

(19)日本国特許庁 ( J P )

# (12) 公開特許公報 ( A )

(11)特許出願公開番号

## 特開2003 - 206113

( P 2 0 0 3 - 2 0 6 1 1 3 A )

(43)公開日 平成15年7月22日(2003.7.22)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード <sup>*</sup>	(参考)
C01B 31/02	101	C01B 31/02	101	F 4G046

審査請求 有 請求項の数5 O L (全6頁)

(21)出願番号 特願2002 - 1803( P 2002 - 1803)

(22)出願日 平成14年1月8日(2002.1.8)

(71)出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72)発明者 飯島 澄男

愛知県名古屋市天白区平針 1 - 1110 - 40

2

(74)代理人 100093230

弁理士 西澤 利夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】カーボンナノチューブ・カーボンナノホーン複合体とその製造方法

(57)【要約】

【課題】 カーボンナノチューブおよびカーボンナノホーン集合体の表面をより有効に活用でき、利用可能性を拡大することができる新規なカーボンナノチューブ・カーボンナノホーン複合体とその製造方法を提供する。

【解決手段】 カーボンナノチューブとカーボンナノホーン集合体が分散されて凝集されているカーボンナノチューブ・カーボンナノホーン複合体とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 カーボンナノチューブとカーボンナノホーン集合体が分散されて凝集されていることを特徴とするカーボンナノチューブ・カーボンナノホーン複合体。

【請求項 2】 カーボンナノチューブを液溶媒に入れて超音波を照射し、カーボンナノチューブを液溶媒に分散させる工程 1 と、このカーボンナノチューブが分散された液溶媒にカーボンナノホーン集合体を加え、液溶媒を除去する工程 2 を含むことを特徴とするカーボンナノチューブ・カーボンナノホーン複合体の製造方法。

【請求項 3】 液溶媒が有機溶媒であ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・カーボンナノホーン複合体の製造方法。

【請求項 4】 工程 1 で得たカーボンナノチューブ分散液溶媒をろ過し、再度液溶媒に入れる工程 1 A を含むことを特徴とする請求項 2 または 3 記載のカーボンナノチューブ・カーボンナノホーン複合体の製造方法。

【請求項 5】 工程 1 A でろ過後のカーボンナノチューブを、酸素雰囲気中で加熱した後、液溶媒に入れる工程 1 B を含むことを特徴とする請求項 4 記載のカーボンナノチューブ・カーボンナノホーン複合体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この出願の発明は、カーボンナノチューブ・カーボンナノホーン複合体とその製造方法に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、カーボンナノチューブおよびカーボンナノホーン集合体の表面をより有効に活用でき、利用可能性を拡大することができる、新規なカーボンナノチューブ・カーボンナノホーン複合体とその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術とその課題】情報通信ならびに化学工業等の広い分野における利用の可能性を秘めた新しいナノ構造物質として、カーボンナノチューブおよびカーボンナノホーン集合体が注目を集め、その特性を利用した様々な応用研究が行われている。

【0003】カーボンナノチューブは、約 1 ~ 10 nm のナノメートルサイズの直径を持ち、長さは数  $\mu\text{m}$  に及ぶ円筒状炭素物質であり、極めて規則正しい六員環の連続構造を有しており、この微小で特異な形状や電気的特性等を利用して、燃料電池材料等の様々な応用が期待されている。

【0004】そして、カーボンナノホーン集合体は、カーボンナノチューブの先端が先端角約  $20^\circ$  の角（ホーン）状に尖った形状のカーボンナノホーンが、円錐状の先端部を外側にして放射状に集合し、直径約 100 nm 程度の球状集合体を形成したものである。このカーボンナノホーン集合体は、この独特な構造と、各種のガスを選択的に吸着する特性から、吸着材等としての利用が期

待されている。

【0005】これらのカーボンナノチューブおよびカーボンナノホーン集合体については、高い収率の得られる製造方法が既にいくつか提案されている。しかしながら、大量に製造されたカーボンナノチューブは、カーボンナノチューブ間に生じるファンデルワールス力によって数十本程度が集合した束（バンドル）を形成してしまい、これらを単独で分散させておくことは困難であった。一方の、カーボンナノホーン集合体は、非常に軽い炭素超微粒子であるため、大量に製造した場合であっても溶液中において簡単に分散させることができる。しかし、単独では、カーボンナノホーン集合体同士が密に凝集してしまい、カーボンナノホーン集合体特有の構造を有効に活用することはできないという問題があった。

【0006】そこで、この出願の発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、従来技術の問題点を解消し、カーボンナノチューブおよびカーボンナノホーン集合体の表面をより有効に活用でき、利用可能性を拡大することができる新規なカーボンナノチューブ・カーボンナノホーン複合体とその製造方法を提供することを課題としている。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】そこで、この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、以下の通りの発明を提供する。

【0008】すなわち、まず第 1 には、この出願の発明は、カーボンナノチューブとカーボンナノホーン集合体が分散されて凝集されていることを特徴とするカーボンナノチューブ・カーボンナノホーン複合体を提供する。

【0009】そして、この出願の発明は、第 2 には、カーボンナノチューブを液溶媒に入れて超音波を照射し、カーボンナノチューブを液溶媒に分散させる工程 1 と、このカーボンナノチューブが分散された液溶媒にカーボンナノホーン集合体を加え、液溶媒を除去する工程 2 を含むことを特徴とするカーボンナノチューブ・カーボンナノホーン複合体の製造方法を提供する。

【0010】また、この出願の発明は、上記の発明のカーボンナノチューブ・カーボンナノホーン複合体の製造方法において、第 3 には、液溶媒が有機溶媒であることを特徴とする製造方法を、第 4 には、工程 1 で得たカーボンナノチューブ分散液溶媒をろ過し、再度液溶媒に入れる工程 1 A を含むことを特徴とする製造方法を、第 5 には、工程 1 A でろ過後のカーボンナノチューブを、酸素雰囲気中で加熱した後、液溶媒に入れる工程 1 B を含むことを特徴とする製造方法を提供する。

## 【0011】

【発明の実施の形態】この出願の発明は、上記の通りの特徴を持つものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

【0012】まず、この出願の発明が提供するカーボン

ナノチューブ・カーボンナノホーン複合体は、カーボンナノチューブとカーボンナノホーン集合体が分散されて凝集されていることを特徴としている。この分散の状態は、カーボンナノチューブがバンドルを全く形成していないか、あるいは極少数本からなるバンドルとなって絡まり、その各々のカーボンナノチューブの間にカーボンナノホーン集合体がほぼ均一な分布状態で入り込んだ状態であり、カーボンナノチューブおよびカーボンナノホーン集合体のそれぞれが互いに分散され、互いの凝集を防いでいる。

【0013】したがって、この出願の発明のカーボンナノチューブ・カーボンナノホーン複合体において、例えば、カーボンナノホーン集合体に着目すると、カーボンナノホーン集合体に特有の表面構造である、カーボンナノホーン先端間に形成される空間を極めて有効に活用することができるようになる。また、カーボンナノチューブにおいても、バンドルが形成されないため、有効比表面積が増えることになる。

【0014】以上のようなこのカーボンナノチューブ・カーボンナノホーン複合体は、カーボンナノチューブを液溶媒に入れて超音波を照射し、カーボンナノチューブを液溶媒に分散させる工程1と、このカーボンナノチューブが分散された液溶媒にカーボンナノホーン集合体を加え、液溶媒を除去する工程2を含む、出願の発明のカーボンナノチューブ・カーボンナノホーン複合体の製造方法により製造することができる。

【0015】この出願の発明の方法において、カーボンナノチューブとしては、直径および長さ等に制限はなく、また円筒が一重の単層カーボンナノチューブあるいは円筒が複数の多層カーボンナノチューブのいずれであってもよく、カーボンナノチューブの内部容量や使用目的等に応じて任意のものを用いることができる。

【0016】また、カーボンナノホーン集合体についても同様でその直径等に制限はなく、カーボンナノホーンがダリアの花状に集合したダリア状カーボンナノホーン集合体あるいは花のつぼみ状に集合したつぼみ状カーボンナノホーン集合体のいずれであってもよく、使用目的等に応じて任意のものを用いることができる。

【0017】液溶媒についても各種のものを使用することができ、たとえば、水、二硫化炭素、酸等の無機溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素やアルコール、エーテル、およびその誘導体等の有機溶媒、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)、ポリエチレン(PE)、ポリ塩化ビニル(PVC)等の高分子およびこれらの混合物等を適宜選択して使用することができる。この出願の発明において、液溶媒として扱いやすいのは有機溶媒である。

【0018】この出願の発明の工程1では、この液溶媒にカーボンナノチューブを入れ、必要に応じてスターラー等で攪拌してカーボンナノチューブと液溶媒とをなじ

ませてから、超音波を照射する。ここで液溶媒に分散されたカーボンナノチューブは、超音波を照射されることによりバンドルがほぐされ、その一部は切断されたり欠陥および細孔等を形成し、また欠陥部で液溶媒分子と反応するなどする。すなわち、通常カーボンナノチューブはファンデルワールス力の強い凝集力のため速やかにバンドルを再形成してしまうが、この出願の発明の方法によると、カーボンナノチューブを構成するグラファイトシートの六員環ネットワークが不連続になり、カーボンナノチューブ間に作用するファンデルワールス力による凝集力が弱められ、分散状態を維持することができるようになるのである。

【0019】液溶媒に照射する超音波は、比較的エネルギーが強いものであることが好ましい。この超音波のエネルギーについては、使用するカーボンナノチューブ状態や液溶媒の種類、およびそれらの量、さらには超音波の照射時間等と関連するため一概には言えないが、グラファイトシートの六員環ネットワークを切断するために必要とされるエネルギーを供給することになる。具体的には、250~350W/cm<sup>2</sup>程度の超音波を3~6時間程度照射することを目安とすることができ、より具体的には、たとえば300W/cm<sup>2</sup>程度の超音波を5時間照射すること等が例示される。このとき、超音波供給手段のチップ等を直接液溶媒に接触させて超音波を照射することがより効果的である。

【0020】次いで、工程2では、このようにカーボンナノチューブが分散された液溶媒にカーボンナノホーン集合体を加え、必要に応じて均一になるよう攪拌し、ろ過する等して液溶媒を除去する。この出願の発明においては、カーボンナノチューブとカーボンナノホーン集合体の混合比について特に制限はなく、任意のものとしてすることができる。ただし、カーボンナノチューブとカーボンナノホーン集合体のいずれかが極端に多い場合には複合体としての収率が低下してしまうために好ましくない。そして液溶媒中に入れられたナノホーン集合体は、分散しているナノチューブの間に均一に入り込み、溶媒を除去した後もこの状態を保ったまま固体状態となる。この工程で、カーボンナノホーン集合体は、カーボンナノチューブの表面に物理吸着すると共に、カーボンナノチューブに形成された活性な切断部位あるいは欠陥および細孔部位等に化学吸着され、凝集と同時に絡み取られていく。これによって、上記の通りのこの出願の発明のカーボンナノチューブ・カーボンナノホーン複合体を得ることができる。

【0021】また、たとえばカーボンナノチューブを大量生産する場合等には製造工程でフラーレン、アモルファスカーボン、触媒金属粒子等が不純物として混入することがある。これらの不純物は、カーボンナノチューブの間隙に多くが付着しているそこで、この出願の発明においては、工程1Aとして、上記の工程1で得た液溶媒

をろ過することで、カーボンナノチューブが分散すると共に脱離した不純物を除去することなどを考慮することができる。ろ過後のカーボンナノチューブを新しい液溶媒に入れた後は、上記と同様の手順とすることができる。

【0022】さらにこの出願の発明においては、工程1Bとして、上記の工程1Aでろ過したカーボンナノチューブを液溶媒に入れる前に、酸素雰囲気中で加熱することなども考慮することができる。これによって、カーボンナノチューブと反応した液溶媒分子やさらなる残留不純物等を除去することができる。

【0023】このようにして得られたカーボンナノチューブ・カーボンナノホーン複合体は、超音波処理によって分散されたナノチューブ間にナノホーン集合体が入り込んだ構造を維持することができ、それぞれがお互いの凝集を防いでいる。したがって、カーボンナノホーン集合体の構造に特有の、ホーン先端間の空間を極めて有効に活用することができる。また、ナノチューブのバンドルを分散させ、ナノチューブの表面および内部をも有効に利用することが可能となる。

【0024】このカーボンナノチューブ・カーボンナノホーン複合体によると、たとえば、ガス吸着において、ナノホーン集合体単独で用いるより、比表面積を増加させることができるため、その吸着量増加が期待できる。また、燃料電池等の電解質材料の金属触媒担持材料として用いる場合、同じく比表面積の増加から、単位量あたりの担持量を増やすことができ、その性能向上が期待できる。

【0025】以下に実施例を示し、この発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。

#### 【0026】

【実施例】金属触媒としてCoとNiが添加されたグラファイトペレットをターゲットとし、1200、Ar気流下でNd:YAGレーザーの第2高調波によりアブレーションするレーザーアブレーション法によって単層カーボンナノチューブを製造した。この単層カーボンナノチューブは、不揃いの長さのものがおよそ50本程度凝集してバンドルを形成していた。

【0027】液溶媒として2%のポリメチルメタクリレート(PMMA)のモノクロロベンゼン(MCB)溶液を用い、このMCB溶液15mlと単層カーボンナノチューブおよそ5mgとをマグネチックスターラーで2時間混合した。このMCB溶液に、超音波発生装置の直径3mmのチップ(超音波発生用振動棒)を接触させて超音波を照射した。超音波処理の条件は、エネルギー300W/cm<sup>2</sup>、照射時間5時間とした。

【0028】超音波照射後のMCB溶液を細孔径20μmおよび5μmのフィルターでろ過することで、単層カーボンナノチューブとMCB溶液および不純物を分離し

た。さらにこの単層カーボンナノチューブから、残存しているMCBやアモルファスカーボン、フラーレン、カーボンナノカプセル等の炭素質の不純物を除去するために、さらに400、300Torr、100ml/minの酸素雰囲気中で30分間焼成処理を施した。

【0029】この単層カーボンナノチューブを再びMCB溶液に入れ、マグネチックスターラーで攪拌した。このとき、MCB溶液中で単層カーボンナノチューブは容易に分散され、攪拌後も凝集することなく分散状態を維持することが確認された。

【0030】この単層カーボンナノチューブが分散されたMCB溶液にカーボンナノホーン集合体を入れた。なお、使用したカーボンナノホーン集合体は、波長10.6μm、ビーム径10mmのCO<sub>2</sub>レーザーを、反応チャンパー(室温、760Torr、Ar雰囲気)内に設けた30×50mmのグラファイトターゲットに照射して発生させ、収集フィルター上に回収したものである。

【0031】再度、この溶液をマグネチックスターラーで攪拌し、ろ過して固体物を得た。この得られた物質を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した結果を図1に、透過型電子顕微鏡(TEM)で観察した結果を図2にそれぞれ示した。図1からは、カーボンナノチューブとカーボンナノホーン集合体が互いに均一に、よく混ざり合っている様子が確認された。高度に分散されたこの出願の発明のカーボンナノチューブ・カーボンナノホーン複合体が得られていることが確認された。また、図2からは、カーボンナノホーン集合体がカーボンナノチューブに絡まれ、両者のグラファイト層が複雑に入り組んでいる様子が観察された。これらから、カーボンナノホーン集合体は有孔カーボンナノチューブの表面に物理吸着すると共に、有孔カーボンナノチューブ表面において活性な細孔あるいは欠陥部位に化学吸着され、凝集と同時に絡み取られていくことが分かる。

【0032】もちろん、この発明は以上の例に限定されるものではなく、細部については様々な態様が可能であることは言うまでもない。

#### 【0033】

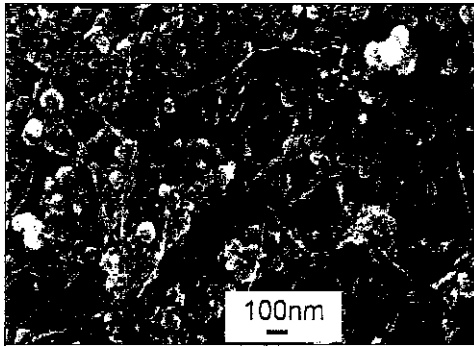
【発明の効果】以上詳しく説明した通り、この発明によって、カーボンナノチューブおよびカーボンナノホーン集合体の表面をより有効に活用でき、利用可能性を拡大することができる新規なカーボンナノチューブ・カーボンナノホーン複合体とその製造方法が提供される。

#### 【図面の簡単な説明】

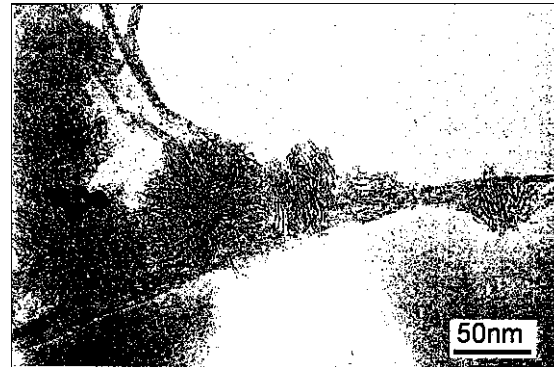
【図1】この出願の発明のカーボンナノチューブ・カーボンナノホーン複合体のSEM観察像の一例である。

【図2】この出願の発明のカーボンナノチューブ・カーボンナノホーン複合体のTEM観察像の一例である。

【図 1】



【図 2】



## 【手続補正書】

【提出日】平成 15 年 2 月 10 日 ( 2003 . 2 . 10 )

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 分散した複数のカーボンナノチューブ間に複数のカーボンナノホーン集合体が分散された状態であって、全体として凝集していることを特徴とするカーボンナノチューブ・カーボンナノホーン複合体。

【請求項 2】 カーボンナノチューブを液溶媒に入れて超音波を照射し、カーボンナノチューブを液溶媒に分散させる工程 1 と、このカーボンナノチューブが分散された液溶媒にカーボンナノホーン集合体を加え、液溶媒を除去する工程 2 を含むことを特徴とするカーボンナノチューブ・カーボンナノホーン複合体の製造方法。

【請求項 3】 液溶媒が有機溶媒であ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・カーボンナノホーン複合体の製造方法。

【請求項 4】 工程 1 で得たカーボンナノチューブ分散液溶媒をろ過し、再度液溶媒に入れる工程 1 A を含むことを特徴とする請求項 2 または 3 記載のカーボンナノチューブ・カーボンナノホーン複合体の製造方法。

【請求項 5】 工程 1 A でろ過後のカーボンナノチューブを、酸素雰囲気中で加熱した後、液溶媒に入れる工程 1 B を含むことを特徴とする請求項 4 記載のカーボンナ

ノチューブ・カーボンナノホーン複合体の製造方法。

## 【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】すなわち、まず第 1 には、この出願の発明は、分散した複数のカーボンナノチューブ間に複数のカーボンナノホーン集合体が分散された状態であって、全体として凝集していることを特徴とするカーボンナノチューブ・カーボンナノホーン複合体を提供する。

## 【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】まず、この出願の発明が提供するカーボンナノチューブ・カーボンナノホーン複合体は、分散した複数のカーボンナノチューブ間に複数のカーボンナノホーン集合体が分散された状態であって、全体として凝集していることを特徴としている。この分散の状態は、カーボンナノチューブがバンドルを全く形成していないか、あるいは極少数本からなるバンドルとなって絡まり、その各々のカーボンナノチューブの間にカーボンナノホーン集合体がほぼ均一な分布状態で入り込んだ状態であり、カーボンナノチューブおよびカーボンナノホーン集合体のそれぞれが互いに分散され、互いの凝集を防いでいる。

フロントページの続き

(72)発明者 湯田坂 雅子  
茨城県つくば市東光台 2 - 8 - 3

(72)発明者 小塩 明  
茨城県つくば市二の宮 2 - 15 - 4 - 406  
Fターム(参考) 4G046 CA00 CA04 CB01 CC05 CC10