

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103052593 A

(43) 申请公布日 2013. 04. 17

(21) 申请号 201180037965. 2

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 07. 28

C01B 31/02(2006. 01)

(30) 优先权数据

2010-175448 2010. 08. 04 JP

2010-175434 2010. 08. 04 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 02. 01

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2011/067824 2011. 07. 28

(87) PCT申请的公布数据

W02012/018062 JA 2012. 02. 09

(71) 申请人 爱信精机株式会社

地址 日本爱知县

(72) 发明人 古池阳祐

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 金世煜 苗堃

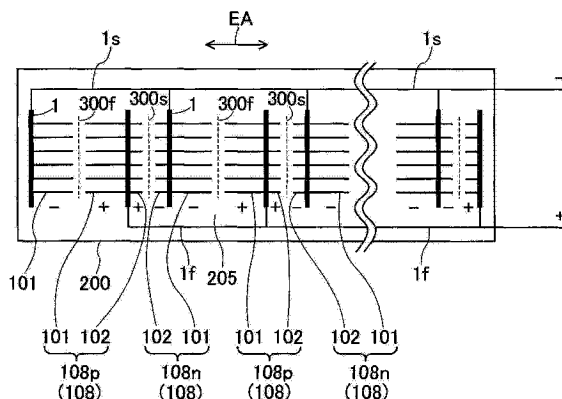
权利要求书 2 页 说明书 20 页 附图 15 页
按照条约第19条修改的权利要求书 2 页

(54) 发明名称

碳纳米管设备、碳纳米管制造方法及碳纳米管制造装置

(57) 摘要

本发明提供搭载有相互特性不同的第 1 碳纳米管和第 2 碳纳米管的新型碳纳米管设备。碳纳米管设备具备：具有第 1 碳纳米管形成面(11) 和第 2 碳纳米管形成面(12) 的物体(1)、形成在第 1 碳纳米管形成面(11) 的第 1 碳纳米管(101) 以及形成于第 2 碳纳米管形成面(12) 并相对于第 1 碳纳米管特性不同的第 2 碳纳米管(102)。



1. 一种碳纳米管设备,具备碳纳米管元件,所述碳纳米管元件具备:
具有第 1 碳纳米管形成面和第 2 碳纳米管形成面的物体,
形成在所述物体的所述第 1 碳纳米管形成面的第 1 碳纳米管,和
形成在所述物体的所述第 2 碳纳米管形成面且相对于所述第 1 碳纳米管特性不同的第 2 碳纳米管。

2. 根据权利要求 1 所述的碳纳米管设备,其中,所述特性是所述碳纳米管的长度、直径、每单位面积的根数、层数、结晶性、缺陷量、官能团种类、官能团量、密度、重量、分布等中的至少 1 个。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的碳纳米管设备,其中,并列设置有多个所述碳纳米管元件,并以如下方式配置:邻接的所述碳纳米管元件的所述第 1 碳纳米管彼此互相对峙,并且邻接的所述碳纳米管元件的所述第 2 碳纳米管彼此互相对峙。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的碳纳米管设备,其中,并列设置有多个所述碳纳米管元件,并以如下方式配置:互相邻接的所述碳纳米管元件的所述第 1 碳纳米管和所述第 2 碳纳米管互相对峙。

5. 一种碳纳米管制造方法,其特征在于,实施如下的(i)准备工序和(ii)碳纳米管形成工序,

(i)准备工序:准备具有用于形成碳纳米管的碳纳米管形成面的对象物,

并且准备具有反应室、气体供给室和多个吹出口的气体通路形成构件以及加热源,所述反应室用于容纳所述对象物,所述气体供给室隔着间隔与容纳于所述反应室中的所述对象物的所述碳纳米管形成面相对峙且沿着延设所述碳纳米管形成面的面方向延设,所述多个吹出口使所述气体供给室与所述反应室连通并且向所述反应室吹出所述气体供给室的反应气体,所述加热源使所述对象物的所述碳纳米管形成面、所述气体通路形成构件、所述反应气体中的至少一个加热到碳纳米管形成温度,

(ii)碳纳米管形成工序:在使所述对象物的所述碳纳米管形成面、所述气体通路形成构件、所述反应气体中的至少一个加热到碳纳米管形成温度的状态下,将所述反应气体供给到所述气体供给室,从而沿着与所述反应室内的延设所述对象物的所述碳纳米管形成面的面方向相交的方向,从所述吹出口向所述对象物的所述碳纳米管形成面吹出所述气体供给室的所述反应气体,在所述对象物的所述碳纳米管形成面上形成所述碳纳米管。

6. 根据权利要求 5 所述的碳纳米管制造方法,其中,在吹出所述反应气体时,将从所述吹出口到所述对象物的所述碳纳米管形成面的最短距离 L 相对表示为 100 时,对于各所述吹出口而言,最短距离 L 设定为 75~125 的范围内,对于各所述吹出口使从各所述吹出口到所述对象物的所述碳纳米管形成面的最短距离 L 均衡化。

7. 根据权利要求 5 或 6 所述的碳纳米管制造方法,其中,所述对象物的所述碳纳米管形成面具有第 1 碳纳米管形成面和第 2 碳纳米管形成面,并且,独立地控制在所述第 1 碳纳米管形成面上形成所述碳纳米管的第 1 操作、和在所述第 2 碳纳米管形成面上形成所述碳纳米管的第 2 操作。

8. 一种碳纳米管制造装置,是在具有用于形成碳纳米管的碳纳米管形成面的对象物上制造碳纳米管的碳纳米管制造装置,具备:

(i)基体,

(ii) 气体通路形成构件,其设于所述基体,具有:隔着间隔与所述对象物的所述碳纳米管形成面相对峙并且沿着延设所述对象物的所述碳纳米管形成面的面方向延设的对面壁,在所述对面壁以贯通所述对面壁的方式形成的多个吹出口,利用所述对面壁沿着延设所述对象物的所述碳纳米管形成面的面方向延设且与所述吹出口连通的气体供给室,以及与所述反应室连通的气体排出通路,

(iii) 加热源,其设于所述基体,使所述对象物的所述碳纳米管形成面、所述气体通路形成构件、所述反应气体中的至少一个加热到碳纳米管形成温度。

9. 根据权利要求 8 所述的碳纳米管制造装置,其中,将从各所述吹出口的中心线向所述对象物延伸的延长线以如下方式设定:对于延设所述对象物的所述碳纳米管形成面的面方向以规定角度 θ 以内进行相交,其中, $\theta = 70^{\circ} \sim 110^{\circ}$ 。

10. 根据权利要求 8 或 9 所述的碳纳米管制造装置,其中,所述对象物的所述碳纳米管形成面具有设于相互不同位置的第 1 碳纳米管形成面和第 2 碳纳米管形成面,

所述对面壁具有隔着第 1 间隔与所述对象物的所述第 1 碳纳米管形成面相对峙的第 1 对面壁和隔着第 2 间隔与所述对象物的所述第 2 碳纳米管形成面相对峙的第 2 对面壁,

所述吹出口具有形成在所述第 1 对面壁的第 1 吹出口和形成在所述第 2 对面壁的第 2 吹出口,

所述气体供给室具有与第 1 气体供给通路连接并且与所述第 1 吹出口连通的第 1 气体供给室和与第 2 气体供给通路连接并且与所述第 2 吹出口连通的第 2 气体供给室,

所述加热源具有第 1 加热源和第 2 加热源,所述第 1 加热源使在所述第 1 碳纳米管形成面上形成所述碳纳米管的第 1 反应气体、所述对象物的所述第 1 碳纳米管形成面、所述第 1 气体供给室中的至少一个加热到第 1 碳纳米管形成温度,所述第 2 加热源使在所述第 2 碳纳米管形成面上形成碳纳米管的第 2 反应气体、所述对象物的第 2 碳纳米管形成面、所述第 2 气体供给室中的至少一个加热到第 2 碳纳米管形成温度。

11. 根据权利要求 8~10 中任一项所述的碳纳米管制造装置,其中,所述气体通路形成构件的所述反应室的出口配置于与所述对象物的侧端面相对峙的位置。

碳纳米管设备、碳纳米管制造方法及碳纳米管制造装置

技术领域

[0001] 本发明涉及碳纳米管设备、碳纳米管制造方法及碳纳米管制造装置。

背景技术

[0002] 在专利文献 1 中公开了一种电容器,其具有如下构造:在基板内相互反向的上表面和下表面分别形成有碳纳米管。根据该电容器,形成在基板上表面的碳纳米管的长度与形成在基板下表面的碳纳米管的长度相同。

[0003] 在专利文献 2 中公开了一种碳纳米管制造装置,其设有在反应室设定基板的设置部和与设置在设置部的基板在上方隔着间隔相对的管状的 1 根气体供给管。根据该碳纳米管制造装置,气体供给管弯曲地形成。在气体供给管的周壁上形成有多个吹出口。根据其,在从气体供给管的多个吹出口向基板吹出反应气体时,将从各吹出口到基板的碳纳米管形成面的距离设定为 100 毫米以下。

[0004] 在专利文献 3 中公开了一种碳纳米管制造装置,其沿着与设置在反应室的平板状基板的上表面和下表面基本平行的方向供给反应气体,在基板的上表面和下表面形成碳纳米管。

[0005] 专利文献 1:日本特开 2007-48907 公报

[0006] 专利文献 2:日本特开 2008-137831 号公报:

[0007] 专利文献 3:日本特开 2004-332093 公报

发明内容

[0008] 根据专利文献 1,在基板上第 1 碳纳米管和第 2 碳纳米管以相互朝向相反方向反向的方式形成。对于第 1 碳纳米管和第 2 碳纳米管,长度等特性基本上是相互相同的。

[0009] 本发明是鉴于上述实际情况进行的,其课题在于提供一种新型碳纳米管设备,其搭载有相互特性不同的第 1 碳纳米管和第 2 碳纳米管,对使特性混合化有利。并且,以提供一种新型碳纳米管制造方法和碳纳米管制造装置为课题,其在对象物上的相同的碳纳米管形成面中,能够抑制形成在该相同的碳纳米管形成面的碳纳米管的差异。

[0010] 本发明的形态 1 所涉及的碳纳米管设备具备碳纳米管元件,所述碳纳米管元件具备:具有第 1 碳纳米管形成面和第 2 碳纳米管形成面的物体、形成在物体的第 1 碳纳米管形成面上的第 1 碳纳米管以及形成在物体的第 2 碳纳米管形成面上并相对于第 1 碳纳米管特性不同的第 2 碳纳米管。

[0011] 在此,所谓特性是指物理方面特性和 / 或化学方面的特性。可以是碳纳米管(CNT)的长度、直径、根数、层数、结晶性、缺陷量、官能团种类、官能团量、密度、重量、分布等中的至少 1 个。本发明所涉及的碳纳米管设备可以兼有由第 1 碳纳米管带来的性能和由第 2 碳纳米管带来的性能。有利于使设备的特性混合化。本发明所涉及的碳纳米管设备可以应用于电双层电容器、锂离子电容器、燃料电池、锂电池、太阳能电池等能量设备。

[0012] (2) 本发明的形态 2 所涉及的碳纳米管制造方法是实施(i)准备工序和(ii)碳纳

米管形成工序,其中,(i)准备工序:(ia)准备具有用于形成碳纳米管的碳纳米管形成面的对象物,并且,准备(ib)具有反应室、气体供给室以及多个吹气口的气体通路形成构件,所述反应室用于容纳对象物,所述气体供给室隔着间隔与容纳于反应室中的对象物的碳纳米管形成面相对峙且沿着延设碳纳米管形成面的面方向延设,所述多个吹气口使气体供给室与反应室连通并且向反应室吹出气体供给室的反应气体,以及,(ic)加热源,其使对象物的碳纳米管形成面、气体通路形成构件、反应气体中的至少一个加热到碳纳米管形成温度;(ii)碳纳米管形成工序:通过在使对象物的碳纳米管形成面、气体通路形成构件、反应气体中的至少一个加热到碳纳米管形成温度的状态下,将反应气体供给到气体供给室,沿着与反应室内的延设对象物碳纳米管形成面的面方向相交的方向,从吹出口向对象物的碳纳米管形成面吹出气体供给室的反应气体,在对象物的碳纳米管形成面形成碳纳米管。

[0013] 气体供给室隔着间隔与容纳于反应室的对象物的碳纳米管形成面相对峙且沿着延设碳纳米管形成面的面方向延设。多个吹出口使气体供给室与反应室连通且向反应室内的对象物吹出气体供给室的反应气体。因此,在吹出反应气体时,对于从各吹出口到对象物的碳纳米管形成面的最短距离 L ,使从各吹出口到对象物的碳纳米管形成面的最短距离 L 尽可能地均衡化。因此,在对象物上的相同的碳纳米管形成面中,减少在其碳纳米管形成面的各部位形成的碳纳米管的特性差异。

[0014] (3)本发明的形态3所涉及的碳纳米管制造装置是在具有用于形成碳纳米管的碳纳米管形成面的对象物上制造碳纳米管的碳纳米管制造装置,具备:(i)基体,(ii)气体通路形成构件,其设于基体,具有:隔着间隔与对象物的碳纳米管形成面相对峙且沿着延设对象物的碳纳米管形成面的面方向延设的对面壁;在对面壁以贯通其的方式形成的多个吹出口;以及,利用对面壁沿着延设对象物的碳纳米管形成面的面方向延设且与吹出口连通的气体供给室和与反应室连通的气体排出通路,(iii)加热源,其设于基体,使对象物的碳纳米管形成面、气体通路形成构件、反应气体中的至少一个加热到碳纳米管形成温度。

[0015] 气体供给室隔着间隔与容纳于反应室中的对象物的碳纳米管形成面相对峙且沿着延设碳纳米管形成面的面方向延设。多个吹出口使气体供给室与反应室连通且向反应室内的对象物吹出气体供给室的反应气体。因此,在吹出反应气体时,对于从各吹出口到对象物的碳纳米管形成面的最短距离 L ,使从各吹出口到对象物的碳纳米管形成面的最短距离 L 尽可能地均衡化。因此,在相同的碳纳米管形成面中,减少在其相同的碳纳米管形成面上形成的碳纳米管的差异。

[0016] 根据本发明所涉及的碳纳米管设备,搭载相互特性(例如碳纳米管的长度、直径、每单位面积的根数、层数、结晶性、缺陷量、官能团种类、官能团量、密度、重量、分布等中的至少一个)不同的第1碳纳米管和第2碳纳米管,有利于设备的特性混合化。

[0017] 根据本发明所涉及的碳纳米管制造方法和碳纳米管制造装置,气体供给室隔着间隔与容纳在反应室中的对象物的碳纳米管形成面相对峙且沿着延设碳纳米管形成面的面方向延设。多个吹出口使气体供给室与反应室连通且向反应室内的对象物吹出气体供给室的反应气体。因此,在吹出反应气体时,对于从各吹出口到对象物的碳纳米管形成面的最短距离 L ,使从各吹出口到对象物的碳纳米管形成面的最短距离 L 尽可能地均衡化。因此,在相同的碳纳米管形成面中,减少在其相同碳纳米管形成面形成的碳纳米管的差异。

附图说明

- [0018] 图 1 涉及制造方式 1,表示碳纳米管制造装置概念的截面图。
- [0019] 图 2 涉及制造方式 1,是碳纳米管制造装置沿不同方向的截面图。
- [0020] 图 3 涉及制造方式 1,是碳纳米管制造装置要部的平面图。
- [0021] 图 4 涉及制造方式 1,表示第 1 吹出口和第 2 吹出口与物体的关系的截面图。
- [0022] 图 5 涉及比较例 1,表示形成在物体上的碳纳米管特性的电子显微镜照片图。
- [0023] 图 6 涉及实施例 1,是表示形成在物体上的碳纳米管特性的电子显微镜照片图。
- [0024] 图 7 涉及实施例 2,是表示形成在物体上的碳纳米管特性的电子显微镜照片图。
- [0025] 图 8 涉及制造方式 3,是表示碳纳米管制造装置概念的截面图。
- [0026] 图 9 涉及制造方式 4,是表示碳纳米管制造装置概念的截面图。
- [0027] 图 10 涉及制造方式 5,是碳纳米管制造装置沿不同方向的截面图。
- [0028] 图 11 涉及制造方式 6,是表示碳纳米管制造装置概念的截面图。
- [0029] 图 12 涉及制造方式 7,是表示碳纳米管制造装置概念的截面图。
- [0030] 图 13 涉及实施方式 2,是表示碳纳米管设备概念的截面图。
- [0031] 图 14 涉及实施方式 2,是表示碳纳米管设备概念的截面图。
- [0032] 图 15A 涉及实施方式 3,是表示碳纳米管设备概念的截面图。
- [0033] 图 15B 涉及实施方式 3,是表示碳纳米管设备概念的截面图。
- [0034] 图 16 涉及实施方式 4,是表示碳纳米管设备概念的截面图。
- [0035] 图 17 涉及实施方式 5,是表示碳纳米管设备概念的截面图。
- [0036] 符号说明
- [0037] 1 表示物体(对象物),11 表示第 1 碳纳米管形成面,12 表示第 2 碳纳米管形成面,101 表示第 1 碳纳米管,102 表示第 2 碳纳米管,108 表示碳纳米管元件,14 表示侧端面,15 表示侧端面,2 表示装置主体(基体),3 表示通路形成构件,30 表示反应室,31 表示第 1 对面壁,32 表示第 2 对面壁,33 表示第 1 气体排出通路,34 表示第 2 气体排出通路,38 表示第 1 出口,39 表示第 2 出口,41 表示第 1 吹出口,42 表示第 2 吹出口,51 表示第 1 气体供给室,52 表示第 2 气体供给室,71 表示第 1 加热源,72 表示第 2 加热源,81 表示第 1 供给通路,82 表示第 2 供给通路。

具体实施方式

[0038] 以下,对本发明的各实施方式进行说明。

[0039] (实施方式 1) 概要说明

[0040] 实施方式 1 所涉及的碳纳米管设备具有碳纳米管元件。碳纳米管元件具备:具有相互反向的第 1 碳纳米管形成面和第 2 碳纳米管形成面的物体和形成于物体的第 1 碳纳米管形成面的第 1 碳纳米管以及形成于物体的第 2 碳纳米管形成面的第 2 碳纳米管。第 1 碳纳米管和第 2 碳纳米管在物理性质(也包括形状、尺寸)和/或化学性质等方面相互特性不同。在此,特性可以是指碳纳米管的长度、直径(粗细)、每单位面积根数、总根数、碳纳米管的层数(碳纳米管有 1 层筒结构、2 层等的多层筒结构等)、结晶性(G/D 比:拉曼分光分析的 G 带与 D 带之比)、缺陷量、官能团种类、官能团量、密度(碳纳米管群的密度)、重量、它们的分布等中的至少 1 个。

[0041] 如果碳纳米管的长度长,则一般来说电极表面积大、承载性好。如果碳纳米管的直径粗,则一般来说承载性好。如果碳纳米管的直径细,则一般来说电解液的浸渗性高,电解液所含有的离子传导性高。如果碳纳米管的根数多,则一般来说电极表面积大,承载性好。如果碳纳米管的根数少,则邻接的碳纳米管间的间隙增大,一般来说,电解液的浸渗性增高,电解液所含有的离子传导性增高。如果碳纳米管的结晶性低,则由于石墨烯片的缺损部而承载性变好。如果碳纳米管的结晶性高,则石墨烯片变良好,导电性增高。如果碳纳米管的密度高,则一般来说电极表面积大,承载性好。如果碳纳米管的密度低,则一般来说电解液的浸渗性增高,电解液所含有的离子传导性增高。如果碳纳米管的重量大,则承载性高。碳纳米管的分布对承载性有影响。

[0042] 在此所谓承载性好是指容易将粒子等功能材料附着于碳纳米管。例如, Li 离子电容器时,由于钛酸锂粒子(电位控制粒子) 承载性良好而使负极电位降低,使容量性能增加。高分子型燃料电池时,由于铂粒子(催化剂粒子) 承载性良好而促进电极中的氧化反应或还原反应,使输出性能增加。

[0043] 这样为了在第 1 碳纳米管和第 2 碳纳米管中使特性变更,优选使基板等物体的表面粗糙度、承载于物体的第 1 碳纳米管形成面和第 2 碳纳米管形成面的催化剂承载量、催化剂组成、催化剂密度、催化剂的直径、反应气体每单位时间的流量、第 1 碳纳米管形成面与第 2 碳纳米管形成面上的反应气体的流量比、流速、反应气体种类、反应气体的温度、反应气体流方向、反应气体导入口的大小、间距、第 1 碳纳米管形成面与第 2 碳纳米管形成面的温度、加热源的输出等因素中的至少 1 个变更。如果使物体的温度和 / 或反应气体的温度相对地降低,则可以使石墨烯片(多个碳原子结合而形成的网) 上的缺损部相对地增加,并使碳纳米管的结晶性相对地降低。如果在制造时调整保持在基板上的催化剂的粒径,则可以调整碳纳米管的直径或调整碳纳米管的层数。碳纳米管的密度易受碳纳米管的层数和 / 或每单位面积的碳纳米管的根数的影响。如果层数和 / 或根数增加,则密度增加。碳纳米管的重量易受碳纳米管的密度和 / 或碳纳米管的长度的影响。如果密度高、长度长,则碳纳米管的重量增加。

[0044] 例如,图 13,图 14、图 16 所示,可以以如下方式并列设置多个碳纳米管元件:即,配置成邻接的二个碳纳米管元件的第 1 碳纳米管彼此对峙且邻接的二个碳纳米管元件的第 2 碳纳米管彼此对峙。

[0045] 另外,如图 15、图 17 所示,可以以如下方式并列设置多个碳纳米管元件:即,配置成邻接的二个碳纳米管元件的第 1 碳纳米管和第 2 碳纳米管彼此对峙。在设备为电部件或电子部件时,物体优选具有导电性,可以例示铜、铜合金、铁、铁合金(也包括不锈钢)、钛、钛合金、铝、铝合金。在设备不是电部件时,也可以不具有导电性。作为该碳纳米管设备,不限于电容器,对于燃料电池、锂电池、太阳能电池、金属-空气电池等设备也可以适用。根据本实施方式,能够提供搭载有相互特性不同的第 1 碳纳米管和第 2 碳纳米管,有利于设备的特性混合化的新型碳纳米管设备。

[0046] (实施方式 2) 长度不同的 CNT 的并列连接

[0047] 图 13 和图 14 表示实施方式 2 所涉及的碳纳米管设备。碳纳米管设备构成使电荷进行蓄电的电容器,以使长度不同的 CNT 并列连接的方式组装多个碳纳米管元件 108 而构成。如图 14 所示,单个碳纳米管元件 108 具备:(i) 具有相互反向的平坦的第 1 碳纳米管

形成面 11 和第 2 碳纳米管形成面 12 的物体 1 (对象物), (ii) 以设立于物体 1 的第 1 碳纳米管形成面 11 的方式大致垂直于第 1 碳纳米管形成面 11 地延伸的、并行形成的多个第 1 碳纳米管 101, 和 (iii) 以设立于物体 1 的第 2 碳纳米管形成面 12 的方式大致垂直于第 2 碳纳米管形成面 12 延伸的、并行形成的多个第 2 碳纳米管 102。这样的碳纳米管元件 108 与电解液 205 一起密闭在箱体 200 中。作为电解液 205, 可以采用电容器中使用的公知的电解液。

[0048] 物体 1 呈板状, 由铁、铁合金、铜、铜合金等导电性金属形成, 具有导电性。第 1 碳纳米管 101 (CNT) 和第 2 碳纳米管 102 (CNT) 除去长度以为基本上是相同的特性。其中, 第 1 碳纳米管 101 的长度比第 2 碳纳米管 102 的长度长。长度长的第 1 碳纳米管 101 的表面积大, 担载物质的担载量也大。长度短的第 2 碳纳米管 102 能够实现提高了离子传导率的电极。

[0049] 如图 13 所示, 碳纳米管元件 108 沿着箭头 EA 方向多个并列设置。图 13 所示的碳纳米管元件 108 由多个正极用碳纳米管元件 108p 和多个负极用碳纳米管元件 108n 构成, 所述正极用碳纳米管元件 108p 以形成在共用物体 1 上的第 1 碳纳米管 101 和第 2 碳纳米管 102 为正极侧, 所述负极用碳纳米管元件 108n 以形成在共用物体 1 上的第 1 碳纳米管 101 和第 2 碳纳米管 102 为负极侧。如图 13 所示, 多个正极用碳纳米管元件 108p 的物体 1 通过第 1 电导通路 1f 与正极侧 (+) 电连接。多个负极用碳纳米管元件 108n 的物体 1 通过第 2 电导通路 1s 与负极侧 (-) 电连接。

[0050] 根据本实施方式, 如图 13 所示, 基于相互邻接的二个碳纳米管元件 108, 第 1 碳纳米管 101 和第 2 碳纳米管 102 介由隔离件 300f、300s 对称地配置。即, 如图 13 所示, 根据相互邻接的二个碳纳米管元件 108 (108n, 108p), 相互邻接的物体 1 与相互不同的极电连接。因此, 相互邻接的元件 108 (108n, 108p) 分别与不同的极电连接。并且, 元件 108n 的第 1 碳纳米管 101 (负极) 与邻接于元件 108n 的元件 108p 的第 1 碳纳米管 101 (正极) 介由隔离件 300f 互相对峙。同样地元件 108p 的第 2 碳纳米管 102 (正极) 与邻接于元件 108p 的元件 108n 的第 2 碳纳米管 102 (负极) 介由隔离件 300s 互相对峙。

[0051] 因此, 如图 13 所示, 在多个元件 108 并列设置的方向 (箭头 EA 方向) 上, 依次配置有第 1 碳纳米管 101、第 1 碳纳米管 101、第 2 碳纳米管 102, 第 2 碳纳米管 102、第 1 碳纳米管 101、第 1 碳纳米管 101、第 2 碳纳米管 102、第 2 碳纳米管 102……。换言之, 如图 13、图 14 所示, 相同特性 (基本上相同长度) 的第 1 碳纳米管 101、101 彼此介由隔离件 300f 作为异极元件彼此对峙。相同特性 (基本上相同长度) 的第 2 碳纳米管 102、102 彼此介由隔离件 300s 作为异极元件彼此对峙。换言之, 在邻接的彼此为异极的元件 108n、108p 中, 相同特性 (相同长度) 且彼此为异极的第 1 碳纳米管 101、101 彼此介由隔离件 300f 相对峙。在邻接的异极元件 108n、108p 上, 相同特性 (相同长度) 且彼此为异极的第 2 碳纳米管 102、102 彼此介由隔离件 300s 相对峙。这样形成长度不同的碳纳米管 101, 102 的并列连接。

[0052] 如图 13 所示, 第 1 碳纳米管 101 的长度比第 2 碳纳米管 102 的长度长。长度长的第 1 碳纳米管 101 彼此介由第 1 隔离件 300f 互相对峙, 且因表面积相对地大, 构成大容量单组件。与之相对, 长度短的第 2 碳纳米管 102 彼此介由第 2 隔离件 300s 互相对峙, 因电阻低, 构成高输出单组件。此外, 隔离件 300f、300s 具有对溶解于电解液的阴离子和阳离子的透过性, 并且具有高的电绝缘性。

[0053] 根据这样的本实施方式,能使利用短碳纳米管(低电阻)的高输出单组件和利用长碳纳米管(高表面积)的高容量单组件并列层叠,因此,能够在组件水平上使输出功能与容量功能双方混合化。即,如图 14 所示,能够使具有高输出功能的碳纳米管元件 108 和具有高容量功能的碳纳米管元件 108 混合化。这样根据本实施方式,能够提供一种新型的碳纳米管设备,其可搭载相互特性不同的第 1 碳纳米管 101 和第 2 碳纳米管 102,有利于使设备的特性混合化。优选通常负荷时由高容量电池放电,高负荷时由高输出电池放电。此外,根据本实施方式,可以采用沿着对于物体 1 的面方向基本垂直方向使反应气体流入的方法来形成第 1 碳纳米管 101 和第 2 碳纳米管 102。或者也可以采用沿着物体 1 的面方向使反应气体流入的方法来形成第 1 碳纳米管 101 和第 2 碳纳米管 102。

[0054] (实施方式 3) 结晶性不同的 CNT 的串联连接

[0055] 图 15A、图 15B 表示实施方式 3 所涉及的碳纳米管设备。碳纳米管设备构成对电荷进行蓄电的电容器,组装多个碳纳米管元件 108 而构成。如图 15A 所示,碳纳米管元件 108 具备:(i) 具有相互反向的平坦的第 1 碳纳米管形成面 11 和第 2 碳纳米管形成面 12 的物体 1,(ii) 以立于物体 1 的第 1 碳纳米管形成面 11 的方式大致垂直于第 1 碳纳米管形成面 11 延伸地形成的第 1 碳纳米管 101,以及(iii)以立于物体 1 的第 2 碳纳米管形成面 12 的方式大致垂直于第 2 碳纳米管形成面 12 延长地形成的第 2 碳纳米管 102。如图 15A 所示,对于邻接的碳纳米管元件 108 而言,第 1 碳纳米管 101 和第 2 碳纳米管 102 介由省略图示的隔离件,作为相互非对称的配置被配置。

[0056] 因此,对于邻接的碳纳米管元件 108 而言,特性不同且相互为异极的第 1 碳纳米管 101 和第 2 碳纳米管 102,介由省略图示的隔离件串联配置。这样形成结晶性不同的碳纳米管的串联连接。所以,如图 15A 所示,在并列设置有多个元件 108 的方向(箭头 EA 方向)上,依次配置有第 2 碳纳米管 102、第 1 碳纳米管 101,第 2 碳纳米管 102、第 1 碳纳米管 101,第 2 碳纳米管 102、第 1 碳纳米管 101。如图 15B 所示,并列设置有多个碳纳米管元件 108。图 15B 所示的碳纳米管元件 108 以在共用物体 1 上形成的第 1 碳纳米管 101 为负极,以第 2 碳纳米管 102 为正极。通过将多个碳纳米管元件 108 在箱体 200 的内部串联连接,能够获取高的电动势。

[0057] 物体 1 是形成基板的板状,由铁、铁合金、铜、铜合金、钛、钛合金、铝、铝合金等导电性金属形成,呈导电性。第 1 碳纳米管 101 和第 2 碳纳米管 102 基本上是相同的特性。其中,第 1 碳纳米管 101 的结晶性比第 2 碳纳米管 102 的结晶性低。这样第 1 碳纳米管 101 具有低结晶性。对于低结晶性的碳纳米管而言,构成碳纳米管的筒形状石墨烯片的缺损部多,由此认为电位控制粒子的担载性高。对于高结晶性的碳纳米管而言,构成碳纳米管的筒形状石墨烯片的缺损部少,可得到高的导电性。这样根据本实施方式,在单面分别形成高结晶性的碳纳米管正极(以导电性为目标)和低结晶性碳纳米管负极,由此能够兼得高输出和高容量化。尤其是在应用于锂离子电容器时,在单面分别形成长的碳纳米管正极(以导电性为目标)和低结晶性碳纳米管负极,能够兼得高输出和高容量化。而且,根据本制造方式,通过使碳纳米管正极和碳纳米管负极同时形成而能够使生产率提高。根据本实施方式,第 1 碳纳米管 101 的结晶性比第 2 碳纳米管 102 的结晶性低,但相反也可以。在图 15A 中,省略箱体 200、电解液 205 的图示。

[0058] (实施方式 4) 结晶性不同的 CNT 的并列连接

[0059] 图 16 表示实施方式 4 所涉及的碳纳米管设备。碳纳米管设备构成对电荷进行蓄电的电容器, 组装多个碳纳米管元件 108 而构成。如图 16 所示, 碳纳米管元件 108 具备: (i) 具有相互反向的平坦的第 1 碳纳米管形成面 11 和第 2 碳纳米管形成面 12 的物体 1, (ii) 以立设于物体 1 的第 1 碳纳米管形成面 11 的方式大致垂直于第 1 碳纳米管形成面 11 延伸地形成的第 1 碳纳米管 101, 以及 (iii) 以立设于物体 1 的第 2 碳纳米管形成面 12 的方式大致垂直于第 2 碳纳米管形成面 12 延伸地形成的第 2 碳纳米管 102。

[0060] 在本实施方式中, 如图 16 所示, 对于邻接的碳纳米管元件 108 而言, 低结晶性的第 1 碳纳米管 101 和高结晶性的第 2 碳纳米管 102 介由省略图示的隔离件作为相互对称的配置被配置。因此, 如图 16 所示, 在元件 108 的并列设置方向(箭头 EA 方向)上, 依次配置有第 2 碳纳米管 102、第 1 碳纳米管 101、第 1 碳纳米管 101、第 2 碳纳米管 102、第 2 碳纳米管 102……。因此, 如图 16 所示, 低结晶性的第 1 碳纳米管 101、101 彼此相对, 高结晶性的第 2 碳纳米管 102、102 彼此相对。低结晶性的第 1 碳纳米管 101 一般表面积大。

[0061] 与此相对, 高结晶性的第 2 碳纳米管 102 形成良好的筒状石墨烯片, 因此相对而言导电性好。因此, 如图 16 所示, 以低结晶性的第 1 碳纳米管 101 彼此相对, 高结晶性的第 2 碳纳米管 102 彼此的方式层叠而并列连接, 由此能使高输出功能与高容量功能混合化。这样根据本实施方式, 能够提供搭载有在结晶性方面相互特性不同的第 1 碳纳米管 101 和第 2 碳纳米管 102 的, 有利于使设备特性混合化的新型碳纳米管设备。根据本实施方式, 第 1 碳纳米管 101 的结晶性比第 2 碳纳米管 102 的结晶性低, 但相反也可以。在图 16 中, 省略箱体 200、电解液 205 的图示。

[0062] (实施方式 5) 粗细不同的 CNT 的串联连接

[0063] 图 17 表示实施方式 5 所涉及的碳纳米管设备。直径大的粗第 1 碳纳米管 101 一般来说承载性好, 因此易于通过承载钛酸锂粒子等粒子来作为负极发挥功能。与此相对, 直径小的细第 2 碳纳米管 102 相对而言电解液的浸渗性好, 可以用作离子传导优异的正极。如图 17 所示, 通过以粗第 1 碳纳米管 101 和细第 2 碳纳米管 102 相对的方式进行层叠而串联连接, 从而能够以高生产率制造高电动势的电容器。

[0064] 如图 17 所示, 对于邻接的碳纳米管元件 108 而言, 粗第 1 碳纳米管 101 和细第 2 碳纳米管 102 介由省略图示的隔离件相互作为非对称的配置被配置。因此, 如图 17 所示, 在元件 108 的并列设置方向(箭头 EA 方向)上, 依次配置有细第 2 碳纳米管 102、粗第 1 碳纳米管 101、细第 2 碳纳米管 102、粗第 1 碳纳米管 101、细第 2 碳纳米管 102……。根据本实施方式, 第 1 碳纳米管 101 的结晶性比第 2 碳纳米管 102 的结晶性低, 但相反也可以。在图 16 中, 省略箱体 200、电解液 205 的图示。

[0065] (制造方法的例示)

[0066] 在形成上述具有特性不同的碳纳米管的碳纳米管元件 108 时, 可以例示下面的制造方法。

[0067] (i) 实施准备工序: 准备具有用于形成碳纳米管的碳纳米管形成面的物体(对象物), 并且准备气体通路形成构件和加热源, 所述气体通路形成构件具有反应室、气体供给室和多个吹出口, 所述反应室用于容纳物体, 所述气体供给室隔着间隔与容纳于反应室中的物体的碳纳米管形成面相对峙且沿着延设碳纳米管形成面的面方向延设, 所述吹出口使气体供给室与反应室连通并且对反应室吹出气体供给室的反应气体, 所述加热源将物体的

碳纳米管形成面、气体通路形成构件、反应气体中的至少一个加热到碳纳米管形成温度。接着, (ii) 实施碳纳米管形成工序: 在使物体的碳纳米管形成面、气体通路形成构件、反应气体中的至少一个加热到碳纳米管形成温度的状态下, 将反应气体供给到气体供给室, 从而沿着与反应室内的延设物体的碳纳米管形成面的面方向相交的方向, 从吹出口向物体的碳纳米管形成面吹出气体供给室的反应气体, 在物体的碳纳米管形成面形成碳纳米管。

[0068] 在该制造方法中, 优选的是在吹出反应气体时, 将从各吹出口到物体的共同的碳纳米管形成面的最短距离 L 作为 100 相对表示时, 在各吹出口上设定为 $75 \sim 125$ 的范围内, 使从各吹出口到物体的碳纳米管形成面的最短距离 L 均衡化。这种情况下, 减少第 1 碳纳米管的整体的差异。同样地减少第 2 碳纳米管的差异。

[0069] 优选的是物体的碳纳米管形成面具有第 1 碳纳米管形成面和第 2 碳纳米管形成面, 独立地控制在第 1 碳纳米管形成面上形成碳纳米管的第 1 操作和在第 2 碳纳米管形成面上形成碳纳米管的第 2 操作。这种情况下, 如果分别独立地控制第 1 操作和第 2 操作, 则能够改变在第 1 碳纳米管形成面上由第 1 操作形成的碳纳米管的特性和在第 2 碳纳米管形成面上由第 2 操作形成的碳纳米管的特性。另外, 生产上优选同时实施第 1 操作和第 2 操作, 但也可以时间上不重叠的方式错开时间地实施。并且, 第 1 操作和第 2 操作也可以时间上一部分重叠地错开时间实施。

[0070] 优选的是从多个吹出口的中心线向物体延伸的延长线以如下方式设定: 对于延设物体的碳纳米管形成面的面方向在规定角度(相当于图 4 所示的 $\theta 1$ 、 $\theta 2$, $\theta 1$ 、 $\theta 2 = 70 \sim 110^\circ$) 以内相交。这种情况下, 在第 1 碳纳米管形成面上减少第 1 碳纳米管的整体的差异。在第 2 碳纳米管形成面上减少第 2 碳纳米管的整体的差异。

[0071] 优选的是(a) 物体的碳纳米管形成面具有设在互相不同的位置(例如, 物体作为基板时的表面、背面或侧面) 的第 1 碳纳米管形成面和第 2 碳纳米管形成面, (b) 对面壁具有隔着第 1 间隔与物体的第 1 碳纳米管形成面相对峙的第 1 对面壁和隔着第 2 间隔与物体的第 2 碳纳米管形成面相对峙的第 2 对面壁, (c) 吹出口具有形成在第 1 对面壁上的第 1 吹出口和形成在第 2 对面壁上的第 2 吹出口, (d) 气体供给室具有与第 1 气体供给源连接并且与第 1 吹出口连通的第 1 气体供给室和与第 2 气体供给源连接并且与第 2 吹出口连通的第 2 气体供给室, (e) 加热源具有第 1 加热源和第 2 加热源, 所述第 1 加热源将用于在第 1 碳纳米管形成面上形成碳纳米管的第 1 反应气体、物体的第 1 碳纳米管形成面、第 1 气体供给室中的至少一个加热到第 1 碳纳米管形成温度, 所述第 2 加热源将用于在第 2 碳纳米管形成面上形成碳纳米管的第 2 反应气体、物体的第 2 碳纳米管形成面、第 2 气体供给室中的至少一个加热到第 2 碳纳米管形成温度。

[0072] 这种情况下, 能够独立地控制在第 1 碳纳米管形成面上形成碳纳米管的第 1 操作和在第 2 碳纳米管形成面上形成碳纳米管的第 2 操作。

[0073] 这种情况下, 如果分别独立地控制第 1 操作和第 2 操作, 则能够容易地改变在第 1 碳纳米管形成面上由第 1 操作形成的碳纳米管的特性和在第 2 碳纳米管形成面上由第 2 操作形成的碳纳米管的特性。第 1 操作和第 2 操作可以如前所述地在时间上同时进行, 也可以时间上错开进行。

[0074] 优选的是在形成碳纳米管时, 可以用一对第 1 设置部夹持物体的一端侧, 并且用一对第 2 设置部夹持物体的另一端侧。然后, 通过使第 1 设置部与第 2 设置部在沿着物体

的面方向相对分离的方向位移,对物体的面方向提供张力,抑制物体过度的挠曲变形。这种情况下,对于每单位时间而言,即使从第 1 吹出口吹出的第 1 反应气体每单位时间的流量、与从第 2 吹出口吹出的第 2 反应气体每单位时间的流量不相等的情况下,也可以抑制物体的碳纳米管形成面向物体的厚度方向位移。也可以如此地对物体的面方向提供张力的同时在物体上形成碳纳米管。优选的是气体通路形成构件的气体排出通路的出口配置在与物体的侧端面相对峙的位置。这种情况下,与物体的碳纳米管形成面接触的反应气体能够在使碳纳米管形成后迅速地从气体排出通路排出。因此,可以抑制形成碳纳米管后的反应完的气体残留于反应室。这种情况下,能够对形成良好的碳纳米管有贡献。

[0075] 在碳纳米管形成反应中,对碳源和工艺条件没有特别限定。作为供给形成碳纳米管的碳的碳源,可以例示烷烃、烯烃、炔烃等脂肪族烃、醇、醚等脂肪族化合物、芳香族烃等芳香族化合物。因此,可以例示作为碳源使用醇系原料气体、烃系原料气体的 CVD 法(热 CVD, 等离子体 CVD、远程等离子体 CVD 法等)。作为醇系原料气体,可以例示甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇等的气体。并且,作为烃系原料气体,可以例示甲烷气体、乙烷气体、乙炔气体、丙烷气体等。

[0076] (制造方式 1)

[0077] 图 1~图 4 表示制造方式 1。用于形成碳纳米管的物体 1(对象物)具有互相反向的第 1 碳纳米管形成面 11 和第 2 碳纳米管形成面 12。碳纳米管制造装置在第 1 碳纳米管形成面 11 上形成第 1 碳纳米管,在第 2 碳纳米管形成面 12 上形成第 2 碳纳米管。在此,如图 1~图 3 所示,物体 1 呈平坦的基板状,其具有相互反向的、二维方式延设的平坦的第 1 碳纳米管形成面 11 和二维方式并列设置的平坦的第 2 碳纳米管形成面 12。对物体 1 的材质没有特别限定,可以例示硅、金属等。作为金属,可以例示铁、钛、铜、铝、铁合金(包括不锈钢)、钛合金、铜合金、铝合金等。可从图 3 理解,第 1 碳纳米管形成面 11 和第 2 碳纳米管形成面 12 形成为在二维方向上延伸的平坦状,在作为一个方向的 X 方向(长度方向)和作为与其相交(直交)的另一方向的 Y 方向(宽度方向)上延伸。

[0078] 在物体 1 的碳纳米管形成面 11、12 上优选存在催化剂。作为催化剂,通常使用过渡金属。特别优选 V~VIII 族的金属。根据碳纳米管集合体密度的目标值等,例如可以例示铁、镍、钴、钼、铜、铬、钒、镍钒、钛、铂、钨、铈、钇、银、金以及它们的合金。催化剂优选为 A-B 系的合金。在此,A 优选铁、钴、镍之中的至少 1 种,B 优选钛、钒、锆、铌、钽之中的至少 1 种。这种情况下,优选含有铁-钛系合金、铁-钒系合金之中的至少 1 种。并且,可以举出钴-钛系合金、钴-钒系合金、镍-钛系合金、镍-钒系合金、铁-锆系合金、铁-铌系合金。在为铁-钛系合金时,可以例示以质量比计钛为 10% 以上、30% 以上、50% 以上、70% 以上(其余为铁)、90% 以下。在为铁-钒系合金时,可以例示以质量比计钒为 10% 以上、30% 以上、50% 以上、70% 以上(其余为铁)、90% 以下。

[0079] 图 1 所示的装置主体 2(基体)形成碳纳米管制造装置的基体。供给反应气体的气体通路形成构件 3 设在装置主体 2 上。如图 1 和图 2 所示,气体通路形成构件 3 具有:具有容纳物体 1 的容积的反应室 30,隔着第 1 间隔 E1(最短间隔)与物体 1 的第 1 碳纳米管形成面 11 相对峙的第 1 对面壁 31,以及隔着第 2 间隔 E2 与物体 1 的第 2 碳纳米管形成面 12 相对峙的第 2 对面壁 32。可以使 $E1 = E2$ 或 $E1 \neq E2$ (例如 $E1/E2 = 0.85 \sim 1.15$)。并且,根据情况,对于第 1 碳纳米管 101 和第 2 碳纳米管 102,在使特性(碳纳米管的长度、直

径、每单位面积的根数、层数、结晶性、缺陷量、官能团种类、官能团量、密度、重量、分布等中的至少一个)变化时,可以为 $E1 < E2$,也可以为 $E1 > E2$ 。

[0080] 如图 1 和图 2 所示,第 1 对面壁 31,与物体 1 的第 1 碳纳米管形成面 11 基本平行,沿着延设物体 1 的第 1 碳纳米管形成面 11 的第 1 面方向(箭头 S1 方向)以二维方式延设,在上述 X 方向和 Y 方向上延设。这种情况下,有利于抑制形成在物体 1 的第 1 碳纳米管形成面 11 的第 1 碳纳米管 101 的全体的差异。第 2 对面壁 32,与物体 1 的第 2 碳纳米管形成面 12 基本平行,沿着延设物体 1 的第 2 碳纳米管形成面 12 的面方向(箭头 S2 方向)以二维方式延设,在上述 X 方向和 Y 方向上延设。这种情况下,有利于减少形成在物体 1 的第 2 碳纳米管形成面 12 的第 1 碳纳米管 101 的全体的差异。

[0081] 如图 1 和图 2 所示,气体通路形成构件 3 具有多个第 1 吹出口 41、多个第 2 吹出口 42、第 1 气体供给室 51、第 2 气体供给室 52、第 1 气体排出通路 33 和第 2 气体排出通路 34,其中,所述第 1 吹出口 41 在第 1 对面壁 31 上以在厚度方向贯通其的方式形成,所述第 2 吹出口 42 在第 2 对面壁 32 上以在厚度方向贯通其的方式形成,所述第 1 气体供给室 51 是利用第 1 对面壁 31 沿着延设物体 1 的第 1 碳纳米管形成面 11 的第 1 面方向(S1 方向)延设的,并且与第 1 吹出口 41 连通,所述第 2 气体供给室 52 是利用第 2 对面壁 32 沿着延设物体 1 的第 2 碳纳米管形成面 12 的第 2 面方向(S2 方向)延设的,并且与第 2 吹出口 42 连通,所述第 1 气体排出通路 33 与反应室 30 介由它的第 1 出口 38 连通(参照图 2),所述第 2 气体排出通路 34 与反应室 30 介由它的第 2 吹出口 39 连通(参照图 2)。第 1 吹出口 41 与物体 1 的第 1 碳纳米管形成面 11 相对。第 2 吹出口 42 与物体 1 的第 2 碳纳米管形成面 12 相对。

[0082] 如图 2 所示,第 1 气体供给室 51,以相对于物体 1 的第 1 碳纳米管形成面 11 的方式形成,呈箱状通路,具有比物体 1 的宽度尺寸 D2 大的宽度尺寸 D20。第 2 气体供给室 52,以相对于物体 1 的第 1 碳纳米管形成面 11 的方式形成,呈箱状通路,具有比物体 1 的宽度尺寸 D2 大的宽度尺寸 D20。如图 2 所示,箱状通路呈在二维方向(X 方向,Y 方向)上延设的扁平的箱状通路。这是为了尽可能垂直且均匀地对第 1 碳纳米管形成面 11 喷射第 1 反应气体,从而尽可能均匀地形成第 1 碳纳米管 101。并且,为了尽可能垂直且均匀地对第 2 碳纳米管形成面 12 喷射第 2 反应气体,从而尽可能均匀地形成第 2 碳纳米管 102。

[0083] 此外,将第 1 气体供给室 51 的流路横截面积为 SA1、第 2 气体供给室 52 的流路横截面积为 SA2 时,可以为 $SA1 = SB2$, **$SA1 \neq SB2$** 。根据情况,为改变第 1 碳纳米管与第 2 碳纳米管的特性,可以为 $SA1/SB2 = 0.8 \sim 1.2$ 的范围或 $0.9 \sim 1.1$ 的范围。但是,不限于此。本制造方式中,如图 2 所示,第 1 气体供给室 51 配置于物体 1 的上侧,第 2 气体供给室 52 配置于物体 1 的下侧。

[0084] 多个第 1 吹出口 41 优选为锯齿排列并以基本均等的间隔形成在第 1 对面壁 31 的几乎整面(除去周边部)上。这种情况下,可以尽可能均匀地喷射第 1 反应气体,从而对减少形成于第 1 碳纳米管形成面 11 的第 1 碳纳米管 101 的全体的差异做出贡献。此外,不限于锯齿排列,只要能够对减少第 1 碳纳米管 101 的全体的差异有贡献,则可以根据需要在第 1 对面壁 31 上以散乱状形成多个第 1 吹出口 41。同样地优选多个第 2 吹出口 42 为锯齿排列并以基本均等的间隔形成在第 2 对面壁 32 上。这种情况下,能够对减少形成于第 2 碳纳米管形成面 12 的第 2 碳纳米管 102 的差异做出贡献。此外,不限于锯齿排列。

[0085] 可从图 4 理解,虽然与物体 1 的大小等有关系,但第 1 吹出口 41 可以由内径 DW1 (例如 0.2~8 毫米、0.3~5 毫米)的圆形孔形成。如果将最邻接的第 1 吹出口 41 的中心轴线 P1 间的间距为 PA1,第 1 吹出口 41 的内径为 DW1,则可以为间距 $PA1 = DW1 \times \alpha 1$ 。作为 $\alpha 1$,可以例示 2~50 的范围内、3~25 的范围内。但是不限于此。对于第 2 吹出口 42 的内径 DW2、对于第 2 吹出口 42 的中心轴线 P2 间的间距 PA2 而言均同样。另外,为了对大面积的物体的面内均匀地导入原料气体,可以将越是气体供给远的位置,越使间距减小或使孔径增大。

[0086] 根据本制造方式,可从作为表示物体 1 的厚度的截面图的图 4 理解,从多个第 1 吹出口 41 的中心轴线 P1 向物体 1 的第 1 碳纳米管形成面 11 延伸的延长线 PK1 优选相对于延设物体 1 的第 1 碳纳米管形成面 11 的面方向(S1 方向)在第 1 规定角度 $\theta 1$ ($\theta 1 = 70^\circ \sim 110^\circ$) 以内,具体而言在 $\theta 1 = 85^\circ \sim 95^\circ$ 以内相交的方式被设定。并且,如图 4 所示,从多个第 2 吹出口 42 的中心轴线 P2 向物体 1 的第 2 碳纳米管形成面 12 延伸的延长线 PK2 优选相对于延设物体 1 的第 2 碳纳米管形成面 12 的面方向(S2 方向)在第 2 规定角度 $\theta 2$ ($\theta 2 = 70^\circ \sim 110^\circ$) 以内,具体而言在 $\theta 2 = 85^\circ \sim 95^\circ$ 以内相交的方式被设定。为了形成良好的碳纳米管, $\theta 1$ 和 $\theta 2$ 可以为 $88^\circ \sim 92^\circ$,尤其可以为 90° 。

[0087] 如图 2 所示,在气体通路形成构件 3 中,第 1 对面壁 31 和第 2 对面壁 32 由第 1 副壁 61 和第 2 副壁 62 相互连续设置。反应室 30 的第 1 出口 38 以接近且对峙于物体 1 的一个侧端面 14 的方式形成于第 1 副壁 61 上。反应室 30 的第 2 出口 39 以接近且对峙于物体 1 的另一侧端面 15 的方式形成于第 2 副壁 62 上。如图 2 所示,在物体 1 的厚度 TA 比较厚时,将第 1 出口 38 与侧端面 14 的距离设为 M1,将第 2 出口 39 与侧端面 15 的距离设为 M2,将物体 1 的厚度设为 TA 时,可以例示 M1 为 $(0.3 \sim 7) \times TA$ 或者为 $(0.5 \sim 5) \times TA$ 。但是不限于此。在第 1 副壁 61 的厚度为 TE 时,可以例示 M1 为 $(0.3 \sim 7) \times TE$ 或者为 $(0.5 \sim 5) \times TE$ 。但是不限于此。

[0088] 这样,第 1 出口 38 与物体 1 的侧端面 14 相对峙且接近。因此,对于使形成了碳纳米管 101、102 的反应气体迅速地从第 1 出口 38 排出到第 1 气体排出通路 33 中是有利的。同样地可以例示 M2 为 $(0.3 \sim 5) \times TA$ 或者 $(0.5 \sim 2) \times TA$ 。这种情况下,第 2 出口 39 与物体 1 的侧端面 15 相对峙且接近。因此,对于使形成了碳纳米管 101、102 的反应气体迅速地从第 2 吹出口 39 排出到第 2 气体排出通路 34 中是有利的。

[0089] 在此,对于第 1 碳纳米管 101 和第 2 碳纳米管 102,可以为 $M1 = M2$ 或者 **$M1 \neq M2$** ,也可以为 $M1 < M2$ 、 $M1 > M2$ 。如图 2 所示,第 1 气体排出通路 33 利用第 1 副壁 61 和比第 1 副壁 61 外侧的第 1 侧壁 63 形成,与没有图示的排放侧连接。第 2 气体排出通路 34 利用第 2 副壁 62、和比第 2 副壁 62 外侧的第 2 侧壁 64 形成,与排放侧连接。

[0090] 并且,在装置主体 2 上设有用于使物体 1 的第 1 碳纳米管形成面 11、气体通路形成构件 3、第 1 气体供给室 51 的第 1 反应气体中的至少一个加热到碳纳米管形成温度(例如 $400 \sim 1000^\circ\text{C}$ 左右、 $550 \sim 700^\circ\text{C}$) 的第 1 加热源 71。在装置主体 2 上设有用于使物体 1 的第 2 碳纳米管形成面 12、气体通路形成构件 3、第 2 气体供给室 52 的第 2 反应气体中的至少一个加热到碳纳米管形成温度的第 2 加热源 72。如图 2 所示,加热源 71、72 配置于气体供给室 51、52 的外侧,因此对于使气体供给室 51、52 的全体、通路形成构件 3 的全体加热也是有利的。加热温度对碳纳米管的结晶性有影响。如果加热温度相对低,则石墨烯片上的缺损部增加,碳纳米管的结晶性下降。

[0091] 第1加热源71优选配置于第1气体供给室51的外侧(上侧),并由放出近红外线的灯加热器形成。第2加热源72优选配置于第2气体供给室52的外侧(上侧),并由放出近红外线的灯加热器形成。加热源71、72对于通路形成构件3自身、通路形成构件3内的反应气体也能够进行加热。此外,优选通路形成构件3的全体由能够透过近红外线的材料(例如石英玻璃)形成。这种情况下,第1加热源71和第2加热源72可以将反应室30内的物体1加热到碳纳米管形成温度。加热源71、72由外罩构件75从外侧覆盖。第1加热源71和第2加热源72优选能够通过控制装置相互独立地进行控制。这种情况下,有利于独立地控制物体1的第1碳纳米管形成面11的温度T1和物体1的第2碳纳米管形成面12的温度T2。

[0092] 此外,在物体1具有铁或铁合金等的导电性和透磁性时,作为第1加热源71和第2加热源72,可以通过电磁感应使物体1加热的感应加热方式。在感应加热时,利用表皮效果能够对第1碳纳米管形成面11和第2碳纳米管形成面12的表面进行集中且快速的加热。另外,也可以为其它加热方式。

[0093] 如图1所示,第1气体供给室51介由能够供给第1反应气体和第1载气的第1供给通路81连接。在第1供给通路81上设有第1反应气体用的第1供给阀81a、第1载气用的第1供给阀81c。第2气体供给室52介由能够供给第2反应气体和第2载气的第2供给通路82连接。在第2供给通路82上设有第2反应气体用的第2供给阀82a、第2载气用的第2供给阀82c。优选在第1供给通路81和第2供给通路82上设有测量所供给的各气体流量的流量计。

[0094] 接着,对碳纳米管形成工序进行说明。首先,优选预先分别在物体1的第1碳纳米管形成面11和第2碳纳米管形成面12上担载催化剂。可通过蒸镀、溅射、浸渍等而在物体1的第1碳纳米管形成面11和第2碳纳米管形成面12上形成催化剂。其后,实施碳纳米管形成工序。即,如图1和图2所示,将物体1介由设置部18设置在反应室30中。设置部18可以为固定式,也可以为搬运辊。如果是固定式,则以将物体1固定的状态形成碳纳米管。如果是搬运辊,则能够使物体1在搬运方向连续地搬运的同时连续地形成碳纳米管11,12,从而能够提高生产率。在碳纳米管形成工序中,对反应室30预先进行抽真空。

[0095] 进而,开启第1加热源71和第2加热源72,使物体1的第1碳纳米管形成面11和第2碳纳米管形成面12预先升温到规定温度(例如300~600℃、或500~600℃)。在该状态下,将载气(氩气或者氮气)从第1供给通路81介由第1气体供给室51和第1吹出口41供给到反应室30的同时将载气从第2供给通路82介由第2气体供给室52和第2吹出口42供给到反应室30,调整反应室30的压力。

[0096] 其后,将第1反应气体从第1供给通路81供给到第1气体供给室51的同时使第2反应气体从第2供给通路82供给到第2气体供给室52。供给到第1气体供给室51中的第1反应气体由多个第1吹出口41向物体1的第1碳纳米管形成面11以与其碰撞的方式被吹出。供给到第2气体供给室52中的第2反应气体由多个第2吹出口42向物体1的第2碳纳米管形成面12以与其碰撞的方式被吹出。此外,第1反应气体和第2反应气体可以为同量和同种类。

[0097] 可从图2理解,如果实施上述碳纳米管形成工序,则在物体1的第1碳纳米管形成面11上形成第1碳纳米管101,并且在物体1的第2碳纳米管形成面12上形成第2碳纳

米管 102。第 1 碳纳米管 101 基本上在与第 1 碳纳米管形成面 11 几乎垂直的方向上生长。第 2 碳纳米管 102 基本上在与第 2 碳纳米管形成面 12 几乎垂直的方向上生长。在吹出第 1 反应气体时,将从各第 1 吹出口 41 到物体 1 上的共同的第 1 碳纳米管形成面 11 的最短距离 L1 (参照图 4) 相对表示为 100,则对于各第 1 吹出口 41 而言,最短距离 L1 将被设定为 75~125 的范围内。

[0098] 具体而言,优选将各第 1 吹出口 41 上设定为 90~110 的范围内(尤其是 95~105 的范围内,100)。因此,对于各第 1 吹出口 41 而言,从第 1 吹出口 41 到物体 1 的第 1 碳纳米管形成面 11 的最短距离 L1 尽可能地被均衡化。这种情况下,在第 1 碳纳米管形成面 11 上良好地形成第 1 碳纳米管 101。

[0099] 同样地,在吹出第 2 反应气体时,将从各第 2 吹出口 42 到物体 1 上的共同的第 2 碳纳米管形成面 12 的最短距离 L2 (参照图 4) 相对表示为 100,则对于各第 2 吹出口 42 而言,将被设定在 75~125 的范围内。具体而言,优选在各第 2 吹出口 42 上设定在 90~110 的范围内(尤其是 95~105 的范围内)。因此,从各第 2 吹出口 42 到物体 1 的第 2 碳纳米管形成面 12 的最短距离 L2 尽可能地被均衡化。这种情况下,在第 2 碳纳米管形成面 12 上良好地形成第 2 碳纳米管 102。

[0100] 根据上述的本制造方式,第 1 反应气体和第 2 反应气体每单位时间的流量基本上不同。因此,对于第 1 碳纳米管 101 和第 2 碳纳米管 102,可以增加特性(例如长度、直径、根数、层数、结晶性、缺陷量、官能团种类、官能团量、密度、分布等中的至少 1 个)的差异。这种情况下,也可以使加热源 71,72 的输出不同。进而,为了使第 1 碳纳米管 101 和第 2 碳纳米管 102 的特性变更,对于承载于物体 1 的第 1 碳纳米管形成面 11 和第 2 碳纳米管形成面 12 上的催化剂,基本上也可以变更其承载量、承载密度及组成。

[0101] 承载密度是指碳纳米管形成面每单位面积的催化剂重量。根据本制造方式,在碳纳米管形成工序中,如图 1 所示,对于第 1 气体供给室 51,将第 1 反应气体从相互相反方向(箭头 W10、W11 方向)供给到第 1 气体供给室 51。由此可以对减少形成在物体 1 的第 1 碳纳米管形成面 11 上的第 1 碳纳米管 101 的差异做出贡献。如图 1 所示,对于第 2 气体供给室 52,也将第 2 反应气体从相互相反方向(箭头 W20、W21 方向)供给到第 2 气体供给室 52。由此可以对减少形成在物体 1 的第 2 碳纳米管形成面 12 上的碳纳米管的差异做出贡献。并且,第 1 碳纳米管 101 和第 2 碳纳米管 102 的形成结束,则从反应室 30 取出物体 1。

[0102] 如以上所说明地根据本制造方式,可以分别独立地控制基于第 1 反应气体在物体 1 的第 1 碳纳米管形成面 11 上形成第 1 碳纳米管 101 的第 1 操作和基于第 2 反应气体在物体 1 的第 2 碳纳米管形成面 12 上形成第 2 碳纳米管 102 的第 2 操作。具体而言,可以相互独立地控制图 1 所示的阀 81a、82a。可以相互独立地控制阀 81c、82c。可以相互独立地控制利用加热源 71、72 的加热温度。如果这样分别独立地控制第 1 操作和第 2 操作,则可以使利用第 1 操作在第 1 碳纳米管形成面 11 上形成的第 1 碳纳米管 101 的特性和利用第 2 操作在第 2 碳纳米管形成面 12 上形成的第 2 碳纳米管 102 的特性变化。而且,还可以独立地控制加热源 71、72 的输出。

[0103] 可从图 2 理解,根据本制造方式,气体通路形成构件 3 的反应室 30 的第 1 出口 38 配置在与物体 1 的侧端面 14 相对峙的位置。第 1 出口 39 配置在与物体 1 的侧端面 15 相对峙的位置。这种情况下,可以将与物体 1 的第 1 碳纳米管形成面 11 接触了的第 1 反应气

体,在第 1 碳纳米管形成面 11 上使第 1 碳纳米管 101 形成后迅速地向箭头 N1、N2 方向从第 1 出口 38 和第 2 出口 39 排出到气体排出通路 33、34。因此,抑制形成第 1 碳纳米管 101 后的反应完的气体在反应室 30 残留。这种情况下,可以对形成良好的第 1 碳纳米管 101 做出贡献。

[0104] 同样地,对于与物体 1 的第 2 碳纳米管形成面 12 碰撞而接触的第 2 反应气体,也可以在第 2 碳纳米管形成面 12 上形成第 2 碳纳米管 102 后迅速地向箭头 N1、N2 方向从第 1 出口 38 和第 2 出口 39 排出到气体排出通路 33、34。因此,抑制形成第 2 碳纳米管 102 后的反应完的气体在反应室 30 残留。这种情况下,可以对形成良好的第 2 碳纳米管 102 做出贡献。

[0105] (制造方式 2)

[0106] 本制造方式显示与上述制造方式 1 基本同样的构成、同样的作用效果。以下,以不同部分为中心进行说明。分别独立地控制基于第 1 反应气体在物体 1 的第 1 碳纳米管形成面 11 上形成第 1 碳纳米管 101 的第 1 操作和基于第 2 反应气体在物体 1 的第 2 碳纳米管形成面 12 上形成第 2 碳纳米管 102 的第 2 操作。分别独立地控制第 1 操作和第 2 操作。由此,使利用第 1 操作在第 1 碳纳米管形成面 11 上形成的第 1 碳纳米管 101 的特性和利用第 2 操作在第 2 碳纳米管形成面 12 上形成的第 2 碳纳米管 102 的特性变化。

[0107] 在碳纳米管形成工序中,作为独立控制可以举出以下方式:(a)改变第 1 反应气体每单位时间的供给流量 V1 和第 2 反应气体每单位时间的供给流量 V2 的方式,(b)改变第 1 加热源 71 和第 2 加热源 72 的输出,从而改变第 1 碳纳米管形成面 11 的温度 T1 和第 2 碳纳米管形成面 12 的温度 T2 的方式,(c)改变第 1 碳纳米管形成面 11 和第 2 碳纳米管形成面 12 上的催化剂担载量和 / 或催化剂组成的方式,(e)改变第 1 反应气体和第 2 反应气体组成的方式等。可举出(a)~(e)之中的至少一个。

[0108] 因此,可以使在第 1 碳纳米管形成面 11 上形成的第 1 碳纳米管 101 的长度相对地设长,可以使在第 2 碳纳米管形成面 12 上形成的第 2 碳纳米管 102 的长度相对地设短。相反,也可以使第 1 碳纳米管 101 的长度设为比第 2 碳纳米管 102 的长度短,使第 2 碳纳米管 102 的长度设为比第 1 碳纳米管 101 相对地长。或者可以使在第 1 碳纳米管形成面 11 上形成的第 1 碳纳米管 101 的密度设为比第 2 碳纳米管 102 的密度相对地高,使在第 2 碳纳米管形成面 12 上形成的第 2 碳纳米管 102 的密度设为比第 1 碳纳米管 101 的密度相对地低。相反也可以。

[0109] 此外,在应用于电容器电极时,在碳纳米管长的情况下,表面积增加,可以期待高蓄电容量。在碳纳米管短的情况下,可以期待提高响应性。此外,物体 1 的材质可以是硅,也可以是金属。作为金属,可以例示铁、钛、铜、铝、铁合金(包括不锈钢)、钛合金、铜合金、铝合金等。可以根据物体 1 的材质,使第 1 操作和第 2 操作,以相互变更操作内容的方式进行实施。

[0110] (实施例 1) 流量独立控制

[0111] 实施例 1 是利用图 1~图 4 所示的碳纳米管制造装置实施的。

[0112] (物体 1) 实施例 1 中,对于形成在物体 1 的第 1 碳纳米管形成面 11 上的第 1 碳纳米管 101、形成在第 2 碳纳米管形成面 12 上的第 2 碳纳米管 102,使其长度不同。作为物体 1,使用厚度 0.5 毫米的硅基板。硅基板已被研磨。硅基板的第 1 碳纳米管 101、第 2 碳纳米

管形成面 12 的表面粗糙度是 Ra5 纳米。

[0113] (前处理) 作为第 1 阶段, 对物体 1 的表面进行了疏水处理。处理液是在甲苯中以 5 体积 % 的浓度配合六有机硅氮烷而成。在该处理液中使物体 1 浸渍 30 分钟。其后, 从处理液中拉出物体 1, 使其自然干燥。作为第 2 阶段, 采用浸涂法在物体 1 的第 1 碳纳米管形成面 11 和第 2 碳纳米管形成面 12 上涂布涂布液而形成 30 纳米的铁 - 钛合金的薄膜。认为催化剂呈岛状。涂布液是以下方式而得的液体: 使铁 - 钛合金粒子(以质量比计 Fe : 80%、Ti : 20%) 分散在己烷中, 通过可见光度计(WPA 公司制, C07500) 在波长为 680 纳米的测定条件下进行浓度调整以使吸光度成为 0.3。对于浸涂法而言, 在大气中常温下浸渍后, 以 3 毫米 / 分钟的速度拉出。拉出后, 经自然干燥, 己烷迅速蒸发。

[0114] (CNT 形成) 利用具有图 1~ 图 4 所示的结构的热 CVD 装置形成的碳纳米管制造装置形成碳纳米管。预先将反应室 30 抽真空至 10Pa, 对该反应室 30, 作为载气从物体 1 的两面导入氮气 5000cc/ 分钟, 调整反应室 30 的压力为 1×10^5 Pa。使物体 1 的表面温度升温到 600°C 后, 从物体 1 的两面导入 6 分钟作为碳源的反应气体(乙炔气体)。这种情况下, 对于上侧的第 1 气体供给室 51, 以 400cc/ 分导入 6 分钟, 对于下侧的第 2 气体供给室 52, 以 1000cc/ 分导入 6 分钟。由此在物体 1 的第 1 碳纳米管形成面 11 和第 2 碳纳米管形成面 12 二者上形成碳纳米管。图 6 表示形成的碳纳米管。第 1 碳纳米管 101 的长度约为 54 μ m, 第 2 碳纳米管 102 约为 184 μ m。这样每单位时间反应气体的流量越多, 碳纳米管的长度越长。

[0115] (比较例 1)

[0116] (CNT 形成) 利用具有图 1~ 图 4 所示的结构的热 CVD 装置形成的碳纳米管制造装置形成碳纳米管。预先将反应室 30 抽真空至 10Pa, 对该反应室 30, 作为载气从物体 1 的两面导入氮气 5000cc/ 分钟, 调整反应室 30 的压力为 1×10^5 Pa。使物体 1 的表面温度升温到 600°C 后, 从物体 1 的两面导入作为碳源的反应气体(乙炔气体) 6 分钟。这种情况下, 两面均以 1000cc/ 分钟导入 6 分钟。由此在物体 1 的第 1 碳纳米管形成面 11 和第 2 碳纳米管形成面 12 二者上形成碳纳米管。图 5 表示形成的碳纳米管。反应气体每单位时间的流量基本相同, 因此, 第 1 碳纳米管 101 的长度约为 94 μ m, 第 2 碳纳米管 102 约为 94 μ m。

[0117] (实施例 2)

[0118] (物体 1) 实施例 3 中, 对于在物体 1 的第 1 碳纳米管形成面 11 上形成的第 1 碳纳米管 101、在第 2 碳纳米管形成面 12 上形成的第 2 碳纳米管 102, 使其长度不同(参照图 7)。物体 1 是长度为 0.5 毫米的硅基板。作为上表面的第 1 碳纳米管形成面 11 的表面粗糙度为 Ra5 纳米。作为下表面的第 2 碳纳米管形成面 12 的表面粗糙度为 Ra100 纳米, 是比第 1 碳纳米管形成面 11 粗糙的面。

[0119] (前处理) 与实施例 1 同样地进行。

[0120] (CNT 形成) 与比较例 1 同样地进行。在物体 1 的第 1 碳纳米管形成面 11 和第 2 碳纳米管形成面 12 二者上形成碳纳米管。图 7 表示实施例 2 所形成的碳纳米管。对于碳纳米管的长度, 在作为上表面的第 1 碳纳米管形成面 11 上形成的第 1 碳纳米管 101 约为 72 μ m。在作为下表面的第 2 碳纳米管形成面 12 上形成的第 2 碳纳米管 102 约为 144 μ m, 是第 1 碳纳米管 101 的长度的约 2 倍。

[0121] (实施例 1B)

[0122] 本实施例在物体的第 1 碳纳米管形成面和第 2 碳纳米管形成面上形成相互结晶性

不同的碳纳米管。

[0123] (物体 1) 作为物体 1, 使用长度为 0.5mm 的硅基板。基板两面均被研磨, 表面粗糙度是 Ra5 纳米。

[0124] (前处理) 作为第 1 阶段, 对物体 1 的表面进行疏水处理。处理液是在甲苯中以 5vol% 的浓度配合六有机硅氮烷而成, 使物体 1 在其中浸渍 30 分钟。其后, 拉出使其自然干燥。作为第 2 阶段, 采用浸涂法在物体 1 的第 1 碳纳米管形成面和第 2 碳纳米管形成面的两面上形成 30 纳米的 Fe-Ti 合金薄膜。涂布液是以下方方式而得的液体: 己烷中使 Fe-Ti 合金粒子 (Fe80%-Ti20%) 分散在己烷中, 通过可见光度计 (WPA 公司制, C07500) 在波长为 680 纳米的测定条件下进行浓度调整以使吸光度为 0.3。对于浸涂而言, 在大气中、常温下浸渍后, 以 3mm/min 的速度拉出。拉出后, 经自然干燥, 己烷迅速蒸发。

[0125] (CNT 形成) 利用前述的具有图 1~图 4 所示的结构的热 CVD 装置形成碳纳米管。这种情况下, 向预先抽真空至 10Pa 的反应容器中作为载气从两面导入氮气 5000cc/分钟, 调整反应容器内的压力到 1×10^5 Pa。将物体 1 的单面侧的加热器温度设定成低温 (600°C)。另一个面侧的加热器温度设定成高温 (750°C)。升温后, 作为成为碳源的原料气体, 将乙炔气体从物体 1 的两面以 1000cc/分钟导入 6 分钟, 形成碳纳米管。物体 1 的温度为低温侧的面的碳纳米管附着有无定形碳, 结晶性低。另一方面, 物体 1 的温度为高温侧的面的碳纳米管结晶性高。这种情况下, 对于低结晶性的碳纳米管, 在石墨烯片上缺损部 (本来应存在的碳原子没有存在的部位) 多, 因此, 一般而言对物质的担载性好, 所以, 通过担载钛酸锂粒子而使其容易地作为负极发挥功能。

[0126] 与此相对, 高结晶性的碳纳米管形成良好的石墨烯片, 可以作为相对而言导电性、耐久性高的正极使用。如图 15A、图 15B 所示, 通过将高结晶性的碳纳米管与低结晶性碳纳米管以相对的方式层叠而串联连接, 能够以高生产率制造高电动势的电容器。对于形成碳纳米管时的温度没有限制, 可以通过形成碳纳米管的气体流量等来进行控制。

[0127] (实施例 2B)

[0128] 本实施例改变物体的表面温度在物体的第 1 碳纳米管形成面 11 和第 2 碳纳米管形成面 12 上形成相互结晶性不同的碳纳米管。

[0129] (物体) (前处理) (CNT 形成) 与实施例 1B 全部相同。低结晶性的碳纳米管一般而言表面积高。与此相对, 高结晶性的碳纳米管的导电性相对好。因此, 通过将低结晶性的碳纳米管彼此、低结晶性碳纳米管彼此相对的方式进行层叠而并列连接, 能够使高输出功能与高容量功能混合化。

[0130] (实施例 3B)

[0131] 本实施例是在物体 1 的第 1 碳纳米管形成面 11 和第 2 碳纳米管形成面 12 上形成相互粗细不同的碳纳米管。

[0132] (物体 1) 作为物体 1, 使用厚度为 0.5mm 的硅基板。基板的两面均被研磨, 表面粗糙度为 Ra5 纳米。

[0133] (前处理) 作为第 1 阶段, 对基板表面进行疏水处理。处理液是在甲苯中以 5vol% 的浓度配合六有机硅氮烷而成的液体, 使基板在其中浸渍 30 分钟后, 拉出, 使其自然干燥。作为第 2 阶段, 采用旋涂法在硅基板的两面上形成约 10 纳米的 Fe 薄膜。涂布液是使 Fe 粒子 (Fe100%) 分散在己烷中, 利用可见光度计 (WPA 公司制 C07500) 在波长为 680 纳米的测

定条件下进行浓度调整以使吸光度为 0.3 而得的。旋涂是大气中以约 5000rpm 旋转约 30 秒。旋转后,经自然干燥,己烷迅速蒸发。作为第 3 阶段,对基板的第 2 碳纳米管形成面 12 (基板的第 1 碳纳米管形成面 11 的相反侧的面)采用旋涂法在硅基板两面上形成 10 纳米的 Fe 薄膜。涂布液在己烷中形成约 30 纳米的 Fe-Ti 合金薄膜。涂布液是使 Fe-Ti 合金粒子 (Fe80%-Ti20%) 分散在己烷中,利用可见光度计(WPA 公司制 C07500)在波长为 680 纳米的测定条件下进行浓度调整以使得吸光度为 0.3 而得的。旋涂是在大气中以约 5000rpm 旋转约 30 秒。旋转后,经自然干燥己烷迅速蒸发。

[0134] 〈CNT 形成〉利用前述具有图 1~图 4 所示的结构的热 CVD 装置形成碳纳米管。这种情况下,在预先抽真空到 10Pa 的反应容器中,作为载气,从基板的两面导入氮气 5000cc/分钟,调整反应容器内的压力到 1×10^5 Pa。将基板的表面温度升温到 600℃后,将乙炔气体作为碳源原料气体从两面以 1000cc/分钟导入 6 分钟,形成碳纳米管。

[0135] 在形成 Fe 催化剂的面上形成的碳纳米管的直径粗至 15 纳米。与此相对,在形成 FeTi 催化剂的面上形成的碳纳米管的直径细至 8 纳米。如图 17 所示,直径大的粗碳纳米管一般而言担载性好,因此,通过担载钛酸锂粒子而容易地作为负极发挥功能。与此相对,直径小的细碳纳米管相对地电解液的浸渗性好,可以作为离子传导优异的正极使用。通过将粗碳纳米管与细碳纳米管以相对的方式进行层叠而串联连接,能够以高生产率制造高电动势的电容器。

[0136] (实施例 4B)

[0137] 本实施例是在物体 1 的第 1 碳纳米管形成面 11 和第 2 碳纳米管形成面 12 上形成每单位面积上相互根数不同的碳纳米管。

[0138] (基板)作为物体 1,使用长度为 0.5mm 的硅基板。基板的两面均被研磨,表面粗糙度为 Ra5 纳米。

[0139] 〈前处理〉作为第 1 阶段,对基板的表面进行疏水处理。处理液是在甲苯中以 5vol% 的浓度配合六有机硅氮烷而成,使基板在其中浸渍 30 分钟后,拉出,使其自然干燥。作为第 2 阶段,采用浸涂法在硅基板两面上形成 30 纳米的 Fe-Ti 合金薄膜。涂布液是使 Fe-Ti 合金粒子 (Fe80%-Ti20%) 分散在己烷中,利用可见光度计(WPA 公司制 C07500)在波长为 680 纳米的测定条件下进行浓度调整以使得吸光度为 0.3 而得的。浸涂是在大气中常温下以 3mm/min 的速度拉出。拉出后,经自然干燥,己烷迅速蒸发。

[0140] 〈CNT 形成〉利用具有前述图 1~图 4 所示的基本结构且使向物体 1 吹出反应气体的吹出口 41,42 的开口数减少(或者使吹出口 41,42 的开口径减小)的热 CVD 装置形成碳纳米管。对预先抽真空至 10Pa 的反应容器中,作为载气,从基板的两面导入氮气 5000cc/分钟,且调整压力到 1×10^5 Pa。将基板表面温度升温到 600℃后,作为碳源的原料气体将乙炔气体从两面以 1000cc/分钟导入 6 分钟,形成碳纳米管。对于吹出口 41,42 的开口数少的面而言,原料气体到达催化剂中的频率少,每单位面积上的碳纳米管的根数减少。形成有每单位面积的根数多的碳纳米管的一侧,一般而言担载性好(由于担载用的立足处多),因此,通过担载钛酸锂粒子等粒子而使其容易地作为负极发挥功能。

[0141] 与此相对地,每单位面积的根数少的碳纳米管确保了邻接的碳纳米管间的间隙,因此,电解液的浸渗性好,可以作为离子传导优异的正极被使用。通过将每单位面积根数多的碳纳米管面与根数少的碳纳米管面以相对的方式进行层叠而串联连接,能够以高生产率

制造高电动势的电容器。而且,并不限于温度,通过基板的表面粗糙度、催化剂直径、催化剂活性程度、气体流量等也均可进行控制。

[0142] (其它)上述实施例是在第1碳纳米管和第2碳纳米管中一个因子(长度、结晶性、根数的任一个)不同的例子。但是,也可以使碳纳米管的长度、直径、根数、层数、结晶性、缺陷量、官能团种类、官能团量、密度、重量、分布等中的多个因子不同。

[0143] (制造方式3)

[0144] 图8表示制造方式3。本制造方式显示与上述制造方式1,2基本上相同的构成、同样的作用效果。以下,以不同部分为中心进行说明。如图8所示,在第1气体供给室51的一端51e侧设有供给通路810,设有第1反应气体用的供给阀810a、载气用的供给阀810c。如图8所示,在第1气体供给室51的另一端侧51f设有供给通路811,设有第1反应气体用的供给阀811a、载气用的供给阀811c。在对第1气体供给室51供给第1反应气体时,在第1气体供给室51的一端51e侧与另一端51f侧,能够控制每单位时间的气体流量。这种情况下,对于第1碳纳米管形成面11,在一端51e侧与另一端51f侧,可以期待改变第1碳纳米管11的特性(碳纳米管的长度、直径、根数、层数、结晶性、缺陷量、官能团种类、官能团量、密度、重量、分布等中的至少1个)。

[0145] 如图8所示,在第2气体供给室52的一端52e侧设有供给通路820,设有第2反应气体用的供给阀820a、载气用的供给阀820c。在第2气体供给室52的另一端52f侧上设有供给通路822,设有第2反应气体用的供给阀822a、载气用的供给阀822c。在对第2气体供给室52供给第2反应气体时,在第2气体供给室52的一端52e侧与另一端52f侧,能够控制每单位时间的气体流量。这种情况下,对于第2碳纳米管形成面12,在一端52e侧与另一端52f侧,可以期待改变第2碳纳米管12的特性。

[0146] (制造方式4)

[0147] 图9表示制造方式4。本制造方式显示与上述制造方式1~3基本相同的构成、相同的作用效果。以下,以不同的部分为中心进行说明。如图9所示,第1气体供给室51和第2气体供给室52沿着横向(水平方向)延设。第1反应气体向箭头W1方向(一个方向,在图9中右方)供给到第1气体供给室51。该第1反应气体由多个第1吹出口41沿着下方以基本垂直碰撞于物体1的第1碳纳米管形成面11的方式被吹出。第2反应气体向箭头W2方向(一个方向,在图9中右方)供给到第2气体供给室52。该第2反应气体由多个第2吹出口42沿着上方以基本垂直碰撞于物体1的第2碳纳米管形成面12的方式被吹出。

[0148] 这种情况下,如果考虑从第1气体供给室51介由第1吹出口41供给到反应室30的第1反应气体,则第1反应气体在第1气体供给室51中沿向图9的箭头W1方向时,第1反应气体的流量随着由第1气体供给室51的上游区域51u沿向下游区域51d逐渐减少。因此,如果第1吹出口41的个数相同,则多个第1吹出口41的内径在第1气体供给室51的下游区域51d中与上游区域51u相比相对地增加。或者如果各第1吹出口41的内径相同,则每单位面积上,多个第1吹出口41的个数在第1气体供给室51的下游区域51d中与上游区域51u相比增加。其原因是为了减少对反应室30吹入第1气体供给室51的第1反应气体时的吹入流量的差异。根据这样的本制造方式,有利于减少在第1碳纳米管形成面11上形成的第1碳纳米管101的全体的差异。

[0149] 对于第2吹出口42也是同样的。即,伴随着第2反应气体在第2气体供给室52

中沿向图 9 的箭头 W2 方向,第 2 反应气体的流量随着从第 2 气体供给室 52 的上游区域 52u 朝向下游区域 52d 逐渐减少。因此,如果第 2 吹出口 42 的个数相同,则多个第 2 吹出口 42 的内径在第 2 气体供给室 52 的下游区域 52d 中与上游区域 52u 相比相对地增加。或者如果各第 2 吹出口 42 的内径相同,则每单位面积上,多个第 2 吹出口 42 的个数在第 2 气体供给室 52 的下游区域 52d 中与上游区域 52u 相比相对地增加。其原因是为了减少对反应室 30 吹入第 2 气体供给室 52 的第 2 反应气体时的吹入流量的差异。根据这样的本制造方式,有利于减少在第 2 碳纳米管形成面 12 上形成的第 2 碳纳米管 102 的全体的差异。

[0150] (制造方式 5)

[0151] 图 10 表示制造方式 5。本制造方式显示与上述制造方式 1~4 基本相同的构成、相同的作用效果。以下,以不同的部分为中心进行说明。如图 10 所示,第 1 气体供给室 51 和第 2 气体供给室 52 形成互相对峙的箱状通路的同时沿着纵向(高度方向,箭头 H 方向)被延设。物体 1 沿着纵向配置,具有上部 1u、下部 1d。碳纳米管形成面 11、12 沿着高度方向(箭头 H 方向)被延设。供给到第 1 气体供给室 51 的第 1 反应气体由多个第 1 吹出口 41 沿着横向与物体 1 的第 1 碳纳米管形成面 11 以大约 85~95° 的角度碰撞的方式吹出,优选以 90° 的角度碰撞的方式吹出。供给到第 2 气体供给室 52 的第 2 反应气体由多个第 2 吹出口 42 沿着横向与物体 1 的第 2 碳纳米管形成面 12 以大约 85~95° 的角度碰撞的方式吹出,优选以 90° 的角度碰撞的方式吹出。

[0152] 根据本制造方式,即使上侧设置部 18c 与下侧设置部 18a 间的距离长时,或者物体 1 的厚度 TA 薄时,或者物体 1 的刚性低时,也能抑制物体 1 的设置部 18a、18c 间的部位 1m 由于重力而向下方下垂。并且,通过设置部 18c、18c 夹持物体 1 的一端侧的同时通过设置部 18a、18a 夹持物体 1 的另一端侧。然后,使设置部 18c、18c 与设置部 18a、18a 沿着物体 1 的面方向 S1、S2 方向相对远离的方向进行位移。由此能够对物体 1 的面方向 S1、S2 方向赋予张力,从而能够抑制物体 1 的部位 1m 的挠曲变形。这种情况下,能够将间隔 E1、E2 维持为目标值。此外,对于每单位时间而言,如果由第 1 吹出口 41 吹出的第 1 反应气体的流量与由第 2 吹出口 42 吹出的第 2 反应气体的流量相等,则能抑制差压作用于物体 1 的碳纳米管形成面 11、12。进而,抑制由于差压而使物体 1 的部位 1m 向物体 1 的厚度方向位移。这种情况下,能够对碳纳米管 101 特性的稳定化做出贡献。同样地能够对第 2 碳纳米管 102 特性的稳定化做出贡献。

[0153] (制造方式 6)

[0154] 图 11 表示制造方式 6。本制造方式显示与上述制造方式 1~5 基本相同的构成、相同的作用效果。如图 11 所示,第 1 对面壁 31 和第 1 气体供给室 51 沿着板状物体 1 的第 1 碳纳米管形成面 11 的面方向以二维方式沿着横向被延设。利用在横向延伸的第 1 对面壁 31 形成的第 1 气体供给室 51 沿着板状物体 1 的第 1 碳纳米管形成面 11 的面方向二维方式地的沿着横向被延设。这样的第 1 气体供给室 51 形成与第 1 碳纳米管形成面 11 相对的扁平的箱状通路。第 1 吹出口 41 在第 1 对面壁 31 的几乎全部区域上以散点状、基本均等的间隔形成。供给到第 1 气体供给室 51 的第 1 反应气体由多个第 1 吹出口 41 沿着下方以基本垂直碰撞于物体 1 的第 1 碳纳米管形成面 11 的方式吹出。由于没有形成第 2 气体供给室 52,因此,物体 1 内主要在第 1 碳纳米管形成面 11 上形成碳纳米管。

[0155] 即,通过将反应气体供给到第 1 气体供给室 51,沿着与反应室 30 内的延设物体 1

的第 1 碳纳米管形成面 11 的面方向相交的方向(相对于第 1 碳纳米管形成面 11 基本垂直方向),使第 1 气体供给室 51 的反应气体从第 1 吹出口 41 向物体 1 的第 1 碳纳米管形成面 11 以碰撞的方式进行吹出。由此,在物体 1 的第 1 碳纳米管形成面 11 上形成碳纳米管。

[0156] 在本制造方式中,同样将在吹出反应气体时,从各第 1 吹出口 41 到物体 1 相同的第 1 碳纳米管形成面 11 的最短距离 L1 相对表示为 100 时,在各第 1 吹出口 41 上,设定成 90~110 的范围内(特别是 95~105 的范围内,具体而言 100)。因此,对于各第 1 吹出口 41 而言,从各第 1 吹出口 41 到物体 1 的第 1 碳纳米管形成面 11 的最短距离 L 被均衡化。所以,能够对减少在第 1 碳纳米管形成面 11 上形成的第 1 碳纳米管 101 的全体的差异做出贡献。此外,可从图 11 理解,由于没有直接对物体 1 的与第 1 碳纳米管形成面 11 相反侧的表面 12x 喷射反应气体,因此,制约了反应气体的供给,虽然在表面 12x 上生成碳纳米管,但是其特性不同。

[0157] (制造方式 7)

[0158] 图 12 表示制造方式 7。本制造方式显示与上述制造方式 1~6 基本相同的构成、相同的作用效果。如图 12 所示,在吹出第 1 反应气体时,将从各第 1 吹出口 41 到物体 1 的相同的第 1 碳纳米管形成面 11 的最短距离设为 L1。使最短距离 L1 相对表示为 100 时,各第 1 吹出口 41 上,设定成 90~110 的范围内(特别是 95~105 的范围内,100)。因此,从各第 1 吹出口 41 到物体 1 的第 1 碳纳米管形成面 11 的最短距离 L1 被均衡化。这种情况下,能够抑制在第 1 碳纳米管形成面 11 上形成的第 1 碳纳米管 101 的全体的差异。

[0159] 同样地,在吹出第 2 反应气体时,将从各第 2 吹出口 42 到物体 1 相同的第 2 碳纳米管形成面 12 的最短距离设为 L2。优选的是使最短距离 L2 相对表示为 100 时,在各第 2 吹出口 42 上,设定成 75~125 的范围内。具体而言,在各第 2 吹出口 42 上,设定成 90~110 的范围内(特别是 95~105 的范围内)。因此,从各第 2 吹出口 42 到物体 1 的第 2 碳纳米管形成面 12 的最短距离 L2 被均衡化。这种情况下,能够抑制在第 2 碳纳米管形成面 12 上形成的第 2 碳纳米管 102 的全体的差异。

[0160] 根据本制造方式,如图 12 所示,最短距离 L1 < 最短距离 L2。因此,间隔 E1 < 间隔 E2。能够对改变在第 1 碳纳米管形成面 11 上形成的第 1 碳纳米管 101 和在第 2 碳纳米管形成面 12 上形成的第 2 碳纳米管 102 的特性有贡献。此外,也可以最短距离 L1 > 最短距离 L2。

[0161] (其它) 本发明不仅限于上述说明的和附图所示的制造方式,能够在不脱离主旨的范围内适当变更加以实施。从本说明书的记载可掌握下面的技术思想。催化剂粒子的大小大则多层碳纳米管的层数增加。对于多层碳纳米管而言,虽然也与担载在基体的表面上的催化剂粒子的大小有关,但可以为 10 层以上、20 层以上、30 层以上、40 层以上、50 层以上。因此,如果在第 1 碳纳米管形成面 11 与第 2 碳纳米管形成面 12 上改变担载的催化剂粒子的大小,则能够改变第 1 碳纳米管 101 与第 2 碳纳米管 102 的层数。

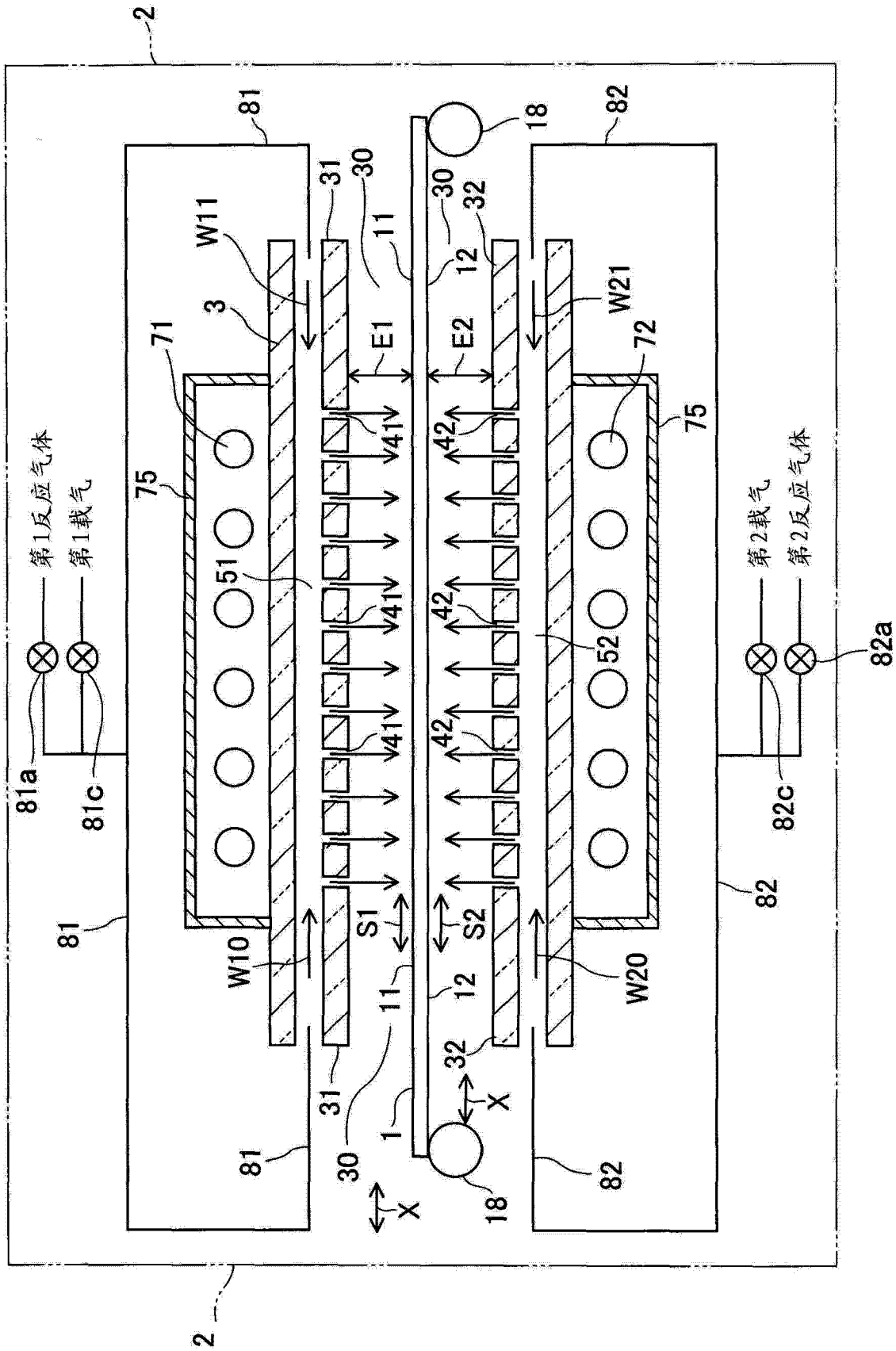


图 1

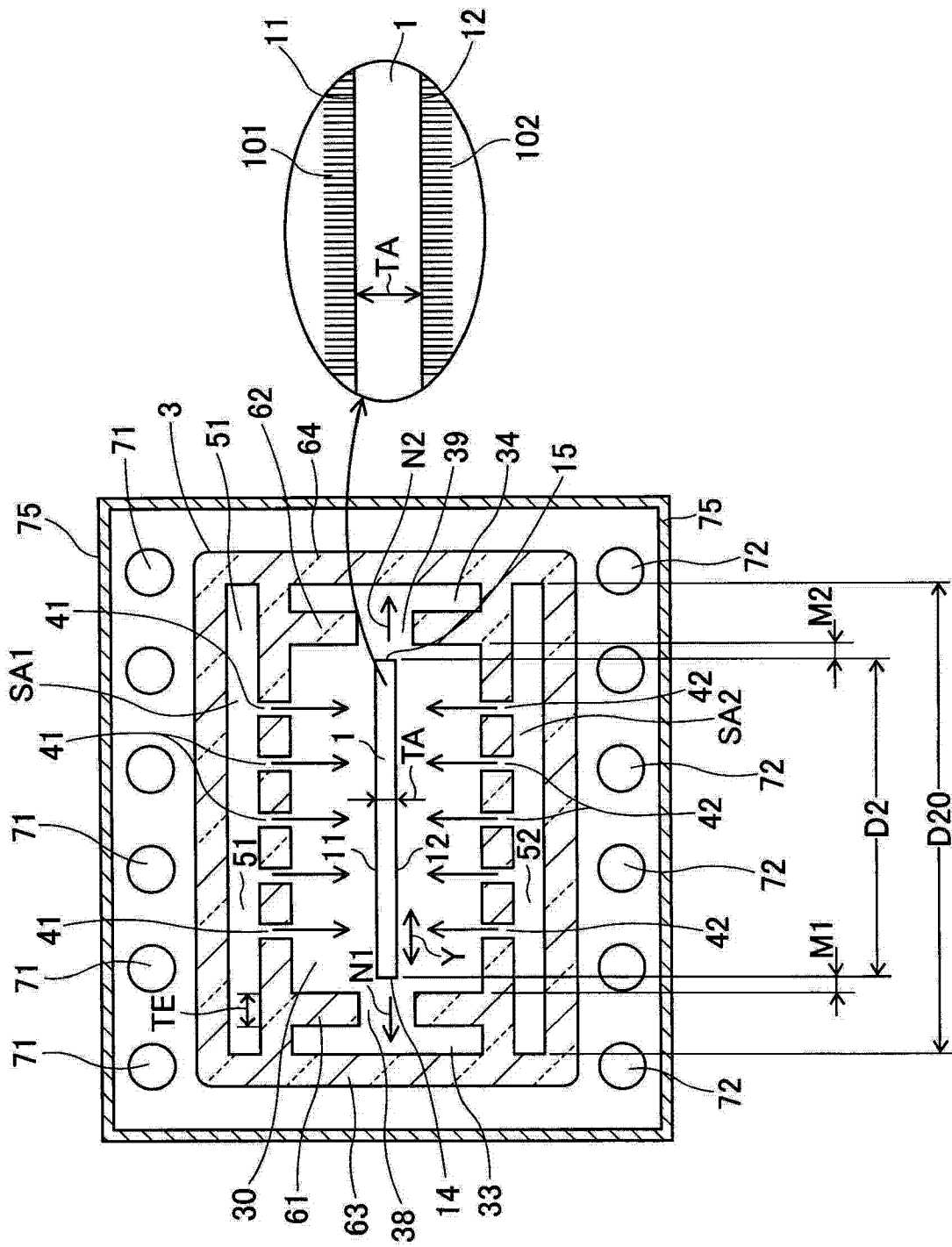


图 2

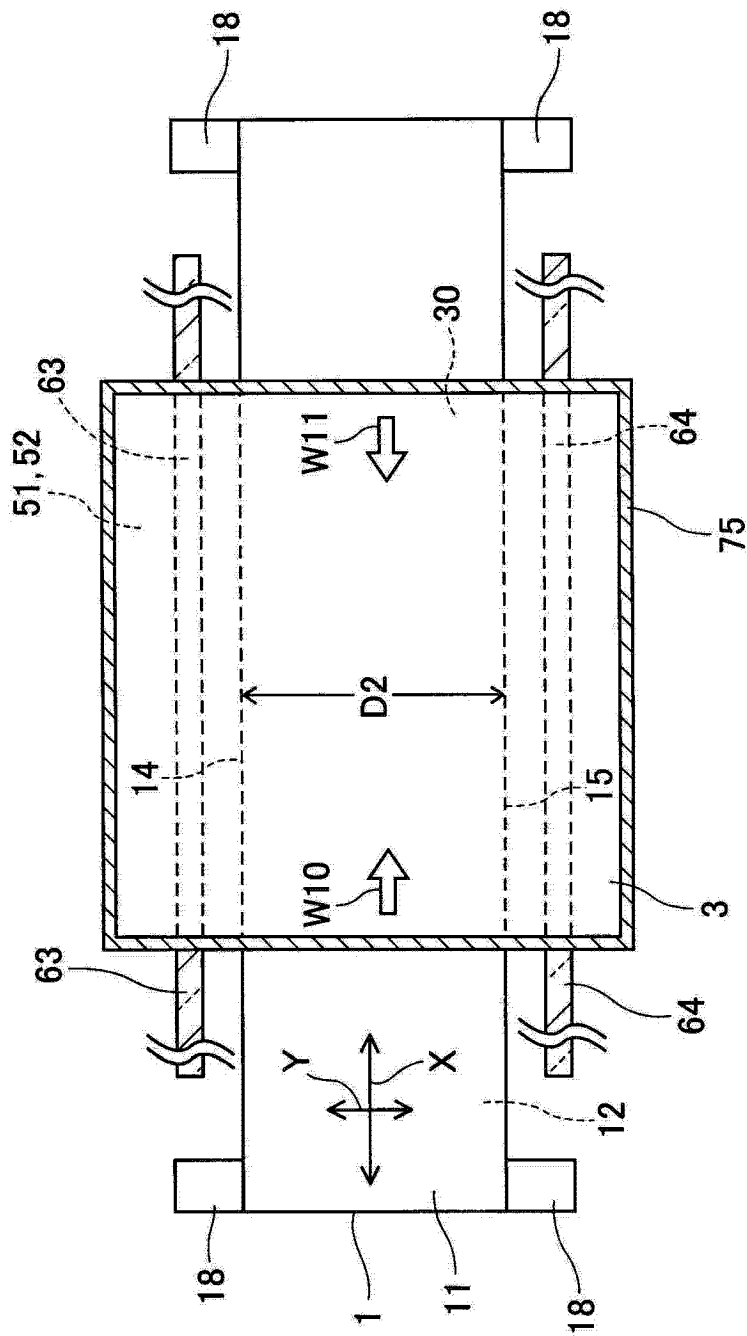


图 3

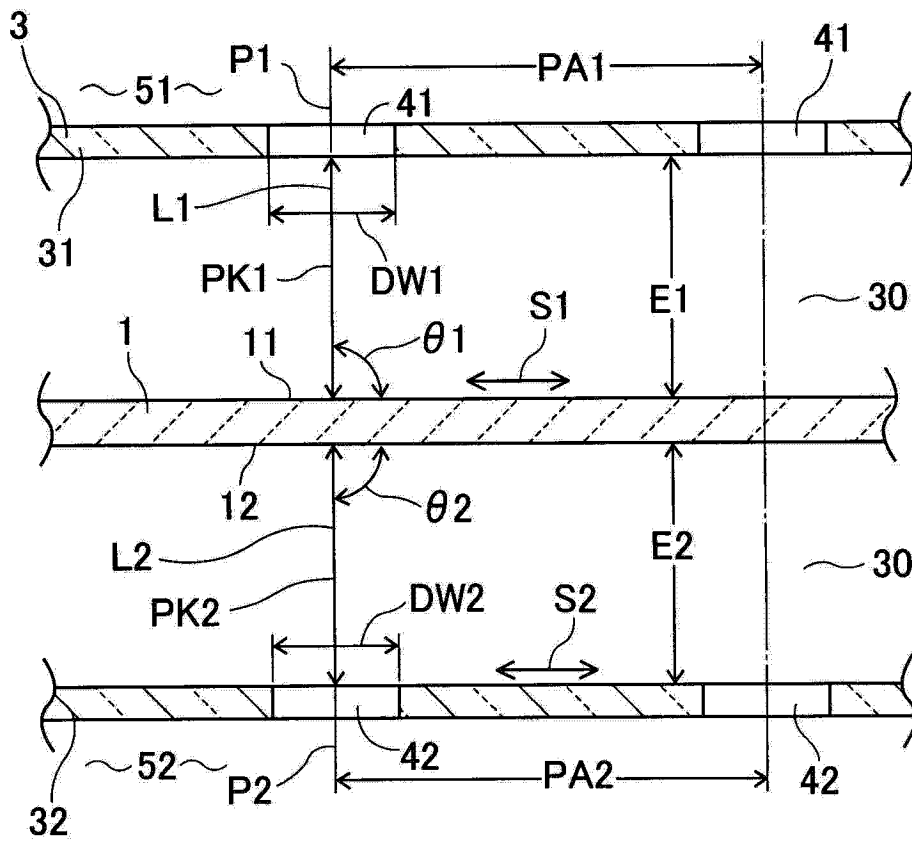
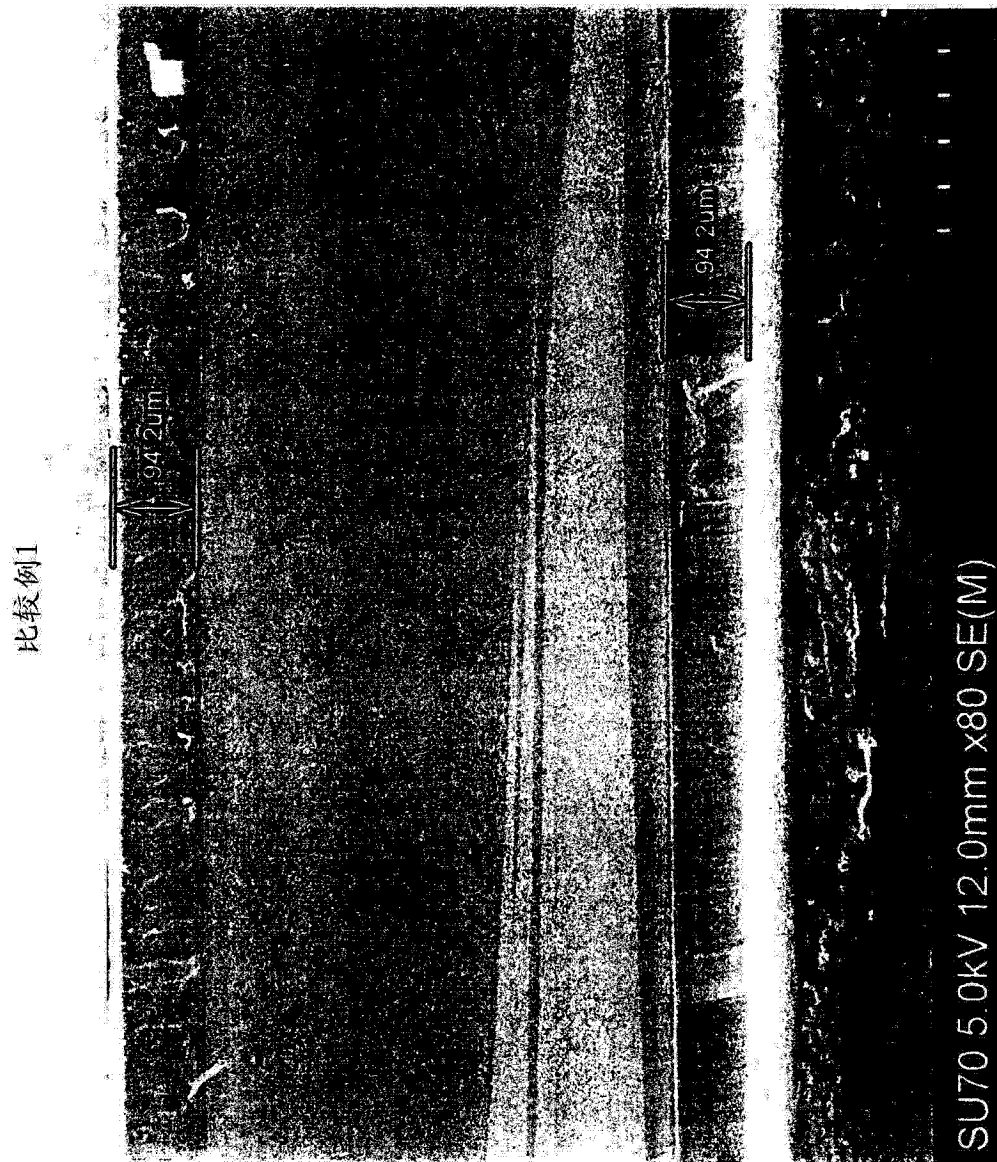


图 4



比较例1

图 5

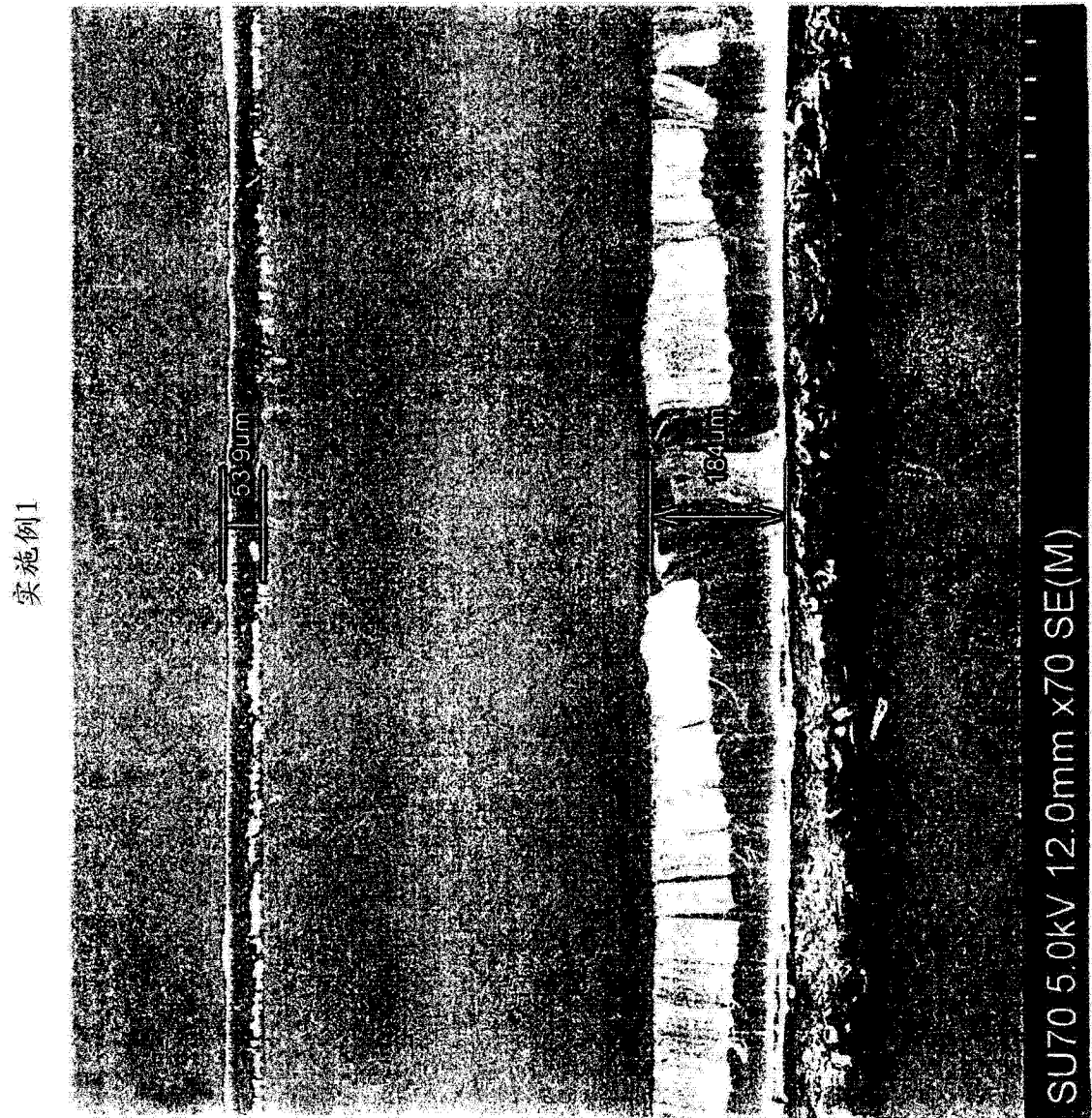


图 6

实施例2

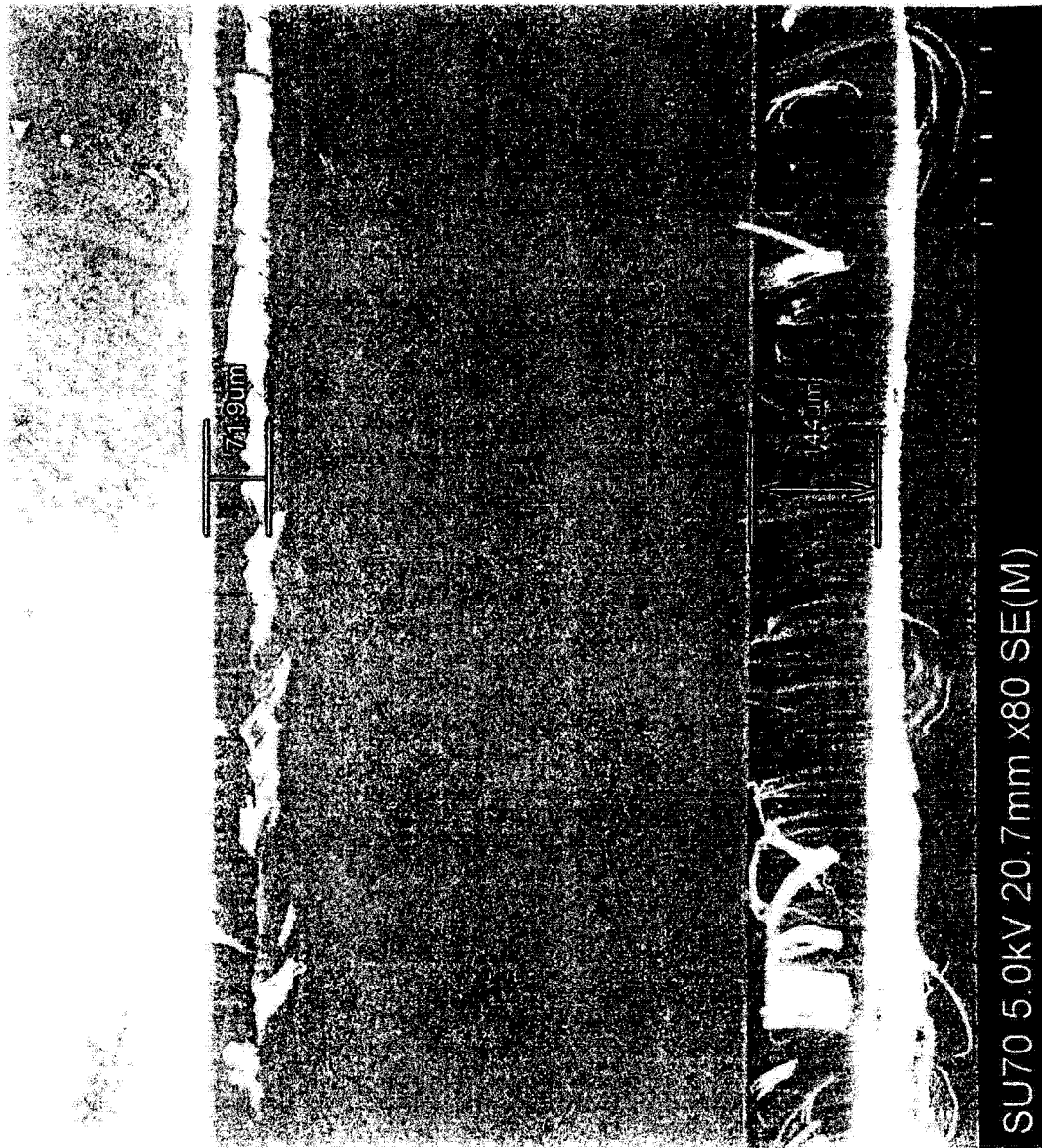


图 7

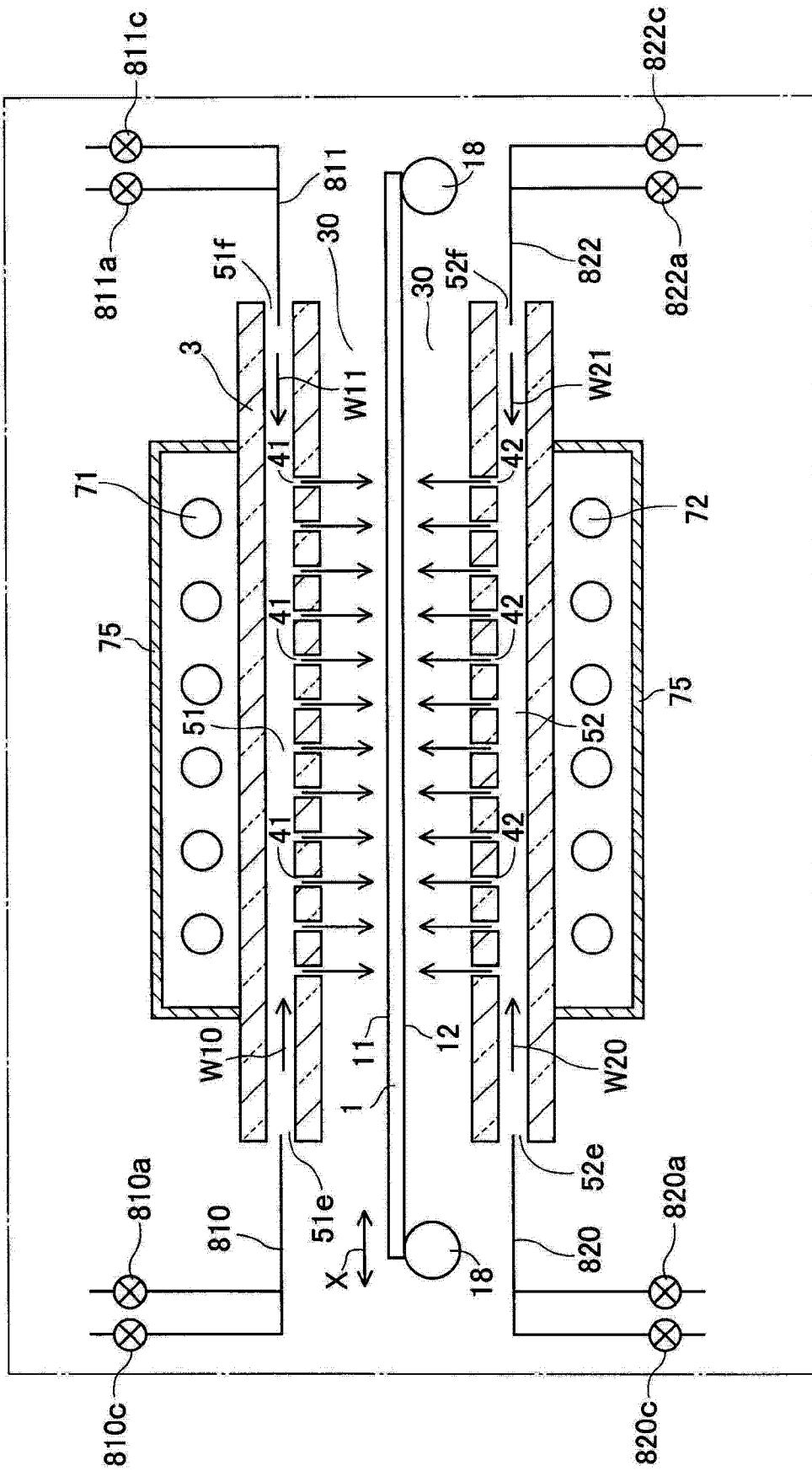


图 8

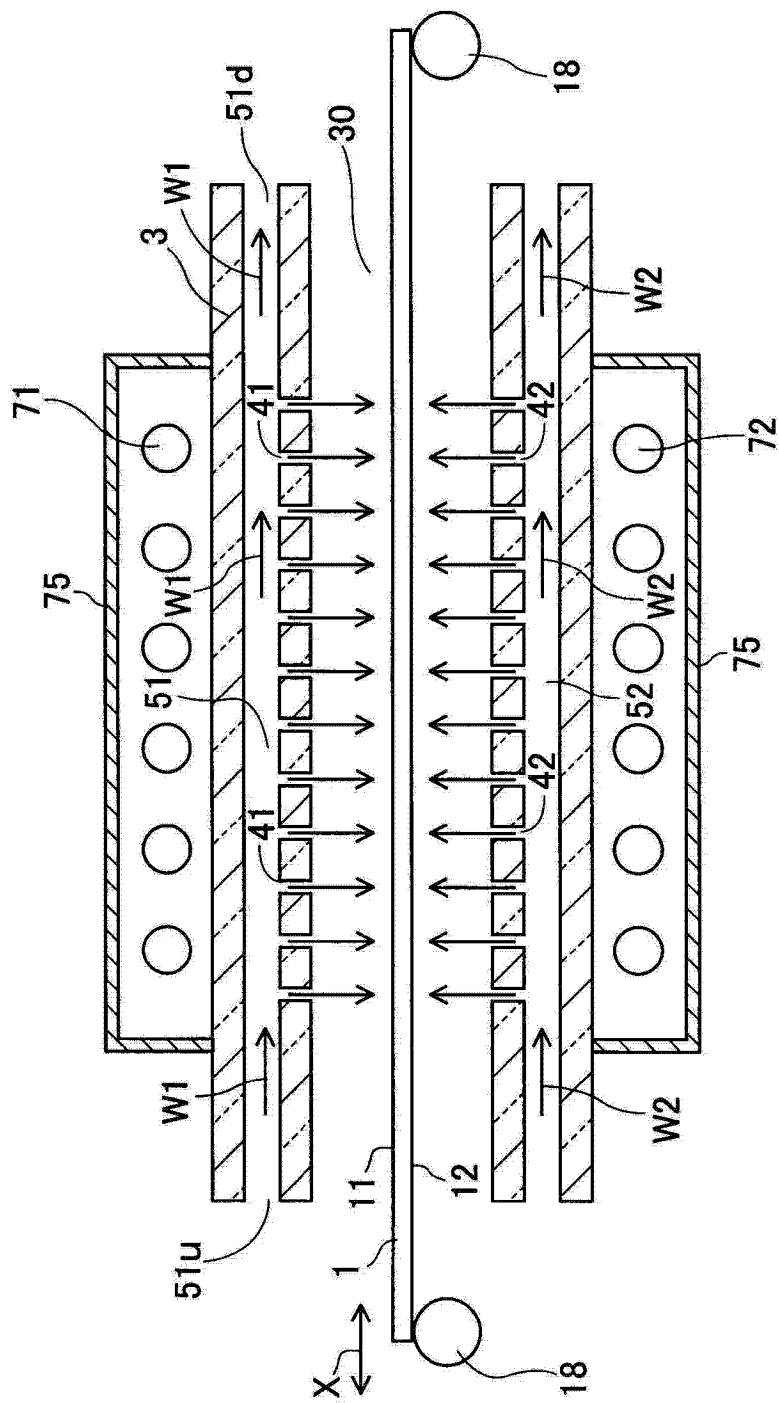


图 9

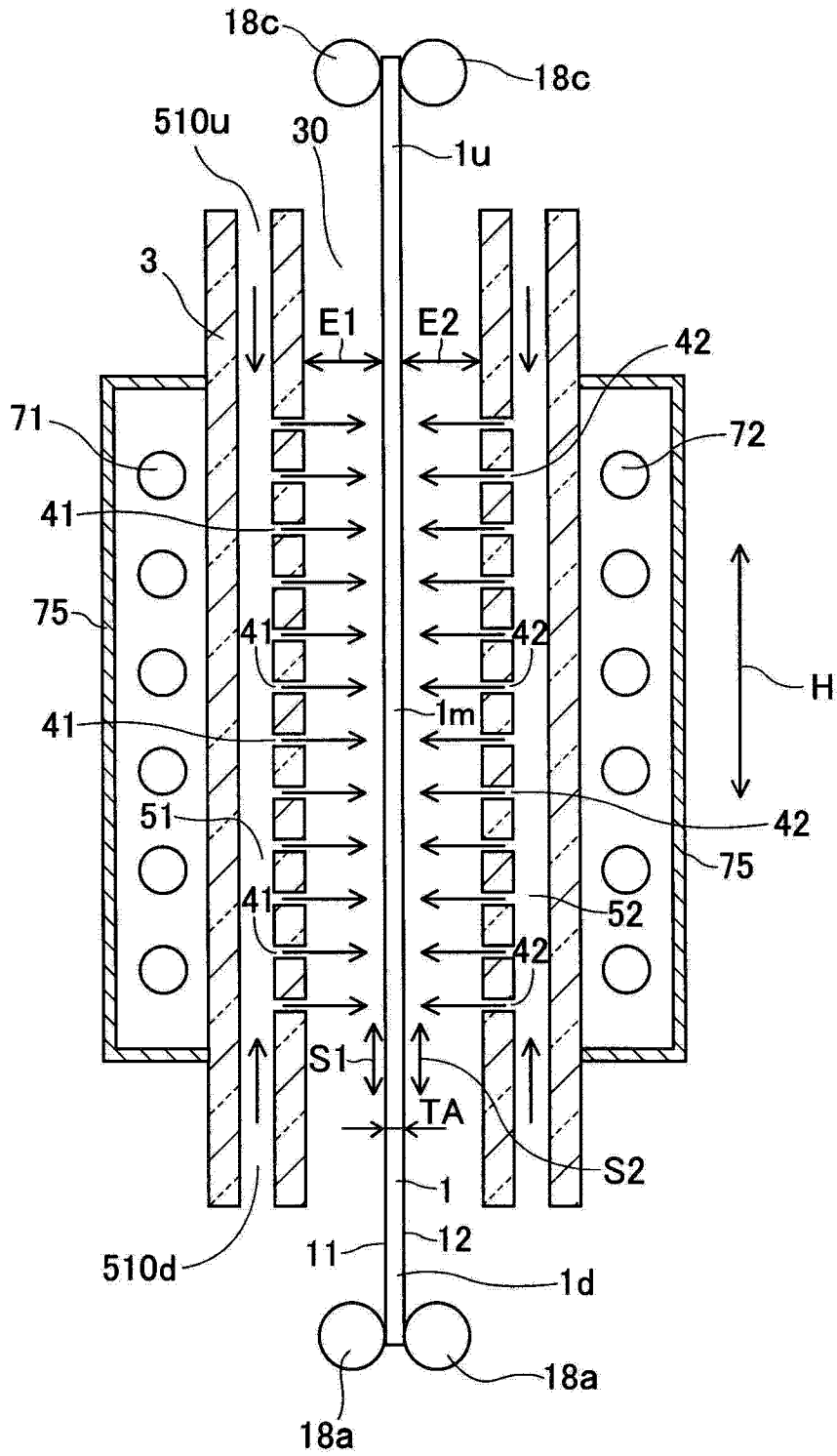


图 10

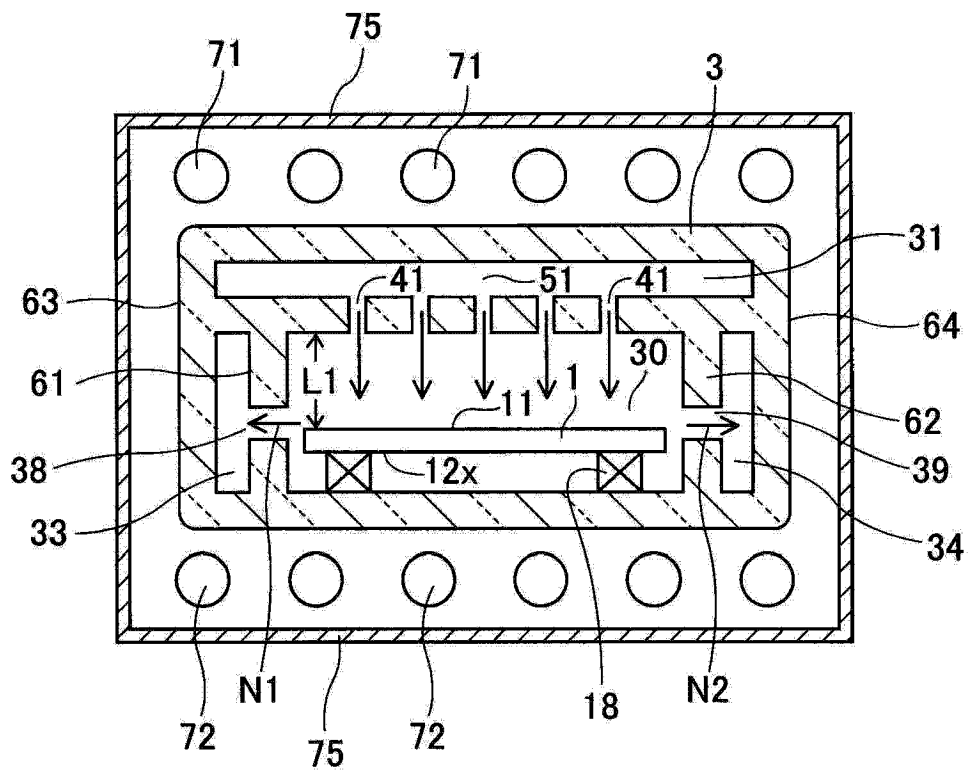


图 11

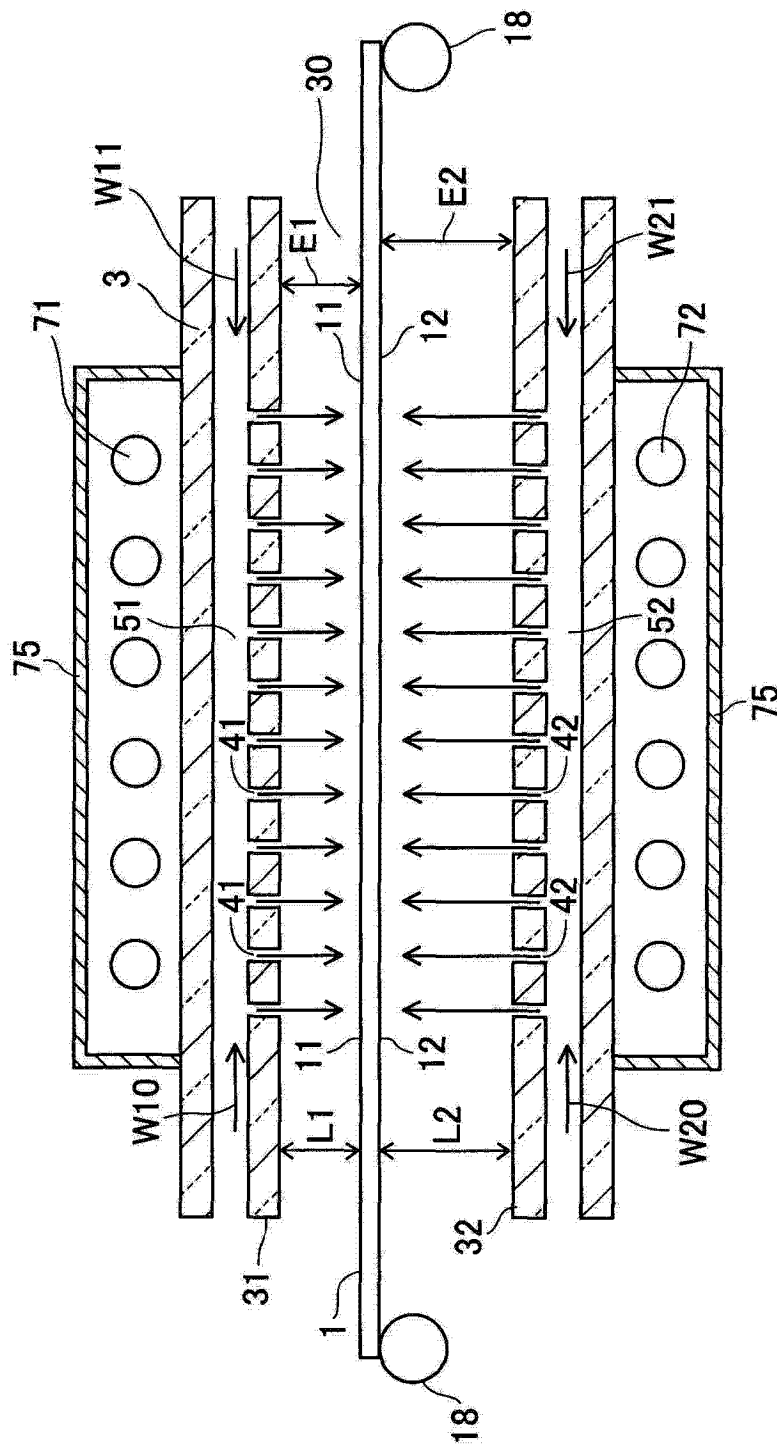


图 12

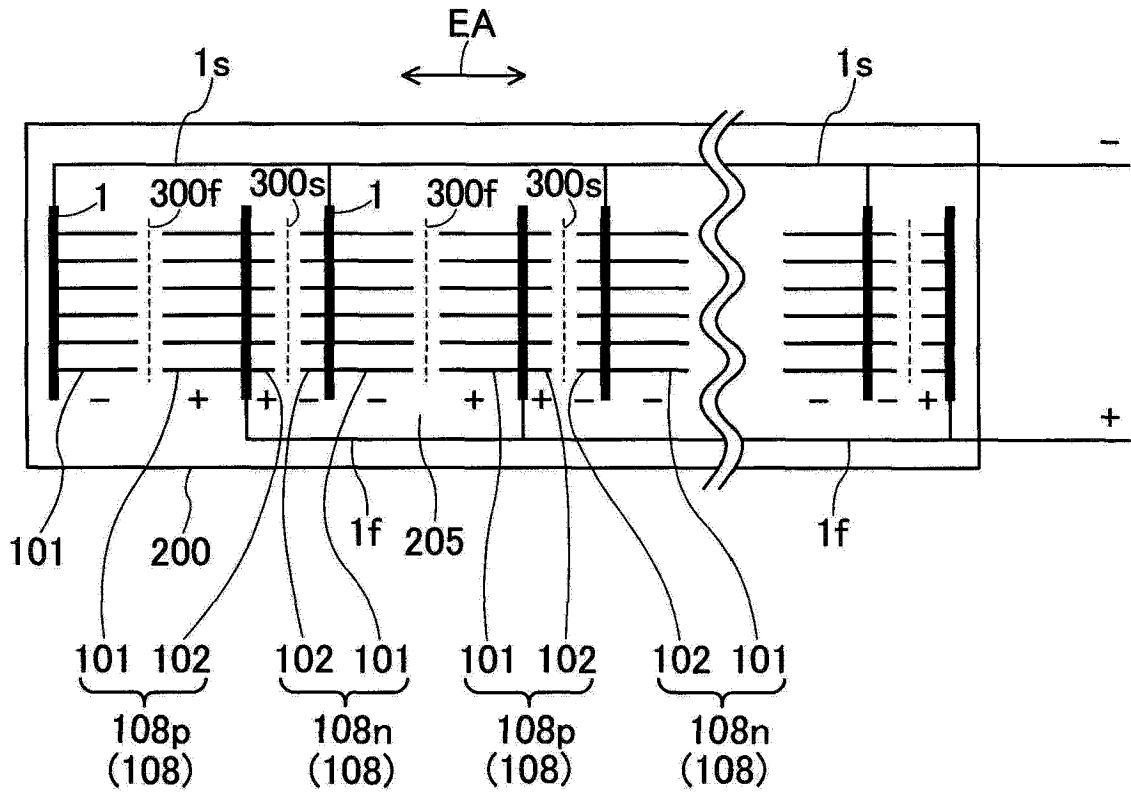


图 13

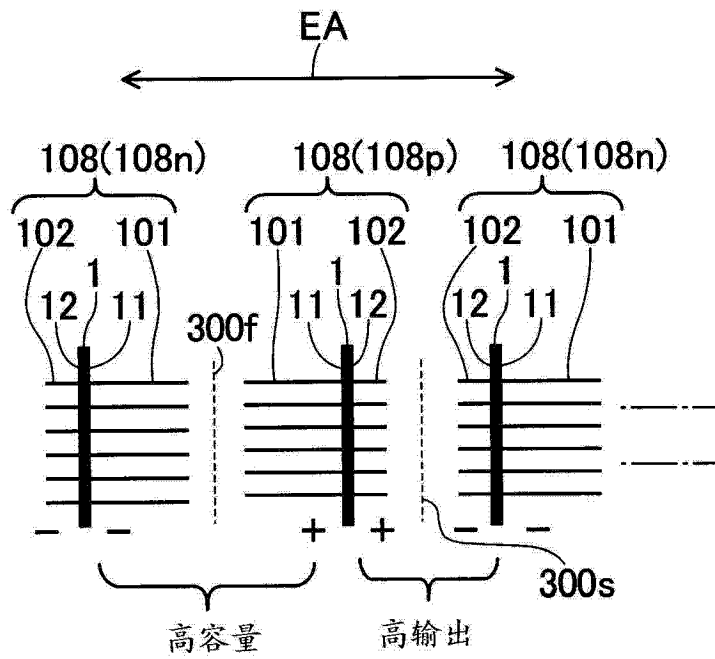


图 14

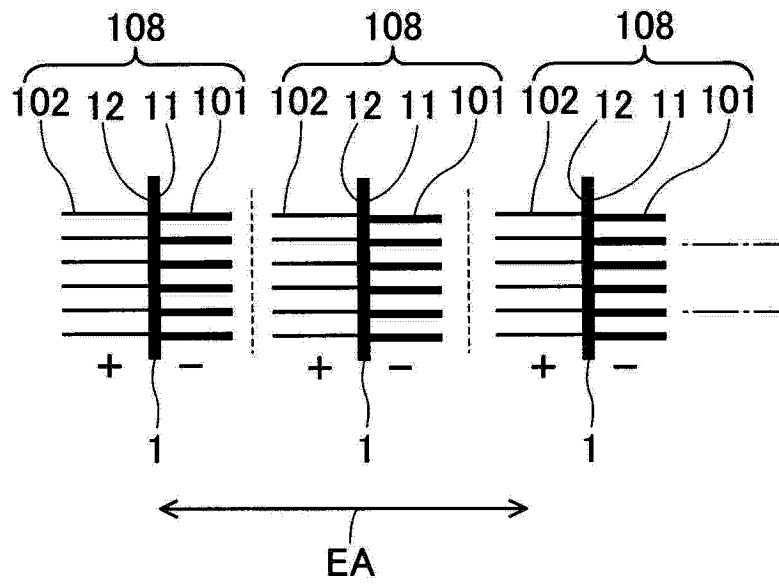


图 15A

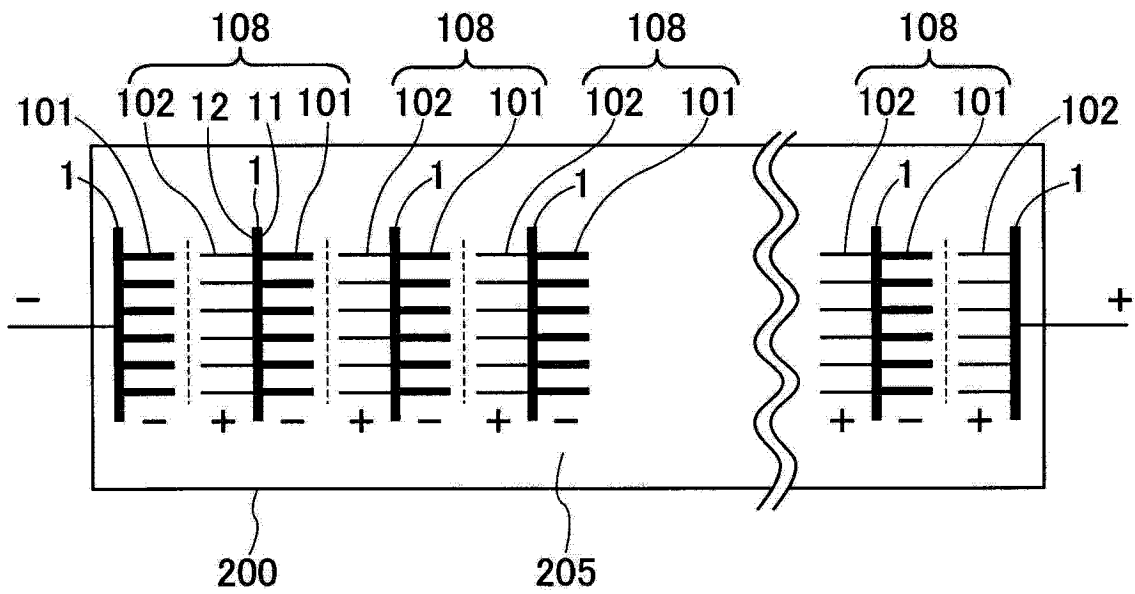


图 15B

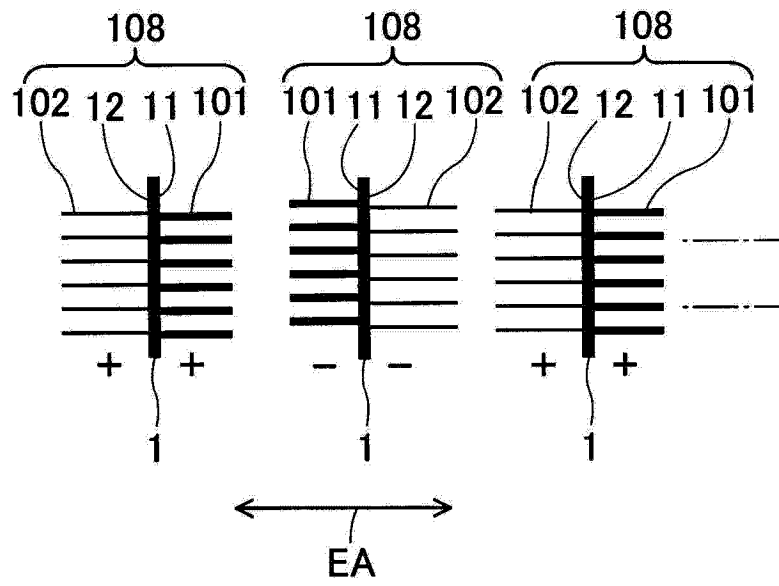


图 16

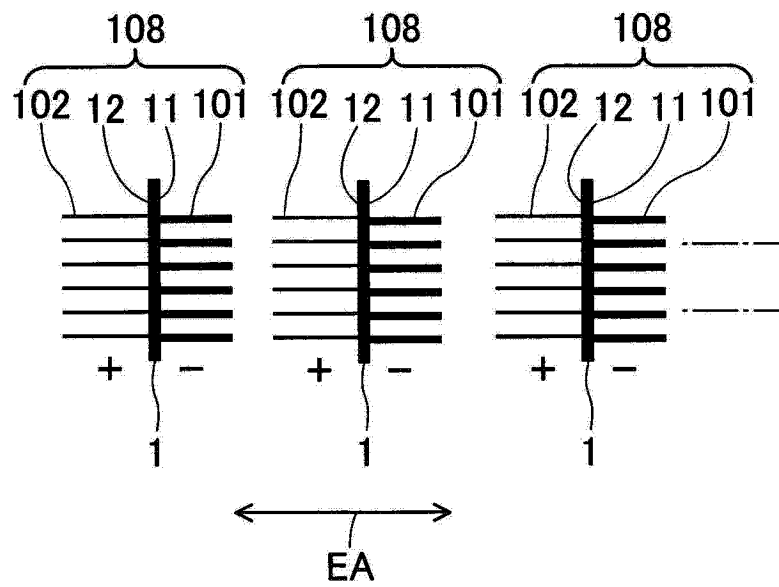


图 17

1. 一种碳纳米管设备,具备碳纳米管元件,所述碳纳米管元件具备:
具有第 1 碳纳米管形成面和第 2 碳纳米管形成面的物体,
形成在所述物体的所述第 1 碳纳米管形成面的第 1 碳纳米管,和
形成在所述物体的所述第 2 碳纳米管形成面且相对于所述第 1 碳纳米管特性不同的第 2 碳纳米管。

2. 根据权利要求 1 所述的碳纳米管设备,其中,所述特性是所述碳纳米管的长度、直径、每单位面积的根数、层数、结晶性、缺陷量、官能团种类、官能团量、密度、重量、分布等中的至少 1 个。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的碳纳米管设备,其中,并列设置有多个所述碳纳米管元件,并以如下方式配置:邻接的所述碳纳米管元件的所述第 1 碳纳米管彼此互相对峙,并且邻接的所述碳纳米管元件的所述第 2 碳纳米管彼此互相对峙。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的碳纳米管设备,其中,并列设置有多个所述碳纳米管元件,并以如下方式配置:互相邻接的所述碳纳米管元件的所述第 1 碳纳米管和所述第 2 碳纳米管互相对峙。

5. (修改后)一种碳纳米管制造方法,其特征在于,实施如下的(i)准备工序和(ii)碳纳米管形成工序,

(i)准备工序:准备具有用于形成碳纳米管的碳纳米管形成面的对象物,

并且准备具有反应室、气体供给室和多个吹出口的气体通路形成构件以及加热源,所述反应室用于容纳所述对象物,所述气体供给室隔着间隔与容纳于所述反应室中的所述对象物的所述碳纳米管形成面相对峙且沿着延设所述碳纳米管形成面的面方向延设,所述多个吹出口使所述气体供给室与所述反应室连通并且向所述反应室吹出所述气体供给室的反应气体,所述加热源使所述对象物的所述碳纳米管形成面、所述气体通路形成构件、所述反应气体中的至少一个加热到碳纳米管形成温度,

(ii)碳纳米管形成工序:在使所述对象物的所述碳纳米管形成面、所述气体通路形成构件、所述反应气体中的至少一个加热到碳纳米管形成温度的状态下,将所述反应气体供给到所述气体供给室,从而沿着与所述反应室内的延设所述对象物的所述碳纳米管形成面的面方向相交的方向,从所述吹出口向所述对象物的所述碳纳米管形成面吹出所述气体供给室的所述反应气体,在所述对象物的所述碳纳米管形成面上形成所述碳纳米管,

此时,所述对象物的所述碳纳米管形成面具有第 1 碳纳米管形成面和第 2 碳纳米管形成面,并且,独立地控制在所述第 1 碳纳米管形成面上形成所述碳纳米管的第 1 操作和在所述第 2 碳纳米管形成面上形成所述碳纳米管的第 2 操作。

6. 根据权利要求 5 所述的碳纳米管制造方法,其中,在吹出所述反应气体时,将从所述吹出口到所述对象物的所述碳纳米管形成面的最短距离 L 相对表示为 100 时,对于各所述吹出口而言,最短距离 L 设定为 75~125 的范围内,对于各所述吹出口使从各所述吹出口到所述对象物的所述碳纳米管形成面的最短距离 L 均衡化。

7. (删除)

8. (修改后)一种碳纳米管制造装置,是在具有用于形成碳纳米管的碳纳米管形成面的对象物上制造碳纳米管的碳纳米管制造装置,具备:

(i)基体,

(ii) 气体通路形成构件,其设于所述基体,具有:隔着间隔与所述对象物的所述碳纳米管形成面相对峙并且沿着延设所述对象物的所述碳纳米管形成面的面方向延设的对面壁,在所述对面壁以贯通所述对面壁的方式形成的多个吹出口,利用所述对面壁沿着延设所述对象物的所述碳纳米管形成面的面方向延设且与所述吹出口连通的气体供给室,以及与所述反应室连通的气体排出通路,

(iii) 加热源,其设于所述基体,使所述对象物的所述碳纳米管形成面、所述气体通路形成构件、所述反应气体中的至少一个加热到碳纳米管形成温度,

其中,所述对象物的所述碳纳米管形成面具有设于相互不同位置的第1碳纳米管形成面和第2碳纳米管形成面,

所述对面壁具有隔着第1间隔与所述对象物的所述第1碳纳米管形成面相对峙的第1对面壁和隔着第2间隔与所述对象物的所述第2碳纳米管形成面相对峙的第2对面壁,

所述吹出口具有形成在所述第1对面壁的第1吹出口和形成在所述第2对面壁的第2吹出口,

所述气体供给室具有与第1气体供给通路连接并且与所述第1吹出口连通的第1气体供给室和与第2气体供给通路连接并且与所述第2吹出口连通的第2气体供给室,

所述加热源具有第1加热源和第2加热源,所述第1加热源使在所述第1碳纳米管形成面上形成所述碳纳米管的第1反应气体、所述对象物的所述第1碳纳米管形成面、所述第1气体供给室中的至少一个加热到第1碳纳米管形成温度,所述第2加热源使在所述第2碳纳米管形成面上形成碳纳米管的第2反应气体、所述对象物的第2碳纳米管形成面、所述第2气体供给室中的至少一个加热到第2碳纳米管形成温度。

9. 根据权利要求8所述的碳纳米管制造装置,其中,将从各所述吹出口的中心线向所述对象物延伸的延长线以如下方式设定:对于延设所述对象物的所述碳纳米管形成面的面方向以规定角度 θ 以内进行相交,其中, $\theta = 70^{\circ} \sim 110^{\circ}$ 。

10. (删除)

11. (修改后)根据权利要求8或9所述的碳纳米管制造装置,其中,所述气体通路形成构件的所述反应室的出口配置于与所述对象物的侧端面相对峙的位置。