

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報(A)

(11) 特許出願公開番号
特開2018-115087
(P2018-115087A)

(43) 公開日 平成30年7月26日(2018.7.26)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO 1 B 32/152 (2017.01)	CO 1 B 31/02 1 O 1 F	4 G 1 4 6
CO 1 B 32/158 (2017.01)	HO 1 B 5/02 A	4 L O 3 6
HO 1 B 5/02 (2006.01)	HO 1 B 5/08	5 G 3 O 1
HO 1 B 5/08 (2006.01)	HO 1 B 1/04	5 G 3 O 7
HO 1 B 1/04 (2006.01)	HO 1 B 13/00 5 O 1 Z	
審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 15 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2017-6448 (P2017-6448)	(71) 出願人 000005290
(22) 出願日 平成29年1月18日 (2017.1.18)	古河電気工業株式会社
	東京都千代田区丸の内二丁目2番3号
	(74) 代理人 100114890
	弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ
	ンハルト
	(74) 代理人 100116403
	弁理士 前川 純一
	(74) 代理人 100135633
	弁理士 二宮 浩康
	(74) 代理人 100162880
	弁理士 上島 類
	(74) 代理人 100114292
	弁理士 来間 清志
	最終頁に続く

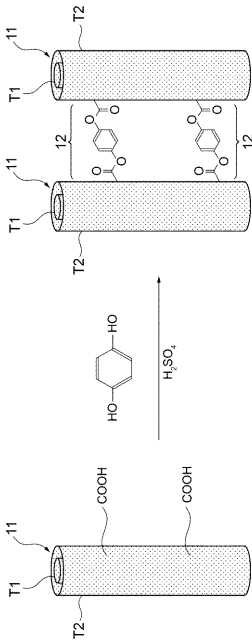
(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブ集合体、カーボンナノチューブ線材及びカーボンナノチューブ集合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】従来のカーボンナノチューブ集合体と比較して低い抵抗率及び高い引張強度の双方を実現することができるカーボンナノチューブ集合体を提供する。

【解決手段】CNT集合体1は、複数のCNT11と、複数のカーボンナノチューブ11、11間に有機分子による架橋構造12とを有する。架橋構造12はπ共役構造であり、上記有機分子の分子量が600以下であり、且つ架橋量が1mmol/g～15mmol/gである。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

複数のカーボンナノチューブと、前記複数のカーボンナノチューブ間に有機分子による架橋構造とを有するカーボンナノチューブ集合体であって、

前記架橋構造は π 共役構造であり、前記有機分子による架橋構造を形成する架橋剤の分子量が600以下であり、且つ架橋量が $1\text{ mmol/g} \sim 15\text{ mmol/g}$ であることを特徴とする、カーボンナノチューブ集合体。

【請求項 2】

前記有機分子の分子量が200以上600以下であ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集合体。

10

【請求項 3】

前記架橋量が $3\text{ mmol/g} \sim 10\text{ mmol/g}$ であることを特徴とする、請求項1又は2記載のカーボンナノチューブ集合体。

【請求項 4】

前記架橋量が $3\text{ mmol/g} \sim 5\text{ mmol/g}$ であることを特徴とする、請求項3記載のカーボンナノチューブ集合体。

【請求項 5】

前記カーボンナノチューブ集合体を構成するカーボンナノチューブの個数に対する、2層又は3層構造を有するカーボンナノチューブの個数の和の比率が50%以上であ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集合体。

20

【請求項 6】

前記カーボンナノチューブ集合体を構成するカーボンナノチューブの個数に対する、2層又は3層構造を有するカーボンナノチューブの個数の和の比率が75%以上であることを特徴とする、請求項5記載のカーボンナノチューブ集合体。

【請求項 7】

前記カーボンナノチューブの内側及び前記カーボンナノチューブ間の少なくとも一方に異種元素を更に有することを特徴とする、請求項1～6のいずれか1項に記載のカーボンナノチューブ集合体。

【請求項 8】

請求項1～7のいずれか1項に記載のカーボンナノチューブ集合体の複数が束ねられてなるカーボンナノチューブ線材。

30

【請求項 9】

複数のカーボンナノチューブと、前記複数のカーボンナノチューブ間に有機分子による架橋構造とを有するカーボンナノチューブ集合体の製造方法であって、

前記複数のカーボンナノチューブに酸化剤を添加して、前記カーボンナノチューブの表面に架橋剤と結合する官能基を形成する工程と、

前記官能基と結合する他の官能基を2つ以上有し且つ分子量が600以下の架橋剤を、架橋量 $1\text{ mmol/g} \sim 15\text{ mmol/g}$ となるように前記複数のカーボンナノチューブに添加して、カーボンナノチューブ間に π 共役構造を形成する工程と、

を有することを特徴とする、カーボンナノチューブ集合体の製造方法。

40

【請求項 10】

前記カーボンナノチューブ間に前記 π 共役構造を形成する工程の後に、異種元素をドーピングする工程を更に有す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集合体の製造方法。

【請求項 11】

前記カーボンナノチューブの表面に前記官能基を形成する工程は、前記カーボンナノチューブの表面にカルボキシル基を付与す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集合体の製造方法。

【請求項 12】

前記カーボンナノチューブ間に前記 π 共役構造を形成する工程は、水酸基及びアミノ基

50

の少なくとも一方を２個以上有し且つ分子量が６００以下の架橋剤を前記複数のカーボンナノチューブに添加す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集合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、複数のカーボンナノチューブで構成されるカーボンナノチューブ集合体、及びカーボンナノチューブ集合体を束ねてなるカーボンナノチューブ線材、並びにカーボンナノチューブ集合体の製造方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

従来、自動車や産業機器などの様々な分野における電力線や信号線として、一又は複数の線材からなる芯線と、該芯線を被覆する絶縁被覆とからなる電線が用いられている。芯線を構成する線材の材料としては、通常、電気特性の観点から銅又は銅合金が使用されるが、近年、軽量化の観点からアルミニウム又はアルミニウム合金が提案されている。例えば、アルミニウムの比重は銅の比重の約１／３、アルミニウムの導電率は銅の導電率の約２／３（純銅を１００％ＩＡＣＳの基準とした場合、純アルミニウムは約６６％ＩＡＣＳ）であり、アルミニウム線材に、銅線材と同じ電流を流すためには、アルミニウム線材の断面積を、銅の線材の断面積の約１．５倍と大きくする必要があるが、そのように断面積を大きくしたアルミニウム線材を用いたとしても、アルミニウム線材の質量は、純銅の線材の質量の半分程度であることから、アルミニウム線材を使用することは、軽量化の観点から有利である。

【０００３】

上記のような背景のもと、昨今では、自動車、産業機器等の高性能化・高機能化が進められており、これに伴い、各種電気機器、制御機器などの配設数が増加するとともに、これら機器に使用される電気配線体の配線数も増加する傾向にある。また、その一方で、環境対応のために自動車等の移動体の燃費を向上させるため、線材の軽量化が強く望まれている。

【０００４】

こうした更なる軽量化を達成するための新たな手段の一つとして、カーボンナノチューブを線材として活用する技術が新たに提案されている。カーボンナノチューブは、六角形格子の網目構造を有する筒状体の単層、あるいは略同軸で配された多層で構成される３次元網目構造体であり、軽量であると共に、導電性、電流容量、弾性、機械的強度等の特性に優れるため、電力線や信号線に使用されている金属に代替する材料として注目されている。

【０００５】

カーボンナノチューブの比重は、銅の比重の約１／５（アルミニウムの約１／２）であり、また、カーボンナノチューブ単体は、銅（抵抗率 $1.68 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ）よりも高い導電性を示す。したがって理論的には、複数のカーボンナノチューブを撚り合わせてカーボンナノチューブ集合体を形成すれば、更なる軽量化、高導電率の実現が可能となる。しかしながら、nm単位のカーボンナノチューブを撚り合わせて、 $\mu\text{m} \sim \text{mm}$ 単位のカーボンナノチューブ集合体を作製した場合、カーボンナノチューブ間の接触抵抗や内部欠陥形成が要因となり、線材全体の抵抗値が増大してしまうという問題があることから、カーボンナノチューブをそのまま線材として使用することが困難であった。

【０００６】

そこで、カーボンナノチューブ集合体の導電性を向上させる方法の一つとして、カーボンナノチューブ間を化学的或いは物理的に接合し、カーボンナノチューブ集合体にドーピング処理を施す方法が提案されている。

【０００７】

例えば、カーボンナノチューブに化学的及び／又は物理的に接着し得る導電性の架橋剤

10

20

30

40

50

を浸潤するために、10 mlのアセトン（溶媒）中に0.01 gの過酸化ベンゾイル（フリーラジカル開始剤）を溶解し、架橋剤である0.25 mlのジビニルベンゼンを加え、これにより架橋剤を介したカーボンナノチューブ間の単結合を形成する方法が開示されている。この方法によれば、上記により調合された溶液を用いて処理されたカーボンナノチューブシートは、未処理のカーボンナノチューブシートに対する180 MPaと比較して410 MPaの引張強度を有し、更に、Delcomの抵抗率を1.5 オームの値から0.6 オームの値まで改善させることができるとされている（特許文献1）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特表2015-523944号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、上記従来技術では、カーボンナノチューブを結合する架橋剤を用いることでCNTシートの電気的特性及び機械的特性の双方を向上できることが開示されているにとどまり、カーボンナノチューブ集合体における架橋量と同集合体の抵抗率との関係、及び架橋量と同集合体の引張強度との関係は開示されていない。すなわち、カーボンナノチューブ集合体の電気的特性及び機械的特性には架橋剤及び架橋量が大きく影響し、単にカーボンナノチューブ間を架橋させるだけではカーボンナノチューブ集合体の電気的特性及び機械的特性の双方を向上させることはできないため、架橋剤及び架橋量を考慮してカーボンナノチューブ集合体の低い抵抗率及び高い引張強度の双方を実現する必要がある。

【0010】

本発明の目的は、従来のカーボンナノチューブ集合体と比較して低い抵抗率及び高い引張強度の双方を実現することができるカーボンナノチューブ集合体、カーボンナノチューブ線材及びカーボンナノチューブ線材の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

すなわち、上記課題は以下の発明により達成される。

（1）複数のカーボンナノチューブと、前記複数のカーボンナノチューブ間に有機分子による架橋構造とを有するカーボンナノチューブ集合体であって、

前記架橋構造は π 共役構造であり、前記有機分子による架橋構造を形成する架橋剤の分子量が600以下であり、且つ架橋量が1 mmol/g ~ 15 mmol/gであることを特徴とする、カーボンナノチューブ集合体。

（2）前記有機分子の分子量が200以上600以下であることを特徴とする、上記（1）記載のカーボンナノチューブ集合体。

（3）前記架橋量が3 mmol/g ~ 10 mmol/gであることを特徴とする、上記（1）又は（2）記載のカーボンナノチューブ集合体。

（4）前記架橋量が3 mmol/g ~ 5 mmol/gであることを特徴とする、上記（3）記載のカーボンナノチューブ集合体。

（5）前記カーボンナノチューブ集合体を構成するカーボンナノチューブの個数に対する、2層又は3層構造を有するカーボンナノチューブの個数の和の比率が50%以上であることを特徴とする、上記（1）記載のカーボンナノチューブ集合体。

（6）前記カーボンナノチューブ集合体を構成するカーボンナノチューブの個数に対する、2層又は3層構造を有するカーボンナノチューブの個数の和の比率が75%以上であることを特徴とする、上記（5）記載のカーボンナノチューブ集合体。

（7）前記カーボンナノチューブの内側及び前記カーボンナノチューブ間の少なくとも一方に異種元素を更に有することを特徴とする、上記（1）～（6）のいずれかに記載のカーボンナノチューブ集合体。

（8）上記（1）～（7）のいずれかに記載のカーボンナノチューブ集合体の複数が束ね

10

20

30

40

50

られてなるカーボンナノチューブ線材。

(9) 複数のカーボンナノチューブと、前記複数のカーボンナノチューブ間に有機分子による架橋構造とを有するカーボンナノチューブ集合体の製造方法であって、

前記複数のカーボンナノチューブに酸化剤を添加して、前記カーボンナノチューブの表面に架橋剤と結合する官能基を形成する工程と、

前記官能基と結合する他の官能基を 2 つ以上有し且つ分子量が 6 0 0 以下の架橋剤を、架橋量 1 m m o l / g ~ 1 5 m m o l / g となるように前記複数のカーボンナノチューブに添加して、カーボンナノチューブ間に π 共役構造を形成する工程と、

を有することを特徴とする、カーボンナノチューブ集合体の製造方法。

(1 0) 前記カーボンナノチューブ間に前記 π 共役構造を形成する工程の後に、異種元素をドーピングする工程を更に有することを特徴とする、上記 (9) 記載のカーボンナノチューブ集合体の製造方法。

(1 1) 前記カーボンナノチューブの表面に前記官能基を形成する工程は、前記カーボンナノチューブの表面にカルボキシル基を付与することを特徴とする、上記 (9) 記載のカーボンナノチューブ集合体の製造方法。

(1 2) 前記カーボンナノチューブ間に前記 π 共役構造を形成する工程は、水酸基及びアミノ基の少なくとも一方を 2 個以上有し且つ分子量が 6 0 0 以下の架橋剤を前記複数のカーボンナノチューブに添加することを特徴とする上記 (9) 記載のカーボンナノチューブ集合体の製造方法。

【発明の効果】

【 0 0 1 2 】

本発明によれば、従来のカーボンナノチューブ集合体と比較して低い抵抗率及び高い引張強度の双方を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 3 】

【図 1】本発明の実施形態に係るカーボンナノチューブ集合体の構成の一例を説明するための図である。

【図 2】本発明の実施例におけるカーボンナノチューブ集合体の電気的特性及び機械的特性を示すグラフであり (a) は、架橋量と抵抗変化率との関係を示し、(b) は、架橋量と引張強度との関係を示す。

【図 3】本発明の実施例におけるカーボンナノチューブ集合体の電気的特性及び機械的特性を示すグラフであり (a) は、架橋量と抵抗変化率との関係を示し、(b) は、架橋量と引張強度との関係を示す。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 4 】

以下、本発明の実施形態を、図面を参照しながら詳細に説明する。

<カーボンナノチューブ集合体の構成>

図 1 は、本発明の実施形態に係るカーボンナノチューブ集合体の構成を説明するための図である。図 1 におけるカーボンナノチューブ集合体は、その一例を示すものであり、本発明に係るカーボンナノチューブ集合体の構成は、図 1 のものに限られないものとする。

【 0 0 1 5 】

カーボンナノチューブ集合体 1 (以下、C N T 集合体ともいう) は、複数のカーボンナノチューブ 1 1 , 1 1 , . . . (以下、C N T という) が纏められた束状体となっており、これら複数の C N T の軸方向がほぼ揃って配されている。C N T 集合体 1 の外径は、5 n m ~ 1 0 0 n m であり、C N T 集合体 1 において 2 層又は 3 層構造を有する C N T の最外層の幅寸法は 1 . 0 n m ~ 4 . 0 n m である。この C N T 集合体 1 を用いて、C N T 集合体 1 の複数のが撚り合わされてなるカーボンナノチューブ線材 (以下、C N T 線材ともいう) を構成することができる。C N T 線材の外径は、0 . 0 1 ~ 1 m m である。

【 0 0 1 6 】

C N T 集合体 1 は、具体的には、複数の C N T 1 1 と、複数のカーボンナノチューブ 1

10

20

30

40

50

1, 1 1 間に有機分子による架橋構造 1 2 とを有する。架橋構造 1 2 は π 共役構造であり、上記有機分子の分子量が 600 以下であり、且つ架橋量が $3 \text{ mmol/g} \sim 15 \text{ mmol/g}$ である。図 1 の CNT 集合体 1 では、2 層の CNT 1 1, 1 1 同士が、後述する架橋剤の 1 つであるヒドロキノン（分子量 110.11）によって架橋されており、該ヒドロキノンとカルボキシル基との反応によって得られる有機分子による架橋構造 1 2, 1 2 が形成されている。

【0017】

（CNT の構成）

CNT 集合体 1 を構成する CNT 1 1 は、単層構造又は複層構造を有する筒状体であり、それぞれ SWNT（single-walled nanotube）、MWNT（multi-walled nanotube）と呼ばれる。図 1 では便宜上、2 層構造を有する CNT のみを記載しているが、実際には、3 層構造を有する CNT が多数存在する。単層構造又は 4 層以上の層構造を有する CNT は CNT 集合体 1 に含まれてもよいが、2 層又は 3 層構造を有する CNT に比べて少量である。

【0018】

CNT 1 1 は、六角形格子の網目構造を有する 2 つの筒状体 T 1, T 2（以下、単に「層」ともいう）が略同軸で配された 3 次元網目構造体となっており、DWNNT（Double-walled nanotube）と呼ばれる。構成単位である六角形格子は、その頂点に炭素原子が配された六員環であり、他の六員環と隣接してこれらが連続的に結合している。

【0019】

CNT 1 1 の性質は、上記のような筒状体のカイラリティ（chirality）に依存する。カイラリティは、アームチェア型、ジグザグ型、及びそれ以外のカイラル型に大別され、アームチェア型は金属性、カイラル型は半導体性、ジグザグ型はその中間の挙動を示す。よって CNT の導電性はいずれのカイラリティを有するかによって大きく異なり、CNT 集合体の導電性を向上させるには、金属性の挙動を示すアームチェア型の CNT の割合を増大させることが重要とされてきた。一方、半導体性を有するカイラル型の CNT に電子供与性もしくは電子受容性を持つ物質（異種元素）をドーピングすることにより、金属的挙動を示すことが分かっている。また、一般的な金属では、異種元素をドーピングすることによって金属内部での伝導電子の散乱が起こって導電性が低下するが、これと同様に、金属性 CNT に異種元素をドーピングした場合には、導電性の低下を引き起こす。

【0020】

このように、金属性 CNT 及び半導体性 CNT へのドーピング効果は、導電性の観点からはトレードオフの関係にあることから、理論的には金属性 CNT と半導体性 CNT とを別個に作製し、半導体性 CNT にのみドーピング処理を施した後、これらを組み合わせることが望ましい。しかし、現状の製法技術では金属性 CNT と半導体性 CNT とを選択的に作り分けることは困難であり、金属性 CNT と半導体性 CNT が混在した状態で作製される。このため、金属性 CNT と半導体性 CNT の混合物からなる CNT 線材の導電性を向上させるには、異種元素・分子によるドーピング処理が効果的となる CNT 構造を選択することが必要となる。

【0021】

本実施形態では、複数の CNT 1 1, 1 1, ... を束ねて構成される CNT 集合体 1 において、複数の CNT 1 1, 1 1, ... の個数に対する、2 層又は 3 層構造を有する CNT の個数の和の比率が 50% 以上であり、好ましくは 75% であるのが好ましい。2 層又は 3 層構造のような層数が少ない CNT は、それより層数の多い CNT よりも比較的導電性が高い。また、ドーパントは、CNT の最内層の内部、もしくは複数の CNT で形成される CNT 間の隙間に導入される。一般的な CNT の層間距離はグラファイトの層間距離である 0.335 nm と同等であり、多層 CNT の場合その層間にドーパントが入り込むことはサイズの観点から困難である。このことからドーピング効果は CNT の内部および外部にドーパントが導入されることで発現するが、多層 CNT の場合は最外層および最内層に接していない内部に位置するチューブのドーピング効果が発現しにくくなる。以上のような

理由により、複層構造のCNTにそれぞれドーピング処理を施した際には、2層又は3層構造を有するCNTでのドーピング効果が最も高い。また、ドーパントは、強い求電子性もしくは求核性を示す、反応性の高い試薬であることが多い。単層構造のCNTは多層よりも剛性が弱く、耐薬品性に劣るためにドーピング処理を施すと、CNT自体の構造が破壊されることがある。よって本発明ではCNT集合体に含まれる2層又は3層構造を有するCNTの個数に着目する。また、2層又は3層構造のCNTの個数の和の比率が50%未満であると、単層構造或いは4層以上の複層構造を有するCNTの比率が高くなり、CNT集合体全体としてドーピング効果が小さくなり、高導電率が得られない。よって、2層又は3層構造のCNTの個数の和の比率を上記範囲内の値とする。直径および層数は、透過型電子顕微鏡（J E O L社製、装置名「J E M - 3 1 0 0 F E F」、加速電圧120 kV）でCNTを観察し、100本のCNTの層数を測定して統計的に解析した。

10

【0022】

また、本実施形態のCNT集合体1だが、ラマンスペクトルのGバンドと結晶性に由来するDバンドとの比であるG/D比が45以上である。Dバンドは、ラマンシフト1350 cm^{-1} 付近に現れ、欠陥に由来するスペクトルのピークとも言える。よってこのGバンドに対するDバンドの比（G/D比）は、CNT中の欠陥量の指標として用いられ、G/D比が大きい程、CNT中の欠陥が少ないと判断される。上記G/D比が45未満であると、結晶性が低く、良好な導電性を得ることができない。よってラマンスペクトルにおけるG/D比を上記範囲内の値とする。

【0023】

20

（架橋構造の構成）

架橋構造12は、単結合と二重結合（ σ 結合 + π 結合）が交互に並んだ π 共役構造である。架橋構造12が π 共役構造であると、 π 電子の非局在化によって導電性を発現し、これによりCNT11 - CNT11間の導電性、すなわちCNT集合体1の径方向における導電性が向上する。したがって本実施形態では架橋構造が π 共役構造であることを必須とする。

【0024】

有機分子による架橋構造12を形成する架橋剤の分子量は600以下であり、好ましくは200以上600以下である。架橋剤の分子量が600を超えると、CNT11 - CNT11間の距離が大きくなってCNT11 - CNT11間の導電性が低下する。よって、架橋剤である有機分子の分子量を上記値の範囲内の値とする。

30

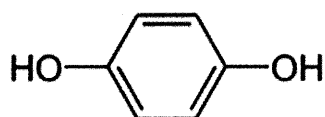
【0025】

上記架橋剤は、水酸基及びアミノ基の少なくとも一方を2個以上有する化合物であり、好ましくは、水酸基及びアミノ基の少なくとも一方を2個以上有する芳香族化合物である。上記架橋剤としては、例えば下記に示すように、ヒドロキノン（hydroquinone）（分子量：110.11）、2,7-ジヒドロキシ-9H-フルオレン-9-オン（2,7-Dihydroxy-9-fluorenone）（分子量：212.2）、或いはトリ（p-トリル）ホスフィン（tri-p-amino phosphine）（分子量：304.3）が挙げられる。

【0026】

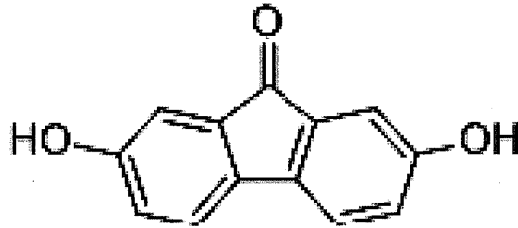
【化1】

40



【0027】

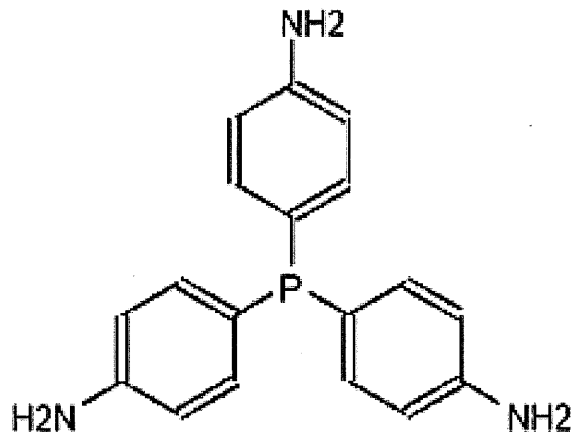
【化 2】



【 0 0 2 8 】

10

【化 3】



【 0 0 2 9 】

CNT集合体1における架橋量は、 $1\text{ mmol/g} \sim 15\text{ mmol/g}$ であり、好ましくは $3\text{ mmol/g} \sim 10\text{ mmol/g}$ 、より好ましくは $3\text{ mmol/g} \sim 5\text{ mmol/g}$ である。上記架橋量が 1 mmol/g 以上であると、良好な導電性及び引張強度の双方を得ることができ、架橋量が 15 mmol/g 以下、特に 10 mmol/g 以下であると、良好な導電性及び引張強度の双方を得ることができる。よってCNT集合体1における架橋量を上記範囲内の値とする。この架橋量は、TG (Thermo Gravimetry) 測定により、架橋構造部の熱分解反応等による質量減少率から定量される。また、架橋構造は適用する材料から推定することもでき、TG-MS (Thermo Gravimetry - Mass spectrometry) により加熱して分解した架橋部を質量分析することで、架橋部の構造を推測することもできる。

30

【 0 0 3 0 】

(異種元素の構成)

CNT集合体1には異種元素がドーピングされてもよい。すなわち、CNT集合体1は、CNT11の内側及びCNT11 - CNT11間の少なくとも一方にドーピングされた異種元素を更に有していてもよい。ドーパントとしては、例えばリチウム(Li)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、ルビジウム(Rb)、セシウム(Cs)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)、フッ素(F)、塩素(Cl)、臭素(Br)及びヨウ素(I)からなる群から選択された1又は複数の材料を選択することができる。

40

【 0 0 3 1 】

< CNT集合体の製造方法 >

本実施形態のCNT集合体は、以下の方法で製造される。

先ず、浮遊触媒気相成長(CCV D)法により、炭素源に触媒及び反応促進剤を含む混合物を供給して、複数のCNTを生成する。このとき、炭素源には六員環を有する飽和炭化水素、触媒には鉄などの金属触媒、反応促進剤には硫黄化合物をそれぞれ用いることができる。また本実施形態では、キャリアガス流量の増加に伴ってSWNTの割合が減少す

50

る点を考慮し、原料組成及び噴霧条件を調整して2層又は3層構造を有するCNTの比率を高める。

【0032】

その後、必要に応じてCNT集合体に酸処理を施し、残留した鉄触媒を除去する。CCVDによって得られるCNT集合体中には、触媒やアモルファスカーボンなどが多量に含まれているため、これらを除去する高純度化プロセスによってCNT集合体の本来の特性を得ることができる。

【0033】

次に、複数のCNTに酸化剤を添加して、CNTの表面に架橋剤と結合する官能基を形成する。例えば、複数のCNTに、酸化剤である硝酸、過酸化水素水等の強酸水溶液を添加して、CNTの表面にカルボキシル基を付与する。

10

【0034】

次いで、上記官能基と結合する他の官能基を2つ以上有し且つ分子量が600以下の架橋剤を、架橋量1mmol/g～15mmol/gとなるように前記複数のCNTに添加して、CNT間にπ共役構造を形成する。例えば、水酸基及びアミノ基の少なくとも一方を2個以上有し且つ分子量が600以下の架橋剤を上記複数のCNTに添加する。CNTに付与された官能基がカルボキシル基で架橋剤の官能基が水酸基である場合、カルボキシル基と水酸基の脱水縮合反応によりエステル結合が形成される。また、CNTに付与された官能基がカルボキシル基で架橋剤の官能基がアミノ基である場合、カルボキシル基とアミノ基の脱水縮合反応によりアミド結合が形成される。

20

【0035】

そして、CNT-CNT間にπ共役構造を形成する上記工程の後に、上述した異種元素群から選択された1又は複数の異種元素をドーピングする。ドーパントは外周側からCNTに注入されるため、CNTが複層(MWNT)である場合には、より外周側に位置する層が優先的にドーピングされ、内部の層はドーピングされ難い。本実施形態では、1層～3層のドーピング量が多く、4層目以降ではドーピング量が少なくなるとの推察に基づき、2層又は3層構造を有するCNTの個数比率が50%以上とすることにより、CNT集合体全体のドーピング量を増大させることができ、優れたドーピング効果が得られる。本ドーピング処理により、CNTの内側及びCNT-CNT間の少なくとも一方にドーピングされた異種元素を有するCNT集合体が製造される。

30

【0036】

上述したように、本実施形態によれば、架橋構造12はπ共役構造であり、有機分子による架橋構造12を形成する架橋剤の分子量が600以下であり、且つ架橋量が1mmol/g～15mmol/gである。すなわち、架橋構造12として導電性を発現するπ共役構造を設けると共に、架橋構造によって機械的強度を付与しつつ当該架橋構造によってCNT11-CNT11間の距離が離れすぎないように架橋剤の分子量を上記範囲内の値とするので、従来のカーボンナノチューブ集合体と比較して低い抵抗率及び高い引張強度の双方を実現することができる。

【0037】

また、架橋剤の分子量が600以下であって架橋量が3mmol/g～10mmol/g/gであると、従来のカーボンナノチューブ集合体と比較して抵抗率を格段に低くすることができ且つ引張強度を格段に高くすることができ、特に架橋剤の分子量が600以下であって架橋量が3mmol/g～5mmol/g/gであると、少ない架橋量で低い抵抗率及び高い引張強度の双方を実現することができる。

40

【0038】

更に、CNT集合体1にドーピング処理を施すことにより、CNT11自体の導電性が向上すると共に、π共役構造の導電性によりCNT11-CNT11間の導電性が向上し、更に低い抵抗率を実現することができる。

【0039】

以上、本発明の実施形態に係るCNT集合体及びCNT線材について述べたが、本発明

50

は記述の実施形態に限定されるものではなく、本発明の技術思想に基づいて各種の変形および変更が可能である。

【0040】

例えば、上記実施形態のCNT集合体が束ねられてなるCNT線材と、該CNT線材の外周を被覆する被覆層とを備えるCNT被覆電線を構成してもよい。特に、本実施形態のCNT集合体及びCNT複合材料は、電力や信号を伝送するための電線用線材の材料として好適であり、四輪自動車などの移動体に搭載される電線用線材の材料としてより好適である。金属電線よりも軽量になり燃費の向上が期待されるためである。

【0041】

また、上記CNT被覆電線を用いたワイヤハーネスを構成してもよい。

10

【実施例】

【0042】

以下、本発明の実施例を説明する。なお本発明は、以下に示す実施例に限定されるものではない。

(実施例1)

浮遊触媒気相成長(CCV D)法を用い、電気炉によって1300に加熱された、内径φ60mm、長さ1600mmのアルミナ管内部に、炭素源であるデカヒドロナフタレン、触媒であるフェロセン、及び反応促進剤であるチオフェンを含む原料溶液Lを、スプレー噴霧により供給した。キャリアガスは、水素を9.5L/minで供給した。得られたCNTを回収機にてシート状に回収し、得られたCNTを、大気下において500に加熱し、さらに酸処理を施すことによって高純度化を行った。

20

【0043】

次に、硝酸20mlにCNT1mgを加えて、80で1時間放置し、その後CNTを取り出して水で洗浄した。次いで、ジメチルホルムアミド20mlに、洗浄後のCNT、ヒドロキノン(架橋剤1)1g及び濃硫酸1mlを加えて、攪拌しながら48時間混合し、その後CNTを取り出して水で洗浄し、乾燥させてCNT集合体を得た。

【0044】

(実施例2)

硝酸20mlにCNT1mgを加えて80で5時間放置したこと以外は、実施例1と同様の方法にてCNT集合体を得た。

30

【0045】

(実施例3)

硝酸20mlにCNT1mgを加えて80で24時間放置したこと以外は、実施例1と同様の方法にてCNT集合体を得た。

【0046】

(実施例4)

硝酸20mlの代わりに硝酸18ml及び過酸化水素水2mlを使用したこと以外は、実施例2と同様の方法にてCNT集合体を得た。

【0047】

(実施例5)

硝酸20mlの代わりに硝酸20ml及び過酸化水素水2mlを使用したこと以外は、実施例3と同様の方法にてCNT集合体を得た。

40

【0048】

(実施例6)

ヒドロキノンの代わりに2,7-ジヒドロキシ-9H-フルオレン-9-オン(架橋剤2)を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法にてCNT集合体を得た。

【0049】

(実施例7)

ヒドロキノンの代わりに2,7-ジヒドロキシ-9H-フルオレン-9-オンを用いたこと以外は、実施例2と同様の方法にてCNT集合体を得た。

50

【 0 0 5 0 】

(実施例 8)

ヒドロキノンの代わりに 2 , 7 - ジヒドロキシ - 9 H - フルオレン - 9 - オンを用いたこと以外は、実施例 3 と同様の方法にて C N T 集合体を得た。

【 0 0 5 1 】

(実施例 9)

硝酸 2 0 m l の代わりに硝酸 1 8 m l 及び過酸化水素水 2 m l を使用したこと以外は、実施例 8 と同様の方法にて C N T 集合体を得た。

【 0 0 5 2 】

(実施例 1 0)

ヒドロキノンの代わりにトリ (p - トリル) ホスフィン (架橋剤 3) を用いたこと以外は、実施例 2 と同様の方法にて C N T 集合体を得た。

【 0 0 5 3 】

(実施例 1 1)

ヒドロキノンの代わりにトリ (p - トリル) ホスフィンを用いたこと以外は、実施例 3 と同様の方法にて C N T 集合体を得た。

【 0 0 5 4 】

(実施例 1 2)

エタノール 2 0 m l にヨウ素 1 g を溶かした溶液を作製し、該溶液に実施例 3 で得た C N T 集合体を入れて 1 時間放置し、その後エタノールで洗浄して、ヨウ素ドーピングされた C N T 集合体を得た。

【 0 0 5 5 】

(比較例 1)

実施例 1 と同様の方法にて C N T を作製し、得られた C N T を回収機にてシート状に回収し、これを巻いて撚りをかけることにより、架橋処理を施さない C N T 集合体を得た。

【 0 0 5 6 】

(比較例 2)

実施例 1 と同様の方法にて C N T を作製し、硝酸 2 0 m l に C N T 1 m g を加えて、8 0 で 1 時間保持し、その後 C N T を取り出して水で洗浄した。次いで、ジメチルホルムアミド 2 0 m l に、洗浄後の C N T、5 , 1 0 , 1 5 , 2 0 テトラキス (4 - ヒドロキシフェニル) - 2 1 H , 2 3 H - ポルフィン (5,10,15,20-Tetrakis(4-hydroxyphenyl)-21H,23H-porphine) (架橋剤 4) 1 g 及び濃硫酸 1 m l を加えて、撹拌しながら 4 8 時間混合し、その後 C N T を取り出して水で洗浄し、乾燥させて C N T 集合体を得た。

【 0 0 5 7 】

(比較例 3)

硝酸 2 0 m l に C N T 1 m g を加えて 8 0 で 2 4 時間保持したこと以外は、比較例 2 と同様の方法にて C N T 集合体を得た。

【 0 0 5 8 】

次に、下記の方法にて C N T 集合体の構造、特性を測定、評価した。

(a) 架橋量

熱重量測定装置 (エスアイアイ・ナノテクノロジー社製、装置名「 T G / D T A 7 3 0 0 」) を用い、 1 2 0 ~ 4 0 0 で生じる変化の前後の質量差を求める。この質量減少は主に架橋構造の熱分解反応に起因することから、 $B = (W_{120} - W_{400}) / M W_{120}$ (B : 架橋量、 W_{120} : 1 2 0 における質量、 W_{400} : 4 0 0 における質量、M : 架橋剤の分子量) の計算式に基づいて架橋量を求めた。

【 0 0 5 9 】

(b) 抵抗率

抵抗測定機 (ケースレー社製、装置名「 D M M 2 0 0 0 」) に C N T 集合体を接続し、4 端子法により抵抗測定を測定した。抵抗率は、 $r = R A / L$ (R : 抵抗、A : C N T 集合体の断面積、L : 測定長さ) の計算式に基づいて抵抗率を算出した。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 0 】

(c) 抵抗変化率

未処理の C N T 集合体 (比較例 1) で得られた抵抗値に対する、各実施例、比較例の C N T 集合体の抵抗値の比を、抵抗変化率として求めた。

【 0 0 6 1 】

(d) 引張強度

引張試験機 (島津製作所製、装置名「オートグラフ A G - I S 5 k N」を用いて、C N T 集合体の引張強度を測定した。

上記実施例 1 ~ 1 1 及び比較例 1 ~ 3 の測定、算出結果を、表 1 及び図 2 ~ 3 に示す。また、実施例 1 2 の測定、算出結果を表 2 に示す。

10

【 0 0 6 2 】

【表 1】

	架橋剤	分子量	架橋量 [mmol/g]	ドーピング処理の有無	抵抗率 [$\Omega \cdot \text{cm}$]	抵抗変化率 [-]	引張強度 [MPa]
比較例 1	1	110.11	0	無し	2.1×10^{-4}	1	800
実施例 1			1.5	無し	1.4×10^{-4}	0.67	850
実施例 2			3.2	無し	1.4×10^{-4}	0.67	1300
実施例 3			4.7	無し	1.2×10^{-4}	0.57	1400
実施例 4			9.5	無し	1.3×10^{-4}	0.62	1580
実施例 5			14	無し	1.9×10^{-4}	0.9	1600

注) 表中の斜体太字の数値は、本発明の適正範囲外の数値であることを示す。

【 0 0 6 3 】

【表 2】

	架橋剤	分子量	架橋量 [mmol/g]	ドーピング処理の有無	抵抗率 [$\Omega \cdot \text{cm}$]	抵抗変化率 [-]	引張強度 [MPa]
実施例 6	2	212.2	1.0	無し	1.5×10^{-4}	0.71	900
実施例 7			3.5	無し	1.5×10^{-4}	0.71	1350
実施例 8			5.0	無し	1.5×10^{-4}	0.71	1400
実施例 9			12.0	無し	2.0×10^{-4}	0.95	1400
実施例 10	3	304.3	4.3	無し	1.7×10^{-4}	0.81	1300
実施例 11			6.2	無し	1.6×10^{-4}	0.76	1350
実施例 12	1	110.11	4.7	有り	4.3×10^{-5}	0.20	1300
比較例 2	4	678.75	3.1	無し	2.4×10^{-4}	1.14	1200
比較例 3			4.2	無し	2.6×10^{-4}	1.24	1150

注) 表中の斜体太字の数値は、本発明の適正範囲外の数値であることを示す。

【 0 0 6 4 】

表 1 及び図 2 (a) ~ (b) に示すように、実施例 1 ~ 5 において架橋剤 1 の分子量及び架橋量が共に本発明の範囲内であり、抵抗変化率が良好であり且つ引張強度が向上することが分かった。また、架橋量が $3 \text{ mmol/g} \sim 10 \text{ mmol/g}$ であると、抵抗変化率及び引張強度の双方が格段に大きくなることが分かった。

【 0 0 6 5 】

また、表 2 及び図 3 (a) ~ (b) に示すように、実施例 6 ~ 9 において架橋剤 2 の分子量及び架橋量が共に本発明の範囲内であり、抵抗変化率が良好であり且つ引張強度が向上することが分かった。また、架橋量が $3 \text{ mmol/g} \sim 5 \text{ mmol/g}$ であると、抵抗変化率及び引張強度の双方が格段に大きくなることが分かった。

40

【 0 0 6 6 】

また、実施例 1 0 ~ 1 1 において架橋剤 3 の分子量及び架橋量が共に本発明の範囲内であり、抵抗変化率が良好であり且つ引張強度が向上することが分かった。

【 0 0 6 7 】

更に、表 2 に示すように、実施例 1 2 においてヨウ素ドーブされた C N T 集合体では、架橋剤 1 の分子量及び架橋量が共に本発明の範囲内であり、架橋処理及びドーブ処理の双方を行うことにより、架橋処理のみでドーブ処理されていない実施例 3 の C N T 集合体と

50

比較して、同等の引張強度を得ることができると共に、より低い抵抗変化率を実現できることが分かった。

【 0 0 6 8 】

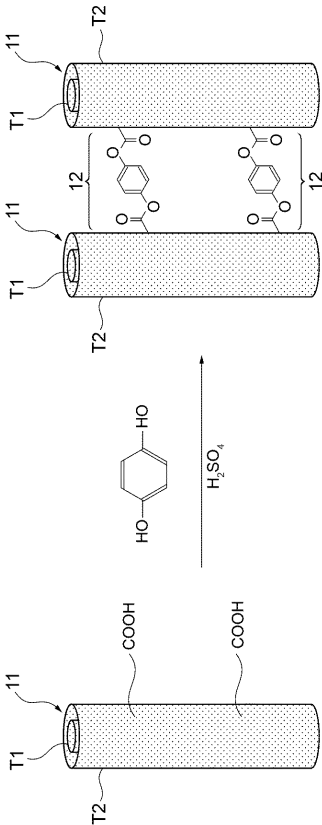
一方、表 1 ～ 2 及び図 2 (a) ～ (b) , 図 3 (a) ～ (b) に示すように、比較例 1 では、抵抗率及び引張強度が十分とは言えず、比較例 2 では、架橋剤 4 の分子量が 6 7 8 . 5 と本発明の範囲外であり、架橋量が 3 . 1 と本発明の範囲内であるにも係わらず、抵抗変化率が不良となった。同様に、比較例 3 では架橋剤 4 の分子量が本発明の範囲外であり、架橋量が 4 . 2 と本発明の範囲内であるにも係わらず、抵抗率が比較例 1 よりも増大し、抵抗変化率が不良となった。

【 符号の説明 】

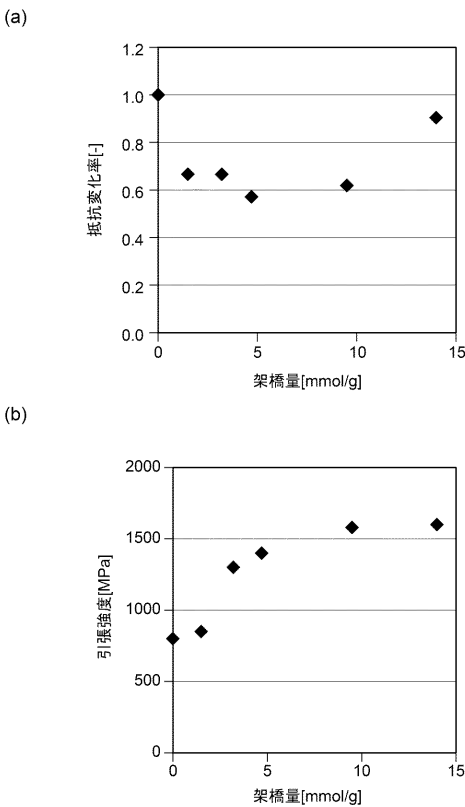
【 0 0 6 9 】

- 1 CNT 集合体
- 1 1 CNT
- 1 2 架橋構造
- T 1 筒状体
- T 2 筒状体

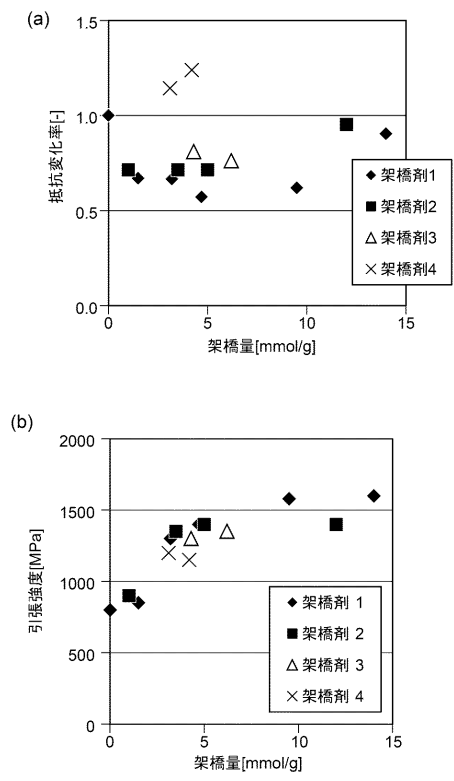
【 図 1 】



【 図 2 】



【図 3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 B 13/00 (2006.01)	B 8 2 Y 30/00	
B 8 2 Y 30/00 (2011.01)	B 8 2 Y 40/00	
B 8 2 Y 40/00 (2011.01)	D 0 2 G 3/16	
D 0 2 G 3/16 (2006.01)		

(72)発明者 山下 智
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 古河電気工業株式会社内

(72)発明者 山崎 悟志
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 古河電気工業株式会社内

(72)発明者 風間 吉則
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 古河電気工業株式会社内

(72)発明者 三好 一富
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 古河電気工業株式会社内

F ターム(参考) 4G146 AA11 AB06 AB10 AC20B AC23B BA04 CB12 CB14 CB22 CB26
CB32 CB35 CB36 CB37
4L036 MA04 UA07 UA25
5G301 BA03
5G307 BA07 BB09 BC10 EA01 EB02 EF10