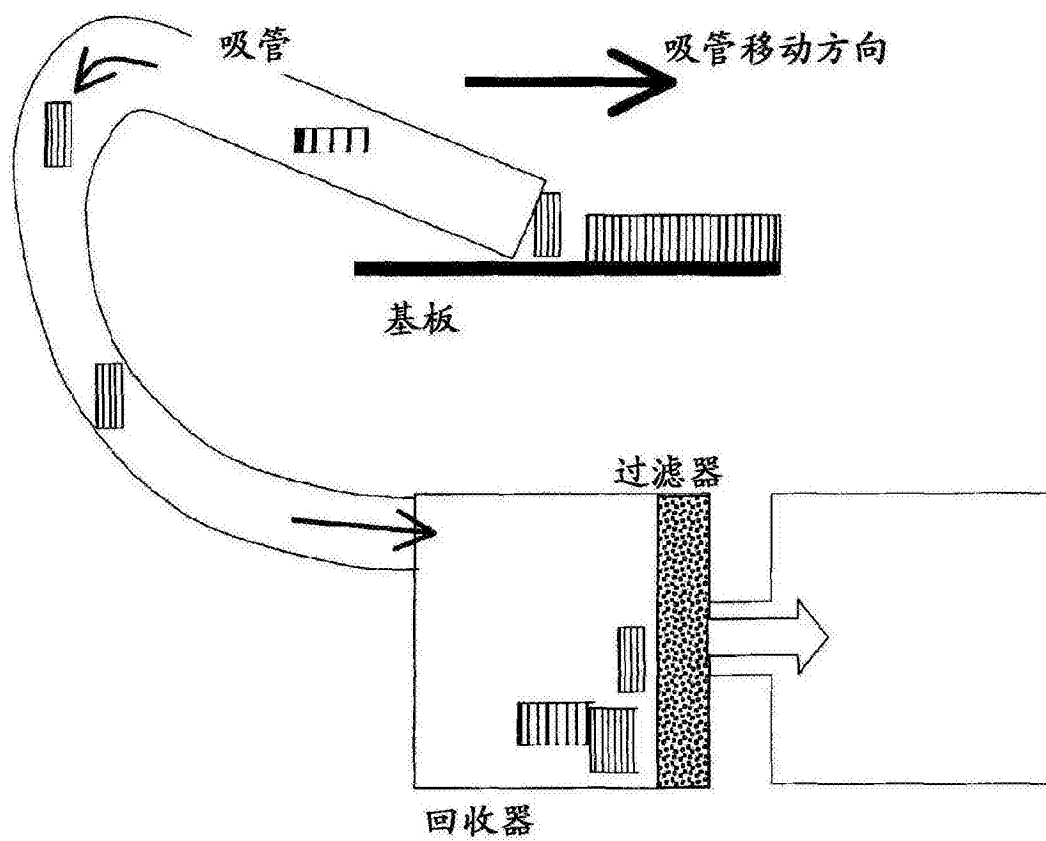


图55



图56



图57

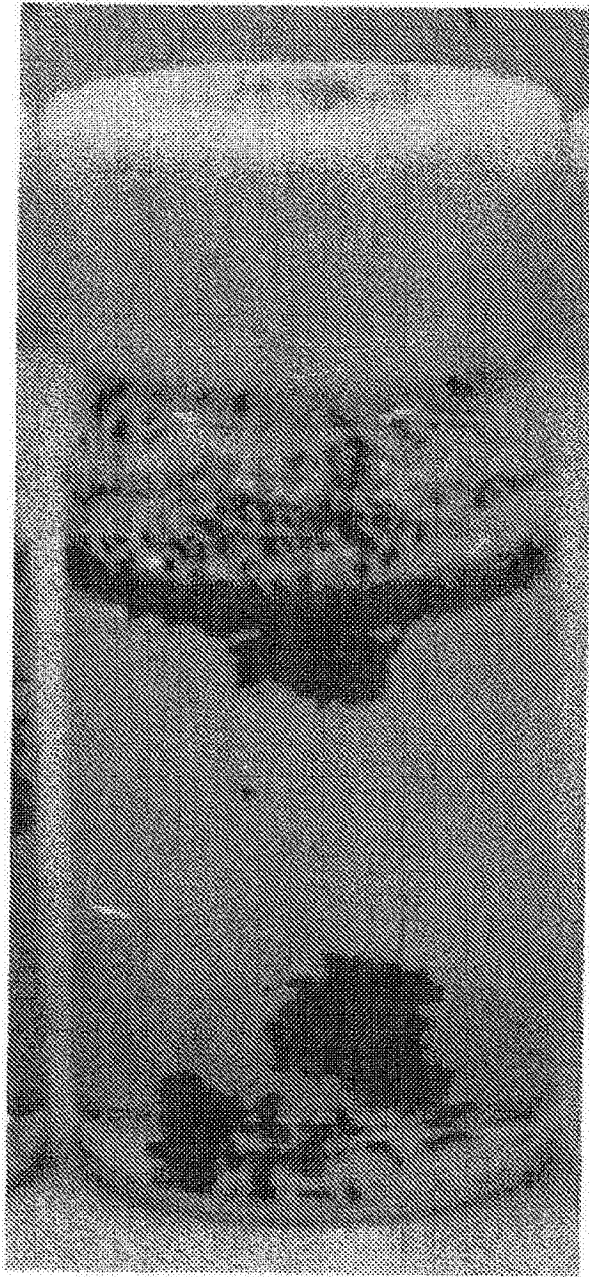


图58