

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年5月30日(30.05.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/080974 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 31/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/081375
- (22) 国際出願日: 2013年11月21日(21.11.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-254806 2012年11月21日(21.11.2012) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人信州大学 (SHINSHU UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒3908621 長野県松本市旭三丁目1番1号 Nagano (JP).
- (72) 発明者: 藤森 利彦 (Fujimori Toshihiko); 〒3808553 長野県長野市若里四丁目17番1号 国立大学法人信州大学工学部内 Nagano (JP). 金子 克美 (Kaneko Katsumi); 〒3808553 長野県長野市若里四丁目17番1号 国立大学法人信州大学工学部内 Nagano (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

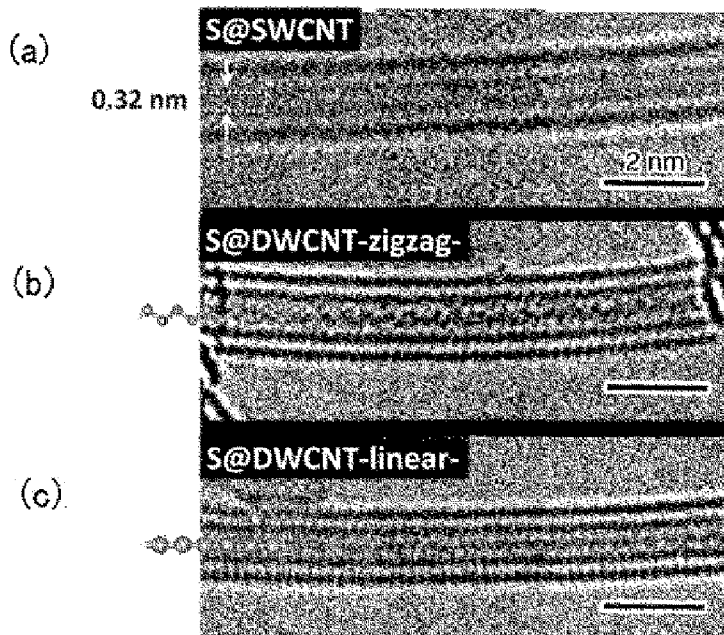
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: CARBON NANOTUBE AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: カーボンナノチューブ及びその製造方法



(57) Abstract: [Problem] To provide carbon nanotubes provided with a novel structure encapsulating sulfur. [Solution] These carbon nanotubes are obtained by encapsulating a sulfur chain made up of sulfur atoms linked linearly, this sulfur chain takes on a one-dimensional crystal structure of a linear structure or zigzag structure, and excellent conductivity is actualized by metallization. Monolayer carbon nanotubes encapsulating sulfur have excellent conductivity, and sheets having excellent conductivity can be constructed using carbon nanotubes encapsulating sulfur.

(57) 要約: 【課題】 硫黄を内包した新規な構造を備えるカーボンナノチューブを提供する。【解決手段】 本発明に係るカーボンナノチューブは、硫黄原子が鎖状に連なる硫黄鎖が内包されてなるものであり、前記硫黄鎖は、直線構造あるいはジグザグ構造の一次元結晶構造をとり、金属化することによって優れた導電性を発現する。硫黄を内包する単層カーボンナノチューブは導電性に優れ、硫黄を内包したカーボンナノチューブを用いて導電性に優れたシート体を構成することができる。

WO 2014/080974 A1

明 細 書

発明の名称：カーボンナノチューブ及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、硫黄と複合化することにより導電性材料等として利用することができるカーボンナノチューブ及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 単体硫黄は無尽蔵に存在する天然資源であるにもかかわらず、その用途は安価な工業薬品が多く、機能性材料として積極的に有効活用されていない。カーボンナノチューブでは、カーボンナノチューブの中空内に、フラーレンあるいは金属、各種化合物を内包した内包型のカーボンナノチューブが知られている（非特許文献1、特許文献1、2）。カーボンナノチューブと硫黄とを複合化した例としては、二次電池の正極材料に利用する目的でカーボンナノチューブに硫黄化合物を内包した例（特許文献3）、カーボンナノチューブに硫黄を内包した例（非特許文献2）がある。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2012-46393号公報
特許文献2：特開2011-246332号公報
特許文献3：特開2007-234338号公報

非特許文献

[0004] 非特許文献1：H. Kataura et. al., Proceeding of XVth International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, Kirchberg, Austria, 2001.
非特許文献2：Juchen Guo, Yunhua Xu, and Chunsheng Wang, “Sulfur-Imprregnated Disordered Carbon Nanotubes Cathode for Lithium-Sulfur Batteries”, American Chemical Society, Nano Lett. 2011, 11, 4288-4294

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本件発明者は、カーボンナノチューブに硫黄を内包させることにより、カーボンナノチューブの一次元ナノ空間が鑄型として利用し、硫黄が鎖状に配列して収容されること、カーボンナノチューブの中空空間に硫黄が鎖状に収容されることにより、常温、常圧では絶縁体である硫黄が金属化する現象を見出し、本発明に想到した。

すなわち、本発明は、硫黄を内包させてなる新規な構成及び作用を有するカーボンナノチューブ及びその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明に係るカーボンナノチューブは、硫黄原子が鎖状に連なる硫黄鎖が内包されていることを特徴とする。

カーボンナノチューブに硫黄を内包させると、硫黄はカーボンナノチューブの1次元ナノ空間にならって鎖状となり、互いに共有結合した硫黄鎖となって内包される。いいかえれば、硫黄は、カーボンナノチューブのナノ空間が鑄型のように作用して一次元結晶となり、これによって硫黄が金属化する。

[0007] カーボンナノチューブに内包される硫黄原子は、直線構造として内包される場合と、ジグザグ構造となって内包される場合がある。ジグザグ構造で内包される場合も、硫黄鎖は一次元的な構造であり、硫黄原子が一次的に規則的に配列して内包されることから、本明細書では一次元結晶と称する。

硫黄鎖が直線構造としてカーボンナノチューブに内包される場合、並列に2つの硫黄鎖が内包される構造となることもある。

[0008] 硫黄を内包させるカーボンナノチューブは、単層カーボンナノチューブであっても、二層カーボンナノチューブ、または二層以上の多層カーボンナノチューブであってもよい。ただし、導電性を備える硫黄内包カーボンナノチューブとするには、カーボンナノチューブに硫黄を内包させた状態で、硫黄の一次元鎖が形成され、硫黄の一次元結晶が形成される必要がある。硫黄を内包したカーボンナノチューブはとくに導電性に優れるという利点がある。

[0009] 硫黄を内包して導電性を備える硫黄の一次元鎖を形成するカーボンナノチューブとしては、中空部分の径（内径）が0.4~2.0nm程度のものが使用でき、好適には中空部分の径が0.8~1.5nmのものが使用できる。硫黄原子のサイズは0.4nm程度であるから、カーボンナノチューブの中空部分の径は0.4nm以上である必要があり、カーボンナノチューブの径が2.0nm以上の場合は、常温・常圧下で形成される硫黄の構造（S₈）が形成されるからカーボンナノチューブの中空部分の径は2.0nm以下である必要がある。

実験では、単層カーボンナノチューブと二層カーボンナノチューブに硫黄を内包させ、カーボンナノチューブの中空部分に硫黄が一次元結晶として内包されることを確かめた。

[0010] 硫黄鎖が内包されたカーボンナノチューブは導電性に優れている。したがって、硫黄を内包したカーボンナノチューブを含むシート体は、導電性材料として好適に利用することができる。

このシート体を構成する硫黄内包カーボンナノチューブとしては、直線構造となる硫黄鎖が内包されたカーボンナノチューブ、並列に2つの直線構造となる硫黄鎖が内包されたカーボンナノチューブ、ジグザグ構造となる硫黄鎖が内包されたカーボンナノチューブが使用できる。カーボンナノチューブには単層、二層、多層カーボンナノチューブが使用できるが、単層カーボンナノチューブを使用した場合にとくに導電性に優れたものとなる。

[0011] 硫黄を内包したカーボンナノチューブの製造方法としては、カーボンナノチューブと硫黄とを密封容器に収容し、容器を真空密封する工程と、前記真空密封した容器を718K以上の温度に加熱してカーボンナノチューブに硫黄を内包させる工程と、カーボンナノチューブに硫黄を内包させた後、カーボンナノチューブの外面に付着した硫黄を除去する精製工程と、を備える製造方法が好適に利用できる。

前記精製工程においては、硫黄を内包させる工程により得られたカーボンナノチューブを二硫化炭素に加え、超音波照射してカーボンナノチューブの分散液を調製し、このカーボンナノチューブの分散液を濾過する工程を備え

ることを特徴とする。

発明の効果

[0012] 本発明に係るカーボンナノチューブは、カーボンナノチューブに硫黄が鎖状に内包されることにより硫黄鎖が金属化され、カーボンナノチューブと硫黄とが複合化された導電性材料として利用することができ、カーボンナノチューブと硫黄の用途を拡大することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]硫黄を内包した単層カーボンナノチューブと二層カーボンナノチューブのTEM像である。

[図2]硫黄を内包した単層カーボンナノチューブと二層カーボンナノチューブについて、その長手方向と長手方向に直交する方向についてのTEM画像の強度を示すグラフである。

[図3]硫黄を内包した単層カーボンナノチューブと二層カーボンナノチューブについてのX線回折パターンを示すグラフである。

[図4]XRDプロファイルの一つのピークを示すグラフである。

[図5]直線構造に硫黄が内包された単層カーボンナノチューブと二層カーボンナノチューブについて、サンプル温度を変えたときのX線回折パターンの挙動を示すグラフである。

[図6]サンプル温度を変えたときの硫黄の間隔の変化を示すグラフである。

[図7]ジグザグ構造に硫黄が内包された単層カーボンナノチューブと二層カーボンナノチューブについて、サンプル温度を変えたときのX線改選パターンの挙動を示すグラフである。

[図8]サンプル温度を変えたときの硫黄の間隔の変化を示すグラフである。

[図9]硫黄内包単層カーボンナノチューブの炭素元素マッピング像と、硫黄元素マッピング像である。

[図10]硫黄内包二層カーボンナノチューブの炭素元素マッピング像と、硫黄元素マッピング像である。

[図11]カーボンナノチューブ中における硫黄のXPSスペクトルである。

[図12]硫黄内包単層カーボンナノチューブと硫黄内包二層カーボンナノチューブについて、熱重量分析法による分析結果を示すグラフである。

[図13]硫黄内包カーボンナノチューブと硫黄を内包していないカーボンナノチューブについてのラマン分光スペクトルである。

[図14]硫黄を内包していない単層カーボンナノチューブと硫黄を内包した単層カーボンナノチューブから作製したシート体について電気抵抗率の温度変化を測定した結果を示すグラフである。

[図15]硫黄を内包していない二層カーボンナノチューブと硫黄を内包した二層カーボンナノチューブから作製したシート体について電気抵抗率の温度変化を測定した結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0014] (硫黄内包カーボンナノチューブの製法)

カーボンナノチューブの中空空間内に硫黄が鎖状に收容されたカーボンナノチューブは下記の方法により作製した。

カーボンナノチューブには、単層カーボンナノチューブ (SWCNT) と、二層カーボンナノチューブ (DWCNT) を使用した。

[0015] まず、カーボンナノチューブの開端処理を行う。

単層カーボンナノチューブと二層カーボンナノチューブを、ガスが流通するガラス管に封入し、100ml/minの速度で酸素ガス流通させながら、723Kで1時間の開端処理を行う。なお、カーボンナノチューブの開端処理としては、塩酸や硝酸などを用いる酸処理や、超音波処理がある。酸素ガスを用いる開端処理は、開端処理が効率的に行えることと、温度、ガス流速といった制御が容易な方法を利用することで、的確に開端処理が行えるという利点がある。市販品のカーボンナノチューブには開端されているものもあるが、開端処理を行うことで開端率が向上し、硫黄を内包させやすくすることができる。

[0016] 開端処理をしたカーボンナノチューブに硫黄を内包させる処理は、次のようにして行った。

開端処理した単層カーボンナノチューブ10mgと、硫黄 (99.9999%) 30mgと

をガラス管に入れ、真空封止（真空密封する工程）する。次いで、電気炉中で873K、48時間保持することにより、硫黄を内包したカーボンナノチューブを調製（カーボンナノチューブに硫黄を内包させる工程）した。

同様に、開端処理した二層カーボンナノチューブ10mgと、硫黄（99.9999%）30mgとをガラス管に入れ、真空封止した後、電気炉中で873K、48時間保持することにより、硫黄を内包したカーボンナノチューブを調製した。

[0017] 上記方法により調製したサンプルを二硫化炭素に加え、超音波照射してカーボンナノチューブの分散液を得た。分散液はカーボンナノチューブから分離された硫黄と硫黄を内包したカーボンナノチューブを含む。この分散液を濾過することで、シート状の硫黄を内包したカーボンナノチューブを得る。この工程を3回、繰り返し行った後、室温・真空下で1時間以上保持することで不要な二硫化炭素を除去し（精製工程）、精製後の硫黄を内包したカーボンナノチューブを得た。得られた試料は、シート状のものである。

カーボンナノチューブを二硫化炭素で洗浄する目的は、カーボンナノチューブの外面に付着した硫黄（常温・常圧でみられる硫黄 S_8 ）を除去するためである。超音波処理することにより、カーボンナノチューブバンドルの隙間に入り込んだ硫黄を除去することができる。カーボンナノチューブのバンドル間に存在する硫黄は電気抵抗率を上昇させるように作用する。

[0018] (TEM像観察)

図1(a)、(b)、(c)は、硫黄を内包した単層カーボンナノチューブのTEM像である。図1(a)から、単層カーボンナノチューブの中空空間内に、カーボンナノチューブの長手方向に沿って硫黄が2本の鎖状に並んでいることがわかる。2本の硫黄鎖はそれぞれ一次元結晶状に直線的に配列している。2本の硫黄鎖の硫黄原子間の間隔は0.32nmである。この硫黄を内包したカーボンナノチューブは、カーボンナノチューブの中空空間である一次元ナノ空間が鋳型のように作用することにより、硫黄の一次元結晶が構成されたものである。図1(a)のカーボンナノチューブの内径は1.1nmである。

[0019] 図1(b)、(c)は、硫黄を内包した二層カーボンナノチューブのTEM像で

ある。図1 (b) は、カーボンナノチューブの中空空間内にジグザグの鎖状に硫黄鎖が内包されていることを示す。図1 (c) は、硫黄鎖が直線構造として内包されていることを示す。

図1 (b) に示すカーボンナノチューブの内径は0.68nm、図1 (c) に示すカーボンナノチューブの内径は0.60nmである。

このように、カーボンナノチューブに硫黄を内包させると、硫黄はジグザグ型の鎖状となったり、直線型の鎖状となったりする。二層カーボンナノチューブに硫黄を内包させたものは、TEM観察時に内包物質がダメージを受けにくく、内包された硫黄の構造が見やすくなる。

[0020] 図2 (a)、(b) は、図1 (b)、(c) に示したサンプルについて、カーボンナノチューブの長手方向と、長手方向に直交する方向について、TEM画像の強度を分析した結果を示す。図2 (a) に示す、ジグザグ配置となっている硫黄鎖の一方側の硫黄原子の間隔は 0.33 ± 0.03 nmである。図2 (b) に示す、直線構造となる硫黄鎖の硫黄原子の間隔は 0.18 ± 0.02 nmである。

[0021] (XRD解析)

図3に、硫黄を内包した単層カーボンナノチューブと、硫黄を内包した二層カーボンナノチューブについてのX線回折パターンを示す。図3には、比較のため、硫黄を内包していない (empty) 単層カーボンナノチューブと二層カーボンナノチューブについての測定結果をあわせて示した。

単層カーボンナノチューブと二層カーボンナノチューブのプロファイルに表れているピークは、カーボンナノチューブの中空空間内において硫黄が規則的に配列した状態で内包されていることを示す。

[0022] 図3に、内包された硫黄の配列形態と、その配列における硫黄の間隔に対応するピークを例示する。グラフ中に複数のピークが表れているのは、X線回折パターンの測定に使用したサンプル中に、内径が異なるカーボンナノチューブが混在しているためで、カーボンナノチューブに内包されている硫黄原子の間隔 (結晶間隔) が異なるものが存在することによる。図3の単層カーボンナノチューブのプロファイルに示すように、硫黄内包単層カーボンナノ

チューブの場合もジグザグ型に硫黄が内包される場合もある。

[0023] 図3に示すXRDプロファイルは、一次元結晶に特有の非対称なプロファイルを示す。図4は、XRDプロファイルの一つのピークを拡大して示した例で、ピーク形状が非対称、すなわちカーボンナノチューブに内包された硫黄が一次元構造を備えることを示す。

回折ピークの半値幅 (ΔQ)から、カーボンナノチューブに内包された硫黄鎖のドメインサイズ ($\xi = 2\pi/\Delta Q$)を見積もることができる。XRDプロファイルから、硫黄内包単層カーボンナノチューブにおける硫黄鎖のドメインサイズは35~45nm、硫黄内包二層カーボンナノチューブにおける硫黄鎖のドメインサイズは90~160nmであった。

硫黄を内包したカーボンナノチューブの中空空間内では、硫黄は共有結合により鎖状構造を保持していると考えられる。上記ドメインサイズから、カーボンナノチューブに内包された硫黄は、硫黄原子が少なくとも数十個から数百個単位で並んだ、非常に長い、直線構造あるいはジグザグ構造の一次元結晶構造を構成すると考えられる。

[0024] (熱的安定性)

サンプルの温度を変えたときのXRDプロファイルから、カーボンナノチューブに内包された硫黄の規則的配列(結晶性構造)の熱的安定性を調べた。

図5(a)、(b)は、硫黄鎖が直線状に内包された単層カーボンナノチューブと二層カーボンナノチューブについて、サンプル温度を300~800Kの範囲で変えて測定したX線回折パターンの特定のピーク(直線構造に対応する)についての挙動を示している。

[0025] 図6は、サンプル温度を変えたときのXRDプロファイルのピーク位置から求めた、直線構造の硫黄鎖の硫黄原子間距離 d を示す。単層カーボンナノチューブに内包された硫黄鎖については、300~800Kの温度範囲において、安定的に規則的配列を保持している。また、二層カーボンナノチューブに内包された硫黄鎖については、室温から500Kまでは安定的に直線構造を保持しているが、500Kを超えると大きなピークシフトが表れる。これは、500K程度温度以

上に加熱すると、直線構造に由来する硫黄原子の間隔が伸びることを示す。

[0026] 図7 (a)、(b)は、同様に、硫黄鎖がジグザグ構造に内容された単層カーボンナノチューブと二層カーボンナノチューブについて、サンプル温度を300~800Kの範囲で変えて測定したX線回折パターンの特定のピーク（ジグザグ構造に対応する）の挙動を示す。

図8は、XRDプロファイルのピーク位置から求めた、硫黄の配列間隔 d を示す。硫黄鎖がジグザグ構造に内包された場合も、直線構造に内包された場合と同様に、単層カーボンナノチューブに内包された硫黄鎖については、300~800Kの温度範囲において安定的にジグザグ構造を保持し、二層カーボンナノチューブに内包された硫黄鎖については、室温から500Kまでは安定的にジグザグ構造を保持する一方、500Kを超えると硫黄原子の間隔が伸びることを示している。

[0027] 図5~8に示した測定結果は、カーボンナノチューブに内包された硫黄鎖は、真空中において、室温~500K程度の温度範囲において、安定的に直線構造あるいはジグザグ構造を保持すること、すなわちこの温度範囲においては、確実に一次元結晶構造を保持することを意味する。なお、500Kを超えた場合であっても、実験温度範囲においては、硫黄原子の間隔は伸びるものの、直線構造あるいはジグザグ構造は保持している。

[0028] (カーボンナノチューブ内の硫黄分布)

図9は、単層カーボンナノチューブ内の硫黄の分布を測定した結果を示す。図9では、硫黄内包単層カーボンナノチューブのTEM像と、TEM像に該当する部位（像の中心付近）における炭素元素マッピング像と、硫黄元素マッピング像を示す。

炭素元素マッピング像と硫黄元素マッピング像とを対比してみると、炭素が存在する位置と硫黄が存在する位置とが完全に一致している。この測定結果は、カーボンナノチューブ内に硫黄が高い充填率で内包されていることを示す。

[0029] 図10は、硫黄を内包した二層カーボンナノチューブTEM像と、TEM像に該

当する部位における炭素元素マッピング像と、硫黄元素マッピング像を示す。このサンプルの場合も、炭素位置と硫黄位置とが完全に一致し、カーボンナノチューブ内に硫黄が高い充填率で内包されていることがわかる。

[0030] 図11は、カーボンナノチューブ中における硫黄のXPSスペクトル(2sの硫黄)の例を示す。同様に、カーボンナノチューブの炭素(1sの炭素)のXPSスペクトルを計測し、スペクトルのピーク部分の面積比から、炭素と硫黄の比率を求め、カーボンナノチューブ中の硫黄の充填率を求めると、硫黄内包単層カーボンナノチューブについての硫黄充填率は16wt%、硫黄内包二層カーボンナノチューブについての硫黄充填率は8.8wt%であった。

[0031] 図12(a)、(b)は、硫黄内包単層カーボンナノチューブと、硫黄内包二層カーボンナノチューブについて、熱重量分析法により、カーボンナノチューブ中における硫黄の充填率を測定した結果を示す。燃焼条件は $\text{He}:\text{O}_2=8:2$ である。

グラフ内のカーブは微分スペクトルである。硫黄内包単層カーボンナノチューブは酸素存在下において600Kまで安定であり、図12(a)に示すように、硫黄を内包しない単層カーボンナノチューブとの比較から、硫黄の充填率は12wt%となる。

硫黄内包二層カーボンナノチューブは酸素存在下においては、900Kまで安定である。硫黄を内包しない二層カーボンナノチューブについての熱重量分析からは硫黄の充填率は明確に見積もることができなかった(図12(b))。

[0032] (硫黄鎖の金属化)

硫黄内包カーボンナノチューブの硫黄鎖の金属性を確かめるため、ラマン分光測定を行った。図13(a)は、硫黄内包単層カーボンナノチューブと硫黄を内包していない単層カーボンナノチューブについてのラマン分光スペクトルである。図13(b)は、硫黄内包二層カーボンナノチューブと硫黄を内包していない二層カーボンナノチューブについてのラマン分光スペクトルである。

[0033] 図13 (a) に示すラマン分光スペクトルでは、硫黄を内包していないカーボンナノチューブに比べて、硫黄を内包したカーボンナノチューブについては金属的なラマンバンドに相当するBWF (Breit-Wigner-Fano) が増大している。カーボンナノチューブに金属が接触するとBWFが増大する。すなわち、BWFが増大していることから、カーボンナノチューブに接触している硫黄鎖が金属化されていることがわかる。

図13 (b) に示すラマン分光スペクトルにおいても、硫黄鎖を内包した二層カーボンナノチューブのBWFが増大している。すなわち、二層カーボンナノチューブに内包された硫黄鎖が金属化されたことを示す。なお、二層カーボンナノチューブでは、金属化した硫黄鎖は内層のカーボンナノチューブのみに接触する。したがって、サンプル全体としてのBWFの増加率は、単層のカーボンナノチューブよりも劣っている。

[0034] (電気抵抗率の測定)

硫黄を内包していない単層カーボンナノチューブから作製したシート状のサンプルと、硫黄を内包した単層カーボンナノチューブから作製したシート状のサンプルについて、2~300Kの温度範囲にわたり、4端子法により電気抵抗率を測定した。

図14は、単層カーボンナノチューブについての測定結果を示す。300Kにおいては、硫黄内包単層カーボンナノチューブは、硫黄を内包していない単層カーボンナノチューブと比較して抵抗率が55%減少した。

硫黄を内包していない単層カーボンナノチューブからなるサンプルは、半導体的温度依存性を示し、低温になるとともに電気抵抗率が増大するのに対して、硫黄内包単層カーボンナノチューブからなるサンプルはほとんど温度依存性がみられない。2Kにおいては抵抗率が87%減少した。

[0035] 硫黄内包単層カーボンナノチューブからなるサンプルについて温度依存性がみられない理由は、カーボンナノチューブに内包された硫黄鎖が金属化したと考えることによって説明できる。

硫黄内包カーボンナノチューブの電子伝導パスとしては、カーボンナノチ

ューブの長手方向への伝導パス、カーボンナノチューブの幅方向への伝導パス、カーボンナノチューブに内包された硫黄の長手方向への伝導パスがある。上記測定結果は、カーボンナノチューブに内包された導電性硫黄による伝導パスが金属的な伝導パスと同様の作用を示すことを意味する。

[0036] 図15は、硫黄を内包していない二層カーボンナノチューブから作製したシート状のサンプルと、硫黄内包二層カーボンナノチューブから作製したシート状のサンプルについて、2~300Kの温度範囲にわたり、電気抵抗率を測定した結果を示す。

2~300Kの温度範囲にわたり、硫黄内包二層カーボンナノチューブからなるサンプルの抵抗率は、硫黄を内包していない二層カーボンナノチューブからなるサンプルと比較して抵抗率が減少している。300Kにおいては、硫黄内包二層カーボンナノチューブからなるサンプルの抵抗率は、硫黄を内包していない二層カーボンナノチューブからなるサンプルと比較して20%減少した。

[0037] 硫黄内包二層カーボンナノチューブの場合も、測定温度2~300Kにおいて電気抵抗率が低下している理由は、カーボンナノチューブに内包された硫黄鎖が金属化していることによると考えられる。ただし、二層カーボンナノチューブの場合は、金属化した硫黄鎖と物理的に相互作用するのは、内層のカーボンナノチューブであるため、硫黄内包による電気抵抗率の温度依存性の変化量は単層カーボンナノチューブの場合にみられたほどには顕著にあらわれない。これは、二層カーボンナノチューブの外層のカーボンナノチューブと、金属化した硫黄鎖とが物理的に隔離されているため、サンプル全体としての電気伝導に大きく寄与しないためであると考えられる。

[0038] 硫黄の金属化は、90GPa以上の極限条件下で発現する現象である。上記実験結果は、硫黄がカーボンナノチューブに内包されることにより、金属化されることを示唆するものであり、この硫黄が金属化される作用を利用すれば、硫黄とカーボンナノチューブとからなる新規な導電材料としての応用展開が可能である。

硫黄は天然資源として大量に存在するが、従来は、機能性材料としてはほ

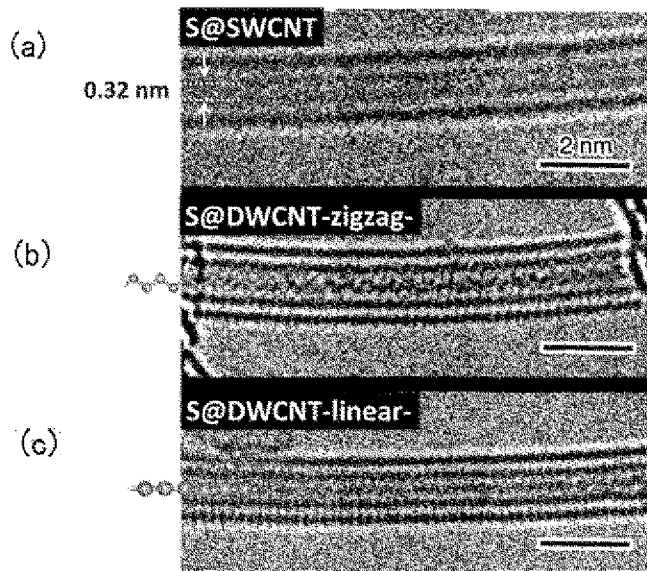
とんど利用されていない。本発明に係る硫黄を内包したカーボンナノチューブは、硫黄とカーボンナノチューブとの組み合わせにより、新規な導電材料としての用途を大きく開くものである。

請求の範囲

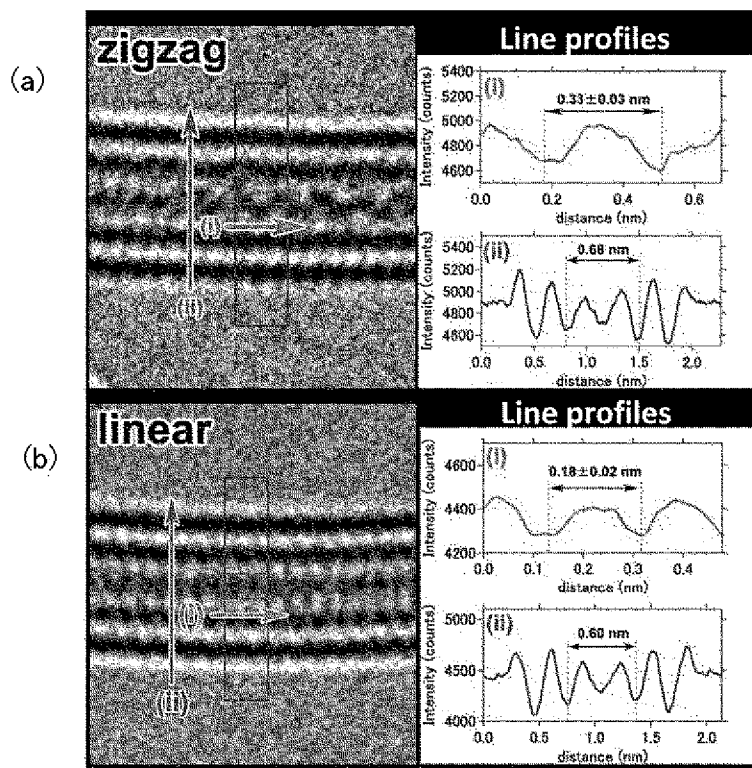
- [請求項1] 硫黄原子が鎖状に連なる硫黄鎖が内包されていることを特徴とするカーボンナノチューブ。
- [請求項2] 直線構造となる硫黄鎖が内包されていることを特徴とする請求項1記載のカーボンナノチューブ。
- [請求項3] 並列に2つの硫黄鎖が内包されていることを特徴とする請求項2記載のカーボンナノチューブ。
- [請求項4] ジグザグ構造となる硫黄鎖が内包されていることを特徴とする請求項1記載のカーボンナノチューブ。
- [請求項5] 前記硫黄鎖が、単層カーボンナノチューブに内包されていることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項記載のカーボンナノチューブ。
- [請求項6] 硫黄原子が鎖状に連なる硫黄鎖が内包されているカーボンナノチューブを含むことを特徴とするシート体。
- [請求項7] 直線構造となる硫黄鎖が内包されているカーボンナノチューブを含むことを特徴とする請求項6記載のシート体。
- [請求項8] ジグザグ構造となる硫黄鎖が内包されているカーボンナノチューブを含むことを特徴とする請求項6記載のシート体。
- [請求項9] カーボンナノチューブと硫黄とを密封容器に収容し、容器を真空密封する工程と、
前記真空密封した容器を718K以上の温度に加熱してカーボンナノチューブに硫黄を内包させる工程と、
カーボンナノチューブに硫黄を内包させた後、カーボンナノチューブの外面に付着した硫黄を除去する精製工程と、
を備えることを特徴とする硫黄鎖を内包するカーボンナノチューブの製造方法
- [請求項10] 前記精製工程においては、硫黄を内包させる工程により得られたカーボンナノチューブを二硫化炭素に加え、超音波照射してカーボンナ

ノチューブの分散液を調製し、このカーボンナノチューブの分散液を濾過する工程を備えることを特徴とする請求項9記載のカーボンナノチューブの製造方法。

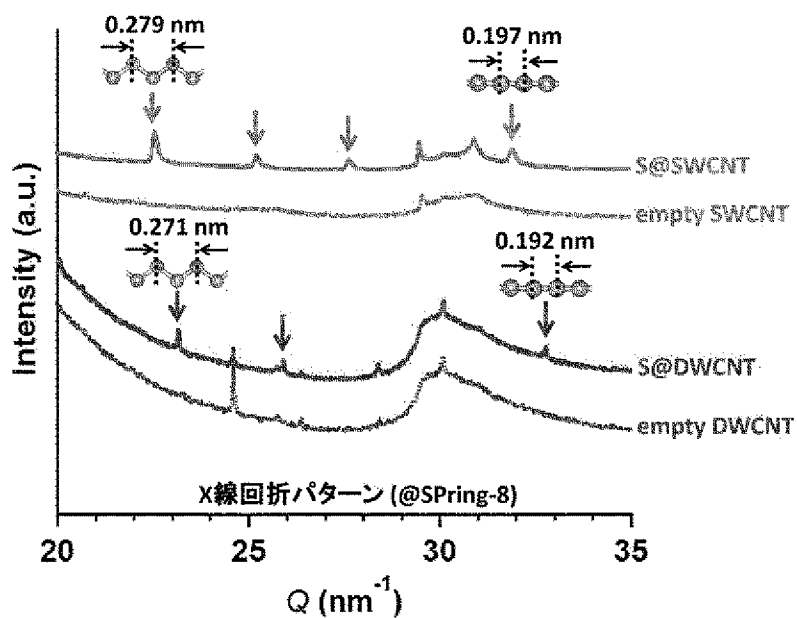
[圖1]



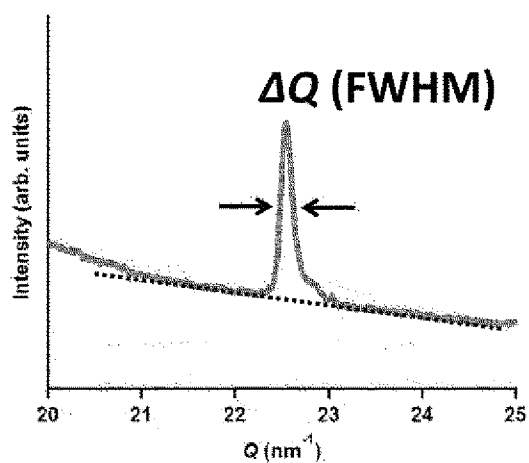
[圖2]



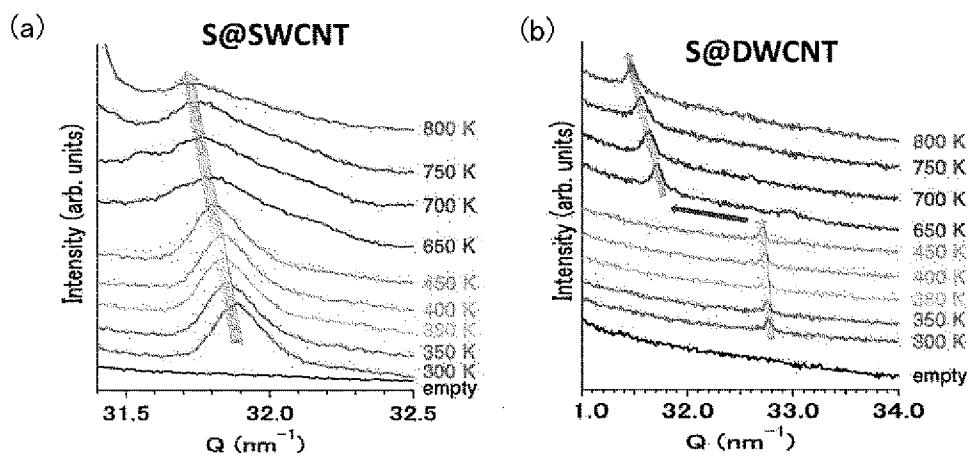
[図3]



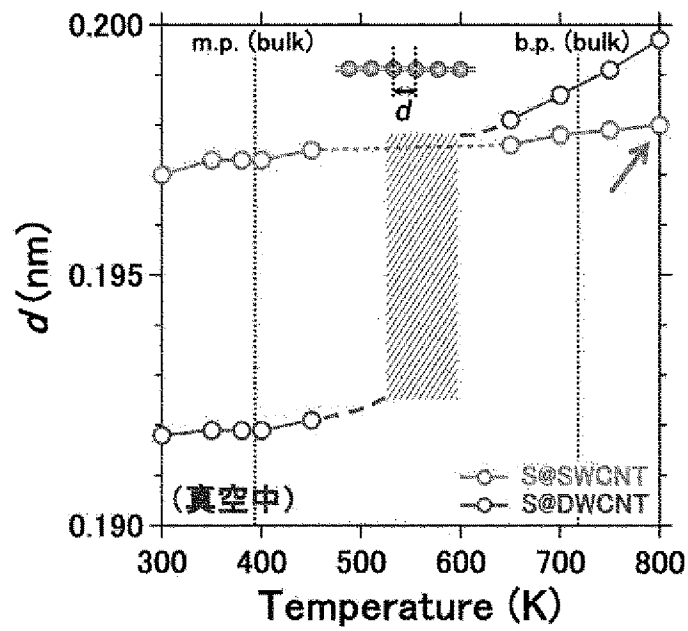
[図4]



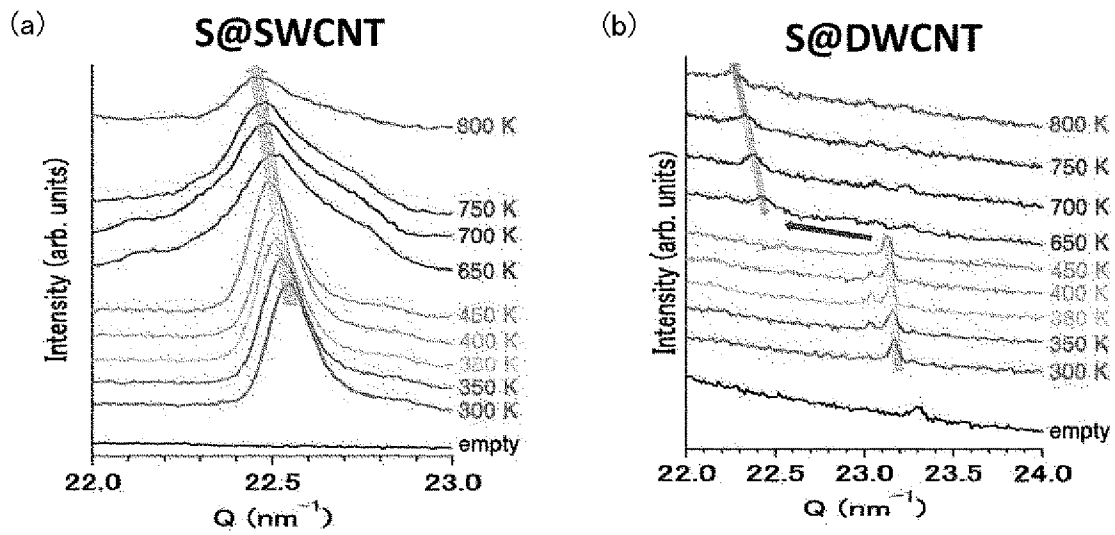
[図5]



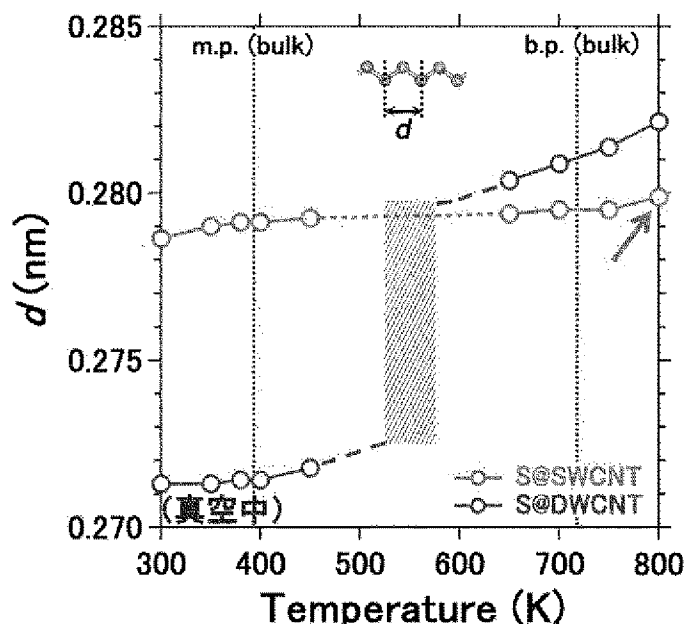
[図6]



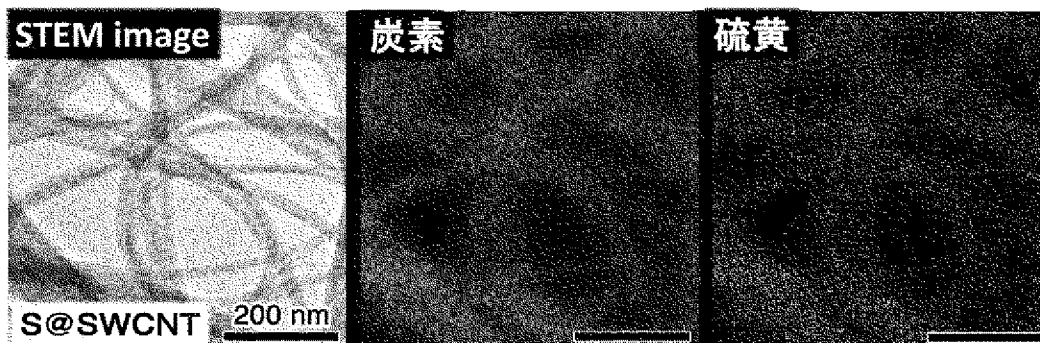
[図7]



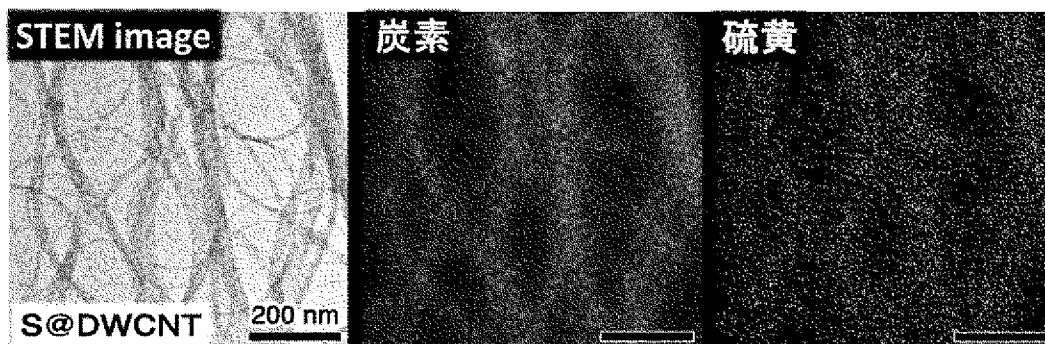
[図8]



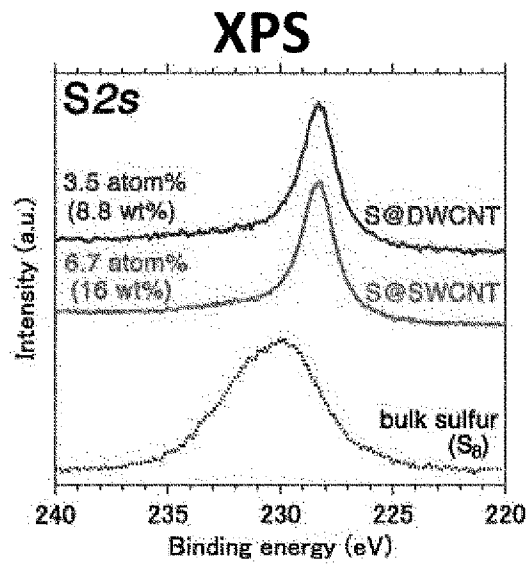
[図9]



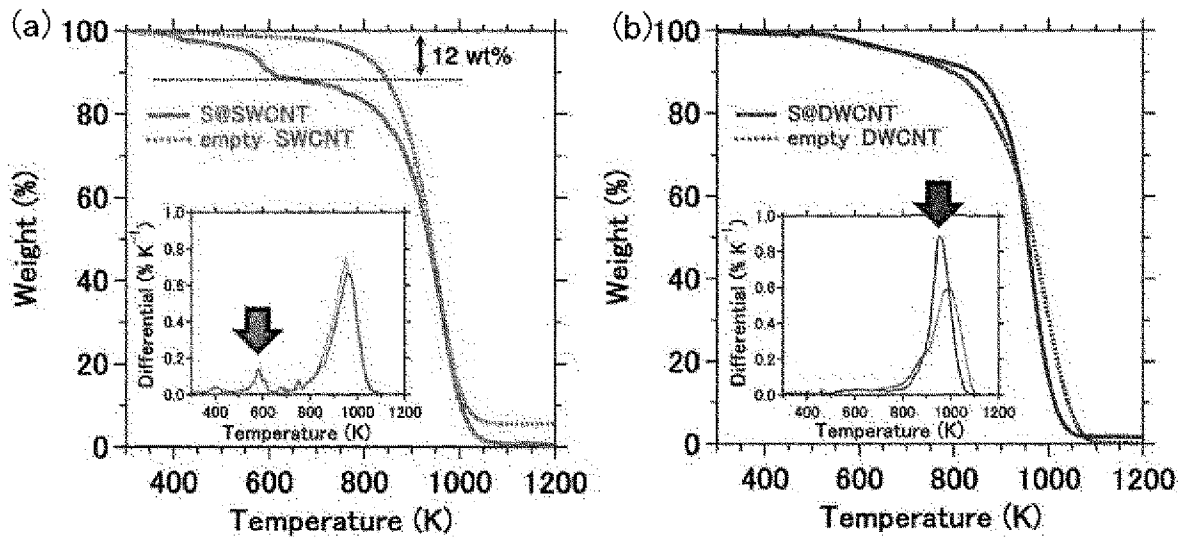
[図10]



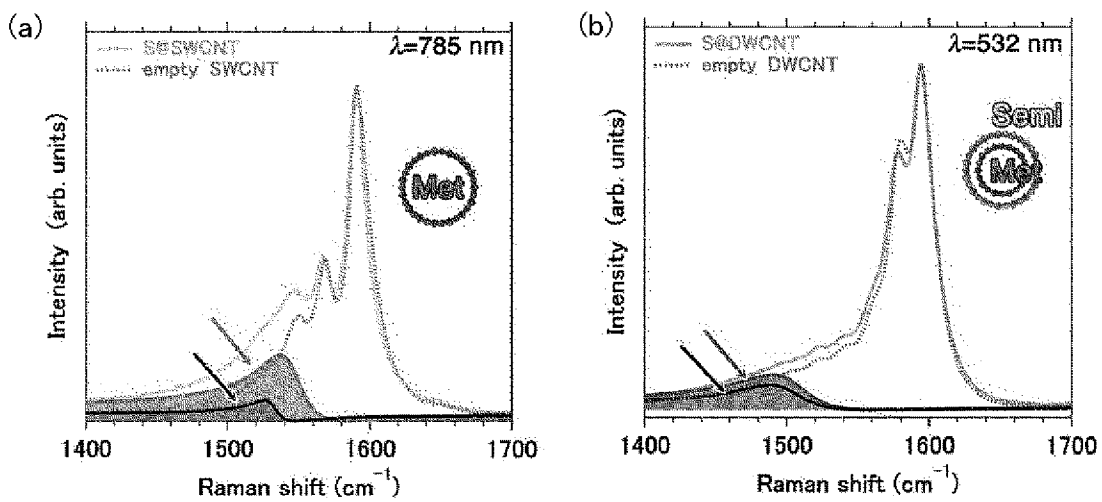
[11]



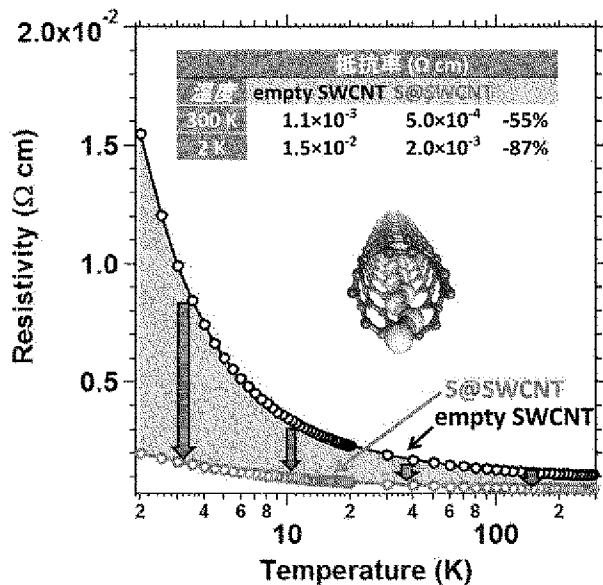
[12]



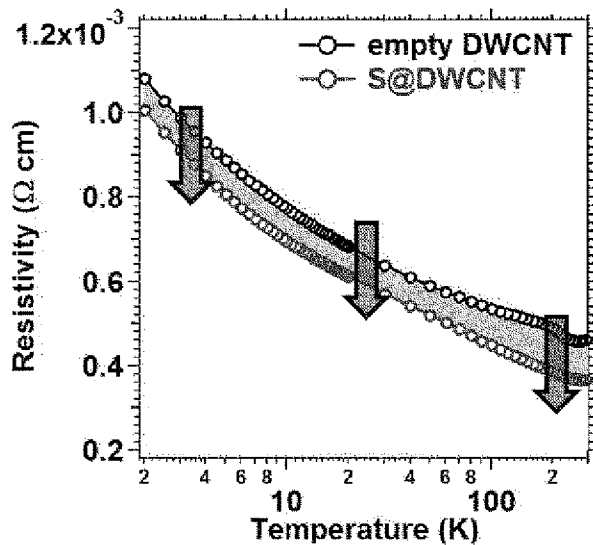
[13]



[圖14]



[圖15]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/081375

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C01B31/02(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C01B31/00-31/36

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Juchen GUO, Sulfur-Impregnated Disordered Carbon Nanotubes Cathode for Lithium-Sulfur Batteries, Nano Lett., 2011.09.19, 11, 4288-4294	1-10
A	JP 2007-234338 A (Equos Research Co., Ltd.), 13 September 2007 (13.09.2007), all pages (Family: none)	1-10
A	WO 2012/070184 A1 (Ulvac, Inc.), 31 May 2012 (31.05.2012), paragraphs [0025] to [0027] & US 2013/0209880 A1 & CN 103210525 A & TW 201246666 A	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 25 December, 2013 (25.12.13)	Date of mailing of the international search report 14 January, 2014 (14.01.14)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/081375

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/001152 A1 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FORDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.), 05 January 2012 (05.01.2012), page 16, lines 10 to 11; page 18, lines 25 to 26 & US 2013/0202961 A & EP 2589097 A & DE 102010030887 A & KR 10-2013-0042560 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01B31/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01B31/00-31/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2013年
日本国実用新案登録公報	1996-2013年
日本国登録実用新案公報	1994-2013年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus(JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	Juchen GUO, Sulfur-Impregnated Disordered Carbon Nanotubes Cathode for Lithium-Sulfur Batteries, Nano Lett., 2011.09.19, 11, 4288-4294	1-10
A	JP 2007-234338 A (株式会社エクォス・リサーチ) 2007.09.13, 全頁 (ファミリーなし)	1-10

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25.12.2013

国際調査報告の発送日

14.01.2014

国際調査機関の名称及びあて先

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

特許庁審査官 (権限のある職員)

伊藤 光貴

4G

4489

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2012/070184 A1 (株式会社アルバック) 2012.05.31, 段落 [0025] ~ [0027] & US 2013/0209880 A1 & CN 103210525 A & TW 201246666 A	1-10
A	WO 2012/001152 A1 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FORDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E. V.) 2012.01.05, 第16頁第10~11行、第18頁第25~26行 & US 2013/0202961 A & EP 2589097 A & DE 102010030887 A & KR 10-2013-0042560 A	1-10