

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5775603号
(P5775603)

(45) 発行日 平成27年9月9日(2015.9.9)

(24) 登録日 平成27年7月10日(2015.7.10)

(51) Int. Cl. F I
CO1B 31/02 (2006.01) CO1B 31/02 I O1 Z
HO1G 11/36 (2013.01) CO1B 31/02 I O1 F
 HO1G 11/36

請求項の数 6 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2013-546556 (P2013-546556)	(73) 特許権者	512331256
(86) (22) 出願日	平成22年12月30日 (2010.12.30)		オーシャンズ キング ライティング サ イエンス アンド テクノロジー シーオ ー, エルティーディー
(65) 公表番号	特表2014-505650 (P2014-505650A)		中華人民共和国 518054 グアンド ン, シェンチェン, ナンシャン ディスト リクト, ナンハイ ロード, ネプチューン ビルディング, ブロックA, 22階
(43) 公表日	平成26年3月6日 (2014.3.6)	(74) 代理人	100142804
(86) 国際出願番号	PCT/CN2010/080531		弁理士 大上 寛
(87) 国際公開番号	W02012/088697	(72) 発明者	チョウ, ミンジエ
(87) 国際公開日	平成24年7月5日 (2012.7.5)		中華人民共和国 518054 グアンド ン, シェンチェン, ナンシャン ディスト リクト, ナンハイ ロード, ネプチューン ビルディング, ブロックA, 22階
審査請求日	平成25年7月23日 (2013.7.23)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 グラフェン誘導体-カーボンナノチューブ複合材料と、その作製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

グラフェン誘導体 - カーボンナノチューブ複合材料であって、
 グラフェン誘導体とカーボンナノチューブを 1 ~ 5 : 1 の質量比で含み、前記グラフェン誘導体 - カーボンナノチューブ複合材料中のグラフェン誘導体とカーボンナノチューブは互いに浸透し、絡み合い、連続ネットワーク構造を構成しており、
 前記グラフェン誘導体は、窒化酸化グラフェンであり、
 前記グラフェン誘導体の表面に前記カーボンナノチューブがグラフト化されることで、
 前記グラフェンの層が互いに分離され、

前記カーボンナノチューブは、5 nm から 200 nm の直径を有し、0.1 μm から 100 μm の長さを有する、中空の管状の炭素材料である、
 グラフェン誘導体 - カーボンナノチューブ複合材料。

【請求項2】

グラフェン誘導体とカーボンナノチューブを 1 ~ 5 : 1 の質量比で含み、グラフェン誘導体 - カーボンナノチューブ複合材料中のグラフェン誘導体とカーボンナノチューブは互いに浸透し、絡み合い、連続ネットワーク構造を構成しており、
 前記グラフェン誘導体は、前記カーボンナノチューブとの混合前に準備されたフッ化酸化グラフェン、又は、窒化酸化グラフェンであり、
 前記グラフェン誘導体の表面に前記カーボンナノチューブがグラフト化されることで、
 前記グラフェンの層が互いに分離され、

10

20

前記カーボンナノチューブは、5 nmから200 nmの直径を有し、0.1 μmから100 μmの長さを有する、中空の管状の炭素材料である、

グラフェン誘導体 - カーボンナノチューブ複合材料の作製方法であって、

前記グラフェン誘導体と前記カーボンナノチューブをアルコール分散剤に加え、120 ~ 150分間、超音波分散を行い、安定した懸濁液を得るステップ1と、

懸濁液を濾過して固形物を得て、固形物を乾燥し室温まで冷却し、グラフェン誘導体 - カーボンナノチューブ複合材料を得るステップ2を含む、

グラフェン誘導体 - カーボンナノチューブ複合材料の作製方法。

【請求項3】

前記ステップ1におけるアルコール分散剤は、エタノール、エチレングリコール、およびイソプロパノールのいずれか一つである、ことを特徴とする請求項2に記載のグラフェン誘導体 - カーボンナノチューブ複合材料の作製方法。

10

【請求項4】

前記ステップ2における乾燥温度は50 から80 であり、乾燥時間は、48時間から56時間である、ことを特徴とする請求項2又は請求項3に記載のグラフェン誘導体 - カーボンナノチューブ複合材料の作製方法。

【請求項5】

前記フッ化酸化グラフェンが、グラファイトを使用して、酸化グラフェンを作製し、酸化グラフェンと、N₂とF₂の混成ガスを、20 から200 までの温度において、0.5時間から24時間反応させ、フッ化酸化グラフェンを得る、ことにより作製される、ことを特徴とする請求項2乃至4のいずれか一項に記載のグラフェン誘導体 - カーボンナノチューブ複合材料の作製方法。

20

【請求項6】

前記窒化酸化グラフェンが、グラファイトを使用して、酸化グラフェンを調合し、酸化グラフェンをアンモニア雰囲気において、10 /分の昇温速度にて500 ~ 800 に至らせ、2時間保温し、室温に冷却し、窒化酸化グラフェンを得る、ことにより作製される、ことを特徴とする請求項2乃至4のいずれか一項に記載のグラフェン誘導体 - カーボンナノチューブ複合材料の作製方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ナノカーボン複合材料の分野に関連し、特に、グラフェン誘導体 - カーボンナノチューブ複合材料とその作製方法に関する。

【背景技術】

【0002】

2004年にイギリスのマンチェスター大学において、アンドレ・K・ゲイム (Andr e K . Ge i m) 等により、グラフェン材料が作製され、グラフェン材料は、その特異な構造と、オプトエレクトロニクス特性により、人々の広い注目を集めた。単層グラファイトは、大きな比表面積、優れた電導性、優れた熱伝導率、低熱膨張係数、といったことから、理想的な材料であると考えられている。例えば、以下のようなものがある。1：高強度、ヤング率 (1, 100 GPa)、破壊強さ (125 GPa)。2：高熱伝導性 (5, 000 W/mK)。3：高伝導性、キャリアー輸送率 (200, 000 cm²/V*s)。4：高比表面積 (理論上計算値：2, 630 m²/g)。単層グラファイトは、高電導特性、比表面積が大きいという性質、二次元ナノスケール構造の単一分子層であるという性質、から、スーパーコンデンサやリチウムイオン蓄電池において、電極材料として使用することができる。

40

50

【0003】

カーボンナノチューブは、1991年に、アーク放電法で生産されたカーボンファイバーの中で発見された(S. Iijima, Nature 354, 56 (1991))。カーボンナノチューブは一種の管状の炭素分子であり、チューブの中の各炭素原子は、 sp^2 混成をとり、相互に炭素-炭素結合により結合され、六角形のハニカム構造はカーボンナノチューブの骨格を形成する。カーボンナノチューブの長さ対直径比は1000:1以上であり、強度比は同じ体積の鉄と比較して100倍以上であるが、重さは鉄の1/6~1/7である。硬度はダイヤモンド相当であるが、良好な柔軟性があり、高強度を有する理想的な繊維材料であり、「スーパー繊維」と呼ばれている。

【0004】

ナノ炭素複合材構造の分野で、ほとんどの研究は、金属粒子、有機分子とカーボンナノチューブ或いはグラフェンのコンビネーションに集中されている。これは、一次元、零次元のカーボン材の添加の研究に相当する。炭素系材料の間により形成される複合体は、カーボンナノチューブを成長する過程に同時に生産される他の炭素同素体に主に集中して存在する。比較的広範な研究として、1998年に、零次元と1次元の複合構造体：ナノピーポッド(Nano Peapods)が、発見された(Smith, G. W. et al. Nature 396, 323 (1998))が含まれる。富士通研究所は、2008年3月の第34回フラーレンナノチューブシンポジウムにおいて、自己組織化によって形成されるカーボンナノチューブとグラフェンの新型のナノカーボン複合構造の合成に成功したと発表した。富士通研究所は、化学蒸着法を使い、510度の温度下で、底板を基準として、垂直方向に整然と形成された多壁カーボンナノチューブの上に、数~数十層のグラファイトによって自己組織化された複合構造体を形成した。それは、カーボンナノチューブの1次元構造と、グラフェンの2次元構造の、垂直接合の非原子構造の接合構造体を最初に実現したものである。

【0005】

しかしながら、従来のグラフェン-カーボンナノチューブの複合材料の導電性は、いまだより高める必要がある。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

以上の問題に鑑み、本発明の目的の一つは、よい導電性を有するグラフェン誘導体-カーボンナノチューブ複合材料と、その作製方法を供給することにある。

【0007】

グラフェン誘導体と、カーボンナノチューブを1~5:1の質量比で含むグラフェン誘導体-カーボンナノチューブ複合材料であり、グラフェン誘導体-カーボンナノチューブ複合材料中のグラフェン誘導体とカーボンナノチューブは互いに浸透し、絡み合っており、連続ネットワーク構造を構成する。

【0008】

好適な実施例は、グラフェン誘導体は、フッ化酸化グラフェン、または、窒化酸化グラフェンである。

【0009】

好適な実施例は、カーボンナノチューブは、5nmから200nmの直径と、0.1 μ mから100 μ mの長さを有する中空の管状の炭素材料である。

【0010】

グラフェン誘導体-カーボンナノチューブ複合材料の作製方法は、以下のステップを含む。

【0011】

ステップ1: グラフェン誘導体とカーボンナノチューブをアルコール分散剤に加え、120~150分間、超音波分散を行い、安定した懸濁液を得る。

【0012】

ステップ2：懸濁液を濾過して固形物を得て、固形物を乾燥し室温まで冷却し、グラフェン誘導体 - カーボンナノチューブ複合材料を得る。

【0013】

好適な実施例では、ステップ1におけるグラフェン誘導体とカーボンナノチューブの質量比は1～5：1とする。

【0014】

好適な実施例では、ステップ1におけるアルコール分散剤は、エタノール、エチレングリコール、およびイソプロパノールから成るグループの内、一つが選択される。

【0015】

好適な実施例では、ステップ2における乾燥温度は50 から80 であり、乾燥時間は 10、48時間から56時間である。

【0016】

好適な実施例では、ステップ1におけるグラフェン誘導体は、フッ化酸化グラフェン、または、窒化酸化グラフェンである。

【0017】

好適な実施例では、フッ化酸化グラフェンは以下の方法で作製される。

【0018】

グラファイトを使用して、酸化グラフェンを作製する。

【0019】

酸化グラフェンと、 N_2 と F_2 の混成ガスを、20 から200 までの温度において、 200.5時間から24時間反応させ、フッ化酸化グラフェンを得る。

【0020】

好適な実施例では、窒化酸化グラフェンは以下の方法で作製される。

【0021】

グラファイトを使用して、酸化グラフェンを作製する。

【0022】

酸化グラフェンをアンモニア雰囲気において、10 /分の昇温速度にて500 ~800 に至らせ、2時間保温し、室温に冷却し、窒化酸化グラフェンを得る。

【0023】

複合材料中では、グラフェン誘導体とカーボンナノチューブ複合体は、混成し、浸透した 30構造を構成し、グラフェン誘導体の凝集と積層形成を同時に防ぎ、これによりさらによいことに、グラフェン誘導体とカーボンナノチューブの構造と機能における相補性が可能となり、複合材料の導電性を高める。

【図面の簡単な説明】

【0024】

本発明の好適な実施例は、図面によりより具体的に説明され、本発明の目的、特徴、利点、その他がより明確にされる。全ての図面において、同一の符号は、同一の部分を示す。図面は故意に実際寸法に比例する縮尺を書いているものではなく、本発明の要旨を示すことに重点を置いている。

【0025】

図1は、本発明の1つの実施例による、グラフェン誘導体 - カーボンナノチューブ複合材料の作製方法のフローチャートである。

【0026】

図2は、本発明の1つの実施例によるカーボンナノチューブの走査型電子顕微鏡画像を示す。

【0027】

図3は、本発明の1つの実施例によるフッ化酸化グラフェンの走査型電子顕微鏡画像を示す。

【0028】

図4は、本発明の1つの実施例によるフッ化酸化グラフェン - カーボンナノチューブ複合 50

材料の走査型電子顕微鏡画像を示す。

【0029】

図5は、本発明の1つの実施例による窒化酸化グラフェンの走査型電子顕微鏡画像を示す。

【0030】

図6は、本発明の1つの実施例による窒化酸化グラフェン-カーボンナノチューブ複合材料の走査型電子顕微鏡画像を示す。

【実施例の詳細な説明】

【0031】

本発明の目的、特徴、利点をより理解し易くするために、以下では本発明の具体的な実施方法が図面とともに詳細に説明される。以下の説明中においては、多くの具体的な詳細説明が、本発明を完全に理解するために記載される。本発明について他の多くの方法が実施可能であり、当業者は本発明の範囲を超えない限りにおいて、変形や変更を実施することができるため、本発明は、以下に記載される具体的な実施例に限定されるものではない。

【0032】

一実施例としてのグラフェン誘導体-カーボンナノチューブ複合材料は、グラフェン誘導体と、カーボンナノチューブを1~5:1の質量比で含む。グラフェン誘導体-カーボンナノチューブ複合材料中のグラフェン誘導体とカーボンナノチューブは互いに浸透し、絡み合い、連続ネットワーク構造を構成する。

【0033】

グラフェン誘導体の単一分子層の2次元構造は、層間水を除去する乾燥工程において、容易に凝集され、積層され、巻くように曲げられる、或いは、高度に皺寄せされ、最終的に、比表面積の利用率は大いに低下することになる。カーボンナノチューブとグラフェン誘導体では、構造と性能において多くの類似性があるので、グラフェン誘導体のレイヤにカーボンナノチューブを挿入することができ、或いは、カーボンナノチューブとグラフェン誘導体の官能基を互いに反応させることができ、グラフェン誘導体の表面にカーボンナノチューブをグラフト化することができ、これにより、グラフェンの層を互いに分離させ、これをもって乾燥後のグラフェン誘導体の比表面積を高めることができ、グラフェン誘導体の凝集と積層を避けることができ、これにより、スーパーコンデンサのキャパシタンスを一層増加させることが図られる。

【0034】

グラフェン誘導体は、フッ化酸化グラフェン、または、窒化酸化グラフェンとすることができる。カーボンナノチューブは、5nmから200nmの直径と、0.1μmから100μmの長さを有する中空の管状の炭素材料とすることができる。電極材料とした場合、フッ化酸化グラフェンの放電容量は、酸化グラファイトと比較して、大いに高いものとなる。放電電流密度が0.5mA/cm²(1M LiClO₄-PC)であるときの放電容量は675mAh/gであり、エネルギー密度は1420Wh/kgである。酸化グラフェンに窒素をドーピングして窒素ドーピング酸化グラフェンが生成されることで、安定性が向上するだけでなく、伝導性能をも高めることができ、また、明らかな生物n型効果(clear biological n-type effect)が出現する。

【0035】

図1に示すように、グラフェン誘導体-カーボンナノチューブ複合材料の作製方法は、以下のステップを含む。

【0036】

ステップS110: グラフェン誘導体とカーボンナノチューブを提供、又は、作製する。

【0037】

グラフェン誘導体は、フッ化酸化グラフェン、または、窒化酸化グラフェンとすることができる。

【0038】

フッ化酸化グラフェンは、従来の方法により作製することができる。好ましくは、以下の

10

20

30

40

50

方法で作製できる。

【0039】

ステップS111：酸化グラフェンを、グラファイトを使用して作製する。

【0040】

(a) グラファイト、過硫酸カリウム、及び、リン五酸化物を、質量比2～10：1：1として、80～120の温度の濃硫酸に加え、一様に攪拌した後に自然冷却し、混合物が中性になるまで洗浄し、乾燥し、混合物を得る。グラファイトは、好ましくは、フレーク状のグラファイトとする。

【0041】

(b) 混合物とカリウム過マンガン酸塩が濃硫酸に加えられ、混合溶液の温度は、15～20の温度に保持され、その後、25～35の温度のオイルバスに1時間から3時間おかれ、脱イオン水と過酸化水素溶液が加えられて反応が行われ、濾過がされ、固形物が収集される。

【0042】

(c) 固形物は、希塩酸で洗浄され、乾燥され、酸化グラファイトが得られる。

【0043】

(d) 酸化グラファイトは、脱イオン水に加えられ、1時間超音波振動がなされ、均一に分散された酸化グラフェンコロイド溶液が得られ、濾過され、固形物が収集され、真空乾燥され、酸化グラフェンを得る。

【0044】

ステップS112：酸化グラフェンと、N₂とF₂の混成ガスを、20から200までの温度において、0.5時間から24時間反応させ、フッ化酸化グラフェンを得る。

【0045】

好ましくは、S111にて得られた酸化グラフェンは反応器に置かれ、N₂とF₂を含む混合ガス(F₂の体積分率は5%から30%である)が導入され、加熱して温度を20～200に維持し、0.5時間から24時間の反応により、酸化グラフェンとF₂を反応させ、F部分がOにより置換され、フッ化酸化グラフェンが得られる。

【0046】

より好適な実施例では、混合ガス中のF₂の体積分率は10%とし、反応温度は100とし、反応時間は1時間とする。

【0047】

窒化酸化グラフェンは、従来の方法により作製することができる。好ましくは、以下の方法により作製することができる。

【0048】

ステップS111'：グラファイトを使用して、酸化グラフェンが作製される。

【0049】

このステップの過程は、ステップS111と実質的に同じである。

【0050】

ステップS112'：ステップS111'で得られた酸化グラフェンをアンモニア雰囲気において、10/分の昇温速度にて500～800に至らせ、2時間保温し、室温に冷却し、窒化酸化グラフェンを得る。

【0051】

好ましくは、酸化グラフェンのサンプルを加熱炉におき、高純度のアンモニアを導入し、アンモニアの導入流量を80mL/分とし、5～10分間アンモニアを導入し、管式炉中の空気を排出し、その後、加熱炉に対して加熱を行い、温度を500～800の反応温度になるまで10/分の速度で加熱し、2時間保持する。反応が終わった後、アンモニア雰囲気の下で室温に至るまで冷却され、窒素がドーブされた窒化酸化グラフェンを得る。

【0052】

カーボンナノチューブは、従来の方法により作製することができる。好ましくは、カーボ

10

20

30

40

50

ンナノチューブは、5 nmから200 nmの直径と、0.1 μmから100 μmの長さを有する中空の管状の炭素材料とする。

【0053】

ステップS120：ステップS110にて得られたグラフェン誘導体とカーボンナノチューブが、アルコール分散剤に加えられ、超音波分散を行い、安定した懸濁液を得る。

【0054】

好ましくは、グラフェン誘導体とカーボンナノチューブが1～5：1の質量比でアルコール分散剤に加えられ、120～150分間、超音波分散を行い、両者を均一に分散させ、安定した懸濁液を得る。

【0055】

好ましくは、アルコール分散剤は、エタノール、エチレングリコール、およびイソプロパノールのいずれか一つである。

【0056】

ステップS130：懸濁液は濾過され、固形物が乾燥され、室温に冷却され、グラフェン誘導体-カーボンナノチューブ複合材料を得る。

【0057】

好ましくは、固形物は、真空乾燥箱中において、50～80の温度で48時間～56時間放置され、室温に冷却され、グラフェン誘導体-カーボンナノチューブ複合材料を得る。

【0058】

上述の作製方法には、以下の利点がある。

【0059】

(1) フッ素または窒素がドーブされた酸化グラフェンは、酸化グラフェンを通じて容易に作製することができ、酸化グラフェンの安定性を高めることができる。

【0060】

(2) 酸素原子が置換され、フッ素または窒素でドーブすることで、電極材料の容量を顕著に高めることができる。このグラフェン誘導体-カーボンナノチューブ複合材料により作製されたスーパーコンデンサの充電比容量は、99 F/g～112 F/gであり、放電比容量は96 F/g～110 F/gであり、充放電効率は、97%～99.5%である。

【0061】

(3) グラフェン誘導体とカーボンナノチューブ複合体は、混成し、浸透した構造を構成し、グラフェン誘導体の凝集と積層形成を同時に防ぎ、これによりさらによいことに、グラフェン誘導体とカーボンナノチューブの構造と機能における相補性が可能となり、複合材料の導電性を高める。

【0062】

以下では具体的な実施例を用いて説明する。以下のすべての試薬は、分析グレードのものである。

【0063】

実施例1

【0064】

(1) 純度99.5%の、天然のフレーク状のグラファイトが提供される。

【0065】

(2) 修正ハマー法(modified-Hummers method)により、酸化グラファイトが作製される。具体的なステップとして、20gの50メッシュグラファイト粉、10gの過硫酸カリウム、および10gのリン五酸化物が、80の温度で濃硫酸に加えられ、混合物を均一に攪拌して、6時間以上冷却し、中性になるまで洗浄し、乾燥し、サンプルを得る。乾燥されたサンプルは、230 mLの濃硫酸に温度0度において加えられ、60gの過マンガン酸カリウムが加えられ、混合物の温度は20以下で維持され、その後、2時間、オイルバスにおいて35の温度で保持され、920 mLの脱イオン水がゆっくと加えられる。15分後に、2.8 Lの脱イオン水(濃度30%の50 m

10

20

30

40

50

Lの過酸化水素を含む)が加えられ、混合物の色が明るい黄色に変化した際に、熱濾過を行い、濃度10%の5Lの塩酸で洗浄し、濾過を行い、60で48時間真空乾燥を行い、酸化グラファイトを得る。

【0066】

(3) 20gの酸化グラファイトと200mLの脱イオン水がビーカーに加えられ、1時間超音波分散され、黄褐色の均一な透明溶液を得て、均一に分散された酸化グラフェンを含むコロイド溶液を形成し、濾過し、60で48時間真空乾燥を行い、酸化グラフェンを得る。

【0067】

(4) 乾燥した酸化グラフェンを反応器に置き、4時間乾燥窒素を導入し、その後、フッ素を導入して酸化グラフェンと100下で1時間反応させ、フッ化酸化グラフェンを得る。混成ガスの中のフッ素の体積分率は10%である。

【0068】

(5) 100mgのフッ化酸化グラフェンと100mgのカーボンナノチューブが500mLのエタノールに加えられ、カーボンナノチューブの直径を5nmとし、長さは0.1μmとし、混合液が120分間超音波分散され、両者が均一に分散された安定した懸濁液を得る。懸濁液は濾過され、50で48時間真空乾燥され、フッ化酸化グラフェン-カーボンナノチューブ複合材料を得る。

【0069】

図2は、実施例1のカーボンナノチューブの走査型電子顕微鏡(SEM)画像を示す。図3は、実施例1のフッ化酸化グラフェンの走査型電子顕微鏡(SEM)画像を示す。図4は、実施例1のフッ化酸化グラフェン-カーボンナノチューブ複合材料の走査型電子顕微鏡(SEM)画像を示す。図2~図4により明らかなように、単一のカーボンナノチューブ、或いは、単一のフッ化酸化グラフェンにおける凝集の現象が見られるが、酸化グラフェン-カーボンナノチューブ複合材料においてはフッ化酸化グラフェンがカーボンナノチューブにより均一分離され、積層化や凝集化の現象は発生していない。

【0070】

実施例2

【0071】

(1) 純度99.5%の、天然のフレーク状のグラファイトが提供される。

【0072】

(2) 修正ハマー法(modified-Hummers method)により、酸化グラファイトが作製される。具体的なステップとして、20gの50メッシュグラファイト粉、10gの過硫酸カリウム、および10gのリン五酸化物が、80の温度で濃硫酸に加えられ、混合物を均一に攪拌して、6時間以上冷却し、中性になるまで洗浄し、乾燥し、サンプルを得る。乾燥されたサンプルは、230mLの濃硫酸に温度0度において加えられ、60gの過マンガン酸カリウムが加えられ、混合物の温度は20以下で維持され、その後、2時間、オイルバスにおいて35の温度で保持され、920mLの脱イオン水がゆっくりと加えられる。15分後に、2.8Lの脱イオン水(濃度30%の50mLの過酸化水素を含む)が加えられ、混合物の色が明るい黄色に変化した際に、熱濾過を行い、濃度10%の5Lの塩酸で洗浄し、濾過し、60で48時間真空乾燥を行い、酸化グラファイトを得る。

【0073】

(3) 20gの酸化グラファイトと200mLの脱イオン水がビーカーに加えられ、1時間超音波分散され、黄褐色の均一な透明溶液を得て、均一に分散された酸化グラフェンを含むコロイド溶液を形成し、濾過し、60で48時間真空乾燥を行い、酸化グラフェンを得る。

【0074】

(4) 酸化グラフェンを加熱炉の管の中におき、高純度のアンモニアを導入し、アンモニアの流量はガス流量計で制御され、アンモニアの導入流量を80mL/分とし、10分間

10

20

30

40

50

アンモニアを導入し、管式炉中の空気を排出し、その後、加熱炉に対して加熱を行い、温度を800の反応温度になるまで10/分の速度で加熱し、2時間保持する。反応が終わった後、アンモニア雰囲気の下で室温に至るまで冷却され、窒素がドーブされた窒素酸化グラフェンを炉から取り出す。

【0075】

(5) 200mgの窒素がドーブされた酸化グラフェンと100mgのカーボンナノチューブが500mLのエチレングリコールに加えられ、カーボンナノチューブの直径を200nmとし、長さを100 μ mとし、混合液が150分間超音波分散され、両者が均一に分散された安定した懸濁液を得る。懸濁液は濾過され、50で48時間真空乾燥され、窒素がドーブされた酸化グラフェン-カーボンナノチューブ複合材を得る。

10

【0076】

図5は、実施例2の窒素がドーブされた酸化グラフェン-カーボンナノチューブ複合材料の走査型電子顕微鏡(SEM)鏡画像を示す。図5により明らかなように、窒素がドーブされた酸化グラフェンは凝集し、皺模様が現れた。図6は、実施例2の窒素がドーブされた酸化グラフェン-カーボンナノチューブ複合材料の走査型電子顕微鏡(SEM)鏡画像を示す。図6により明らかなように、窒素ドーブ酸化グラフェン-カーボンナノチューブ複合材料において、窒素ドーブ酸化グラフェンはカーボンナノチューブにより均一に分離され、積層化や凝集化の現象は発生しない。

【0077】

実施例3

20

【0078】

実施例1に従い、フッ化酸化グラフェンが準備される。

【0079】

300mgのフッ化酸化グラフェンと100mgのカーボンナノチューブが500mLのエタノールに加えられ、カーボンナノチューブの直径を50nmとし、長さは30 μ mとし、混合液が120分間超音波分散され、両者が均一に分散された安定した懸濁液を得る。懸濁液は濾過され、80で56時間真空乾燥され、グラフェン誘導体-カーボンナノチューブ複合材料を得る。

【0080】

実施例4

30

【0081】

実施例2に従い、窒素がドーブされた酸化グラフェンが準備される。

【0082】

500mgの窒素がドーブされた酸化グラフェンと100mgのカーボンナノチューブが500mLのエチレングリコールに加えられ、カーボンナノチューブの直径を100nmとし、長さを50 μ mとし、混合液が150分間超音波分散され、両者が均一に分散された安定した懸濁液を得る。懸濁液は濾過され、60で50時間真空乾燥され、窒素がドーブされた酸化グラフェン-カーボンナノチューブ複合材料を得る。

【0083】

実施例1乃至実施例4に従い、得られたグラフェン誘導体-カーボンナノチューブ複合材料は、それぞれスーパーコンデンサの電極材料として使用され、得られたスーパーコンデンサの充放電比容量及び充放電効率は表1に示される。

40

表1：スーパーコンデンサの充放電比容量及び充放電効率

実施例	充電比容量(F/g)	放電比容量(F/g)	充放電効率
実施例 1	110.48	108.32	98.04%
実施例 2	99.56	96.69	97.12%
実施例 3	106.63	103.98	97.51%
実施例 4	103.54	101.29	95.83%

10

【0084】

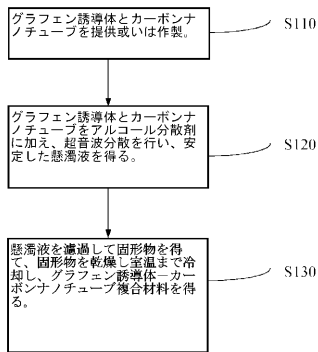
表1からわかるように、上述した実施例のグラフェン誘導体 - カーボンナノチューブ複合材料で作製されたスーパーコンデンサの充放電比容量は、比較的大きく、充放電効率は比較的高い。

【0085】

上記のように、各実施例は本発明のいくつかの実施形態について具体的且つ詳しく説明されているが、本発明の開示を制限するものと理解されるものではない。指摘されるべきことは、本発明は、この技術分野に精通した者により本発明の主旨を逸脱しない範囲での若干の変更や修正をすることができるということである。従って、本発明の特許の保護範囲は、添付の特許請求の記載に基づくべきである。

20

【図1】



【図2】

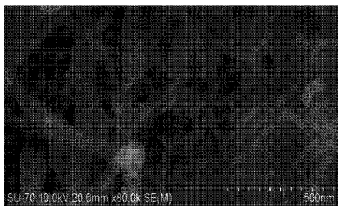


図2

【図3】

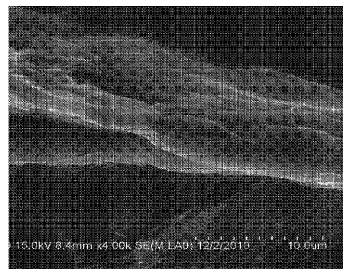


図3

【図4】

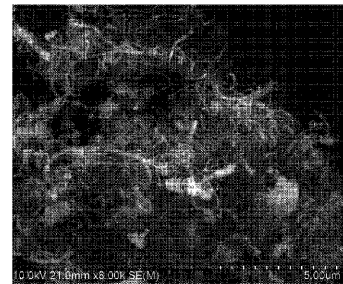


図4

【 5 】



图 5

【 6 】

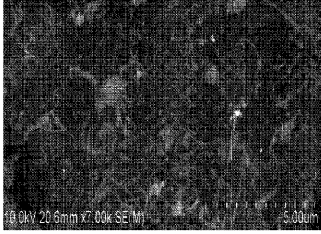


图 6

フロントページの続き

(72)発明者 ウー, フォン

中華人民共和国 518054 グアンドン, シェンチェン, ナンシャン ディストリクト, ナンハイ ロード, ネプチューン ビルディング, ブロックA, 22階

(72)発明者 ワン, ヤオピン

中華人民共和国 518054 グアンドン, シェンチェン, ナンシャン ディストリクト, ナンハイ ロード, ネプチューン ビルディング, ブロックA, 22階

審査官 浅野 裕之

(56)参考文献 米国特許出願公開第2009/0092747 (US, A1)

特開2008-044820 (JP, A)

特表2010-521782 (JP, A)

特開2005-096055 (JP, A)

特開平08-250117 (JP, A)

特開平06-212110 (JP, A)

特開昭62-296877 (JP, A)

QIU, L. et al, "Dispersing Carbon Nanotubes with Graphene Oxide in Water and Synergistic Effects between Graphene Derivatives", Chemistry - European Journal, 2010年 8月 2日, Vol.16, p.10653-10658

KIM, Y. et al, "Preparation of scrolled graphene oxides with multi-walled carbon nanotube templates", Carbon, 2010年 7月27日, Vol.48, p.4283-4288

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 31/00~31/04

H01G 11/36