

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02003/099717

発行日 平成17年9月22日 (2005. 9. 22)

(43) 国際公開日 平成15年12月4日 (2003. 12. 4)

(51) Int. Cl.⁷

C01B 31/02
H01M 4/96

F I

C01B 31/02 1 O 1 F
H01M 4/96 B

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)

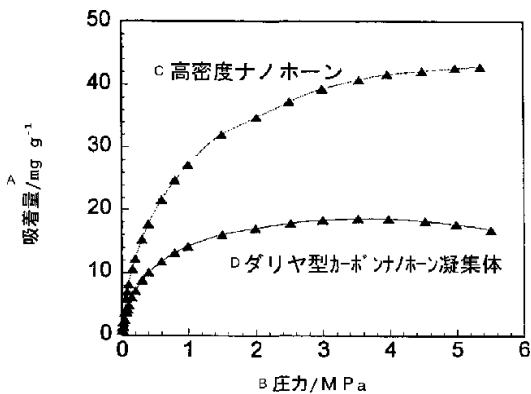
出願番号	特願2004-507381 (P2004-507381)	(71) 出願人	503360115 独立行政法人科学技術振興機構 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(21) 国際出願番号	PCT/JP2003/001927	(71) 出願人	000004237 日本電気株式会社 東京都港区芝五丁目7番1号
(22) 国際出願日	平成15年2月21日 (2003. 2. 21)	(74) 代理人	100093230 弁理士 西澤 利夫
(31) 優先権主張番号	特願2002-153101 (P2002-153101)	(72) 発明者	飯島 澄男 愛知県名古屋市天白区平針1-1110-402
(32) 優先日	平成14年5月27日 (2002. 5. 27)	(72) 発明者	湯田坂 雅子 茨城県つくば市東光台2-8-3
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	村田 克之 千葉県習志野市鷺沼1-5-11-303
(81) 指定国	CN, JP, US		最終頁に続く

特許法第30条第1項適用申請有り

(54) 【発明の名称】 高密度カーボンナノホーンとその製造方法

(57) 【要約】

複数のカーボンナノホーン凝集体を有機溶媒に分散させたのち、この有機溶媒を蒸発させ、析出したカーボンナノホーン凝集体を加圧することで、複数のカーボンナノホーン凝集体が高密度に凝集された高密度カーボンナノホーンとし、カーボンナノホーン凝集体が高密度化されたのみならず、吸着特性がより高められた高密度カーボンナノホーンとその製造方法とする。



A.. ADSORPTION (mg g⁻¹)
B.. PRESSURE (MPa)
C.. HIGH-DENSITY NANOHORNS
D.. DAHLIA-SHAPED CARBON NANOHORN AGGREGATES

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複数のカーボンナノホーン凝集体を、高密度に凝集させた固体であることを特徴とする高密度カーボンナノホーン。

【請求項 2】

カーボンナノホーン凝集体が、ダリア状カーボンナノホーン凝集体、つぼみ状カーボンナノホーン凝集体、あるいはその混合物であることを特徴とする請求項 1 記載の高密度カーボンナノホーン。

【請求項 3】

カーボンナノホーン凝集体が、カーボンナノホーン管壁に開孔を有することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の高密度カーボンナノホーン。

10

【請求項 4】

カーボンナノホーン凝集体そのものよりも高密度、比表面積および細孔容量が高められていることを特徴とする請求項 1 ないし 3 いずれかに記載の高密度カーボンナノホーン。

【請求項 5】

カーボンナノホーン凝集体そのものよりも体積当たりおよび重量当たりのガス吸着量が多いことを特徴とする請求項 1 ないし 3 いずれかに記載の高密度カーボンナノホーン。

【請求項 6】

複数のカーボンナノホーン凝集体を有機溶媒に分散させたのち、この有機溶媒を蒸発させることを特徴とする高密度カーボンナノホーンの製造方法。

20

【請求項 7】

複数のカーボンナノホーン凝集体を有機溶媒に分散させたのち、超音波を照射することを特徴とする請求項 6 記載の高密度カーボンナノホーンの製造方法。

【請求項 8】

複数のカーボンナノホーン凝集体を加圧することを特徴とする高密度カーボンナノホーンの製造方法。

【請求項 9】

複数のカーボンナノホーン凝集体を有機溶媒に分散させたのち、この有機溶媒を蒸発させ、析出したカーボンナノホーン凝集体を加圧することを特徴とする高密度カーボンナノホーンの製造方法。

30

【請求項 10】

10 MPa 以上の圧力で加圧することを特徴とする請求項 8 または 9 記載の高密度カーボンナノホーンの製造方法。

【請求項 11】

予めカーボンナノホーン凝集体を化学修飾してカーボンナノホーン凝集体同士の親和力を高めておくことを特徴とする請求項 6 ないし 10 いずれかに記載の高密度ナノホーンの製造方法。

【請求項 12】

カーボンナノホーン凝集体が、ダリア状カーボンナノホーン凝集体、つぼみ状カーボンナノホーン凝集体、あるいはその混合物であることを特徴とする請求項 6 ないし 11 いずれかに記載の高密度ナノホーンの製造方法。

40

【請求項 13】

カーボンナノホーン凝集体が、カーボンナノホーンの管壁に開孔を設けられていることを特徴とする請求項 6 ないし 12 いずれかに記載の高密度ナノホーンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

技術分野

この出願の発明は、高密度カーボンナノホーン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、カーボンナノホーン凝集体が高密度化されたのみならず、吸着特性がより高められた高密度カーボンナノホーンとその製造方法に関するものである。

50

背景技術

この出願の発明者らが見出したカーボンナノホーン凝集体は、管状の単層カーボンナノチューブの一端が円錐状となった形状を有するカーボンナノホーンが、直径80～100nm程度の球状に集合したものであり、その角状の先端部を外にして集合したダリア状カーボンナノホーン凝集体や、その表面に角状の突起が見られず、滑らかな表面を有するつぼみ状カーボンナノホーン凝集体が知られている。そして、この出願の発明者らは、これらのカーボンナノホーン凝集体は、グラファイトが構成単位であるため軽量で化学的に安定で、一切の活性化処理無しで吸着機能を有することから、吸着材等の新しい機能材として利用できること(特願2000-358362)や、カーボンナノホーンの壁部および先端部を開口することで、カーボンナノホーンの表面だけでなくその内部にまで被吸着物質

10

を吸着させることができ、また選択吸着特性や、高効率の分子ふるい機能などを示すことから、より高性能かつ高機能な新しいカーボンナノホーン吸着材が実現できること(特願2002-20773)などを見出している。

このようにカーボンナノホーン吸着材の吸着能は優れたものであるが、たとえば水素ガス吸蔵体、メタンガス吸蔵体、あるいは燃料電池等への応用を考慮した場合、決して十分なものとはいえなかった。

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、カーボンナノホーン凝集体が高密度化されたのみならず、吸着特性がより高められた高密度カーボンナノホーンとその製造方法を提供することを課題としている。

20

発明の開示

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。

すなわち、まず第1には、この出願の発明は、複数のカーボンナノホーン凝集体を、高密度に凝集させた固体であることを特徴とする高密度カーボンナノホーンを提供する。

そしてこの出願の発明は、上記の発明について、第2には、カーボンナノホーン凝集体が、ダリア状カーボンナノホーン凝集体、つぼみ状カーボンナノホーン凝集体、あるいはその混合物であることを特徴とする高密度カーボンナノホーンを、第3には、カーボンナノホーン凝集体が、カーボンナノホーン管壁に開孔を有することを特徴とする高密度カーボンナノホーンを、第4には、カーボンナノホーン凝集体そのものよりも高密度、比表面積

30

および細孔容量が高められていることを特徴とする高密度カーボンナノホーンを、第5には、カーボンナノホーン凝集体そのものよりも体積当たりおよび重量当たりのガス吸着量が多いことを特徴とする高密度カーボンナノホーンを提供する。

またこの出願の発明は、第6には、複数のカーボンナノホーン凝集体を有機溶媒に分散させたのち、この有機溶媒を蒸発させることを特徴とする高密度カーボンナノホーンの製造方法を、第7には、この複数のカーボンナノホーン凝集体を有機溶媒に分散させたのち、超音波を照射することを特徴とする高密度カーボンナノホーンの製造方法を、第8には、複数のカーボンナノホーン凝集体を加圧することを特徴とする高密度カーボンナノホーンの製造方法を、第9には、複数のカーボンナノホーン凝集体を有機溶媒に分散させたのち、この有機溶媒を蒸発させ、析出したカーボンナノホーン凝集体を加圧することを特徴と

40

する高密度カーボンナノホーンの製造方法を、第10には、10MPa以上の圧力で加圧することを特徴とする高密度カーボンナノホーンの製造方法を提供する。

そして、この出願の発明は、上記発明の方法において、第11には、予めカーボンナノホーン凝集体を化学修飾してカーボンナノホーン凝集体同士の親和力を高めておくことを特徴とする高密度ナノホーンの製造方法を、第12には、カーボンナノホーン凝集体が、ダリア状カーボンナノホーン凝集体、つぼみ状カーボンナノホーン凝集体、あるいはその混合物であることを特徴とする高密度ナノホーンの製造方法を提供する。

発明を実施するための最良の形態

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。

50

まず、この出願の発明が提供する高密度カーボンナノホーンは、カーボンナノホーン凝集体が、高密度に凝集された固体であることを特徴としている。このカーボンナノホーン凝集体としては、複数のカーボンナノホーンが角状の先端部を外にして集合したダリヤ状カーボンナノホーン凝集体や、その表面に角状の突起が見られず、滑らかな表面を有するつぼみ状カーボンナノホーン凝集体、さらにはそれらの混合物等とすることができる。また加えて、これらのカーボンナノホーン凝集体は、そのカーボンナノホーンの管壁に開孔が設けられたものであってもよい。

そしてこの出願の発明において、高密度とは、嵩密度が 0.5 mg/ml 以上、実際的にはおよそ $0.5 \sim 2.5 \text{ mg/ml}$ 程度の範囲のものであることを示している。これは、たとえば、一般的な製造されたままのダリヤ状カーボンナノホーン凝集体の嵩密度が $0.01 \sim 0.05 \text{ mg/ml}$ 程度であることと比べて10倍以上の高い値である。

このように、この出願の発明の高密度カーボンナノホーンは、通常のカーボンナノホーン凝集体そのものよりも嵩密度が高められたものであるが、さらにその構造を詳細に検討すると、単位体積当たりの比表面積および細孔（ミクロ孔）容量についても増大されている。具体的に例示すると、たとえば、製造されたままのダリヤ状カーボンナノホーン凝集体についての単位体積当たりの比表面積および細孔容量の代表的な値が、それぞれ $308 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 0.11 ml/g であるのに対して、この出願の発明の高密度カーボンナノホーンは、それぞれ $350 \sim 600 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.13 \sim 0.40 \text{ ml/g}$ にまで増大されたものとして実現されることになる。そして驚くべきことに、開孔を有するダリヤ状カーボンナノホーン凝集体からなるこの出願の発明の高密度カーボンナノホーンについては、これらの値は、それぞれ $1000 \sim 1200 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.4 \sim 0.7 \text{ ml/g}$ と、著しく増大されることになる。

また、このような構造的長から、この出願の発明の高密度カーボンナノホーンは、吸着特性についても、カーボンナノホーン凝集体そのものよりも体積当たりおよび重量当たりのガス吸着量が高められることになる。すなわち、具体的には、たとえば、製造されたままのダリヤ状カーボンナノホーン凝集体の重量当たり（体積当たり）のメタンガス吸着量が、 303 K 、 3.5 MPa で $15 \sim 20 \text{ mg/g}$ （およそ 10 mg/ml ）であるのに対し、この出願の発明の高密度カーボンナノホーンのメタンガス吸着量は $35 \sim 40 \text{ mg/g}$ （およそ 25 mg/ml ）と、約2倍以上にも高められることになる。この高密度カーボンナノホーンの吸着特性は、ここに例示したメタンガス以外にも、水素、ヘリウムを除く殆どの気体について向上されることが確認されている。

以上のようなこの出願の発明の高密度カーボンナノホーンは、たとえば下記に示すような、この出願の発明が提供する高密度カーボンナノホーンの製造方法により製造することができる。すなわち、この出願の発明の高密度カーボンナノホーンの製造方法は、

1. 複数のカーボンナノホーン凝集体を有機溶媒に分散させたのち、この有機溶媒を蒸発させるようにする、

2. 複数のカーボンナノホーン凝集体を加圧するようにする、

あるいは、

3. 複数のカーボンナノホーン凝集体を有機溶媒に分散させたのち、この有機溶媒を蒸発させ、析出したカーボンナノホーン凝集体を加圧するようにする

等といった方法である。

これらの高密度カーボンナノホーンの製造方法において、出発材料としてのカーボンナノホーン凝集体は、前記のとおりダリヤ状カーボンナノホーン凝集体や、つぼみ状カーボンナノホーン凝集体、さらにこれらに開孔を設けたもの、またそれらの混合物等を用いることができる。比表面積、細孔容量および吸着容量等を増大させるためには、カーボンナノホーン管壁に開孔を有するカーボンナノホーン凝集体を用いることが好ましい。

上記の1つ目の方法においては、この出発材としてのカーボンナノホーン凝集体を有機溶媒に分散させるようにしている。この有機溶媒としては、実際的には、カーボンナノホーン凝集体を分散させることができるものであれば有機溶媒に限らず各種の溶媒を用いることができる。この有機溶媒としてはその種類等に制限はなく、ベンゼン、トルエン、キシ

10

20

30

40

50

レン等の炭化水素や、エタノール、メタノール、エチレングリコール、グリセリン等のアルコール、ジエチルエーテル等のエーテル、およびエステル等のその誘導体等、各種の有機溶媒等を用いることができる。簡便のためには、常温でも高い蒸気圧を持ち、常圧での沸点が低い揮発性の有機溶媒を用いることが好ましく、たとえば、エチルエーテル、エタノール、酢酸エチル、ベンゼン、ヘキサン等の、所望の製造雰囲気温度付近で揮発性を有する有機溶媒を用いることが簡便なものとして例示される。

一方で、この有機溶媒は、得られる高密度カーボンナノホーンの細孔構造にやや影響を与えることから、この点を考慮して有機溶媒を選択することもできる。具体的に一例をあげてみると、たとえば、有機溶媒としてエタノールを用いた場合には、得られた高密度カーボンナノホーンの比表面積および細孔（ミクロ孔）容量がそれぞれ、 $509 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 $0.20 \text{ ml} / \text{g}$ であったのに対し、グリセリンを用いた場合には、 $385 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 $0.16 \text{ ml} / \text{g}$ となることが例示される。

カーボンナノホーン凝集体を分散させる有機溶媒の量については特に制限はなく、有機溶媒中でカーボンナノホーン凝集体が凝集することなく、各々が分散された状態が得られる程度の量とすることができる。ただし、カーボンナノホーン凝集体に対する有機溶媒の量が多すぎる場合には、次の蒸発の効率が低下することになるため、目安としては、たとえば、カーボンナノホーン凝集体 100 mg に対して、有機溶媒を 10 ml 以上、たとえば数 10 ml 程度とすることが例示される。このカーボンナノホーン凝集体の分散にあたっては、必要に応じて、攪拌等の操作を行なうことができる。

そしてこの出願の発明においては、カーボンナノホーン凝集体を有機溶媒に分散させたのち、超音波を照射するようにしてもよい。この超音波の照射は、カーボンナノホーン凝集体を有機溶媒中の分散させるとともに、その配置（詰まり具合）を最密充填に近づける効果を得ることができる。液溶媒に照射する超音波は、使用するカーボンナノチューブの状態や液溶媒の種類、およびそれらの量等と関連するため一概には言えないが、エネルギーが $250 \text{ W} / \text{cm}^2$ 未満のものを $5 \sim 30$ 分程度照射することを目安とすることができる。

また一方で、 $250 \sim 350 \text{ W} / \text{cm}^2$ 程度の比較的エネルギーの強い超音波を $5 \sim 30$ 分程度照射することもできる。この比較的強い超音波の照射は、グラフィッ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り、開孔を設けられた高密度カーボンナノホーンを簡便に製造することができる。ただし、この場合も、最後はエネルギーが $250 \text{ W} / \text{cm}^2$ 未満の超音波を照射することが望ましい。

有機溶媒に分散されたカーボンナノホーン凝集体は、有機溶媒を蒸発させることで徐々に析出し始める。この有機溶媒はゆっくりと完全に蒸発させることが好ましく、たとえば有機溶媒としてエタノールを用いる場合には、室温にて自然に蒸発乾固させることが好ましい例として示される。もちろん、溶媒の種類等によっては、簡便のために、有機溶媒の蒸発に際して、たとえば加熱処理、真空処理、またはこれらを組み合わせて施すこと等も可能とされる。この析出に際して、カーボンナノホーン凝集体は自然に最密充填構造を形成するため、カーボンナノホーン凝集体同士が効率よい配置で接近したこの出願の発明の高密度カーボンナノホーンが得られることになる。

上記の2つ目の方法においては、カーボンナノホーン凝集体を加圧することで機械的にカーボンナノホーン凝集体同士を接近させて、この出願の発明の高密度カーボンナノホーンを得るようにしている。この場合の加圧の方法は特に制限されないが、カーボンナノホーン凝集体に加える圧力としては、 5 MPa 以上、より好ましくは $10 \sim 50 \text{ MPa}$ 程度、より具体的には 50 MPa 程度とすることが例示される。この圧力により、得られる高密度カーボンナノホーンの強度をある程度所望のものとするすることができる。たとえば $5 \sim 10 \text{ MPa}$ 程度の圧力では、固体として高密度カーボンナノホーンを得ることができるものの、もろいものになってしまう。なお、出発材料として開孔のないカーボンナノホーン凝集体を用いる場合には、この出願の発明における高密度は簡便に達成される。もちろん、ここで、カーボンナノホーン凝集体を所望の形状に加圧成形することなどもできる。

この2つ目の方法により得られた高密度カーボンナノホーンは最密構造をとらないため、

10

20

30

40

50

1つ目の方法により得られたものに比べてやや疎な構造であるものの、カーボンナノホーン凝集体同士のつながり自体は同じであると考えられる。ただ、透過型電子顕微鏡(TEM)観察からは、加圧によりナノホーン先端部の構造が変化している可能性が見てとれる。

そして、上記の3つ目の方法においては、1つ目の方法に引き続いて2つ目の方法を施すようにしており、カーボンナノホーン凝集体同士を、効率よい配置とした後により接近させるようにして、さらに嵩密度が高められた高密度カーボンナノホーンを得るようにしている。

このようにこの出願の発明の3通りの方法で得られる高密度カーボンナノホーンは、有機溶媒および加圧の有無、そしてその種類あるいは条件によって、個々のカーボンナノホーン凝集体の配置が変化され、細孔の構造もが変わってくることになる。従って、たとえばこの出願の発明の高密度カーボンナノホーンを吸着材として用いる場合には、その吸着能についても調整が可能であって、所望の細孔構造を有する吸着剤の実現が容易に可能とされることになる。

10

加えてこの出願の発明においては、出発材料のカーボンナノホーン凝集体を予め化学修飾しておき、カーボンナノホーン凝集体同士の親和力を高めておくことなどを考慮することができる。たとえば、カーボンナノホーン凝集体を予めベンゼンやアミノ基等で修飾することで、高密度カーボンナノホーンにおけるカーボンナノホーン凝集体の配向を良好なものとして得られることなどが例示される。これによって、カーボンナノホーン凝集体同士を互いにより接近させることができ、嵩密度がより高められた高密度カーボンナノホーンを得ることができる。

20

以上のこの出願の発明の方法は、一見極めて単純ではあるものの、このような簡便な方法により、一つの粒子としてのカーボンナノホーン凝集体を最密充填構造とし、またより近接して配置させることを可能としているのである。

たとえばガス貯蔵用の吸着材に求められる条件は、高い比表面積および十分に発達したマイクロ細孔を有することに加えて、嵩密度が高いことである。したがって、この出願の発明の高密度ナノホーンは、ガス貯蔵を目的とする吸着材として極めて有用であるといえる。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。

実施例

(実施例1)

ダリア型カーボンナノホーン凝集体をエタノールに分散し、エタノールをゆっくりと蒸発させた後、 50 kgf/cm^2 で加圧することで、ペレット状の高密度カーボンナノホーンを得た。

この高密度カーボンナノホーンの嵩密度を調べ、表1に記した。この高密度カーボンナノホーンの嵩密度は $0.6\sim 0.8\text{ g/cm}^3$ であり、用いたダリア型カーボンナノホーン凝集体および一般的な活性炭よりも高密度であることが確認された。

30

表 1

試 料	高密度 (g/cm^3)
As-grown ダリア型 カーボンナノホーン凝集体	0.05-0.01
高密度ナノホーン	0.6-0.8
活性炭 A	0.44
高密度活性炭 A	0.75
活性炭 B	0.30
高密度活性炭 B	0.50

10

(実施例 2)

実施例 1 で作製した高密度カーボンナノホーン (A) と、ダリア型 SWNH 凝集体をエタノールに分散してエタノールをゆっくりと蒸発させることで作製した高密度カーボンナノホーン (B)、およびダリア型カーボンナノホーン凝集体 (C) について、窒素ガス吸着特性を調べた。その結果を図 1 および表 2 に示した。

20

表 2

試 料	表面積 (mm^2/g)	細孔容積 (cm^3/g)	細孔深さ (nm)
(A) 高密度ナノホーン	620	0.20	1.0
(B) 高密度ナノホーン	360	0.14	1.0
(C) As-grown ダリア型 カーボンナノホーン凝集体	320	0.11	1.0

30

出発材である作製したままのダリア型カーボンナノホーン凝集体 (C) に比べて、この出願の発明の高密度ナノホーン (A) (B) のほうが吸着特性が高められていることが確認された。また、エタノール蒸発により高密度化された高密度ナノホーン (B) に比べて、さらに加圧を施した高密度ナノホーン (A) の吸着特性は、著しく高められていることが確認された。これら (A) (B) の吸着表面積および細孔容積についても、(C) に比べて明らかに増大されていることがわかった。

(実施例 3)

ダリア型カーボンナノホーン凝集体をエタノールに分散し、エタノールをゆっくりと蒸発させた後、 $50 \text{ kgf}/\text{cm}^2$ で加圧することで、ペレット状の高密度カーボンナノホーンを得た。この高密度カーボンナノホーンと、ダリア型カーボンナノホーン凝集体について、メタンガスの吸着特性調べ、その結果を図 2 に示した。また、 3.5 MPa におけるメタンガス吸着量を表 3 に示した。

40

表 3

試 料	吸着量 (mg/g)
(A) 高密度ナノホーン	40
(C) As-grown ダリヤ型 カーボンナノホーン凝集体	19

メタンガスの吸着特性についても、この出願の発明の高密度ナノホーンは、製造したままのダリア型カーボンナノホーン凝集体よりも優れていることが示された。とくに、3.5 MPa以上では、高密度ナノホーンのメタンガス吸着量は、製造したままのダリア型カーボンナノホーン凝集体の2倍以上となった。

(実施例4)

420 で加熱処理をしたダリア型カーボンナノホーン凝集体を過酸化水素水溶液に混合して24時間浸漬後、ろ過してろ過物を60 にて乾燥した。次いでこのダリア型カーボンナノホーン凝集体をアルゴン中、900 で加熱処理して、表面がOH基で修飾されたカーボンナノホーン集合体を得た。

OH基修飾カーボンナノホーン集合体をエタノールに分散し、エタノールをゆっくり蒸発させた後、50 kgf/cm² で加圧することで、ペレット状の高密度OH修飾カーボンナノホーンを得た。この高密度OH修飾カーボンナノホーンの嵩密度は、0.6~0.8 g/cm³ であった。また、比表面積、ミクロ孔容積、および窒素ガス吸着特性を調べ、表4および図3に示した。また、加圧せずに作製した高密度OH修飾カーボンナノホーン、およびOH修飾カーボンナノホーンについても併せて結果を示した。

表 4

	ミクロ孔容積 (ccm/g)	比表面積 (sm/g)
加圧 H ₂ O ₂ -NH	850	0.36
加圧 ox- H ₂ O ₂ -NH	1350	0.60
as-grown NH	310	0.11
ox- NH (420°C処理)	1010	0.46
H ₂ O ₂ -NH	835	0.36

この高密度OH修飾カーボンナノホーンは、OH基が付加されていることにより分散性が向上したとともに、細孔容量、比表面積ともに増大していることが確認された。

(実施例5)

101.325 kPa (1 atm) の Ar 雰囲気中で CO₂ レーザー・アブレーションによりダリア状の SWNH 凝集体を製造した。このダリヤ状 SWNH 凝集体の直径は、約 80 nm でほぼ均一であった。また、この SWNH 凝集体の表面形状は、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察によると、球面から突き出る多くのホーンによりギザギザしていた。この製造したままのダリア状 SWNH 凝集体を、以下、as-grown SWNH と示す。

< A > この as-grown SWNH をエタノールに入れ、超音波照射することでエタノール中に分散させ、空气中、室温でエタノールを蒸発させた。このようなエタノール処理された as-grown SWNH を、eth-SWNH と示す。得られた eth-SWNH を 50 MPa で圧縮し、直径 1 cm² の円柱状に一体化して、圧縮 SWNH とした。この圧縮 SWNH は、ばらばらになることなく、機械的な操作に耐え得る程度十分に安定していた。一方、エタノール処理のない as-grown SWNH を同様に圧縮して円柱

体としたところ、硬度が低く、取り扱いに際して容易に破壊してしまった。

図4 aに、*as-grown* SWNH、*eth*-SWNHおよび圧縮SWNHについて、77 Kにおける窒素吸着等温線を示した。なお、各試料には、吸着試験に先立って、10 - 4 Pa以下の真空で、423 K、2時間の予備加熱処理を施した。図中のマーカーは、三角が*as-grown* SWNHを、菱形が*eth*-SWNHを、丸が圧縮SWNHをそれぞれ示している。

as-grown SWNHの吸着等温線は、タイプIとIVの中間に相当するものであった。この等温線中に見られるヒステリシスなしの挙動は、2つの隣り合う球状のSWNH凝集体粒子の接点に形成されるくさび形状のメソ孔の存在に関係するものである。また、*eth*-SWNHの等温線は、極低圧では*as-grown* SWNHと同様の曲線を描き、相対圧力 $P/P_0 = 0.1$ 以上で僅かに上方に逸れて、 $P/P_0 = 1$ 近くで極めて急峻な上昇を示した。一方の圧縮SWNHの等温線は、IUPAC分類によるタイプH1の狭いヒステリシスループを有することから、ほぼ均一の大きさの球状SWNH凝集体粒子が凝集あるいは緻密に詰まっていることがわかる。すなわち、球状のSWNH凝集体粒子がエタノール中に分散されて乾する際に、エタノールの表面張力によって再配列し、メソサイズの粒子間隙をもって最密充填構造を形成したことを示差している。そしてこの粒子間隙における毛管凝縮が、等温線中にヒステリシスループを与えているのである。この圧縮SWNHの等温線を*as-grown* SWNHおよび*eth*-SWNHに対して比較すると、 P/P_0 が極低い範囲では最も急峻な上昇を示し、 $P/P_0 = 1$ でほぼ飽和している。この圧縮SWNHの等温線には狭く大きなヒステリシスループが見られるが、このようなループ形状は、気孔内で被吸着分子の拡散が不十分なとき、すなわち気孔入り口で被吸着分子が遮断されるときによく見られるものである。

次に、Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 法によりこれらの窒素等温線から細孔径分布を求め、図4 bに示した。*as-grown* SWNHおよび*eth*-SWNHには2 ~ 5 nmの範囲の微細なメソ孔が多く存在しているものの、細孔径は全体として10 ~ 50 nmの広い範囲に分布していることがわかった。一方の圧縮SWNHについては、20 nmより大きい細孔がなくなるとともに、2 ~ 4 nmの範囲に鋭いピークが見られる。これは気孔サイズ2 nm以上50 nm未満のメソ細孔が変化し、2 nm未満のミクロ孔が極度に発達したことを示すものである。

またThe fractal Frenkel-Halsey-Hill (FHH) 理論を窒素吸着等温線に適用して、表面フラクタル次元 (D_s) によってSWNHの幾何学的な表面粗さを分析した。 D_s の評価には、

$$\sim 1 n(P_0/P)] D_s - 3$$

(式中、 θ は表面被覆率を示す)

で表されるFHH方程式を使用した。このFHHプロットを図4 cに示した。*as-grown* SWNHおよび*eth*-SWNHについて、 P_0/P が極低い領域で線形性が崩れて下方へ逸れるのは、微小孔が充填していることに起因するものである。しかしながら圧縮SWNHのFHHプロットは、これに比べて比較的高圧でも下方へ逸れており、SWNH粒子がマクロ孔(50 nm以上)を残さない程度によく充填されていると考えられる。FHH分析の結果、*as-grown* SWNH、*eth*-SWNHおよび圧縮SWNHについて、それぞれ、 $D_s = 2.80$ 、 2.75 および 2.68 が得られた。 D_s 値は小さいほど表面が滑らかであることを示し、完全に平坦な表面では $D_s = 2$ となる。また、 D_s 値が3に近づくほど表面は荒くなる。SWNH凝集体粒子は角を持つので、得られる D_s 値は3に近い値となる。しかし圧縮SWNHについては、SWNH凝集体から突き出ているナノホーンをバルク内に押し込むことにより、表面の荒さをわずかに減少させていると考えられる。

< B > 酸素中での熱処理によって、閉じられたナノホーンに開孔を設けることができる。たとえば693 Kでの加熱処理により、ダリア状SWNHのほぼ全ての管壁に開孔が設けられる。ここで、上記と同様にダリア状SWNH凝集体を製造し、 O_2 気流下693 Kで10分間の酸化処理を施した。この酸化処理されたSWNH凝集体をox-SWNHと

10

20

30

40

50

し、この ox-SWNH を超音波処理にてエタノール中に分散し、前記 < A > と同条件で圧縮した。ox-SWNH および圧縮 ox-SWWH について、77 K で窒素吸着試験を行い、その結果を図 5 a に示した。図中のマーカーは、菱形が ox-SWNH を、丸が圧縮 ox-SWWH を示している。

圧縮 ox-SWNH の吸着等温線は、圧縮なしの ox-SWNH と比較して、上記 < A > で as-grown SWNH と圧縮 SWNH との間で見られたような吸着量の増大が観察されなかった。しかし、圧縮 ox-SWNH の等温線にみられるヒステリシスは、上記 < A > での圧縮 SWNH と同様で、気孔入り口で被吸着分子が遮断されることを示すものである。ox-SWNH と圧縮 ox-SWWH の等温線の差異は、比較的高圧領域で明確に観察された。すなわち、高圧領域では、ox-SWNH の等温線が険しく上昇している一方で、圧縮 ox-SWNH の等温線は $P/P_0 = 1$ 付近で飽和しており、圧縮により粒子間の空隙が著しく減少されることが示された。粒子間の空隙の大きさは、吸着等温線によって示唆されるようなミクロ孔領域にあることが、図 5 b に示した細孔径分布によって確認された。この細孔径分布曲線からは、ox-SWNH の圧縮の前後でメソ孔の分布範囲に大きな変化が見られない。また、フラクタル FHH 分析から、ox-SWNH、圧縮 ox-SWNH について $D_s = 2.90$ 、 2.61 がそれぞれ得られ、ox-SWNH の極めて荒い表面が圧縮によって滑らかなことが確認された。

加えて、酸化処理および圧縮処理の順序が孔隙率に与える影響を調べた。圧縮の後に 693 K で酸化した SWNH 試料は、圧縮 ox-SWNH と同じ窒素吸着等温線を示した。したがって、圧縮 SWNH を酸素処理する場合において酸素が SWNH 内部に浸透するのに制限は受けず、圧縮体は均質に酸化されることが確認された。

< C > 以上の議論では、SWNH 凝集体の気孔構造の変化を理解するためにそれぞれの吸着等温線を互いに比較したが、気孔構造パラメータの正確な評価については、SWNH 凝集体の気孔構造が単純でないことから困難である。そこで、SWNH 凝集体の気孔構造としてスリット形モデルを仮定し、極めて有効な手段である高解像度 s プロットを利用した the Subtracting Pore Effect (SPE) 法によって気孔構造パラメータを評価した。SPE 法によって計算した気孔構造パラメータを、表 5 に示した。

表 5

	比表面積 (m^2/g)	全細孔容量 (cm^3/g)	メソ孔容積 (cm^3/g)	ミクロ孔容積 (cm^3/g)
加圧 H_2O_2 -NH	308	0.41	0.30	0.11
加圧 ox- H_2O_2 -NH	340	0.55	0.41	0.13
as-grown NH	590	0.51	0.31	0.20
ox-NH (420°C 処理)	1006	1.10	0.55	0.47
H_2O_2 -NH	1175	0.87	0.42	0.45

表 5 より、as-grown SWNH および eth-SWNH のメソ孔体積 (V_{me}) から、エタノール処理後に V_{me} が大きく増加することが確認された。ここで増加したメソ孔の孔隙率は、先に述べたように、エタノール処理の後に SWNH 凝集体が最密充填状態となることで形成された間隙である。また as-grown SWNH よりも ox-SWNH の方に V_{me} が大きいのは、酸化処理によってカーボンナノホーンに 2 nm 以上のメソ孔が開孔されたことで説明される。また、 V_{me} は、eth-SWNH および ox-SWNH の両方とも、圧縮により減少するが、このような高圧の印加によって SWNH 凝集体粒子の元の間隙が減少し、SWNH 凝集体から突き出ている角がバルク内部に押し込まれることで、フラクタル分析からも示されるように、滑らかな表面をもつ構造へと再配列するのである。

ここで、圧縮SWNHのミクロ孔体積が、as-grownSWNHの2倍近くも大きく増加することは注目すべき点である。これは、圧縮によりカーボンナノホーンが部分的に開孔されて、ミクロ孔が増加することによるものと考えられる。ヘリウム法により求められたSWNH凝集体の粒子密度は、この仮説を立証するものであり、圧縮SWNHの粒子密度はas-grownSWNHの密度 1.25 g/cm^3 よりもはるかに大きい 1.69 g/cm^3 であった。このことから、機械的な圧縮により、カーボンナノホーンの欠陥サイトに開孔が設けられることが確認された。また、ミクロ孔の体積については、273 Kにおける CO_2 吸着量からDubinin-Radushkevich (DR) 方程式を利用して決定した。得られた狭いミクロ孔の体積は $0.10 \text{ cm}^3/\text{g}$ であり、圧縮後のミクロ孔の体積増加と一致するものであった。さらに、圧縮の後に形成された気孔は、主として孔径 0.7 nm 未満のウルトラミクロ孔であることが示された。一方のeth-SWNHにもミクロ孔体積のわずかな増加が見られた。これは、エタノール処理の際の超音波照射がカーボンナノホーンへの孔の形成を促し、欠陥のいくつかを開孔したものと予想される。ox-SWNHのミクロ体積は、酸化の後にほぼすべてのカーボンナノホーンが開孔されるために圧縮後にもほとんど変わらない。したがって、圧縮処理により粒子間ナノ間隙に起因する新たな表面積および微細孔体積の増加も見られない。なお、このような圧縮は、SWNH凝集体間の空隙をミクロ孔サイズへ減少させるほど高いものではない。

10

以上のことから、エタノール中で超音波処理する予備処理に引き続いて圧縮することにより、ダリア状SWNH凝集体粒子の嵩密度および比表面積は著しく増加し、気孔構造が変

20

化されることがわかった。また、ダリア状SWNH凝集体に開孔を設けることで、嵩密度および比表面積はさらに増大されることが確認された。

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

産業上の利用可能性
可能であることは言うまでもない。
以上詳しく説明した通り、この発明によって、カーボンナノホーン凝集体が高密度化されたのみならず、吸着特性がより高められた高密度カーボンナノホーンとその製造方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

図1は、この出願の発明の高密度カーボンナノホーン(A)(B)と、ダリア型SWNH凝集体(C)について窒素ガス吸着特性を調べた結果を例示した図である。

30

図2は、この出願の発明の高密度カーボンナノホーンと、ダリア型SWNH凝集体についてメタンガス吸着特性を調べた結果を例示した図である。

図3は、この出願の発明のOH修飾高密度カーボンナノホーンについて窒素ガス吸着特性を調べた結果を例示した図である。

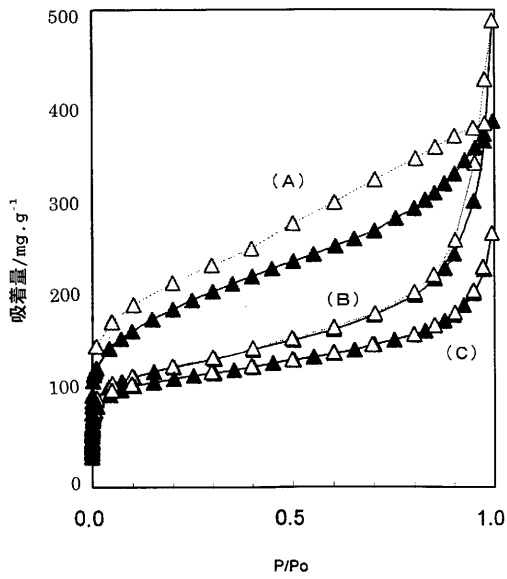
図4は、as-grownSWNH、eth-SWNHおよび圧縮SWNHについて、(a) 77 Kにおける窒素吸着等温線、(b) 細孔径分布、(c) FHHプロットを例示した図である。

図5は、ox-SWNHおよび圧縮ox-SWNHについて、(a) 77 Kにおける窒素吸着等温線および(b) 細孔径分布を例示した図である。

40

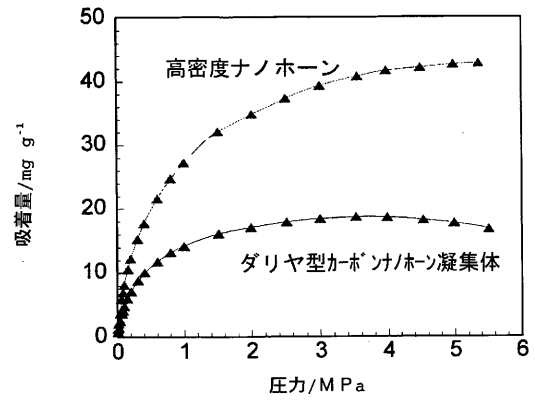
【 図 1 】

図 1



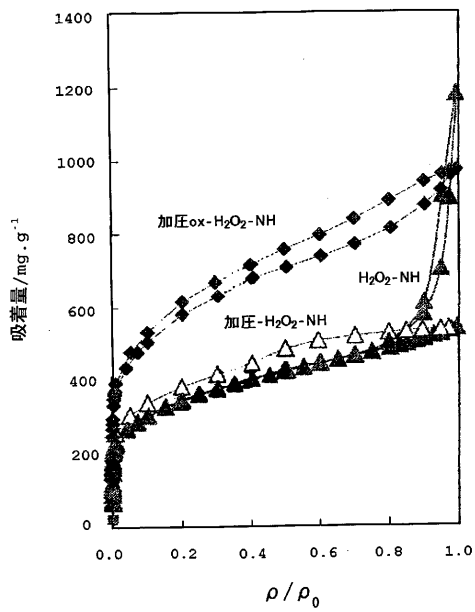
【 図 2 】

図 2



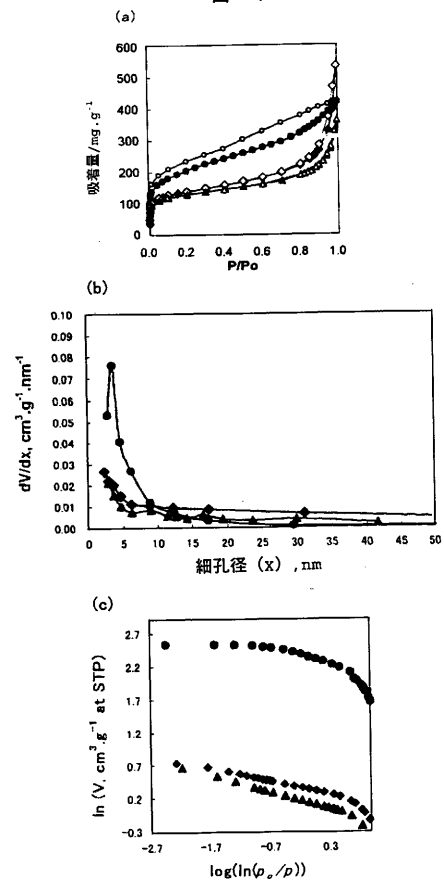
【 図 3 】

図 3



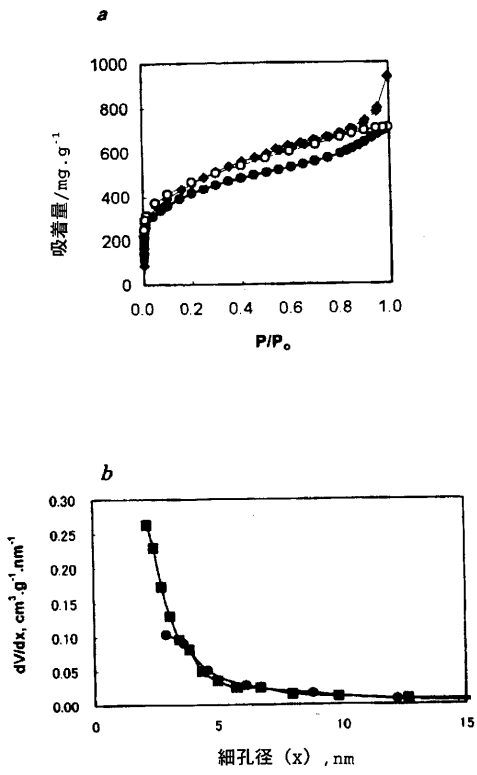
【 図 4 】

図 4



【 図 5 】

図 5



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/01927

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. ⁷ C01B31/02		
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) Int.Cl. ⁷ C01B31/02		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JOIS(JSTP FILE), Web of Science, ScienceDirect		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	E. BEKYAROVA et al., Porosity Development of Single-Wall Carbon Nanohorn @Assemblies by High Pressure Compression, Bulletin of American Physical Society, 18 March, 2002 (18.03.02), Vol.47, No.1, page 938	1-10,12,13
A	E. BEKYAROVA et al., Oxidation and Porosity Evaluation of Budlike Single-Wall Carbon Nanohorn Aggregates, LANGMUIR, 14 May, 2002 (14.05.02), Vol.18, pages 4138 to 4141	1-13
A	S. IIJIMA et al., Nano-aggregates of single-walled graphitic carbon nano-horns, Chemical Physics Letters, 13 August, 1999 (13.08.99), Vol.303, pages 165 to 170	1-13
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 14 April, 2003 (14.04.03)		Date of mailing of the international search report 30 April, 2003 (30.04.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/01927

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-64004 A (Japan Science and Technology Corp.), 13 March, 2001 (13.03.01), Full text (Family: none)	1-13
A	WO 97/32571 A1 (Hyperion Catalysis International, Inc.), 12 September, 1997 (12.09.97), Full text & CA 2247820 A & EP 910340 A & JP 2002-503204 A & IL 125987 A & CN 1217653 A & BR 9707845 A & AU 724277 B	1-13
A	BO LI et al., Aqueous Soluble Single-Wall Carbon Nanotube, Chemistry Letters, 05 July, 2001 (05.07.01), pages 598 to 599	1-13

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP03/01927	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C01B31/02			
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 ⁷ C01B31/02			
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 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2003年 日本国実用新案登録公報 1996-2003年 日本国登録実用新案公報 1994-2003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) JOIS (JSTPファイル), Web of Science, ScienceDirect			
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 請求の範囲の番号	
X	E. BEKYAROVA et al, Porosity Development of Single-Wall Carbon Nanohorn @Assemblies by High Pressure Compression, BULLETIN OF AMERICAN PHYSICAL SOCIETY, 2002.03.18, Vol.47, No.1, p.938	1-10,12,13	
A	E. BEKYAROVA et al, Oxidation and Porosity Evaluation of Budlike Single-Wall Carbon Nanohorn Aggregates, LANGMUIR, 2002.05.14, Vol.18, p.4138-4141	1-13	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> 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 14.04.03		国際調査報告の発送日 30.04.03	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 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) 宮澤 尚之 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JPO3/01927
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 請求の範囲の番号
A	S. IJIMA et al, Nano-aggregates of single-walled graphitic carbon nano-horns, CHEMICAL PHYSICS LETTERS, 1999.08.13, Vol.303, p.165-170	1-13
A	JP 2001-64004 A (科学技術振興事業団) 2001.03.13 全文, (ファミリーなし)	1-13
A	WO 97/32571 A1 (HYPERION CATALYSIS INTERNATIONAL, INC.) 1997.09.12, 全文, & CA 2247820 A, & EP 910340 A, & JP 2002-503204 A, & IL 125987 A, & CN 1217653 A, & BR 9707845 A, & AU 724277 B	1-13
A	BO LI et al, Aqueous Soluble Single-Wall Carbon Nanotube, CHEMISTRY LETTERS, 2001.07.05, p.598-599	1-13

フロントページの続き

(72)発明者 金子 克美

千葉県市原市青葉台6 - 25 - 1

(72)発明者 フリストヴァ エレナ

千葉県千葉市中央区春日2 - 21 - 14 第一野田マンション407号

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。