

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5608954号
(P5608954)

(45) 発行日 平成26年10月22日 (2014. 10. 22)

(24) 登録日 平成26年9月12日 (2014. 9. 12)

(51) Int. Cl. F I
 C O 1 B 31/02 (2006. 01) C O 1 B 31/02 I O 1 F
 B 8 2 Y 30/00 (2011. 01) B 8 2 Y 30/00

請求項の数 37 (全 54 頁)

(21) 出願番号	特願2012-541915 (P2012-541915)	(73) 特許権者	301021533
(86) (22) 出願日	平成23年11月4日 (2011. 11. 4)		独立行政法人産業技術総合研究所
(86) 国際出願番号	PCT/JP2011/075511		東京都千代田区霞が関1-3-1
(87) 国際公開番号	W02012/060454	(74) 代理人	110000408
(87) 国際公開日	平成24年5月10日 (2012. 5. 10)		特許業務法人高橋・林アンドパートナーズ
審査請求日	平成25年5月22日 (2013. 5. 22)	(72) 発明者	畠 賢治
(31) 優先権主張番号	特願2010-249140 (P2010-249140)		茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法
(32) 優先日	平成22年11月5日 (2010. 11. 5)	(72) 発明者	小橋 和文
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法
早期審査対象出願		(72) 発明者	フタバ ドン エヌ.
			茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法
			人産業技術総合研究所つくばセンター内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 CNT分散液、CNT成形体、CNT組成物、CNT集合体及びそれらの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

分散媒に分散している、複数のCNTからなる網目体を備えたCNT集合体を含むCNTの分散液であり、

前記分散液から前記CNT集合体を取り出し、乾燥して得られたCNT集合体が水銀圧入式のポロシメータにて測定した、細孔径0.002µm以上10.00µm以下の範囲の微分細孔容積が最大となる細孔径が0.02µm以上2.0µm以下であることを特徴とするCNT分散液。

【請求項2】

前記分散液から取り出したCNT集合体の微分細孔容積が最大となる細孔径での細孔容積が、0.5mL/g以上であることを特徴とする請求項1に記載のCNT分散液。

【請求項3】

分散媒に分散している、前記CNT集合体の濃度が0.001重量%以上である請求項1に記載のCNT分散液。

【請求項4】

前記CNT分散液の剪断速度10/秒での粘度が10mPa・s(25)以上5000mPa・s(25)以下であることを特徴とする請求項1に記載のCNT分散液。

【請求項5】

10日放置してもCNT集合体と分散媒が分離しないことを特徴とする請求項1に記載のCNT分散液。

10

20

【請求項 6】

レーザー回折で測定した前記 CNT 分散液の CNT 集合体の粒度分布において、 $1\ \mu\text{m}$ 以上の範囲で計測した累積 50% の粒子径が $10\ \mu\text{m}$ 以上 $1000\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の CNT 分散液。

【請求項 7】

前記分散液から取り出した前記 CNT 集合体を 1 / 分で昇温した時の熱重量測定での 200 から 400 の重量減少が 10% 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の CNT 分散液。

【請求項 8】

前記分散液から取り出した前記 CNT 集合体が比表面積 $800\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上 $2500\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下を備えることを特徴とする請求項 1 に記載の CNT 分散液。 10

【請求項 9】

前記分散液から取り出した前記 CNT 集合体の平均分布サイズが、 $500\ \mu\text{m}^2$ 以上 $50000\ \mu\text{m}^2$ 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の CNT 分散液。

【請求項 10】

分散媒に分散している、複数の CNT からなる網目体を備えた CNT 集合体を含む CNT の分散液であり、

前記 CNT 集合体間に配設された網目体およびまたは複数の配向した CNT からなる幹部を備える接続部を備えることを特徴とする CNT 分散液。

【請求項 11】

前記 CNT 集合体は、配向した複数の CNT からなる幹部を備えることを特徴とする請求項 10 に記載の CNT 分散液。 20

【請求項 12】

前記接続部に延出していることを特徴とする、前記 CNT 集合体に配設された前記幹部を備えることを特徴とする請求項 10 に記載の CNT 分散液。

【請求項 13】

前記 CNT 集合体の平均分布サイズが、 $500\ \mu\text{m}^2$ 以上 $50000\ \mu\text{m}^2$ 以下であることを特徴とする請求項 10 に記載の CNT 分散液。

【請求項 14】

請求項 1 に記載の CNT 分散液から取り出した CNT 集合体を備える CNT 成形体。 30

【請求項 15】

請求項 1 に記載の CNT 分散液から取り出した CNT 集合体を基材上に塗布して形成された CNT 成形体。

【請求項 16】

請求項 1 に記載の CNT 分散液から取り出した CNT 集合体を含む CNT 組成物。

【請求項 17】

請求項 1 に記載の CNT 分散液を含む CNT 組成物。

【請求項 18】

水銀圧入式のポロシメータにて測定した、細孔径 $0.002\ \mu\text{m}$ 以上 $10.00\ \mu\text{m}$ 以下の範囲の微分細孔容積が最大となる細孔径が $0.02\ \mu\text{m}$ 以上 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする CNT 集合体。 40

【請求項 19】

前記 CNT 集合体の微分細孔容積が最大となる細孔径での細孔容積が、 $0.5\ \text{mL}/\text{g}$ 以上であることを特徴とする請求項 18 に記載の CNT 集合体。

【請求項 20】

前記 CNT 集合体を 1 / 分で昇温した時の熱重量測定での 200 から 400 の重量減少が 10% 以下であることを特徴とする請求項 18 に記載の CNT 集合体。

【請求項 21】

前記 CNT 集合体が比表面積 $600\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上 $2500\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下を備えることを特徴とする請求項 18 に記載の CNT 集合体。 50

【請求項 22】

前記 CNT 集合体の導電性が 10 S/cm 以上であることを特徴とする請求項 18 に記載の CNT 集合体。

【請求項 23】

CNT 集合体を用意する工程と、

乾燥した前記 CNT 集合体と分散媒を混合して、せん断力を加えて該 CNT 集合体を分散した、複数の CNT からなる網目体を備えた CNT 集合体を含む分散液を生成する工程と、
を備え、

前記分散液から前記 CNT 集合体を取り出し、乾燥して得られた CNT 集合体が水銀圧入式のポロシメータにて測定した、細孔径 $0.002 \mu\text{m}$ 以上 $10.00 \mu\text{m}$ 以下の範囲の微分細孔容積が最大となる細孔径が $0.02 \mu\text{m}$ 以上 $2.0 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする、CNT 分散液の製造方法。

10

【請求項 24】

さらに前記 CNT 集合体を乾燥する工程を備えることを特徴とする請求項 23 に記載の CNT 分散液の製造方法。

【請求項 25】

さらに前記 CNT 集合体を分級する工程を備えることを特徴とする請求項 23 に記載の CNT 分散液の製造方法。

【請求項 26】

CNT 集合体を用意する工程と、

前記 CNT 集合体と分散媒を混合して、せん断力を加えて該 CNT 集合体を分散し、複数の CNT からなる網目体を備えた CNT 集合体を含む分散液を生成する工程と、
前記 CNT 含有分散液から分散媒を除去する工程と、
を備える CNT 成型体の製造方法。

20

【請求項 27】

CNT 集合体を用意する工程と、

前記 CNT 集合体と分散媒を混合して、せん断力を加えて該 CNT 集合体を分散し、複数の CNT からなる網目体を備えた CNT 集合体を含む分散液を生成する工程と、
前記 CNT 分散液を基材上に塗布する工程と、
を備える CNT 成形体の製造方法。

30

【請求項 28】

CNT 集合体を用意する工程と、

前記 CNT 集合体と分散媒を混合して、せん断力を加えて該 CNT 集合体を分散し、複数の CNT からなる網目体を備えた CNT 集合体を含む分散液を生成する工程と、
前記 CNT 集合体を前記 CNT 分散液から取り出して基材上に塗布する工程と、
を備える CNT 成形体の製造方法。

【請求項 29】

複数の CNT からなる網目体を備える CNT 集合体を分散媒中に分散してなる CNT 分散液であり、

40

前記 CNT 分散液の粘度は、CNT の剪断速度 $10 / \text{秒}$ で $10 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $5000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下 (25) である CNT 分散液。

【請求項 30】

複数の CNT からなる網目体を備える CNT 集合体を分散媒中に分散してなる CNT 分散液であり、

レーザー回折により $1 \mu\text{m}$ 以上の範囲で計測した累積 50% の粒子径が $10 \mu\text{m}$ 以上 $1000 \mu\text{m}$ 以下である粒度分布を備える CNT 集合体を分散している CNT 分散液。

【請求項 31】

前記 CNT 分散液全体に対して 0.001 重量%以上 20 重量%以下である濃度の前記 CNT 集合体を分散していることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の CNT 分散液。

50

【請求項 3 2】

前記 CNT は、無配向であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れかーに記載の CNT 分散液。

【請求項 3 3】

請求項 1 又は 2 9 乃至 3 2 の何れかーに記載の CNT 分散液を基材上に塗布して形成される CNT 成形体。

【請求項 3 4】

請求項 1 8 乃至 2 2 の何れかーに記載の CNT 集合体を備える CNT 成形体。

【請求項 3 5】

請求項 1 8 乃至 2 2 の何れかーに記載の CNT 集合体を基材上に塗布して形成される CNT 成形体。

10

【請求項 3 6】

請求項 1 8 乃至 2 2 の何れかーに記載の CNT 集合体を備える CNT 組成物。

【請求項 3 7】

請求項 2 6 乃至 2 8 の何れかーに記載の CNT 成形体の製造方法において、
前記 CNT 集合体は、請求項 1 8 乃至 2 2 の何れかーに記載の CNT 集合体を備える CNT 成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、カーボンナノチューブ（以下、CNT という）を溶媒に分散させた CNT 分散液、に関する。また、それらの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

炭素原子のみで構成される CNT は、電気的特性や熱伝導性、機械的性質の優れた材料である。CNT は、非常に軽量、且つ、極めて強靱であり、また、優れた弾性・復元性を有する材料である。このように優れた性質を有する CNT は、工業材料として、極めて魅力的、且つ重要な物質である。

【0003】

CNT を工業材料として用いる場合、CNT が均一に分散された溶媒を用いる。例えば、CNT が均一に分散された溶媒にポリマーを溶かすことによって CNT がポリマーマトリックスに均一に分散したナノコンポジットを製造することができる。また、トランジスタ等の電子機器、電子放出源や二次電池を製造する際には、例えば、CNT を溶媒に分散した懸濁液を作成し、キャスト、スクリーン印刷、インクジェットなどの印刷技術を用いて基板となる支持部材上に懸濁液のパターンを形成した後、溶媒を乾燥・除去し、所望の形状を得る方法がある。

30

【0004】

しかしながら、未だ、十分にカーボンナノチューブを溶媒に分散する方法は確立されていない。これは CNT 相互の凝集力（ファンデルワールス力）によって、束状（バンドル化）及び縄状に凝集してしまうためである。したがって、CNT の特異で有用な性質にもかかわらず、これを均一に分散したポリマー系ナノコンポジットなどを製造することは極めて困難であり、CNT の各種用途への応用を事実上困難にしている。

40

【0005】

CNT をより均一に分散させるために、特許文献 1 には、2 層 CNT 集合体 10 mg、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム 30 mg および水 10 mL の混合物を超音波ホモジナイザー処理し、続いて 20000 G にて遠心処理した後、上清 9 mL をサンプリングしたときに、上清中の CNT 集合体の含有量が 0.6 mg/mL 以上となる CNT 集合体を透明導電性フィルムの材料に用いることが開示されている。このように、従来、CNT を分散させるためには、良く超音波処理が施されてきたが、CNT は超音波に晒されると容易に切断されてしまうという問題があった。

50

【 0 0 0 6 】

また、特許文献2には、非プロトン系有機分散媒、および全芳香族ポリアミドを凝集抑制剤として用いることで、単層CNT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存在している安定したCNT分散液が開示されている。これらの、従来技術においては、CNTの分散液を製造する際に、CNTの凝集を抑制し、または、凝集をほどこくことで、均一なCNTの分散液を得ていた。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 7 】

【 特許文献1 】 特開2009-149832号公報

10

【 特許文献2 】 特開2007-169120号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

従来の分散方法では、できるだけ、CNTの凝集を抑制し、または、凝集をほどこき、孤立したCNTを分散媒に分散させ、安定したCNT分散液を得ることを目的にしてきた。しかしながら、このような方法においては、CNTを分散させる際に、CNTが切断されまたは損傷を受け、その結果、CNTが本来持っている特性が十分に保持できないという問題があった。逆に、損傷しないように分散させると、分散不足になり、CNTが凝集し、分散液と分離し、安定した分散液を得ることができなかった。さらには、従来の分散液は、CNTを高濃度で安定に分散させることができないという問題があった。

20

【 0 0 0 9 】

本発明は上記背景技術に鑑みてなされたものであり、CNTに与える損傷が非常に少なく、CNTの優れた電気的特性や熱伝導性、機械的性質を維持しつつ、分散性が高く、高濃度で安定したCNT分散液、CNT成形体、CNT組成物、CNT集合体およびそれらの製造方法を提供することを課題とする。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 0 】

本発明の一実施形態によると、分散媒に分散している、複数のCNTからなる網目体を備えたCNT集合体を含むCNTの分散液であり、前記分散液から前記CNT集合体を取り出し、乾燥して得られたCNT集合体が水銀圧入式のポロシメータにて測定した、細孔径0.002μm以上10.00μm以下の範囲の微分細孔容積が最大となる細孔径が0.02μm以上2.0μm以下であることを特徴とするCNT分散液が提供される。

30

【 0 0 1 1 】

前記分散液から取り出したCNT集合体の微分細孔容積が最大となる細孔径での細孔容積が、0.5mL/g以上である。

【 0 0 1 2 】

分散媒に分散している、前記CNT集合体の濃度が0.001重量%以上である。

【 0 0 1 3 】

前記CNT分散液の剪断速度10/秒での粘度が10mPa・s(25)以上5000mPa・s(25)以下である。

40

【 0 0 1 4 】

前記分散液は、10日放置してもCNT集合体と分散媒が分離しない。

【 0 0 1 5 】

レーザー回折で測定した前記CNT分散液のCNT集合体の粒度分布において、1μm以上の範囲で計測した累積50%の粒子径が10μm以上1000μm以下である。

【 0 0 1 6 】

前記分散液から取り出した前記CNT集合体を1 /分で昇温した時の熱重量測定での200 から400 の重量減少が10%以下である。

【 0 0 1 7 】

50

前記分散液から取り出した前記CNT集合体が比表面積 $800\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $2500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下を備える。

【0018】

前記分散液から取り出した前記CNT集合体の平均分布サイズが、 $500\text{ }\mu\text{m}^2$ 以上 $50000\text{ }\mu\text{m}^2$ 以下である。

【0019】

また、本発明の一実施形態によると、分散媒に分散している、複数のCNTからなる網目体を備えたCNT集合体を含むCNTの分散液であり、前記CNT集合体間に配設された網目体およびまたは複数の配向したCNTからなる幹部を備える接続部を備えることを特徴とするCNT分散液が提供される。

10

【0020】

前記CNT集合体は、配向した複数のCNTからなる幹部を備える。

【0021】

前記接続部に延出していることを特徴とする、前記CNT集合体に配設された前記幹部を備える。

【0022】

前記CNT集合体の平均分布サイズが、 $500\text{ }\mu\text{m}^2$ 以上 $50000\text{ }\mu\text{m}^2$ 以下である。

【0023】

また、本発明の一実施形態によると、上記CNT分散液から取り出したCNT集合体を備えるCNT成形体が提供される。

20

【0024】

また、本発明の一実施形態によると、上記CNT分散液を基材上に塗布して形成されるCNT成形体が提供される。

【0025】

また、本発明の一実施形態によると、上記CNT分散液から取り出したCNT集合体を基材上に塗布して形成されたCNT成形体が提供される。

【0026】

また、本発明の一実施形態によると、上記CNT分散液から取り出したCNT集合体を含むCNT組成物が提供される。

【0027】

また、本発明の一実施形態によると、上記CNT分散液を含むCNT組成物が提供される。

30

【0028】

また、本発明の一実施形態によると、水銀圧入式のポロシメータにて測定した、細孔径 $0.002\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10.00\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲の微分細孔容積が最大となる細孔径が $0.02\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするCNT集合体が提供される。

【0029】

前記CNT集合体の微分細孔容積が最大となる細孔径での細孔容積が、 0.5 mL/g 以上である。

【0030】

前記CNT集合体を1 /分で昇温した時の熱重量測定での200 から400 の重量減少が10%以下である。

40

【0031】

前記CNT集合体が比表面積 $600\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $2500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下を備える。

【0032】

前記CNT集合体の導電性が 10 S/cm 以上である。

【0033】

また、本発明の一実施形態によると、CNT集合体を用意する工程と、乾燥した前記CNT集合体と分散媒を混合して、せん断力を加えて該CNT集合体を分散した、複数のCNTからなる網目体を備えたCNT集合体を含む分散液を生成する工程と、を備え、前記分

50

散液から前記CNT集合体を取り出し、乾燥して得られたCNT集合体が水銀圧入式のポロシメータにて測定した、細孔径0.002 μ m以上10.00 μ m以下の範囲の微分細孔容積が最大となる細孔径が0.02 μ m以上2.0 μ m以下であることを特徴とする、CNT分散液の製造方法が提供される。

【0034】

また、本発明の一実施形態によると、さらに前記CNT集合体を乾燥する工程を備える。

【0035】

また、本発明の一実施形態によると、さらに前記CNT集合体を分級する工程を備える。

【0036】

また、本発明の一実施形態によると、CNT集合体を用意する工程と、前記CNT集合体と分散媒を混合して、せん断力を加えて該CNT集合体を分散し、複数のCNTからなる網目体を備えたCNT集合体を含む分散液を生成する工程と、前記CNT含有分散液から分散媒を除去する工程と、を備えるCNT成型体の製造方法が提供される。

【0037】

また、本発明の一実施形態によると、CNT集合体を用意する工程と、前記CNT集合体と分散媒を混合して、せん断力を加えて該CNT集合体を分散し、複数のCNTからなる網目体を備えたCNT集合体を含む分散液を生成する工程と、前記CNT分散液を基材上に塗布する工程を備えるCNT成型体の製造方法が提供される。

【0038】

また、本発明の一実施形態によると、CNT集合体を用意する工程と、前記CNT集合体と分散媒を混合して、せん断力を加えて該CNT集合体を分散し、複数のCNTからなる網目体を備えたCNT集合体を含む分散液を生成する工程と、前記CNT集合体を前記CNT分散液から取り出して基材上に塗布する工程を備えるCNT成型体の製造方法が提供される。また、本発明の一実施形態によると、複数のCNTからなる網目体を備えるCNT集合体を分散媒中に分散してなるCNT分散液であり、前記CNT分散液の粘度は、CNTの剪断速度10/秒で10mPa \cdot s以上5000mPa \cdot s以下(25)であるCNT分散液が提供される。また、本発明の一実施形態によると、複数のCNTからなる網目体を備えるCNT集合体を分散媒中に分散してなるCNT分散液であり、レーザー回折により1 μ m以上の範囲で計測した累積50%の粒子径が10 μ m以上1000 μ m以下である粒度分布を備えるCNT集合体を分散しているCNT分散液が提供される。前記CNT分散液全体に対して0.001重量%以上20重量%以下である濃度の前記CNT集合体を分散している。前記CNTは、無配向であることを特徴とする。また、本発明の一実施形態によると、前記何れかに記載のCNT分散液を基材上に塗布して形成されるCNT成型体が提供される。また、本発明の一実施形態によると、前記何れかに記載のCNT集合体を備えるCNT成型体が提供される。また、本発明の一実施形態によると、前記何れかに記載のCNT集合体を基材上に塗布して形成されるCNT成型体が提供される。また、本発明の一実施形態によると、前記何れかに記載のCNT集合体を備えるCNT組成物が提供される。また、本発明の一実施形態によると、前記何れかに記載のCNT成型体の製造方法において、前記CNT集合体は、前記何れかに記載のCNT集合体を備えるCNT成型体の製造方法が提供される。

【発明の効果】

【0039】

本発明によると、CNTの優れた電気的特性や熱伝導性、機械的性質を維持しつつ、分散性が高く、高濃度で安定したCNT分散液、CNT成型体、CNT組成物、CNT集合体およびそれらの製造方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0040】

【図1】本発明の一実施形態に係るCNT群110の模式図である。

【図2】本発明の一実施形態に係る網目体113の走査型電子顕微鏡(SEM)像である。

【図 3】本発明の一実施形態に係る網目体 1 1 3 及び幹部 1 1 5 を含む CNT 集合体 1 1 7 の SEM 像である。

【図 4】本発明の一実施形態に係る網目体 1 1 3 及び幹部 1 1 5 を含む CNT 集合体 1 1 7 の SEM 像である。

【図 5】本発明の一実施形態に係る網目体 1 1 3 及び幹部 1 1 5 を含む CNT 集合体 1 1 7 の SEM 像である。

【図 6】本発明の一実施形態に係る網目体 1 1 3 及び幹部 1 1 5 を含む CNT 集合体 1 1 7 の SEM 像である。

【図 7】本発明の一実施形態に係る CNT 群 1 1 0 の SEM 像である。

【図 8】本発明の一実施形態に係る CNT 集合体 1 1 7 の接続部 1 2 0 の SEM 像である

10

【図 9】本発明の一実施形態に係る CNT 集合体 1 1 7 の接続部 1 2 0 の SEM 像である

【図 10】本発明の一実施形態に係る CNT 集合体 1 1 7 の接続部 1 2 0 の SEM 像である。

【図 11】半年間静置保管した本発明の一実施形態に係る CNT 分散液 1 0 0 の光学写真である。

【図 12】半年間静置保管した比較例の CNT 分散液 1 0 0 0 の光学写真である。

【図 13】本発明の一実施形態に係る CNT 分散液 1 0 0 の合成装置 2 0 0 0 の模式図である。

20

【図 14】本発明の一実施形態に係る CNT 分散液 1 0 0 の合成装置 2 0 0 0 の模式図である。

【図 15】本発明の一実施形態に係る CNT 集合体 1 1 7 の SEM 像である。

【図 16】本発明の一実施形態に係る CNT 集合体 1 1 7 の SEM 像である。

【図 17】本発明の一実施形態に係る CNT 集合体 1 1 7 の SEM 像である。

【図 18】本発明の一実施形態に係る CNT 集合体 1 1 7 の SEM 像である。

【図 19】本発明の一実施形態に係る CNT 群 7 1 0 の SEM 像であり、左図は CNT 群 7 1 0 の SEM 像であり、右図は CNT 集合体 7 1 7 の SEM 像である。

【図 20】本発明の一実施形態に係る CNT 群 8 1 0 の SEM 像であり、左図は CNT 群 8 1 0 の SEM 像であり、右図は CNT 集合体 8 1 7 の SEM 像である。

30

【図 21】本発明の一実施形態に係る CNT 群 9 1 0 の SEM 像であり、左図は CNT 群 9 1 0 の SEM 像であり、右図は CNT 集合体 9 1 7 の SEM 像である。

【発明を実施するための形態】

【0041】

以下、図面を参照して本発明に係る CNT 分散液、CNT 成形体、CNT 組成物、CNT 集合体及びそれらの製造方法について説明する。本発明の CNT 分散液、CNT 成形体、CNT 組成物、CNT 集合体及びそれらの製造方法は、以下に示す実施の形態及び実施例の記載内容に限定して解釈されるものではない。なお、本実施の形態及び後述する実施例で参照する図面において、同一部分又は同様な機能を有する部分には同一の符号を付し、その繰り返しの説明は省略する。

40

【0042】

(CNT 集合体の分散液)

従来の技術開発は、できるだけ、CNT を単一もしくは孤立に分散させる方向で発展してきたが、本発明は、それとは大きく異なる技術思想に基づくものである。すなわち、本発明に係る CNT 分散液の製造方法は、CNT を単一もしくは孤立にして、分散媒中に分散させるのではなく、CNT の集合体を、安定にかつ高濃度で分散媒中に分散させるものである。従来の CNT 集合体は、一般的に、CNT のバンドルもしくは凝集体であり、分散性が低く、そのような形態の CNT 集合体を分散媒中に安定に存在させることは著しく困難であった。本発明者らは、多数の実験を繰り返した結果、特定の特性、及び構造を有する CNT 集合体が、分散媒中に安定して分散することを見だし、本発明を得るに至った

50

。すなわち、本発明の実施形態に係るCNTの分散液は、単一もしくは孤立したCNTを分散させたものではなく、複数のCNTからなる網目体を備えたCNT集合体を分散媒に分散して成ることを特徴とする。

【0043】

図1は、本発明の実施形態に係るCNT群110の模式図である。CNT群110は、網目体113、幹部115、幹部115と網目体113を備える接続部120、接続部120に延出する幹部115を備える複数のCNT集合体117からなる。ここで網目体とは、図2、図3の走査型電子顕微鏡(SEM)像に示すような、微細な細孔(隙間)を有するCNT(もしくはCNTのバンドル)とCNT(もしくはCNTのバンドル)の不織布のような形態のネットワーク構造のことを示す。網目体113を有するCNT集合体117は、CNT間(もしくはCNTのバンドル間)が適当にほどけており、分散媒が容易に含浸できる隙間がCNT間(もしくはCNTのバンドル間)に存在するために、分散能に優れていると考えられる。さらには、網目体113を構成するCNT(もしくはCNTのバンドル)は実質的に無配向であることが好ましい。

10

【0044】

また、単一もしくは孤立したCNTからなる分散液ではなく、網目体113を備えるCNT集合体117を含む分散液100は、CNT集合体117による、非常に発達した、広い領域の細部まで張り巡らされたCNTのネットワークを備えるため、CNTが本来持っている特性を十分に発揮できるという利点がある。本発明の実施形態に係るCNT分散液100は、適宜、本発明の効果を損なわない範囲で、バラバラなCNT、及び、束状のCNTのバンドルを含んでいても良い。

20

【0045】

本発明の実施形態に係るCNT集合体117は、水銀圧入法を用いて計測した、細孔径0.002 μ m以上10.00 μ m以下の範囲の微分細孔容積が最大となる細孔径が0.02 μ m以上、より好ましくは、0.03 μ m以上、さらに好ましくは0.04 μ m以上、また、2.0 μ m以下、より好ましくは1.5 μ m以下、さらに好ましくは1.0 μ m以下、さらに好ましくは0.7 μ m以下、さらに好ましくは0.5 μ m以下の範囲内にあることが好ましい。また、微分細孔容積が最大となる細孔径での細孔容積は、0.5mL/g以上、より好ましくは0.6mL/g以上、さらに好ましくは0.7mL/g以上、さらに好ましくは、0.8mL/g以上である事が好ましい。好適な細孔容積の上限は特にはないが、CNT集合体117の細孔容積は一般的に20mL/g以下、より好ましくは10mL/g以下、さらに好ましくは5mL/g以下となる。このような、細孔を有するCNT集合体117は、網目体113を形成するCNTの間に適当な隙間(細孔)が数多く存在するため、分散媒がCNTの間に含浸し、CNTの表面と接触することが容易である。そのため、CNTと分散媒の相互作用が増加し、CNTが分散媒中に溶解しやすくなり、結果として、このような、細孔径を有するCNT集合体117は、分散媒中に安定に分散する。さらには、細孔径0.002 μ m以上10.00 μ m以下の範囲において、微分細孔容量が極大となる細孔径は、一つ(微分細孔容量のピークが一つ)であることが好ましい。このような微分細孔容量を有するCNT集合体117集合体は、細孔径が均一なため、分散媒中に分散しやすくなる。

30

40

【0046】

本発明の実施形態に係るCNT集合体117は、従来のCNT集合体に比較して非常に分散性に優れるものであるが、分散媒中のCNT集合体を適切に特定することが困難であるため、以下に記載の方法でCNT集合体117を含むCNT分散液100よりCNTを取り出しCNT成形体150として、CNT成形体150を評価し、それをもってCNT集合体117の特性を規定するものである。

【0047】

CNT分散液100からCNT集合体117を含むCNTを取り出す方法は、適宜公知の手段を用いてもよい。例えば、CNT集合体117は以下の手順でCNT分散液100より取り出してもよい。CNTを100mg含むCNT集合体117を含むCNT分散液1

50

00を準備する。真空引きの出来る容器にミリポア紙(MILLIPORE社製Filter Membrane: DURAPORE(登録商標)(0.22 μ m GV, 直径45mm)をセットし、CNTの分散液100をミリポア紙で濾過する。CNT集合体117をミリポア紙上に堆積させ、70 μ m程度の厚みの薄膜状のCNT成形体を作成する。ミリポア紙の上に堆積したCNTを2枚のろ紙で挟み、70で12時間真空乾燥する。乾燥後は、ミリポア紙から薄膜状のCNT成形体は容易に剥離し、目的の試料を得る。本発明の実施形態においては、係る試料を用いて、CNT集合体117の微分細孔容積、細孔容量、比表面積、純度、熱重量等を測定する。

【0048】

本発明の実施形態に係るCNTの切断速度10/秒でのCNT分散液100の粘度は、10~5000mPa \cdot s(25)、より好ましくは20~2000mPa \cdot s(25)の範囲内の値となる。このような粘度を有するCNT分散液100は、CNT集合体117の網目同士が適宜に接触し絡み合っているため、分散媒中でCNT集合体117が安定し、安定したCNT分散液100を与える。

10

【0049】

本発明の実施形態に係るCNT分散液100中のCNTの濃度の下限は、CNT分散液100全体に対し0.001重量%以上、より好ましくは、0.002重量%以上、さらに好ましくは0.005重量%以上、さらに好ましくは0.01重量%以上である。このような高濃度のCNT分散液が得られることは本発明の特長の一つである。通常CNTを、分散剤を用いずに、高濃度で安定に溶媒中に分散させることは困難である。例えば、超音波処理で本発明の製造法によるCNTをMIBK中に分散させた場合、0.0006重量%以上ではCNTと溶媒がすぐに分離してしまう。

20

【0050】

本発明の実施形態に係るCNT分散液100中のCNTの濃度の上限に特段の制限はないが、CNTの濃度が大きいと粘度が高くなり、成形加工が困難となる。CNT分散液100中のCNTの濃度はCNT分散液100全体に対し20重量%以下であることが好ましく、好ましくは15重量%以下、10重量%以下、さらに最も好ましくは5重量%以下である。このような、CNTの濃度を有するCNT分散液100は、CNT集合体117の網目が高濃度で分散液中に存在するので、相互に適宜に接触して分散液中に存在していると推察され、その結果、分散媒中でCNT集合体117が安定し、安定したCNT分散液100を与える。このような高濃度のCNT分散液は、成形加工の製造効率を大幅に向上させるため、CNT成形体、組成物の製造上極めて好ましい。

30

【0051】

本発明の実施形態に係るCNT集合体117の粒度分布はレーザー回折を用いて評価することが好ましい。測定領域1 μ m以上の範囲において、得られたCNT集合体の粒度分布の累積50%の粒子径(メディアン径)は10 μ m以上、より好ましくは、15 μ m、さらに好ましくは10 μ m以上で、1000 μ m以下、さらに好ましくは750 μ m以下であることが好ましい。このようなメディアン径を有するCNT分散液は、分散性に優れ、かつCNTの本来持つ導電性等の特性が保持されているため、好適である。

【0052】

本発明の実施形態において、CNT集合体117のサイズや構造は以下の方法で作成した試料での観察結果により規定するものとする。CNT分散液100を約1ml準備する。試料をコートする基板(SEM観察の場合はシリコン、光学顕微鏡の場合はスライドガラス)を容器状になったコート部の中央にある真空管上にセットする。基板を真空管上にセットしたら、その上に約0.1mlの溶液を基板中央に垂らして、回転条件は、3000RPM \times 30秒でスピコートを行う。試料の粘度が低い場合は、1000RPM \times 30秒のほうが均一にコートされる。基板上のCNT集合体117の広がり具合に問題がある場合は、回転数を変えて微調整する。このようにして、CNT分散液100をスピコート等の適宜の公知の手段により、非常に薄くガラス等の基板上に塗布して、CNT集合体117同士が重ならないような試料を準備する。その試料を光学顕微鏡、電子顕微鏡等の適宜な観察手段を用いてCNT集合体117の構造や形状を測定する。

40

50

【0053】

本発明の実施形態に係るCNT集合体117の分布中心サイズの下限は、 $500\mu\text{m}^2$ 以上、より好ましくは、 $1000\mu\text{m}^2$ 以上、さらに好ましくは $2000\mu\text{m}^2$ 以上であることが好ましく、上限は、 $50000\mu\text{m}^2$ 以下、より好ましくは $30000\mu\text{m}^2$ 以下である。このようなCNT集合体117の分布中心サイズを備えるCNT集合体117は、分散性に優れ、かつCNTの本来持つ導電性等の特性が保持されているため、好適である。

【0054】

CNT集合体117の分布中心サイズは以下の手順で測定する。上記した、基材上にCNT集合体117が重ならないように塗布された試料の表面を倍率200倍で観察し、サイズが $10\mu\text{m}$ 以上の無作為に抽出したCNT集合体117の面積をパブリックドメインの画像処理ソフト（image

10

J）により解析し、二次元面積を求めることで、CNT集合体117のサイズを求める。無作為に抽出した100個のCNT集合体117でのサイズを求め、その平均値をCNT集合体117の分布中心サイズとする。

【0055】

CNT集合体117は、図4、図5に示すような、配向した複数のCNTからなる、幹部115を備えることが好ましい。幹部115は周囲の網目体113よりもCNTの密度が高く、かつ複数の配向したCNTからなる繊維状のCNTの集合体である。幹部115から無数のCNTが離散集し、網目体113を構成する。また、幹部115同士も融合離散を繰り返し、CNT集合体117中に発達したCNTのネットワークを形成する。CNT集合体117中の幹部115と網目体113は、それぞれ、人体の静脈・動脈、および毛細血管のような役割を果たすと考えられる。いわば、網目体113は、非常に発達した、広い領域の細部まで張り巡らされたCNTのネットワークであり、分散媒等のCNTと異なる材料と、CNT集合体117が効率良く相互作用する場を与える。幹部115は、相互作用の結果として、網目体113で、授与された、電子や、フォノン、力学的ストレスをCNT集合体117中に効率良く減衰させることなく遠方に伝達する機能を持つ。すなわち、幹部115を有するCNT集合体117は、CNT分散液100から成形体およびまたは組成物を製造した際に、電子や、フォノン、力学的ストレスなどが効率良くCNT間を伝達するために、CNTが本来持っている特性を十分に発揮できるという利点がある。

20

30

【0056】

幹部115はCNTの密度が高いために、基材上にCNT集合体117を塗布した際に、周囲の網目体113よりも高さが高くなる。CNT集合体117に含まれる幹部115を規定するためには、CNT集合体117を上記の方法で基材上に塗布し、レーザー顕微鏡で観察するとよい。具体的には、図6に示すように、レーザー顕微鏡により、CNT集合体117の高低が図示され、周囲よりも高さが高く、複数の配向したCNTからなる繊維状の構造を幹部115と規定できる。

【0057】

さらには、隣接するCNT集合体117との間にCNTが配設された接続部120が存在することが好ましい。複数のCNT集合体117とそれらを接続する接続部120をまとめて、ここではCNT群110と呼ぶ。CNT群110の一例を図7に示す。CNT群110は、孤立したCNT集合体117よりも、CNTのネットワークがより遠距離まで連続しているために、CNT分散液100から成形体およびまたは組成物を製造した際に、CNTが本来持っている特性を十分に発揮できるという利点がある。

40

【0058】

接続部120は網目体113（図8）、および/または、幹部115（図9）を備えることが必要である。また、接続部120が幹部115を備える際には、図10のように、CNT集合体117に配設された幹部115が、接続部120に延出していることが好ましい。このような構造は、接続部でのCNT集合体117の電氣的、熱的、力学的接続が良

50

好になるため、CNT分散液100から成形体およびまたは組成物を製造した際に、CNTが本来持っている特性を十分に発揮できるという利点がある。

【0059】

本発明の実施形態に係るCNT分散液100に用いられるCNT集合体117は、単層CNTを含むことが好ましい。単層CNTは比表面積が大きいため、安定した分散液を得るために好適である。CNT集合体117における単層CNTの割合（CNT集合体117中に占めるCNTのうち、単層CNTが占める割合（2層比、多層比）は、大きな比表面積を得るために、100本中70本以上であることがより好ましく、75本以上であることが特に好ましい。全てが単層CNTであってよいが、現実的には、得られる物性と製造効率上の点から、単層CNTの本数の上限は、1000本中998本以下である。

10

【0060】

上記CNT集合体117中の単層CNTの割合は、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて、倍率40万倍で観察し、75nm四方の視野の中で視野面積の10%以上がCNT集合体117である視野中から任意に抽出した100本のCNTについて層数を評価し、単層CNTの本数を確認することにより行うことができる。一つの視野中で100本の測定ができない場合は、100本になるまで複数の視野から測定する。このとき、CNT1本とは視野中で一部CNTが見えていれば1本と計上し、必ずしも両端が見えている必要はない。また視野中で2本と認識されても視野外でつながって1本となっていることもあり得るが、その場合は2本と計上する。

【0061】

本発明のCNT集合体117を構成するCNTの比表面積は、未開口のCNTが主であれば、 $600\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $700\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $800\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上がより好ましい。また、開口のCNTが主であれば $1300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $1500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上がより好ましい。CNTの比表面積は、大きければ大きいほど好ましいが、理論的計算によれば、未開口のものは $1300\text{ m}^2/\text{g}$ 程度であり、開口したものは $2600\text{ m}^2/\text{g}$ 程度であると説明されている。上述のような高比表面積を有するCNT集合体117は、CNTと分散媒が接触する表面積が大きいため、CNTと分散媒の相互作用が増加し、CNT集合体117が安定に分散媒中に分散する。方や比表面積が $800\text{ m}^2/\text{g}$ に満たないCNTを主とするCNT集合体117は、CNTと分散媒が相互作用する表面積が小さいため、CNT集合体117を安定に分散するのに好ましくない。

20

30

【0062】

本実施形態に係るCNT集合体117を構成するCNTにおいては、炭素純度98mass%以上、および/または、金属不純物が1mass%以下であることが好ましい。不純物は、網目体113の形成を妨げ、CNTの分散を阻害する。炭素純度98mass%以上、および/または、金属不純物が1mass%以下のCNTは、安定したCNT分散液100を作成する上で好適である。本発明のCNTの純度は、蛍光X線を用いた元素分析結果から得られる。炭素純度に上限はないが、製造上の都合から、99.9999%以上の炭素純度を得ることは困難である。金属不純物の下限はないが、製造上の都合から金属不純物を0.0001%以下にすることは困難である。炭素純度が98%以下、および/または、金属不純物が1mass%以上であると、良好な網目体113の形成が妨げられる。

40

【0063】

本発明の実施形態に係るCNT集合体117は、1 /分で昇温した時の熱重量測定（Thermogravimetry）での200 から400 の重量減少が10%以下である。この重量減少は、CNT集合体117を空気雰囲気下、熱分析することで測定が可能である。約1mgの試料を示差熱分析装置に設置し、空气中、1 /分の昇温速度にて室温から900まで昇温する。200 から400 の重量減少とは、その時の200 から400 の間での重量減少量の、室温から900 の間での重量減少量に対する割合のことである。

【0064】

50

一般に、CNT以外のアモルファスカーボンなどの炭素不純物は400以下で分解するため、炭素不純物を含むCNT集合体117の熱重量測定をおこなうと、200から400の間での重量減少が観測される。炭素不純物が多いほど200から400での重量減少率が高くなる。CNT集合体117が炭素不純物を含むと、炭素不純物がCNT同士をくっつけてしまうため、CNT集合体117の分散性が低下する。そこで、安定なCNT分散液100を得るためには、炭素不純物が少ないCNT集合体117が好ましい。

【0065】

本実施形態に係るCNT集合体117は、上記した特性と構造を有するために、極めて安定に分散媒中に分散するという優れた特徴を有する。後述するように、実施例1の方法で製造した、CNT分散液100は、図11に示すように、半年間の静置保管においてもCNT集合体117と分散媒は分離することなく、分散を保持した。これに対して、比較例1のCNT分散液1000は、1～2日程度の間しか分散を保持できず、CNT集合体と分散媒が分離してしまった。

10

【0066】

ここでいう分散とは、図11のように、目視で、CNT集合体117が分散媒中に散らばっている状態をいう。また、ここでいう分離とは、図12のように、目視で、CNT集合体が分散媒と分かれて離れている状態のことをいう。本発明の実施形態に係るCNT分散液100は、10日、より好ましくは20日、放置してもCNT集合体117と分散媒が分離しない。

20

【0067】

(CNTの分散液の製造方法)

CNT集合体の製造方法としては、本明細書で規定した条件を満たすCNT集合体を得られる限り限定はないが、例えば以下の製造方法が例示される。

【0068】

本発明が適用されるCNT分散液100に分散させるCNTバルク集合体10の合成装置の一例を図13に示す。この合成装置2000は触媒層2020を備える基材2010を受容する例えば石英ガラス等からなる合成炉2030と、合成炉2030の上壁に設けられ、合成炉2030と連通するガス供給管2040と、下流側の下壁もしくは側壁に設けられ、合成炉2030と連通するガス排気管2050と、合成炉2030を外囲して設けられた例えば抵抗発熱コイルなどからなる加熱手段2060と、炉内温度を所定の温度に調整するための加熱温度調整手段と、加熱手段2060と加熱温度調整手段により、所定温度に加熱された合成炉2030内の加熱領域2070と、を備える。また、加熱体積が排気体積より大きくなるように、合成炉2030内の加熱領域2070に、触媒層2020を備える基材2010を保持するための基材ホルダ2080が設けられている。

30

【0069】

基材ホルダ2080および/または、触媒層2020の上方の加熱領域2070内には、ガス供給管2040から供給される原料ガスを分配・分散させ、複数の方向へ流れる原料ガス流を形成させるガス流形成手段2210が配置されている。ガス流形成手段2210は、基材2010の表面に対して略平行の複数の方向に原料ガスの流れを形成する。またガス流形成手段2210には、基材2010の平面に対して略垂直方向の原料ガス流を形成する複数のガス噴出手段2220が設けられている。ガス噴出手段2220は、基材2010の表面に対して、略平行な同一面内に配設されている。

40

【0070】

このようなガス流形成手段2210を用いることにより、ガス供給管2040から供給された原料ガスを、基材2010の平面と略平行な平面に展開・分散してから、基材2010の平面と略垂直方向から触媒と接触させることができる。そのため原料ガスを、基材2010上の触媒を配置した領域に単位面積あたりの供給量を略均一にして触媒に接触させることができるため、均一な構造と特性を有するCNTバルク集合体10を得ることができ、安定したCNT分散液100を製造する上で好適である。

50

【0071】

ガス噴出手段2200と触媒層2020の間には、滞留時間を増加およびまたは調整するために、意図的に増加およびまたは調整された加熱体積と、ガス流形成手段2210と接続かつ連通された、複数枚の複数の孔を備える板状の整流板からなる乱流抑制手段2220から構成される滞留時間調整手段2140が設けられている。加熱体積を増加させるため、基材2010上に設けられた触媒層2020の表面と、該触媒表面に対向して設けられたガス噴出手段2200との距離を40mm以上（より好ましくは70mm）とする。

【0072】

このようにすれば、滞留時間調整手段2140中の、原料ガスの流路の断面積が大きくなり、加熱体積、及び、滞留時間を増加・調整させることが容易になる。

10

【0073】

原料ガスが加熱領域2070内で加熱される加熱体積を増加させ、従来は長くすることを検討されなかった滞留時間が長くなる方向に調整した。そのため、原料ガスの分解が促進し、CNTの成長により好適な形態の原料ガスを触媒に接触させ、従来よりも効率良く原料ガスをCNTに転化することで、CNTへの炭素不純物の付着を抑制することができるため、安定したCNT分散液100を得る上で好適である。

【0074】

乱流抑制手段2220は滞留時間調整手段2140内の原料ガスの乱流を抑制し、滞留時間調整手段2140内を流れる原料ガスの滞留時間を、略等しくし、結果として、基材2010上の触媒に接触する際の滞留時間を、略等しくすることに格段の効果を奏する。意図的に増加させた加熱体積を有する加熱領域2070内では、乱流が発生しやすく、乱流があると、滞留時間調整手段2140内を流れる原料ガスの滞留時間が長くはなるものの、等しくならない。滞留時間を等しくすると、炭素不純物の発生を抑制することに好適であるため、安定したCNT分散液100を得る上で好適である。

20

【0075】

合成装置は、CNTの原料となる炭素化合物を収容する原料ガスボンベ2090、触媒賦活物質を収容する触媒賦活物質ボンベ2100、原料ガスや触媒賦活物質のキャリアガスを収容する雰囲気ガスボンベ2110、および触媒を還元するための還元ガスボンベ2120を備えており、これらのボンベからのそれぞれのガスの供給量をガスフロー装置で制御可能な炭素重量フラックス調整手段2130を備えている。炭素重量フラックス調整手段2130は最適化された量の原料ガスを触媒に接触させるために好適である。

30

【0076】

本発明に係るCNTバルク集合体10の製造は、基材2010上に触媒層を製造し、その触媒から複数のCNTを化学気相成長（合成）させるものである。

【0077】

図13および図14を参照しながら説明すると、まず、ガス供給管2040から供給された雰囲気ガス（例えばヘリウム）が満たされた合成炉2030内に、触媒層2020（例えばアルミナ-鉄薄膜）を別工程で予め成膜した基材2010（例えばシリコンウエハ）を搬入し、基材ホルダ2080に載置する。このとき、触媒層2020表面と原料ガスの流路とが概して垂直に交わるように基材2010を配設し、原料ガスが効率良く触媒に供給されるようにする。

40

【0078】

また、基材2010を排気体積2160は加熱体積2150よりも小さくなるように、加熱領域2070内に設置することで、触媒層2020と接触した原料ガスが速やかに排気されるようにする。さらに、合成炉2030内の原料ガスの滞留時間は滞留時間調整手段2140によって予め、CNTの成長に最適になるように調整されている。

【0079】

次いでガス供給管2040から合成炉2030内に還元ガス（例えば水素）を供給しながら、合成炉2030内を所定の温度（例えば750）に加熱し、その状態を所望の時間保持するフォーメーション工程を行う。この還元ガスにより、触媒層2020が微粒化

50

され、CNTの触媒として好適な状態に調整される。フォーメーション工程においては、必要に応じて触媒賦活物質を添加してもよい。

【0080】

次いで炭素重量フラックス調整手段2130を用いてガス供給管2040からの還元ガスおよび雰囲気ガスの供給を所望（反応条件）に応じて停止あるいは低減すると共に、原料ガス（例えばエチレン）と、雰囲気ガスと、触媒賦活物質（例えば水）とを、ガス供給管2040から供給する。ガス供給管2040から供給されたこれらのガスは、基材2010の平面に対して略平行方向の複数の方向に向いたガス流を形成した後に、噴出孔から基材2010の平面に対して略垂直方向から略均一の量で、基材2010上の触媒層2020の表面に吹きかけられる、

10

【0081】

また、これらのガスは滞留時間調整手段2140によって、増加・調整された加熱体積2150を流れ、最適化された滞留時間を経た後に、炭素重量フラックス調整手段2130を用いて最適化された量で触媒層2020の表面に接触し、基材2010に被着した触媒微粒子から高速にかつ高収量で効率良くCNTが成長する（成長工程）。さらには、乱流抑制手段2200を用いることで、これらのガスは、略等しい滞留時間で、基材2010上の触媒微粒子に接触する。また、触媒層2020に接触した後は、これらのガスは速やかにガス排気管2050より排気され、炭素不純物の発生は最小限に抑えられる。

【0082】

CNTの生産終了後、合成炉2030内に残余する、原料ガス、触媒賦活物質、それらの分解物、または合成炉2030内に存在する炭素不純物等がCNTバルク集合体10へ付着することを抑制するために、雰囲気ガスのみを流し、CNTバルク集合体10への不純物の接触を抑制する（炭素不純物付着抑制工程）。

20

【0083】

このようにして、基材2010上の触媒層2020から同時に成長した複数のCNTは、触媒層2020に直交する向きに成長して、配向し、高さが概ねそろった高比表面積、高純度のCNTバルク集合体10を構成する。上記した方法で合成した、配向したCNTバルク集合体10はCNT同士が適切に絡み合っていて、基材から剥離した際に、CNTがばらばらにならず、適切なサイズの集合体状で剥離しやすい。さらには、CNTバルク集合体10は炭素不純物の発生と付着が抑制されていて、CNT間に適切な隙間があるため、CNTがほどけやすく、分散性が高い。さらには、CNTが高比表面積である。このようなCNTバルク集合体10は、安定したCNT分散液100を得るために好適である。

30

【0084】

次に、CNTバルク集合体10を基板から物理的、化学的あるいは機械的な方法を用いて剥離する。剥離方法としては、例えば電場、磁場、遠心力、および表面張力を用いて剥離する方法、基板から機械的に直接剥ぎ取る方法、圧力や熱を用いて基板から剥離する方法などが適用可能である。また、CNTバルク集合体10をカッターブレードなどの薄い刃物を使用して基板から剥ぎ取る方法や、真空ポンプを用いてCNTバルク集合体10を吸引し、基板から剥ぎ取る方法が網目体113を有するCNT集合体117を得る上で好ましい。

40

【0085】

本発明の実施形態に係るCNTバルク集合体10を分級工程により分級すると好ましい。本実施形態に係る分級工程は、CNTバルク集合体10の大きさを所定の範囲にすることで、均一なサイズのCNTバルク集合体10を得る工程である。合成基板から剥離したCNTバルク集合体10は、サイズの大きな塊状の合成品も含まれる。これらのサイズの大きな塊状のCNTバルク集合体10は分散性が低いため、安定した分散液の作成を阻害する。そこで、網、フィルター、メッシュ等を通じた、大きな塊状のCNTバルク集合体10を除外したCNTバルク集合体10だけを以後の工程に用いると、安定したCNT分散液100を得る上で好適である。

【0086】

50

分散工程の前にCNTバルク集合体10の乾燥工程を実施するのが好ましい。特に、疎水性溶媒を用いる場合は乾燥工程を実施することは、分散性を高めるのに好適である。本発明の実施形態に係るCNTバルク集合体10を構成するCNTは大きな比表面積と、適宜な細孔径を有するために、大気中に保存、搬送時に、容易に大気中の水分を吸着する。このように水分が吸着した状態では、水の表面張力により、CNT同士がくっついているため、CNTバルク集合体10が非常にほどけにくくなり、優れた分散性を有する網目体113を有するCNT集合体117の形成を妨げる。そこで、分散工程の前にCNTバルク集合体10の乾燥工程を実施することで、CNTバルク集合体10に含まれる水分を除去し、分散媒への分散性を高めることができる。本実施形態に係る乾燥工程には、例えば、加熱乾燥や真空乾燥を用いることができ、加熱真空乾燥を好適に用いる。

10

【0087】

次に、本発明の実施形態に係るCNT分散液100の製造方法について説明する。本発明に係るCNT分散液100は、上述した合成基板から剥離したCNTバルク集合体10を分散媒に分散させて製造する。このようなCNTバルク集合体10は、上述の分散工程により、高度に分散され、図3に示したようなCNT集合体117となる。

【0088】

従来のCNT分散液の分散工程には、CNTの分散には、攪拌器、ホモジナイザー、コロイドミル、フロージェットミキサー、ディゾルバー、ペイントコンディショナー、マントン乳化装置、ジェットミル、超音波装置等の分散装置を用いることができる。また、公知の粉碎化手段、例えば、ボールミリング（ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、ビーズミル、等）、サンドミリング、コロイドミリング、ジェットミリング、ローラーミリング、更に、縦型あるいは横型のアジテーターミル、アトライター、コロイドミル、3本ロールミル、パールミル、スーパーミル、インペラー、デスパーサー、KDミル、ダイナトロン、加圧ニーダー等の分散機を用いることができる。特に、剪断応力によりCNTを分散させる方法は好ましい。本発明の実施形態に係るCNT集合体117の分散液の分散工程には、ジェットミルを用いるのが好ましい。特に、湿式ジェットミルを好適に用いることができる。湿式ジェットミルは、溶媒中の混合物を高速流として、耐圧容器内に密閉状態で配置されたノズルから圧送するものである。耐圧容器内で対向流同士の衝突、容器壁との衝突、高速流によって生じる乱流、剪断流などによりCNTバルク集合体10を分散させる。湿式ジェットミルとして、例えば、株式会社常光のナノジェットパル（JN10、JN100、JN1000）を用いた場合、本発明の実施形態に係るCNTの分散液100の分散工程における処理圧力は、10MPa以上150MPa以下の範囲内の値が好ましい。

20

30

【0089】

このように製造した本発明の実施形態に係るCNT分散液100は、CNTの優れた電気的特性や熱伝導性、機械的性質を維持しつつ、分散性が高く、安定した網目体113を備えるCNT集合体117の分散液を提供することができる。

【0090】

本発明の本実施形態に係るCNTの分散媒に用いる溶媒として、親水性溶媒、疎水性溶媒の何れも用いることができる。親水性溶媒としては、カーボネート類（エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ブチレンカーボネート等）、エーテル類（テトラヒドロフラン等）、ケトン類（アセトン等）、低級アルコール類（メタノール、エタノール等）、アセトニトリルなどが挙げられる。また、疎水性溶媒としては、炭化水素類（トルエン、ベンゼン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサン等）、塩素含有炭化水素類（メチレンクロリド、クロロホルム、クロロベンゼン等）、エーテル類（ジオキサン、テトラヒドロフラン、メチルセロソルブ等）、エーテルアルコール（エトキシエタノール、メトキシエトキシエタノール等）、エステル類（酢酸メチル、酢酸エチル等）、ケトン類（シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、4-メチルペンタン-2-オン、メチルイソブチルケトン等）、アルコール類（イソプロパノール、フェノール等）、低級カルボン酸（酢酸等）、アミン類（トリエチルアミン、トリメタノールアミン等）、窒素含有極性溶媒（N、N-ジメチル

40

50

ホルムアミド、ニトロメタン、N - メチルピロリドン等)、硫黄化合物類(ジメチルスルホキシド等)などを用いることができる。本実施形態に係るCNT分散液100に用いる溶媒として、CNTの良溶媒である、メチルイソブチルケトン(以下、MIBKという)が好ましい。

【0091】

本発明では、分散剤を用いなくても、高濃度で安定なCNT分散液が得られるが、さらに分散性や安定性を向上させるために、分散剤を用いてもよい。分散剤としては、公知のいずれのものを用いてもよく、界面活性剤、各種高分子材料等をCNT分散液100に添加してもよい。分散剤は、CNTバルク集合体10の分散能や分散安定化能等を向上させるのに役立つ。界面活性剤は、イオン性界面活性剤と非イオン性界面活性剤に分けられるが、本発明の実施形態ではいずれの界面活性剤を用いることも可能である。界面活性剤としては、例えば以下のような界面活性剤があげられる。かかる界面活性剤は単独もしくは2種以上を混合して用いることができる。

10

【0092】

イオン性界面活性剤は、陽イオン性界面活性剤、両イオン性界面活性剤および陰イオン性界面活性剤に分けられる。陽イオン性界面活性剤としては、アルキルアミン塩、第四級アンモニウム塩などがあげられる。両イオン性界面活性剤としては、アルキルベタイン系界面活性剤、アミノオキサイド系界面活性剤がある。陰イオン性界面活性剤としては、ドデシルベンゼンスルホン酸等のアルキルベンゼンスルホン酸塩、ドデシルフェニルエーテルスルホン酸塩等の芳香族スルホン酸系界面活性剤、モノソープ系アニオン性界面活性剤、エーテルサルフェート系界面活性剤、フォスフェート系界面活性剤およびカルボン酸系界面活性剤などがあげられる。中でも、分散能、分散安定能、高濃度化に優れることから、芳香環を含むもの、すなわち芳香族系イオン性界面活性剤が好ましく、特にアルキルベンゼンスルホン酸塩、ドデシルフェニルエーテルスルホン酸塩等の芳香族系イオン性界面活性剤が好ましい。

20

【0093】

非イオン性界面活性剤の例としては、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルなどの糖エステル系界面活性剤、ポリオキシエチレン樹脂酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸ジエチルなどの脂肪酸エステル系界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン・ポリプロピレングリコールなどのエーテル系界面活性剤、ポリオキシアルキレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシアルキレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシアルキルジブチルフェニルエーテル、ポリオキシアルキルスチリルフェニルエーテル、ポリオキシアルキルベンジルフェニルエーテル、ポリオキシアルキルビスフェニルエーテル、ポリオキシアルキルクミルフェニルエーテル等の芳香族系非イオン性界面活性剤があげられる。中でも、分散能、分散安定能、高濃度化に優れることから、芳香族系非イオン性界面活性剤が好ましく、中でもポリオキシエチレンフェニルエーテルが好ましい。

30

【0094】

上述した分散性が高く、安定した本発明の実施形態に係るCNT分散液100や、CNT分散液100からCNT集合体117を含むCNTを取り出すことにより、優れた電気的特性や熱伝導性、機械的性質を有するCNT成形体を製造することができる。CNT成形体150とは、CNT集合体117が成形または加工により、賦形された状態にあるものすべてのことをいう。また、成形または加工とは、CNT集合体117の形状が変わる操作や工程を経過するすべての操作を示す。CNT成形体の例としては、CNT集合体117を含む糸、チップ、ペレット、シート、ブロック、不織布等があげられる。これらを組み合わせたり、さらに成形または加工を施したりした結果物もCNT成形体とする。

40

【0095】

成形方法としては、CNT集合体117を含む液をろ過、蒸発等の方法で脱液し、フィルム状、膜状あるいはシート状に成形する方法や、CNT集合体117を含む液を型に入れた後、分散媒を蒸発させる方法を挙げることができる。また、CNT集合体117をブレ

50

ス機によって圧縮する方法や、刃物で削るあるいは切る等の方法も用いることができる。

【0096】

また、CNTの分散液100をろ過することによって濾紙上に堆積させた、いわゆるバッキーペーパー（Bucky paper）と呼ばれるようなシートや不織布としてCNT成形体150を得ることができる。このような薄膜状のCNT成形体150は、優れた導電性を有し、例えばキャパシタの電極として好適に用いることができる。また、本実施形態に係るCNT成形体150は、CNT分散液100を、例えばシリコンウェーハのような基材にスピンコート、ディップコート、スプレーアップ、塗布、印刷、押し出し、キャスト、または射出などの方法により形成し薄膜状のCNT成形体150として利用することもできる。

10

【0097】

CNT成形体150、および/または、CNT集合体117の導電性は10 S/cm以上、より好ましくは20 S/cm以上であることが好ましい。導電性の上限に特段の制限はないが、CNT自体の導電性 10^4 S/cmを凌駕することは困難である。

【0098】

基板とは、CNT分散液100が塗布された物、および/または、CNT集合体117、および/または、CNT成形体150が装着された物であり、形状、材質、装着方法に左右されない。形状として、例えば基板の形状は平面のほか、曲面やフレキシブルなものが考えられ、基板の厚みは問わない。材質は、例えば各種金属、セラミックス、シリコン基板、樹脂などが考えられる。また基板の全面がCNT分散液100、および/または、CNT集合体117、および/または、CNT成形体150で被覆されている必要はない。例えばCNT分散液100、および/または、CNT集合体117、および/または、CNT成形体150がパターンニングされているもの、部分的に基板表面が露出しているもの、電子回路が形成されたものなどが考えられる。またCNT分散液100、および/または、CNT集合体117、および/または、CNT成形体150が基板に直接接触して装着されている必要はなく、基板との間に熱伝導特性、接着性などの向上を目的として中間層を設けてもよい。

20

【0099】

本発明のCNT分散液100、およびCNT分散液100から取り出したCNT集合体117、および/または、CNT成形体150を他の物質と分散し、組成物として用いることができる。本発明のCNT集合体117、および/または、CNT成形体150、もしくはCNT分散液100を含む組成物は、非常に導電性の高い、または強度に優れた、または熱伝導性に優れた、または導電性が高く強度に優れた組成物とすることができる。ここで、他の物質とは、例えば樹脂、金属、ガラス、イオン液体、ゴムなどのことである。また、接着剤やセメント、石膏、セラミックスのようなものでもよい。また、これらの物質は、単独で使用しても、2種類以上組み合わせて使用してもよい。

30

【0100】

本明細書において、分散とは、CNTが、上記物質中に散らばっている状態をいう。CNTが一本ずつほぐれている状態でも、バンドルを組んだ状態でも、様々な太さのバンドルが混ざっていても、上記物質中に散らばっていれば、CNTが分散していると表現する。

40

【0101】

組成物中のCNTの含有量については、上記CNT以外の物質の種類にもよるが、好適には組成物中に0.01重量%以上20重量%以下含有させることができ、より好ましくは0.01重量%以上10重量%以下であり、さらに好ましくは0.01重量%以上5重量%以下であり、なかでも0.05重量%以上1重量%以下がより好適である。目的にもよるが、CNTを多く入れすぎるとCNT組成物の強度が低下する場合がある。

【0102】

樹脂としては、CNTを混合または分散できれば特に制限はなく、天然樹脂でも合成樹脂でも使用することができる。また、合成樹脂としては、熱硬化性樹脂も、熱可塑性樹脂も好適に使用できる。熱可塑性樹脂は、得られた成形体の衝撃強度に優れ、かつ成形効率の

50

高いプレス成形や射出成形が可能であるため好ましい。

【0103】

熱硬化性樹脂としては、特に限定されないが、例えば不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、エポキシ樹脂、シアネートエステル樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、フェノール（レゾール型）樹脂、ユリア・メラミン樹脂、熱硬化性ポリイミド等や、これらの共重合体、変性体、および、2種類以上ブレンドした樹脂などを使用することができる。

【0104】

熱可塑性樹脂としては、特に限定されないが、例えば、ポリエステル、ポリオレフィン、スチレン系樹脂、ポリオキシメチレン、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリメチレンメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンエーテル、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリケトン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトンケトン、ポリアリレート、ポリエーテルニトリル、フェノール（ノボラック型など）樹脂、フェノキシ樹脂、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素系樹脂、ポリスチレン系、ポリオレフィン系、ポリウレタン系、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリブタジエン系、ポリイソプレン系、フッ素系等の熱可塑エラストマー、これらの共重合体または変性体、およびこれらの樹脂を2種類以上ブレンドした樹脂などを用いることができる。

【0105】

金属としては、CNTを混合または分散できれば特に制限はなく、アルミニウム、銅、銀、金、鉄、ニッケル、亜鉛、鉛、スズ、コバルト、クロム、チタン、タングステンなどを単独または複合して使用できる。ガラスとしては、CNTを混合または分散できれば特に制限はなく、ソーダ石灰ガラス、鉛ガラス、ほう酸ガラスなどが挙げられる。

【0106】

本発明のCNT組成物に用いられるゴム成分は、特に限定されず、天然ゴム及び合成ゴムのいずれでもよい。ここで、合成ゴムとしては、乳化重合スチレン-ブタジエンゴム、溶液重合スチレン-ブタジエンゴム、高シス-1,4-ポリブタジエンゴム、低シス-1,4-ポリブタジエンゴム、高シス-1,4-ポリイソプレンゴム等の汎用合成ゴム、ニトリルゴム、水添ニトリルゴム、クロロプレンゴム等のジエン系特殊ゴム、エチレン-プロピレンゴム、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、アクリルゴム、クロロスルホン化ポリエチレン等のオレフィン系特殊ゴムの他、ヒドリンゴム、フッ素ゴム、多硫化ゴム、ウレタンゴム等の他の特殊ゴムを挙げることができる。これらゴム成分の中でも、コストと性能のバランスの観点から、天然ゴム及び汎用合成ゴムが好ましい。また、これらゴム成分は、1種単独で用いてもよいし、2種以上のブレンドとしてもよい。

【実施例】

【0107】

（実施例1）

上述した本発明に係るCNT分散液100、CNT成形体150の例について、以下に詳細に説明する。なお、以下の実施例は、一例であって本発明のCNT分散液200、CNT成形体はこれらに限定されるものではない。

【0108】

図13および図14に示したCNT製造装置を用いて、上記に記載の製造装置と同様の方法を採用して、CNTバルク集合体10を製造した。図13、図14を参照しながら説明する。縦型合成炉2030としては、円筒等の石英管（内径80mm）を用いた。加熱手段2060、および加熱領域2070の長さは265mmであった。中心部の水平位置から20mm下流に石英からなる基材ホルダ2080を設けた。基材ホルダ2080は、水平方向に設置され、平面状の基材2010を載置することが可能である。

【0109】

合成炉2030の上壁には、合成炉2030上壁中心に設けられた開口に鉛直方向に挿入された直径22mm（内径20mm）の耐熱合金からなるガス供給管2040を設け、また下壁には、合成炉2030の下壁中心に設けられた開口に鉛直方向に挿入されたガス排

10

20

30

40

50

気管 2050 を設けた。合成炉 2030 を外圍して設けられた抵抗発熱コイルからなる加熱手段 2060 と加熱手段 2060 と加熱温度調整手段を設け、所定温度に加熱された合成炉 2030 内の加熱領域 2070 を規定（加熱手段 2060 の全長は 265 mm、加熱領域 2070 の長さは 265 mm）した。

【0110】

直径 60 mm の円筒状で扁平な中空構造をなす耐熱合金インコネル 600 からなるガス流形成手段 2210 を、ガス供給管 2040 の合成炉 2030 内の端部に連通して接続するように設けた。ガス供給管 2040 はガス流形成手段 2210 の中心に連通・接続された。

【0111】

ガス流形成手段 2210 は基材 2010 の表面に対して、略平行な同一面内に配設し、基材 2010 の中心が、ガス流形成手段 2210 の中心と一致するように配設された。また、ガス流形成手段 2210 には噴出孔径：0.5 mm の複数の噴出孔からなるガス噴出手段 2220 を設けた。ガス流形成手段 2210 は中空構造を有する円柱状の形状で、寸法は、表面サイズ：60.0 mm × 16.7 mm であり、ガス噴出手段 2200 の径：0.5 mm、ガス噴出手段 2200 の数：82 個であった。

【0112】

ガス噴出手段 2200 の噴出孔は基材 2010 の触媒層 2020 を臨む位置に設けられ、基材 2010 の平面に対して略垂直方向から原料ガスを触媒に吐出させた。臨む位置とは、噴出孔の、噴射軸線が基材の法線と成す角が 0 以上 90° 未満となるような配置を示す。

【0113】

このようにして、ガス供給管 2040 から点状に合成炉 2030 に供給される原料ガスは、拡散・分配され基材 2010 の平面に対して略平行面の 360 度に渡る全方向に原料ガス流を形成した後に、該原料ガスは基材 2010 の平面に対して略垂直方向から基材 2010 上の触媒層 2020 表面に接触する。

【0114】

ここで、意図的にガス流形成手段 2210 とガス噴出手段 2200 と触媒表面の間に 140 mm の距離を設け、加熱体積 2150 を増加させ、その加熱体積 2150 の空間に滞留時間調整手段 2140 を設けた。滞留時間調整手段 2140 は 1 層目に 4 mm の 8 個の穴が、2 層目に 0.5 mm の 101 個の穴が開けられているガス流形成手段 2210 と接続された乱流防止手段 2200 である、耐熱合金インコネル 600 からなる二枚の整流板を備える。ガス流形成手段 2210 とガス噴出手段 2200 と触媒表面の間に距離：140 mm を滞留時間調整手段 2140 の長さとして定義する。本装置では、滞留時間調整手段 2140 の長さは触媒表面に対向して設けられたガス流形成手段 2210 に設けられたガス噴出手段 2200 との距離と一致する。

【0115】

炭素重量フラックス調整手段 2130 は CNT の原料となる炭素化合物となる原料ガスポンペ 2090、必要に応じて触媒賦活物質ポンペ 2100、原料ガスや触媒賦活物質のキャリアガスである雰囲気ガスポンペ 2110、ならびに触媒を還元するための還元ガスポンペ 2120 をそれぞれガスフロー装置に接続して構成し、それぞれ供給量を独立に制御しながら、ガス供給管 2040 に供給することで、原料ガスの供給量を制御した。

【0116】

基材 2010 としては、触媒である Al_2O_3 を 30 nm、Fe を 1.8 nm スパッタリングした厚さ 500 nm の熱酸化膜付き Si 基材（縦 40 mm × 横 40 mm）を用いた。

【0117】

基材 2010 を合成炉 2020 の加熱領域 2070 の中心の水平位置から 20 mm 下流に設置された基板ホルダ 2080 上に搬入した（搬入工程）。基板は水平方向になるように設置した。これにより、基板上の触媒と原料ガスの流路が概して垂直に交わり、原料ガスが効率良く触媒に供給される。

10

20

30

40

50

【 0 1 1 8 】

次いで、還元ガスとして $\text{He} : 200 \text{ sccm}$ 、 $\text{H}_2 : 1800 \text{ sccm}$ の混合ガス（全流量： 2000 sccm ）を導入しながら、炉内圧力を $1.02 \times 10^5 \text{ Pa}$ とした合成炉2030内を、加熱手段2060を用いて合成炉2030内の温度を室温から15分かけて810 まで上昇させて、さらに810 に保持した状態で3分間触媒付き基材を熱した（フォーメーション工程）。これにより、鉄触媒層は還元されて単層CNTの成長に適合した状態の微粒化が促進され、ナノメートルサイズの触媒微粒子がアルミナ層上に多数形成された。

【 0 1 1 9 】

次いで、炉内圧力を $1.02 \times 10^5 \text{ Pa}$ （大気圧）とした合成炉2030の温度を810 とし、炭素重量フラックスが $192 \text{ g/cm}^2/\text{min}$ となるように、総流量 2000 sccm 、雰囲気ガス He ：総流量比84%（ 1680 sccm ）、原料ガスである C_2H_4 ：総流量比10%（ 200 sccm ）、触媒賦活物質として H_2O 含有 He （相対湿度23%）：総流量比6%（ 120 sccm ）を10分間供給した（成長工程）。炉内滞留時間は7秒であった。

【 0 1 2 0 】

これにより、単層CNTが各触媒微粒子から成長し（成長工程）、配向したCNT集合体を得られた。このようにして、触媒賦活物質含有かつ高炭素環境下で、CNTを基材2010上より成長させた。

【 0 1 2 1 】

成長工程の後、3分間、雰囲気ガス（総流量 4000 sccm ）のみを供給し、残余の原料ガス、発生した炭素不純物、触媒賦活剤を排除した（炭素不純物付着抑制工程・フラッシュ工程）。

【 0 1 2 2 】

その後、基板を400 以下に冷却した後、合成炉2030内から基板を取り出す（冷却・基板取り出し工程）ことにより、一連のCNTバルク集合体10の製造工程を完了させた。

【 0 1 2 3 】

（配向したCNT集合体）

基材2010上の触媒層2020から同時に成長した複数のCNTは、触媒層2020に直交する向きに成長して、配向し、高さが概ねそろった高比表面積、高純度のCNTバルク集合体10を構成する。

【 0 1 2 4 】

上記した方法で合成した配向したCNT集合体は、CNT同士が適切に絡み合っていて、基材2010から剥離した際に、CNTがばらばらにならず、適切なサイズの集合体状で剥離しやすい。さらには、CNTバルク集合体10は炭素不純物の発生と付着が抑制されていて、CNT間に適切な隙間があるため、CNTがほどけやすく、分散性が高い。さらには、CNTが高比表面積である。このようなCNT集合体は、安定したCNT分散液100を得るために好適である。

【 0 1 2 5 】

真空ポンプを用いて配向したCNT集合体を吸引し基板から剥離して、フィルターに付着したCNT集合体を回収した。その際、配向したCNT集合体は分散して、塊状のCNT集合体を得た。

【 0 1 2 6 】

次に、目開き0.8mmの網の一方にCNT集合体を置き、網を介して掃除機で吸引し、通過したものを回収して、CNT集合体から、サイズの大きな塊状のCNT集合体を取り除き、分級を行った（分級工程）。

【 0 1 2 7 】

CNT集合体はカール・フィッシャー反応法（三菱化学アナリテック製 電量滴定方式微量水分測定装置CA-200型）で測定した。CNT集合体を所定の条件（真空下、200 に

10

20

30

40

50

1時間保持)で乾燥後、乾燥窒素ガス気流中のグローブボックス内で、真空を解除してCNTを約30mg取り出し、水分計のガラスポートにCNT集合体117を移す。ガラスポートは、気化装置に移動し、そこで150 × 2分間加熱され、その間に気化した水分は窒素ガスで運ばれて隣のカール・フィッシャー反応によりヨウ素と反応する。その時消費されたヨウ素と等しい量のヨウ素を発生させるために要した電気量により、水分量を検知する。この方法により、乾燥前のCNT集合体117は、0.8重量%の水分を含有していた。乾燥後のCNT集合体117は、0.3重量%の水分に減少した。

【0128】

分級された、CNT集合体117を分級したCNT集合体を100mg正確に計量し、100mlフラスコ(3つ口：真空用、温度調節用)に投入して、真空下で200 に達してから1時間保持し、乾燥させた。乾燥が終了後、加熱・真空処理状態のまま、分散媒MIBK(シグマアルドリッチジャパン社製)を20ml注入しCNT集合体117が大気に触れることを防いだ(乾燥工程)。

10

【0129】

さらに、MIBK(シグマアルドリッチジャパン社製)を追加して300mlとする。そのビーカーに8角回転子を入れて、ビーカーをアルミ箔で封印し、MIBKが揮発しないようにして、800RPMで、24時間スターラーで常温攪拌しプレ分散工程を行った。このプレ分散工程を行うことは、本発明の網目体を有するCNT集合体を含むCNT分散液を得るために好適である。さらには、プレ分散においては、8角回転子を用いることは、CNT集合体を良くほぐして本発明の効果を得るために好適である。

20

【0130】

分散工程には、湿式ジェットミル(常光社製ナノジェットパル(登録商標)JN10)を用い、200μmの流路を60MPaの圧力で通過させてCNT集合体117をMIBKに分散させ、重量濃度0.033wt%のCNT分散液100を得た。

【0131】

その分散液を更に常温で24時間、スターラーで攪拌した。この時、溶媒であるビーカーに蓋をしないで、MIBKを揮発させ150ml程度とした。この時のCNTの重量濃度は、0.075wt%程度となった(分散工程)。このようにして、本発明に係わるCNT分散液100を得た。

【0132】

(網目体を有するCNT集合体)
60MPaで処理した、重量濃度0.075重量%のCNT分散液100をスピンコート(MIKASA SPINCOATER 1H-D7)により、非常に薄くシリコンもしくはガラス基板上に塗布した。

30

【0133】

はじめに、コートするCNT分散液100を約1ml準備した。試料をコートする基板(SEM観察の場合はシリコン、光学顕微鏡の場合はスライドガラス)を準備した。基板を真空で引いて固定した。回転条件は、3000RPM × 30secで約0.1mlの溶液を基板中央に垂らして、スピンコートした。基板上的CNT集合体117等に問題がある場合は、回転数を変えて微調整した。

40

【0134】

次に作成した試料を走査型電子顕微鏡、光学顕微鏡、およびレーザー顕微鏡で観察した。図15から図18は、複数のCNTからなるCNT集合体117の走査型電子顕微鏡を示す。これより、CNT分散液100が複数のCNTからなるCNT集合体117を含むことが分かる。図2および図3は、CNT集合体117を拡大した、走査型電子顕微鏡を示す。CNT集合体117は、微細な細孔(隙間)を有するCNT(もしくはCNTのバンドル)とCNT(もしくはCNTのバンドル)のネットワーク構造、すなわち、網目体113を有することが分かる。

【0135】

図4、図5、図6よりCNT分散液が幹部115を有するCNT集合体117を含んでい

50

ることがわかる。図7より、CNT分散液100が、接続部120により接続された複数のCNT集合体117よりなるCNT群110を含んでいることがわかる。図8、図9、図10より、CNT分散液100が、幹部115と網目体113を備える接続部120、接続部120に延出する幹部115を備えるCNT集合体117を含むことがわかる。

【0136】

(CNT集合体のサイズ)

次に作製した試料の表面を倍率200倍で観察し、サイズが1 μ m以上の無作為に抽出したCNT集合体117の面積をパブリックドメインの画像処理ソフト(image J)により解析し、さらに二次元面積を求めることで、CNT集合体117のサイズを求めた。無作為に抽出した100個のCNT集合体117でのサイズを求め、その平均値をCNT集合体117のサイズとした。60MPaで処理した、重量濃度0.075重量%のCNT分散液100中のCNT集合体117の平均分布サイズは、9135 μ m²であった。

10

【0137】

(単層CNT)

CNT分散液100をグリッド上に数滴滴下し、乾燥した。このように試料の塗布されたグリッドをTEM(日本電子社製 JEM-2100)に設置し、観察を行った。測定倍率は5万倍から50万倍である。加速電圧は120kVである。炭素不純物の付着のない単層CNTが観察された。またCNT100本中の98%以上(98本)を単層CNTが占めていた。

【0138】

20

(CNTの分散液の粘度)

上述した実施例1のCNT分散液100の粘性をデジタル回転粘度計(ブルックフィールド社製、DV-1 PRIME)で剪断速度10/秒で25において測定した。CNT分散液100を約1ml、平底容器に置きスピンドルと勘合させるごとくセットした。この時、スピンドル先端(中央)と容器底を一旦、点接触させる。その位置から、スピンドルを一目盛り上方に移動(0.013mm離す方向)させ、せん断速度を換算し易いようにした。回転速度を調整して、その時の粘度を読み取った。CNT分散液100の粘度は、74mPa \cdot sであった。

【0139】

(CNT集合体の粒度分布)

30

上述した実施例1のCNT分散液100をレーザー回折装置(日機装社製、マイクロトラック粒度分布測定装置 MT3000II)によりMIBK溶媒を用いて測定した。1 μ m~1000 μ mの範囲において、得られたCNT集合体の粒度分布は3.6 μ m~418.6 μ mの範囲であり、累積50%の粒子径(メディアン径)が36.7 μ mであった。

【0140】

(CNT分散液の分散安定性)

CNT分散液200は、10日以上静置保管においても、目視で、CNT集合体117と溶媒とは分離することなく、分散を保持した。本実施例のCNT分散液200が極めて高い安定性を有することが分かる。

40

【0141】

(CNT集合体の評価とCNT成形体)

上述したCNT分散液200からCNT集合体117を取り出して特性を評価するために、薄膜状のCNT成形体250を製造した。真空引きの出来る容器にミリポア紙(MILLIPORE社製Filter Membrane: DURAPORE(登録商標)(0.22 μ m GV, 直径45mm)をセットし、0.075重量%のCNT分散液200を150mlミリポア紙で濾過した。CNT集合体117をミリポア紙上に堆積させ、70 μ m程度の厚みの薄膜状のCNT成形体250を作成した。ミリポア紙の上に堆積したCNTを2枚のろ紙で挟み、70で12時間真空乾燥した。乾燥後は、ミリポア紙から薄膜状のCNT成形体250は容易に剥離し、目的のCNT成形体を得た。

50

【0142】

(CNT集合体の細孔径、細孔容量)

製造したCNT成形体250の約100mgの細孔分布を水銀圧入式のポロシメータ(島津製作所社製マイクロメリテックス自動ポロシメータ オートポアIV9500)で評価した。細孔径0.002 μ m以上10.00 μ m以下の範囲の微分細孔容積が最大となる細孔径は0.045 μ mであり、微分細孔容積が最大となる細孔径での細孔容積は1.09mL/gであった。

【0143】

(CNT集合体の細孔径、細孔容量)

製造したCNT成形体250の約1mgを、示差熱分析装置(TAインスツルメント製(型番Q5000IR))に設置し、空气中、1/分の昇温速度にて室温から900まで昇温した。その時の200から400の間での重量減少は0.7%であった。また、この時のDTA曲線の最も大きなピークは669であった。

10

【0144】

製造したCNT成形体250から、50mgの塊を取り出し、これをBELSORP-MINI(株式会社日本ベル製)を用いて77Kで液体窒素の吸脱着等温線を計測した(吸着平衡時間は600秒とした)。この吸脱着等温線からBrunauer, Emmett, Tellerの方法で比表面積を計測したところ、1000m²/gであった。また、CNT成形体250から50mgの塊を取り出してこれをアルミナ製のトレイに均等配置し、マッフル炉に入れた。そして1/分で550まで昇温させ、酸素雰囲気下(濃度20%)で1分間の熱処理を行ったところ、試料の重量は45mgとなり、5mgが燃焼していた。熱処理後の試料について上記と同様にして比表面積を計測したところ、比表面積はおおよそ1900m²/gであった。

20

【0145】

(CNT成形体の導電性)

CNT成形体250の表面抵抗値はJISK7149準拠の4端子4探針法を用い、ロスタEP MCP-T360((株)ダイインスツルメンツ社製)にて測定した。得られた表面抵抗値を4端子法によって測定後、表面抵抗値と成形体の膜厚を掛けて、体積抵抗値を算出した。体積抵抗値からCNT成形体の導電性を計算した。導電性は、83S/cmであった。

30

【0146】

(CNTゴム組成物)

フッ素ゴム(ダイキン工業社製Daiei-G912)をMIBKに溶解させたマトリックス溶液を準備し、湿式ジェットミルでの処理圧力を60MPaとしたCNT分散液100に添加して十分に攪拌し、マトリックス中にCNTを分散させた。CNT複合材料全体の質量を100質量%とした場合、CNT含量が1%になるように、CNT分散液150mlをフッ素ゴム溶液50mlに添加し、スターラーを用い約300rpmの条件下、室温で16時間攪拌し全量が50ml程度になるまで濃縮した。十分に混合したこの溶液をシャーレ等の型に流し込み、室温で12時間乾燥させることにより、CNT複合材料を固化させた。固化したCNT複合材料を80の真空乾燥炉に入れて乾燥させ溶媒を除去した。このようにして、1wt% CNTゴムを得た。得られたCNTゴムの導電性は、0.5S/cmであり、少ないCNTの添加量にも係わらず、導電性は極めて高かった。

40

【0147】

(CNTゴム組成物)

ビスフェノールF型エポキシ樹脂、芳香族アミン硬化剤(三菱樹脂社製JER806(登録商標)、JERCURE(登録商標)W)を室温で3.5:1の重量比で混合しアセトンに溶解させたエポキシ樹脂溶液を準備した。湿式ジェットミルでの処理圧力を60MPaとしたCNT分散液100の溶媒MIBKをアセトンに置換した後、エポキシ樹脂アセトン溶液に添加して十分に攪拌した。CNT複合材料全体の質量を100質量%とした場合、CNT含量が10%になるように、CNT分散液150mlをエポキシ樹脂溶液50mlに添加した

50

。このCNTエポキシ樹脂アセトン溶液から、ロータリーエバポレーターを用いて40でアセトンを気化除去した。得られたCNTエポキシ樹脂溶液をテフロン（登録商標）シート上に塗布し、ホットプレスを用いて100で2時間半硬化し、175度で4時間かけて完全に硬化し10wt% CNTエポキシ樹脂を得た。

【0148】

（実施例2）

実施例1と同様にCNT分散液300の製造を行った。ただし、湿式ジェットミルでの処理圧力を20MPaとした。得られた製造物は、実施例1と同様に測定した。CNT分散液300のCNTの重量濃度は、0.075重量%であった。CNT分散液300は実施例1と同様な、幹部115を有するCNT集合体117を含んでいた。また、CNT分散液300は、実施例1と同様な、接続部120により接続された複数のCNT集合体117よりなるCNT群110を含んでいた。CNT分散液300は実施例1と同様な、幹部115と網目体113を備える接続部120、接続部120に延出する幹部115を備えるCNT集合体117を含んでいた。

10

【0149】

（CNT集合体のサイズ）

CNTの分散液300中のCNT集合体117の平均分布サイズは、20000 μm^2 であった。

【0150】

（単層CNT）

CNT100本中の99本を単層CNTが占めていた。

20

【0151】

（CNTの分散液の粘度）

剪断速度10/秒で25において測定された、CNTの分散液300の粘度は、154mPa \cdot sであった。実施例1の方法で、評価した、累積50%の粒子径（メディアン径）は200 μm であった。

【0152】

（CNTの分散液の分散安定性）

CNTの分散液300は、10日以上静置保管においても、目視で、CNT集合体117と溶媒とは分離することなく、分散を保持した。本実施例のCNT分散液300が極めて高い安定性を有することが分かる。

30

【0153】

（CNT集合体の評価とCNT成形体）

CNT成形体350の約100mgの細孔径0.002 μm 以上10.00 μm 以下の範囲の微分細孔容積が最大となる細孔径は0.068 μm であり、微分細孔容積が最大となる細孔径での細孔容積は0.95mL/gであった。

【0154】

200から400の間での重量減少は0.9%であった。また、この時のDTA曲線の最も大きなピークは660であった。

【0155】

吸脱着等温線からBrunauer, Emmett, Tellerの方法で比表面積を計測したところ、950m²/gであった。

40

【0156】

CNT成形体350の導電性は、68S/cmであった。

【0157】

（実施例3）

実施例1と同様にCNT分散液400の製造を行った。ただし、湿式ジェットミルでの処理圧力を120MPaとした。得られた製造物は、実施例1と同様に測定した。CNT分散液400のCNTの重量濃度は、0.074重量%であった。CNT分散液300は実施例1と同様な、幹部115を有するCNT集合体117を含んでいた。また、CNT分

50

散液 400 は、実施例 1 と同様な、接続部 120 により接続された複数の CNT 集合体 117 よりなる CNT 群 110 を含んでいた。CNT 分散液 400 は実施例 1 と同様な、幹部 115 と網目体 113 を備える接続部 120、接続部 120 に延出する幹部 115 を備える CNT 集合体 117 を含んでいた。

【0158】

(CNT 集合体のサイズ)

CNT の分散液 400 中の CNT 集合体 117 の平均分布サイズは、 $2954 \mu\text{m}^2$ であった。

【0159】

(単層 CNT)

CNT 100 本中の 97 本を単層 CNT が占めていた。

【0160】

(CNT の分散液の粘度)

剪断速度 10 / 秒で 25 において測定された、CNT の分散液 400 の粘度は、 $120 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。

【0161】

(CNT の分散液の分散安定性)

CNT の分散液 400 は、10 日以上以上の静置保管においても、目視で、CNT 集合体 117 と溶媒とは分離することなく、分散を保持した。本実施例の CNT 分散液 400 が極めて高い安定性を有することが分かる。実施例 1 の方法で、評価した、累積 50% の粒子径 (メディアン径) は $25.2 \mu\text{m}$ であった。

【0162】

(CNT 集合体の評価と CNT 成形体)

CNT 成形体 450 の約 100 mg の細孔径 $0.002 \mu\text{m}$ 以上 $10.00 \mu\text{m}$ 以下の範囲の微分細孔容積が最大となる細孔径は $0.045 \mu\text{m}$ であり、微分細孔容積が最大となる細孔径での細孔容積は 1.1 mL/g であった。

【0163】

200 から 400 の間での重量減少は 0.6% であった。また、この時の DTA 曲線の最も大きなピークは 678 であった。

【0164】

吸脱着等温線から Brunauer, Emmett, Teller の方法で比表面積を計測したところ、 $1050 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0165】

CNT 成形体 450 の導電性は、 70 S/cm であった。

【0166】

(実施例 4)

実施例 1 と同様に CNT 分散液 500 の製造を行った。ただし、実施例 1 での MIBK の添加量を変えることで、CNT の重量濃度が 0.03 重量% の CNT 分散液 500 を得た。CNT 分散液 500 は実施例 1 と同様な、幹部 115 を有する CNT 集合体 117 を含んでいた。また、CNT 分散液 500 は、実施例 1 と同様な、接続部 120 により接続された複数の CNT 集合体 117 よりなる CNT 群 110 を含んでいた。CNT 分散液 500 は実施例 1 と同様な、幹部 115 と網目体 113 を備える接続部 120、接続部 120 に延出する幹部 115 を備える CNT 集合体 117 を含んでいた。

【0167】

(CNT 集合体のサイズ)

CNT の分散液 500 中の CNT 集合体 117 の平均分布サイズは、 $8475 \mu\text{m}^2$ であった。

【0168】

(単層 CNT)

CNT 100 本中の 98 本を単層 CNT が占めていた。

10

20

30

40

50

【0169】

(CNTの分散液の粘度)

剪断速度10/秒で25において測定された、CNTの分散液500の粘度は、15 mPa・sであった。

【0170】

(CNTの分散液の分散安定性)

CNTの分散液500は、10日以上静置保管においても、目視で、CNT集合体117と溶媒とは分離することなく、分散を保持した。本実施例のCNT分散液500が極めて高い安定性を有することが分かる。実施例1の方法で、評価した、累積50%の粒子径(メディアン径)は30.4 μmであった。

10

【0171】

(CNT集合体の評価とCNT成形体)

CNT成形体550の約100mgの細孔径0.002 μm以上10.00 μm以下の範囲の微分細孔容積が最大となる細孔径は0.05 μmであり、微分細孔容積が最大となる細孔径での細孔容積は1.05 mL/gであった。

【0172】

200から400の間での重量減少は0.7%であった。また、この時のDTA曲線の最も大きなピークは660であった。

【0173】

吸脱着等温線からBrunauer, Emmett, Tellerの方法で比表面積を計測したところ、1000 m²/gであった。

20

【0174】

CNT成形体550の導電性は、81 S/cmであった。

【0175】

(実施例5)

実施例1と同様にCNT分散液600の製造を行った。ただし、実施例1でのMI BKの添加量を変えることで、CNTの重量濃度が0.15重量%のCNT分散液600を得た。CNT分散液600は実施例1と同様な、幹部115を有するCNT集合体117を含んでいた。また、CNT分散液600は、実施例1と同様な、接続部120により接続された複数のCNT集合体117よりなるCNT群110を含んでいた。CNT分散液600は実施例1と同様な、幹部115と網目体113を備える接続部120、接続部120に延出する幹部115を備えるCNT集合体117を含んでいた。

30

【0176】

(CNT集合体のサイズ)

CNTの分散液600中のCNT集合体117の平均分布サイズは、9325 μm²であった。

【0177】

(単層CNT)

CNT100本中の98本を単層CNTが占めていた。

【0178】

(CNTの分散液の粘度)

剪断速度10/秒で25において測定された、CNTの分散液600の粘度は、353 mPa・sであった。

40

【0179】

(CNTの分散液の分散安定性)

CNTの分散液600は、10日以上静置保管においても、目視で、CNT集合体117と溶媒とは分離することなく、分散を保持した。本実施例のCNT分散液600が極めて高い安定性を有することが分かる。実施例1の方法で、評価した、累積50%の粒子径(メディアン径)は40.2 μmであった。

【0180】

50

(CNT集合体の評価とCNT成形体)

CNT成形体650の約100mgの細孔径0.002 μ m以上10.00 μ m以下の範囲の微分細孔容積が最大となる細孔径は0.04 μ mであり、微分細孔容積が最大となる細孔径での細孔容積は1.2mL/gであった。

【0181】

200 から400 の間での重量減少は0.7%であった。また、この時のDTA曲線の最も大きなピークは660 であった。

【0182】

吸脱着等温線からBrunauer, Emmett, Tellerの方法で比表面積を計測したところ、1000m²/gであった。

【0183】

CNT成形体650の導電性は、79S/cmであった。

【0184】

(実施例6)

実施例1と同様にCNT分散液700の製造を行った。ただし、実施例1でのMIBKの代わりに分散媒として、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)を用いてCNTの重量密度が0.071重量%のCNT分散液700を得た。図19に示すように、CNT分散液700は実施例1と同様な、幹部115を有するCNT集合体717を含んでいた。また、CNT分散液700は、実施例1と同様な、接続部120により接続された複数のCNT集合体717よりなるCNT群710を含んでいた。CNT分散液700は実施例1と同様な、幹部115と網目体113を備える接続部120、接続部120に延出する幹部115を備えるCNT集合体117を含んでいた。

【0185】

(CNT集合体のサイズ)

CNTの分散液700中のCNT集合体717の平均分布サイズは、11950 μ m²であった。

【0186】

(単層CNT)

CNT100本中の97本を単層CNTが占めていた。

【0187】

(CNTの分散液の粘度)

剪断速度10/秒で25 において測定された、CNTの分散液700の粘度は、238mPa·sであった。

【0188】

(CNTの分散液の分散安定性)

CNTの分散液700は、10日以上静置保管においても、目視で、CNT集合体717と溶媒とは分離することなく、分散を保持した。本実施例のCNT分散液700が極めて高い安定性を有することが分かる。実施例1の方法で、評価した、累積50%の粒子径(メディアン径)は19 μ mであった。

【0189】

(CNT集合体の評価とCNT成形体)

CNT成形体750の約100mgの細孔径0.002 μ m以上10.00 μ m以下の範囲の微分細孔容積が最大となる細孔径は0.050 μ mであり、微分細孔容積が最大となる細孔径での細孔容積は1.15mL/gであった。

【0190】

200 から400 の間での重量減少は0.8%であった。また、この時のDTA曲線の最も大きなピークは652 であった。

【0191】

吸脱着等温線からBrunauer, Emmett, Tellerの方法で比表面積を計測したところ、1000m²/gであった。

10

20

30

40

50

【 0 1 9 2 】

CNT成形体750の導電性は、50 S / c mであった。

【 0 1 9 3 】

(実施例7)

実施例1と同様にCNT分散液の製造を行った。ただし、実施例1でのMIBKの代わりに分散媒として、エタノールを用いてCNTの重量密度が0.074重量%のCNT分散液800を得た。図20に示すように、CNT分散液800は実施例1と同様な、幹部115を有するCNT集合体817を含んでいた。また、CNT分散液800は、実施例1と同様な、接続部120により接続された複数のCNT集合体817よりなるCNT群810を含んでいた。CNT分散液800は実施例1と同様な、幹部115と網目体113を備える接続部120、接続部120に延出する幹部115を備えるCNT集合体817を含んでいた。

10

【 0 1 9 4 】

(CNT集合体のサイズ)

CNTの分散液800中のCNT集合体817の平均分布サイズは、15398 μm^2 であった。

【 0 1 9 5 】

(単層CNT)

CNT100本中の98本を単層CNTが占めていた。

【 0 1 9 6 】

(CNTの分散液の粘度)

剪断速度10/秒で25において測定された、CNTの分散液800の粘度は、163 mPa · sであった。

20

【 0 1 9 7 】

(CNTの分散液の分散安定性)

CNTの分散液800は、10日以上静置保管においても、目視で、CNT集合体817と溶媒とは分離することなく、分散を保持した。本実施例のCNT分散液800が極めて高い安定性を有することが分かる。実施例1の方法で、評価した、累積50%の粒子径(メディアン径)は53.4 μm であった。

【 0 1 9 8 】

(CNT集合体の評価とCNT成形体)

CNT成形体の約100mgの細孔径0.002 μm 以上10.00 μm 以下の範囲の微分細孔容積が最大となる細孔径は0.06 μm であり、微分細孔容積が最大となる細孔径での細孔容積は1.0 mL / gであった。

30

【 0 1 9 9 】

200 から400の間での重量減少は0.8%であった。また、この時のDTA曲線の最も大きなピークは659であった。

【 0 2 0 0 】

吸脱着等温線からBrunauer, Emmett, Tellerの方法で比表面積を計測したところ、1000 m^2 / g であった。

40

【 0 2 0 1 】

CNT成形体の導電性は、46 S / c mであった。

【 0 2 0 2 】

(実施例8)

実施例1と同様にCNT分散液900の製造を行った。ただし、実施例1でのMIBKの代わりに分散媒として、水を用いてCNTの重量密度が0.059重量%のCNT分散液900を得た。CNT分散液900は実施例1と同様な、幹部115を有するCNT集合体917を含んでいた。図21に示すように、CNT分散液900は、実施例1と同様な、接続部120により接続された複数のCNT集合体917よりなるCNT群910を含んでいた。CNT分散液900は実施例1と同様な、幹部115と網目体113を備える

50

接続部 120、接続部 120 に延出する幹部 115 を備える CNT 集合体 917 を含んでいた。

【0203】

(CNT 集合体のサイズ)

CNT の分散液 900 中の CNT 集合体 917 の平均分布サイズは、 $28893 \mu\text{m}^2$ であった。

【0204】

(単層 CNT)

CNT 100 本中の 100 本を単層 CNT が占めていた。

【0205】

(CNT の分散液の粘度)

剪断速度 10 / 秒で 25 において測定された、CNT の分散液 900 の粘度は、 $610 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。

【0206】

(CNT の分散液の分散安定性)

CNT の分散液 900 は、10 日以上静置保管においても、目視で、CNT 集合体 917 と溶媒とは分離することなく、分散を保持した。本実施例の CNT 分散液 900 が極めて高い安定性を有することが分かる。実施例 1 の方法で、評価した、累積 50% の粒子径 (メディアン径) は $155.9 \mu\text{m}$ であった。

【0207】

(CNT 集合体の評価と CNT 成形体)

CNT 成形体 950 の約 100 mg の細孔径 $0.002 \mu\text{m}$ 以上 $10.00 \mu\text{m}$ 以下の範囲の微分細孔容積が最大となる細孔径は $0.065 \mu\text{m}$ であり、微分細孔容積が最大となる細孔径での細孔容積は 1.05 mL/g であった。

【0208】

200 から 400 の間での重量減少は 0.6% であった。また、この時の DTA 曲線の最も大きなピークは 670 であった。

【0209】

吸脱着等温線から Brunauer, Emmett, Teller の方法で比表面積を計測したところ、 $1000 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。

【0210】

CNT 成形体の導電性は、 52 S/cm であった。

【0211】

(比較例 1)

ユニタイム社製の、単層 CNT 100 mg (通称 HiPco (High-pressure carbon monoxide process)) を 100 ml フラスコに投入して、真空下で 200 に達してから 1 時間保持し、乾燥させた。乾燥が終了後、加熱・真空処理状態のまま、分散媒 MIBK (シグマアルドリッチジャパン社製) を 20 ml 注入し CNT 集合体が大気に触れることを防いだ (乾燥工程)。さらに、MIBK (シグマアルドリッチジャパン社製) を追加して 300 ml とする。そのビーカーに 8 角回転子を入れて、ビーカーをアルミ箔で封印し、MIBK が揮発しないようにして、800 RPM で、24 時間スターラーで常温撹拌した。分散工程には、湿式ジェットミル (常光社製 ナノジェットパル (登録商標) JN10) を用い、 $200 \mu\text{m}$ の流路を 60 MPa の圧力で通過させて CNT 集合体を MIBK に分散させ、重量濃度 0.033 重量% の CNT 分散液 1000 を得た。その分散液 1000 を更に常温で 24 時間、スターラーで撹拌した。この時、溶媒であるビーカーに蓋をしないで、MIBK を揮発させ 150 ml 程度とした。この時の CNT の重量濃度は、0.075 重量% 程度となった (分散工程)。

【0212】

また、MIBK の添加量を変えることで、60 MPa で処理した、重量濃度 0.15 重量%、0.075 重量%、0.03 重量% の CNT の分散液 1000 を製造した。

10

20

30

40

50

【0213】

CNT集合体は、網目体を有するが幹部、接続部は観察されなかった。60MPaで処理した、重量濃度0.15重量%、0.075重量%、0.03重量%のCNTの、実施例1の方法で計測した、粘度は、それぞれ、5.5、3.3、0.8mPa・sであった。

【0214】

いずれの場合にも、10日間静置すると、CNT集合体と溶媒が分離し、本実施例のCNTの分散液100に比して分散安定性が低かった。

【0215】

(CNT集合体の細孔径、細孔容量)

実施例1の方法で、CNT成形体の約100mgの細孔分布を評価した。細孔径0.01μm以上10.00μm以下の範囲の微分細孔容積が最大となる細孔径は0.019μmであり、微分細孔容積が最大となる細孔径での細孔容積は0.48mL/gであった。実施例1の方法で、評価した、累積50%の粒子径(メディアン径)は5.2μmであった。

10

【0216】

上述した比較例のCNT分散液1000を用いてCNT集合体の特性を評価するために、実施例1の方法で薄膜状のCNT成形体1050を製造した。

【0217】

実施例1の方法で、示差熱分析装置(TAインスツルメント製(型番Q5000IR)にCNT成形体1050を設置し、空气中、1/分の昇温速度にて室温から900まで昇温した。その時の200から400の間での重量減少は14%であった。また、この時のDTA曲線の最も大きなピークは484であった。

20

【0218】

実施例1の方法で、比表面積を計測したところ、600m²/gであった。

【0219】

(CNT成形体の導電性)

実施例1の方法で、CNT成形体1050の導電性を求めたところ、25S/cmであり、実施例と比較するとその電気特性は劣るものであった。

【0220】

(CNTゴム組成物)

実施例1の方法で、CNTゴムを製造し、その導電性を求めたところ、0.0003S/cmであり、実施例1と比較して著しく導電性は劣るものであった。

30

【0221】

(比較例2)

本発明の製造法により、CNT10mgをMIBK1Lに投入し、超音波処理を5時間行って、CNT濃度0.001重量%のCNT分散液を得た。

【0222】

本比較例によりCNT集合体は、微細な細孔(隙間)を有するCNT(もしくはCNTのバンドル)とCNT(もしくはCNTのバンドル)のネットワーク構造、すなわち、網目体を有さなかった。また、幹部、接続部は観察されなかった。10日間静置すると、CNT集合体と溶媒が分離し、本実施例のCNTの分散液100に比して分散安定性が低かった。

40

【0223】

(CNT集合体の細孔径、細孔容量)

実施例1の方法で、CNT成形体の約100mgの細孔分布を評価した。細孔径0.01μm以上10.00μm以下の範囲の微分細孔容積が最大となる細孔径は0.08μmであり、微分細孔容積が最大となる細孔径での細孔容積は1.1mL/gであった。実施例1の方法で、評価した、累積50%の粒子径(メディアン径)は5.5μmであった。

【0224】

上述した比較例のCNT分散液を用いてCNT集合体の特性を評価するために、実施例1

50

の方法で薄膜状のCNT成形体を製造した。

【0225】

実施例1の方法で、示差熱分析装置(TAインスツルメント製(型番Q5000IR))にCNT成形体を設置し、空气中、1 /分の昇温速度にて室温から900まで昇温した。その時の200から400の間での重量減少は1%であった。また、この時のDTA曲線の最も大きなピークは650であった。

【0226】

実施例1の方法で比表面積を計測したところ、900 m² / gであった。

【0227】

(CNT成形体の導電性)

実施例1の方法で、CNT成形体の導電性を求めたところ、40 S / cmであり、実施例と比較するとその電気特性は劣るものであった。

【0228】

(CNTゴム組成物)

実施例1の方法で、CNTゴムを製造し、その導電性を求めたところ、0.05 S / cmであり、実施例1と比較して導電性は劣るものであった

【0229】

以上説明したように、本発明に係るCNT分散液は、CNTの優れた電気的特性を維持しつつ、分散性が高く、安定も高い。また、分散性が高く、安定した本発明に係るCNTの分散液を用いることで、優れた電気的特性を有するCNT成形体が提供される。

【符号の説明】

【0230】

10 CNT配向集合体、100 本発明に係るCNT分散液、110 CNT群、111 CNT、113 網目体、115 幹部、117 CNT集合体、120 接続部、150 本発明に係るCNT成形体、200 本発明の実施例に係るCNT分散液、250 本発明の実施例に係るCNT成形体、300 本発明の実施例に係るCNT分散液、350 本発明の実施例に係るCNT成形体、400 本発明の実施例に係るCNT分散液、450 本発明の実施例に係るCNT成形体、500 本発明の実施例に係るCNT分散液、550 本発明の実施例に係るCNT成形体、600 本発明の実施例に係るCNT分散液、650 本発明の実施例に係るCNT成形体、700 本発明の実施例に係るCNT分散液、717 CNT集合体、750 本発明の実施例に係るCNT成形体、800 本発明の実施例に係るCNT分散液、850 本発明の実施例に係るCNT成形体、900 本発明の実施例に係るCNT分散液、950 本発明の実施例に係るCNT成形体、1000 比較例のCNT分散液、1050 比較例の実施例に係るCNT成形体、2000 本発明に係る合成装置、2010 基材、2020 触媒層、2030 合成炉、2040 ガス供給管、2050 ガス排気管、2060 加熱手段、2070 加熱領域、2080 基材ホルダ、2090 原料ガスポンペ、2100 触媒賦活物質ポンペ、2110 雰囲気ガスポンペ、2120 還元ガスポンペ、2130 炭素重量フラックス調整手段、2140 滞留時間調整手段、2150 加熱体積、2160 排気体積、2200 ガス噴出手段、2210 ガス流形成手段、2220 乱流抑制手段

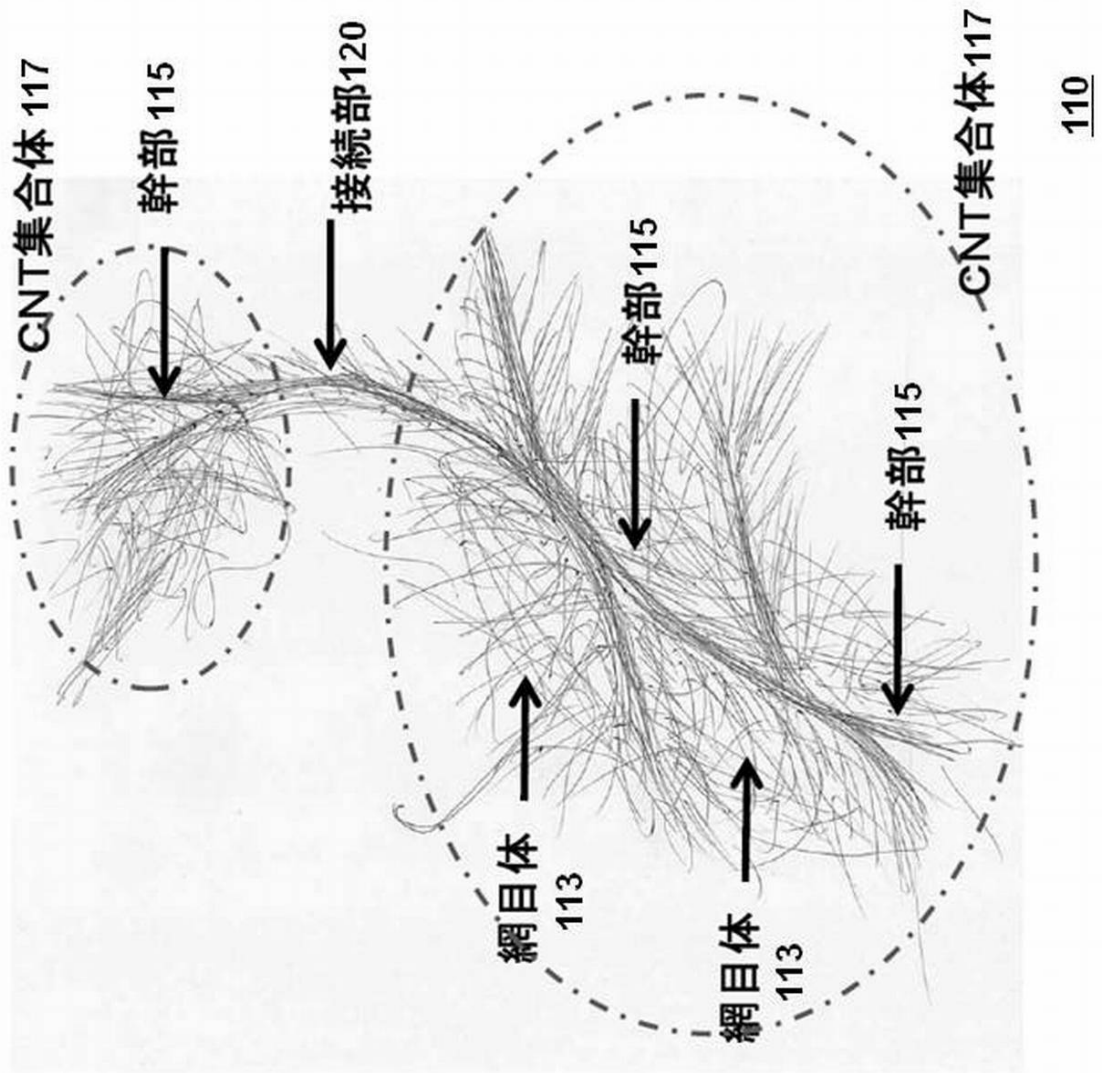
10

20

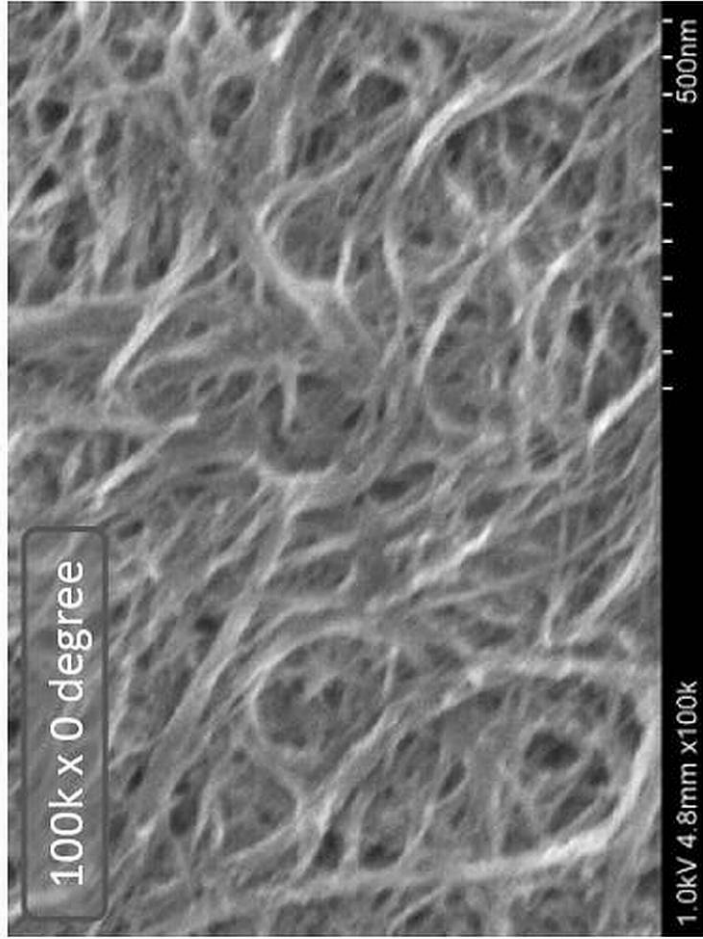
30

40

【図1】

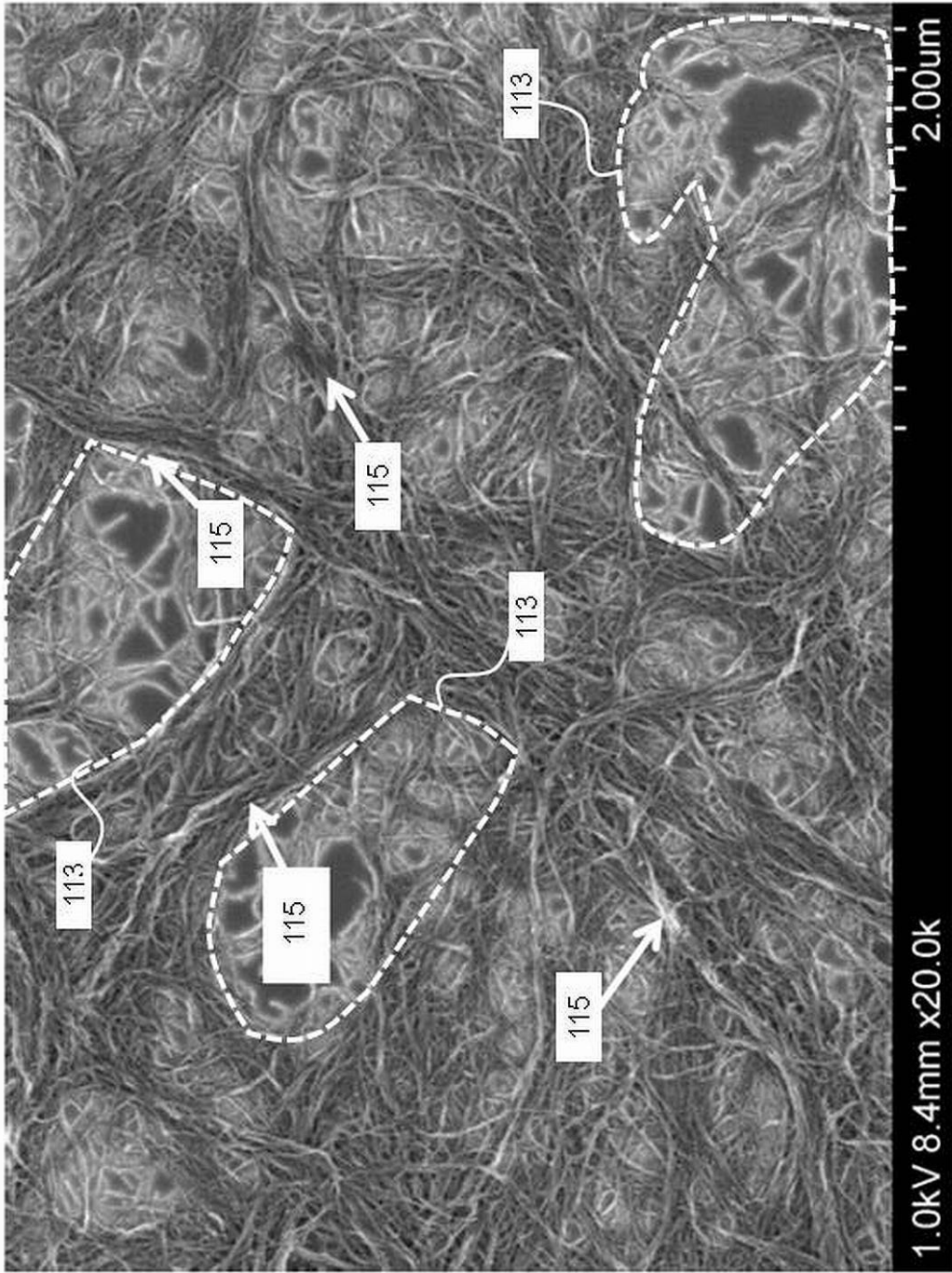


【 図 2 】



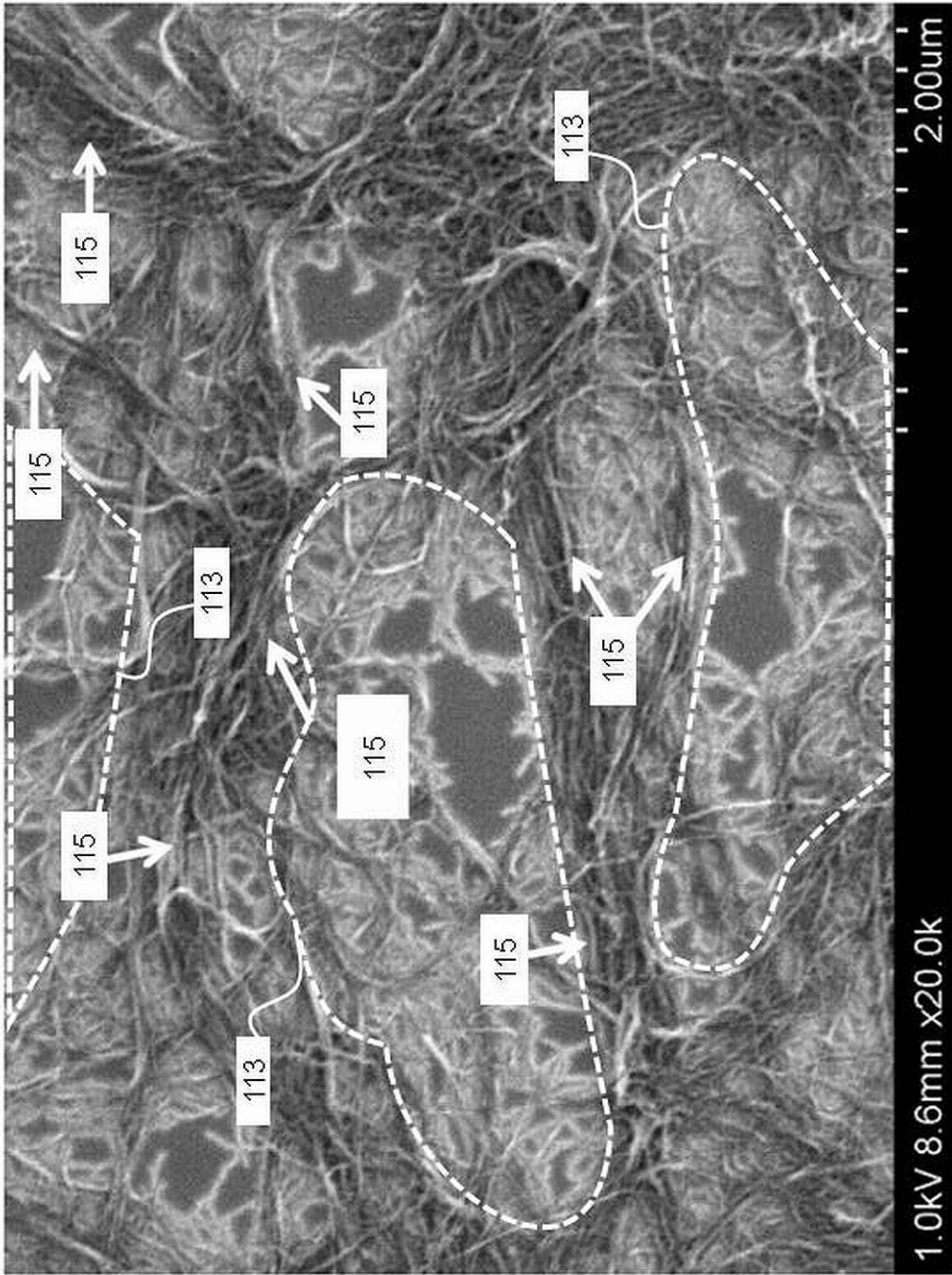
113

【 図 3 】



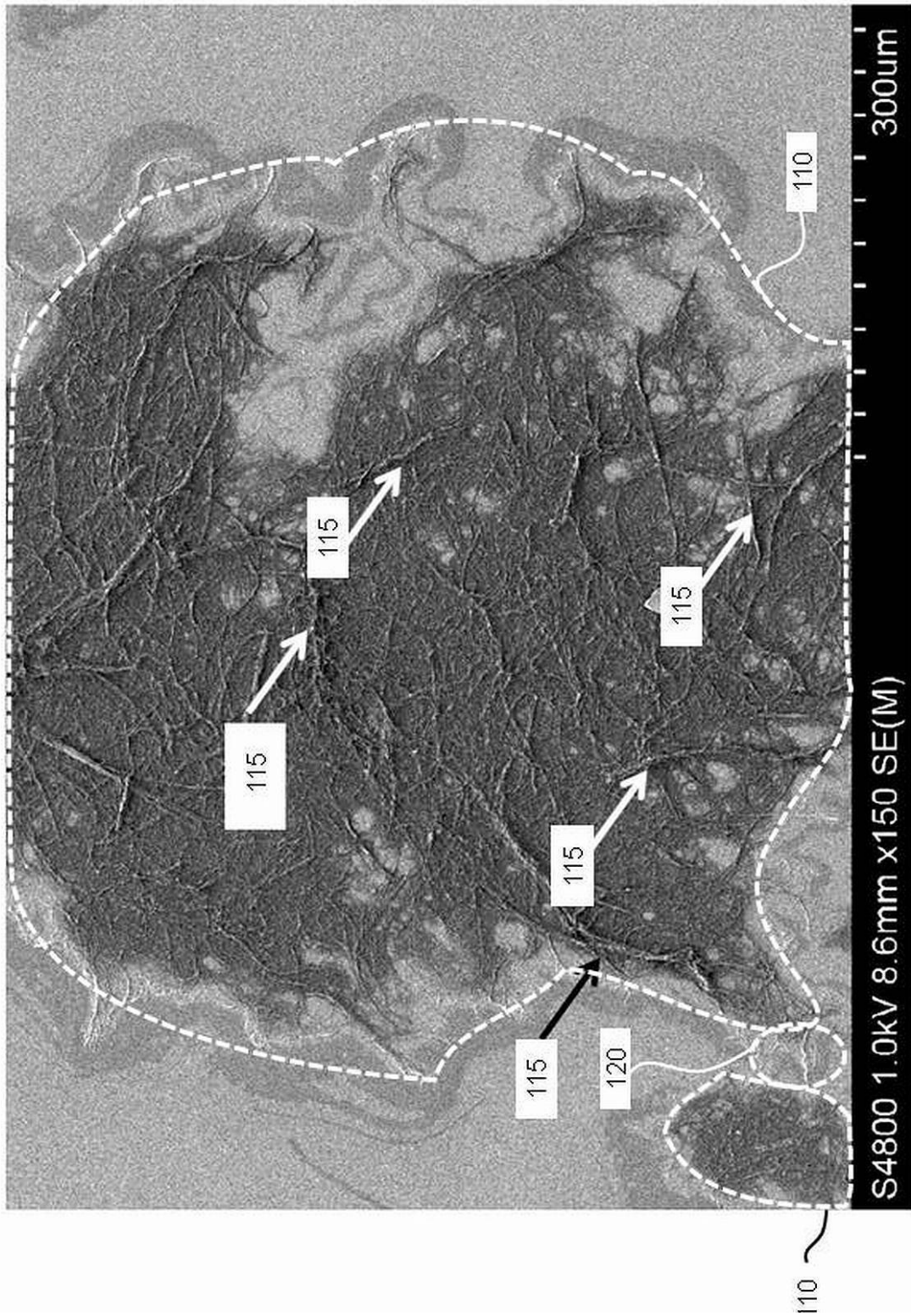
117

【 図 4 】



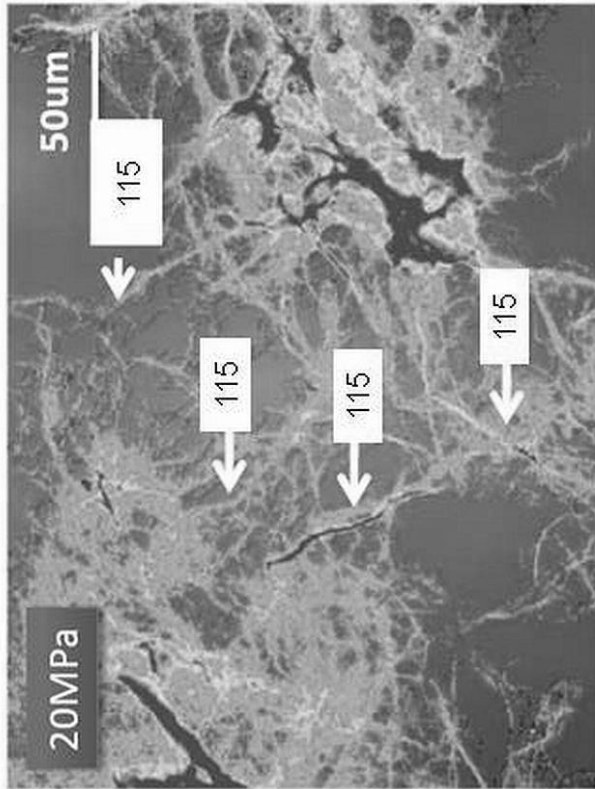
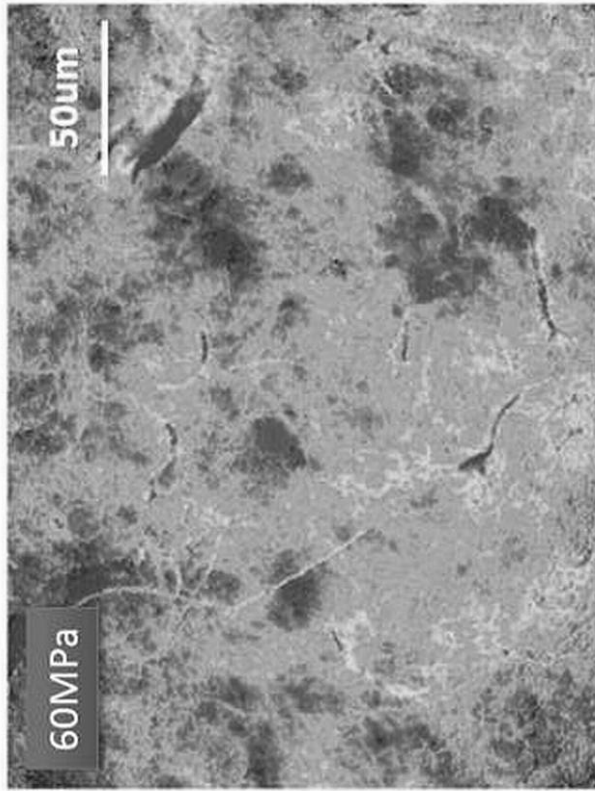
117

【 図 5 】

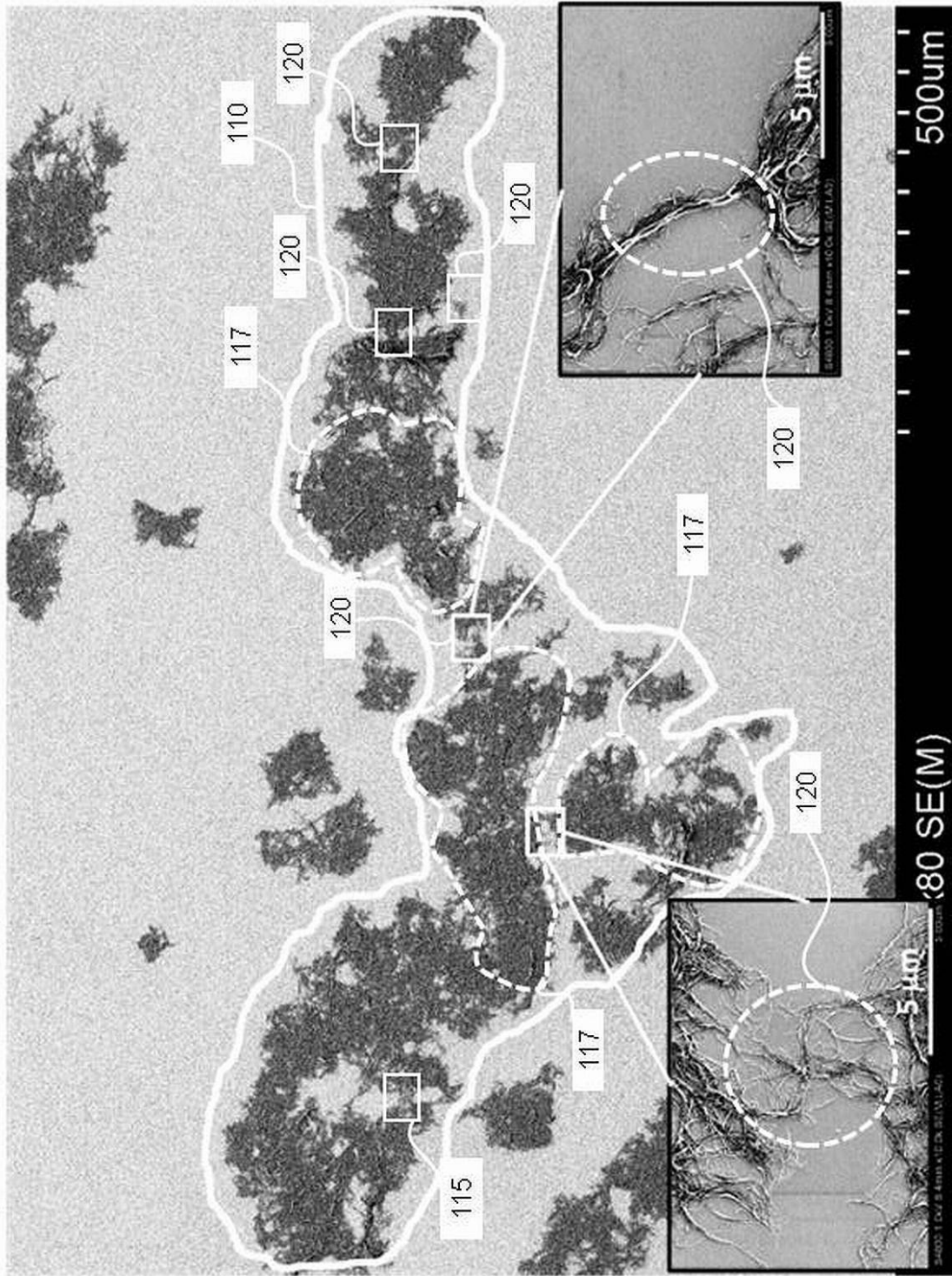


117

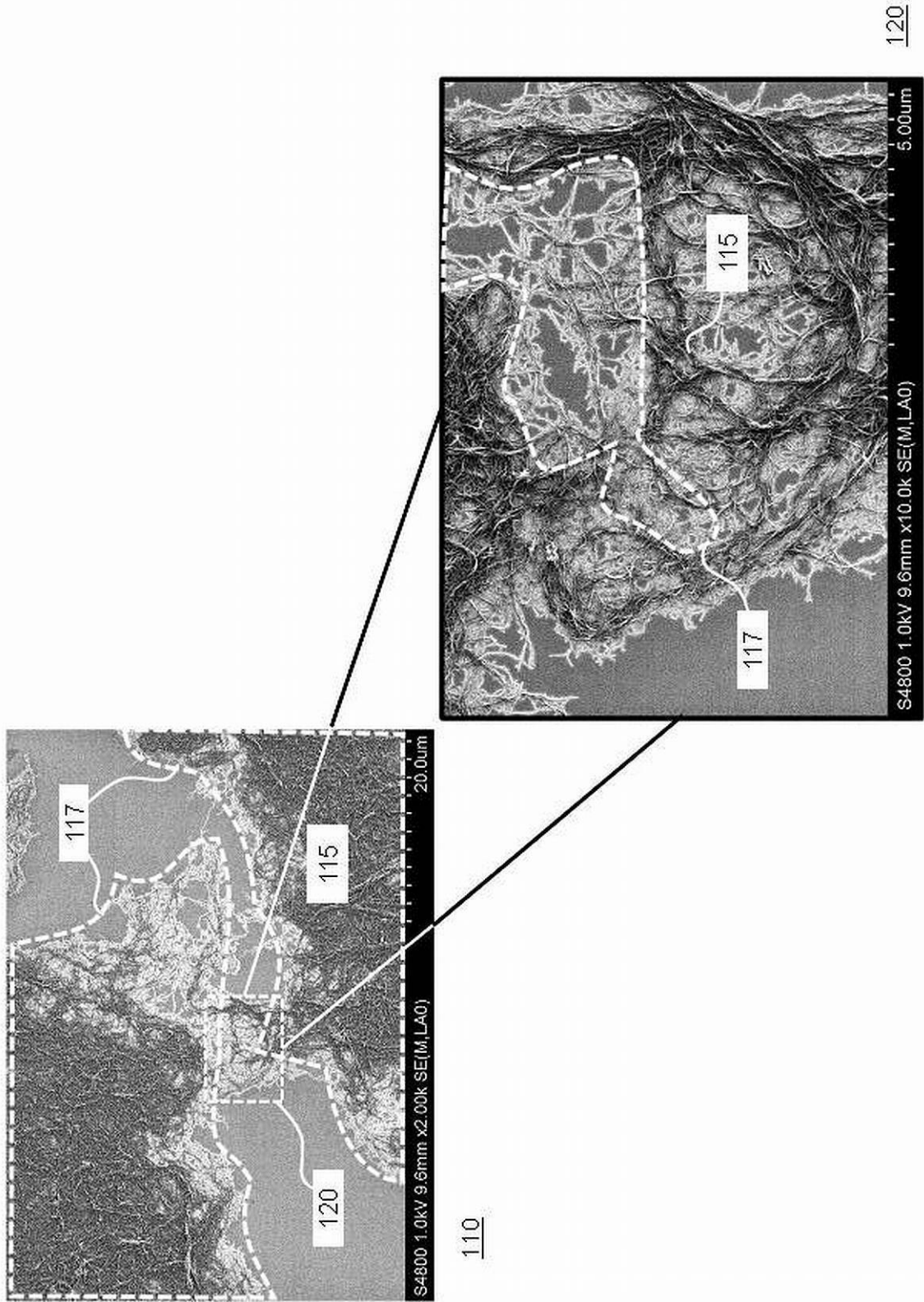
【 図 6 】



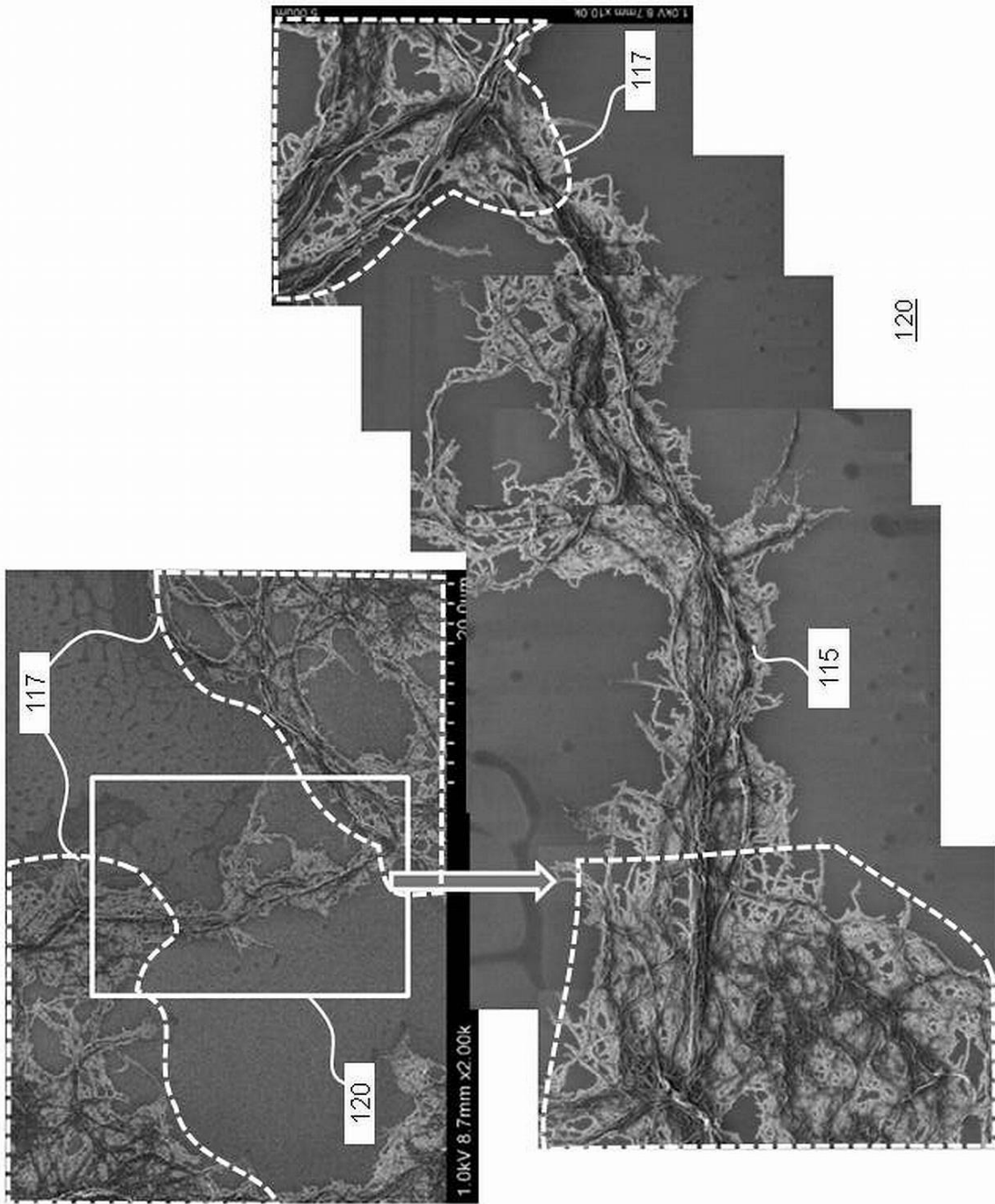
【 図 7 】



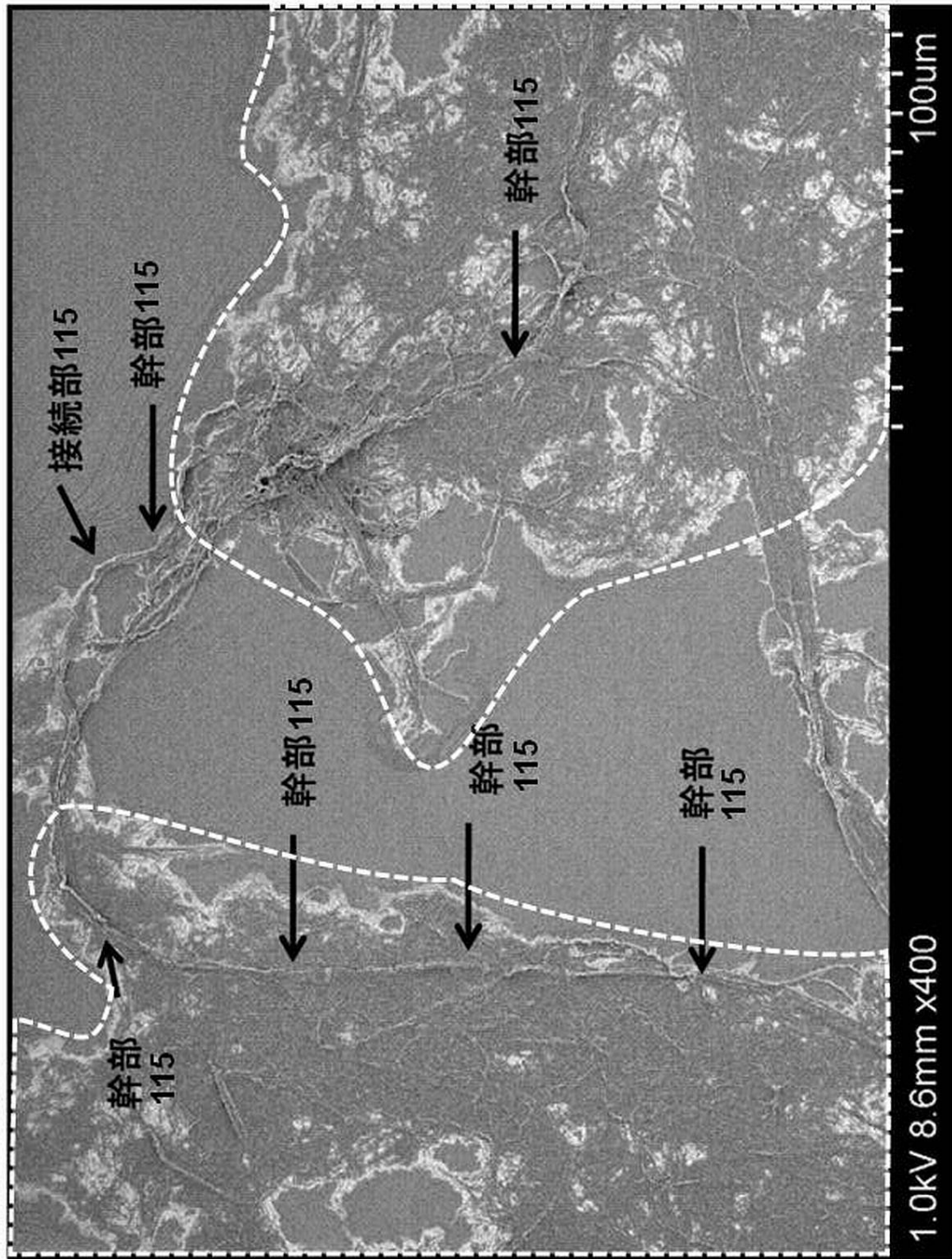
【 図 8 】



【 図 9 】

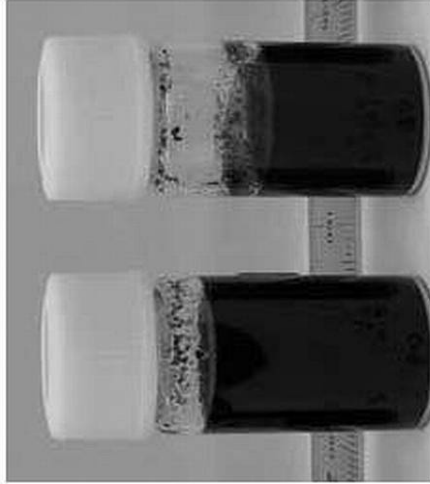


【図10】

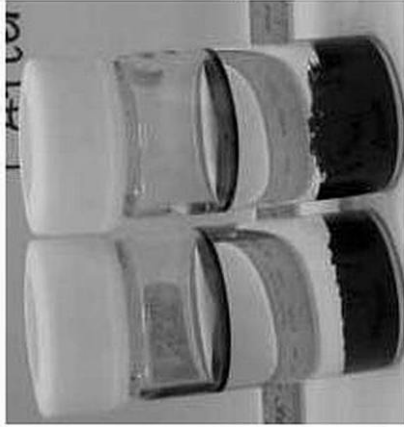


110

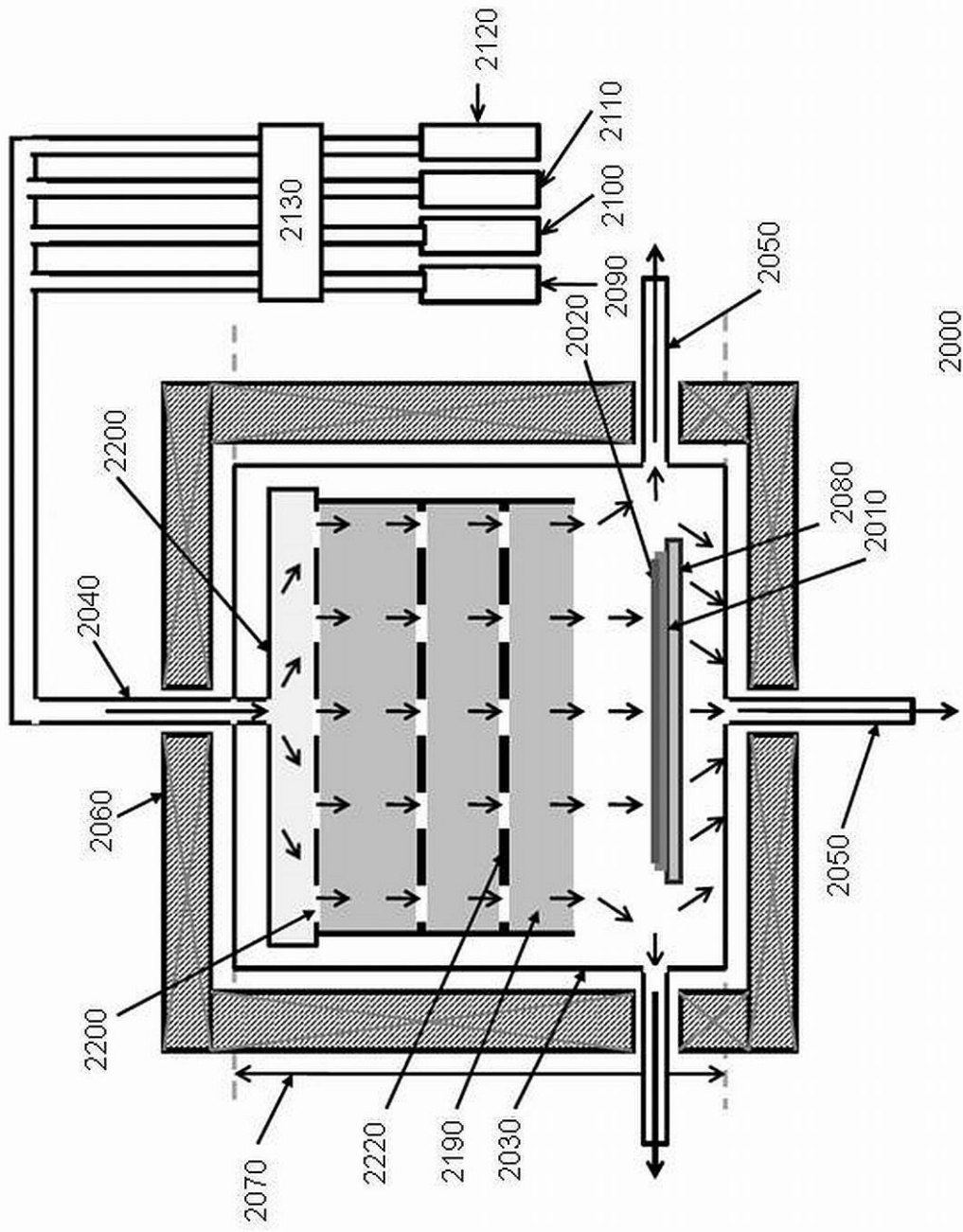
【 1 1】



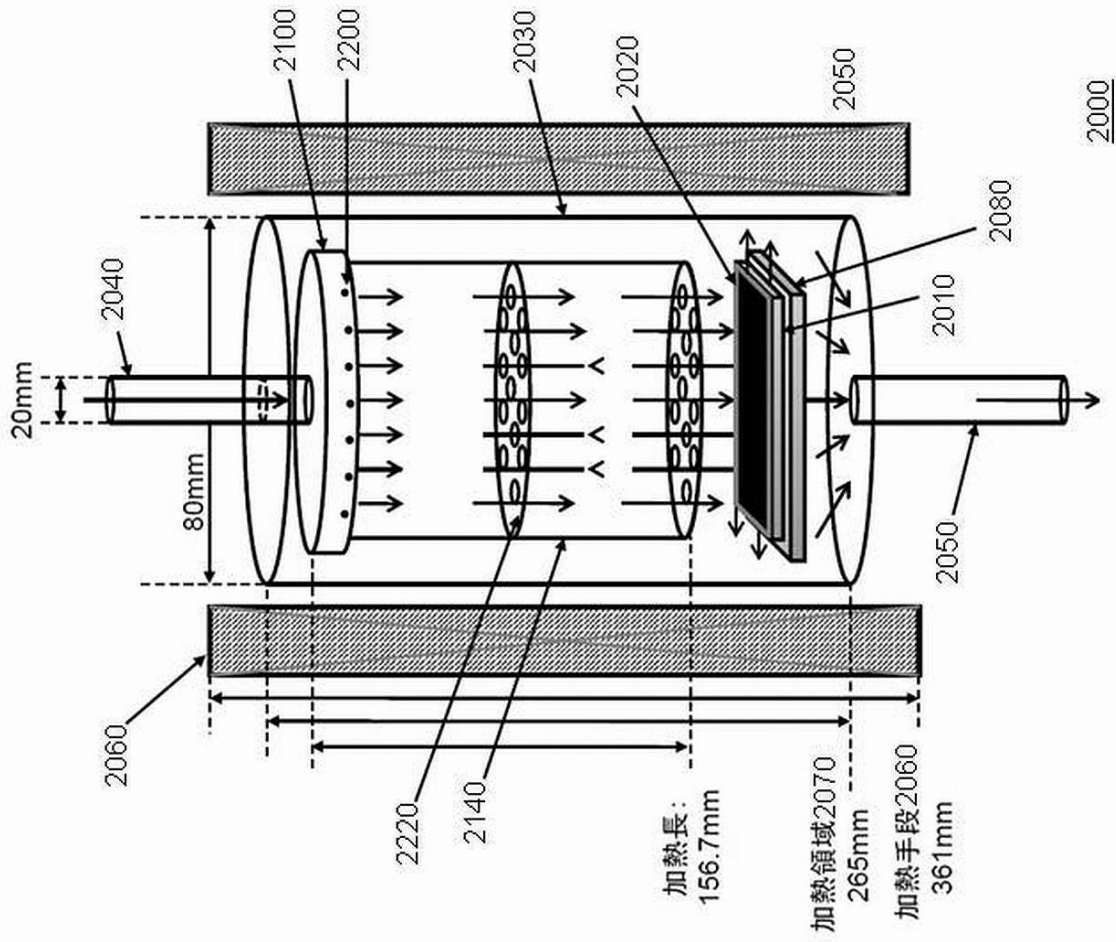
【 1 2】



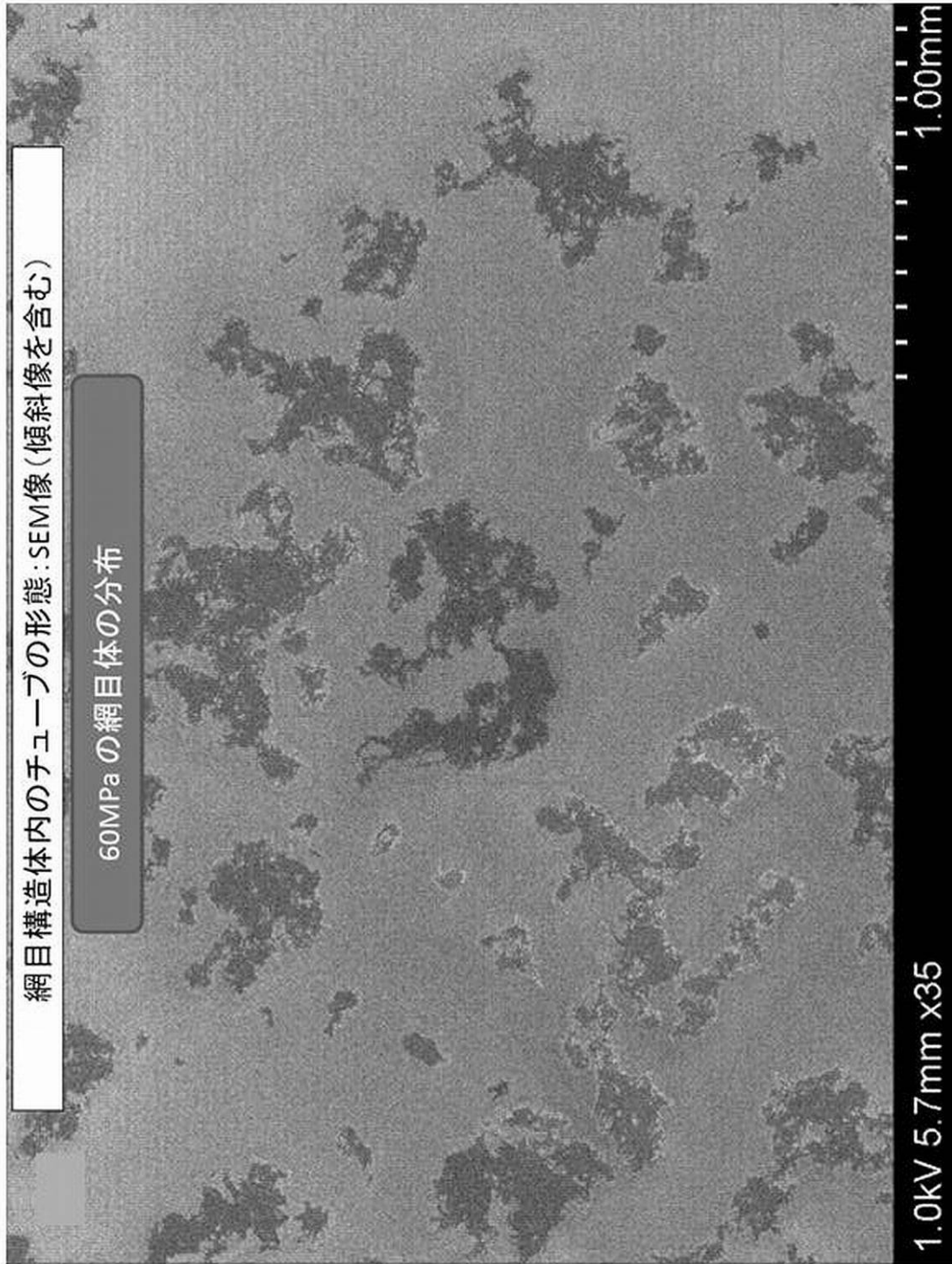
【 図 1 3 】



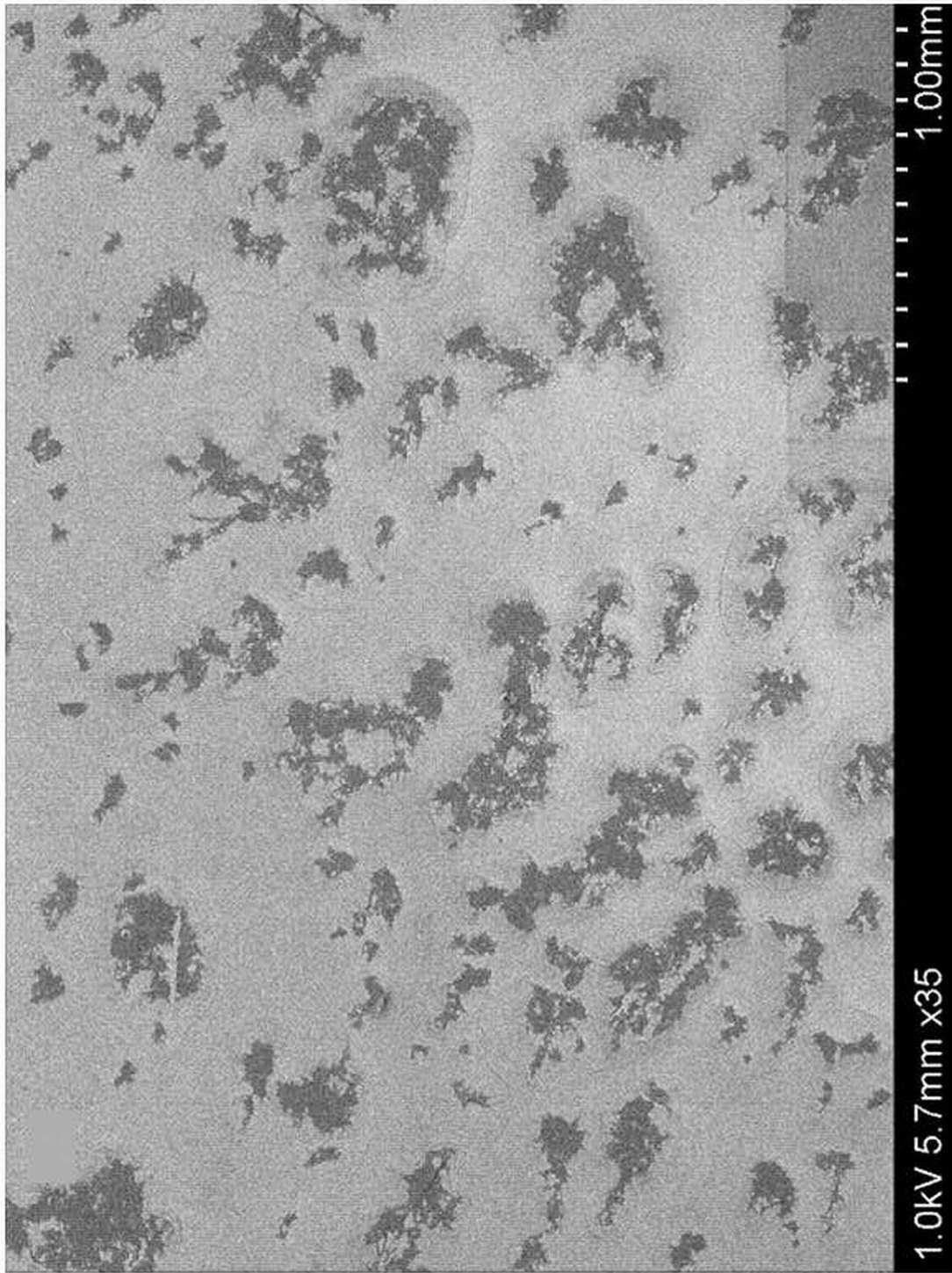
【 図 1 4 】



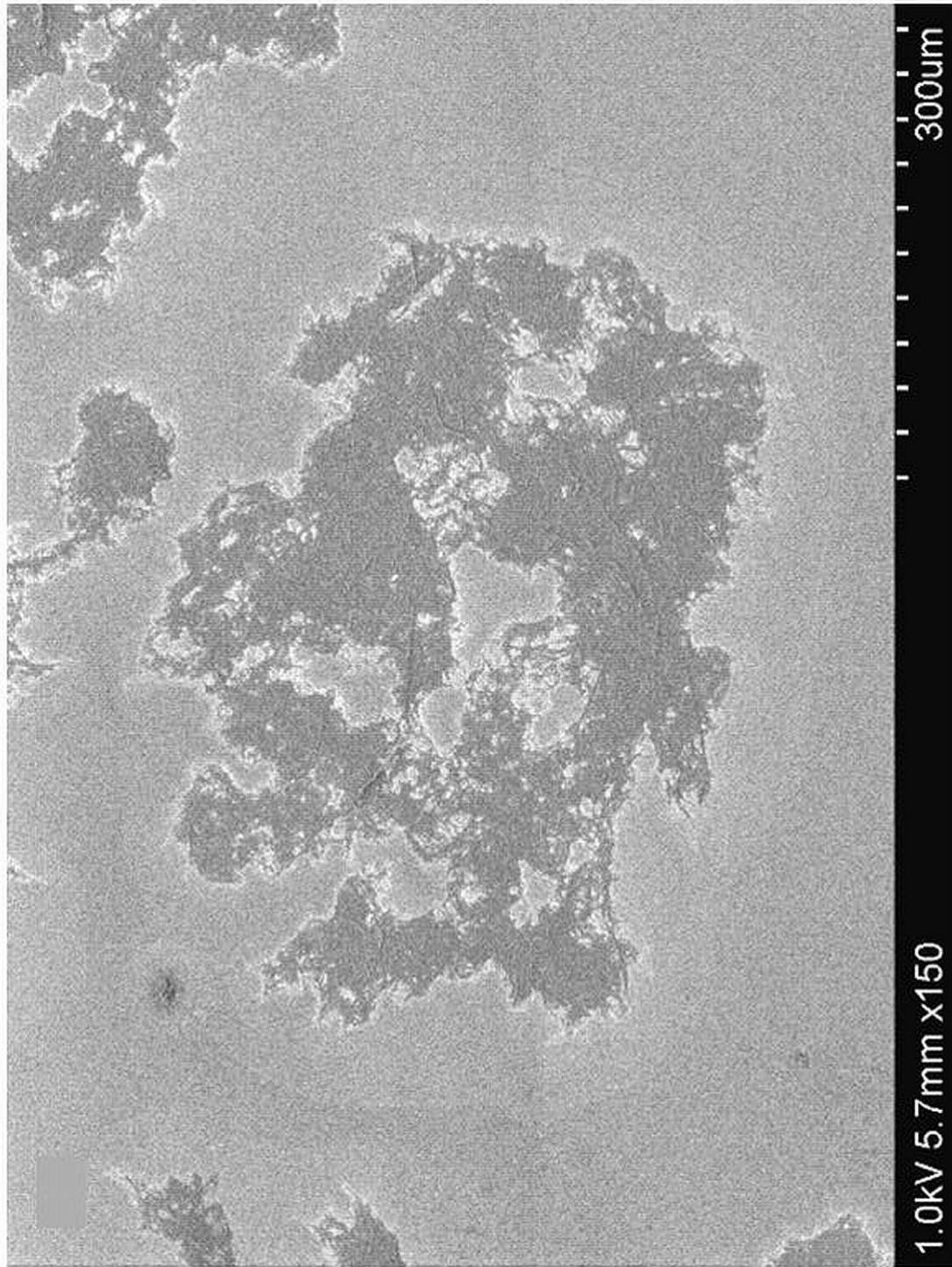
【 図 1 5 】



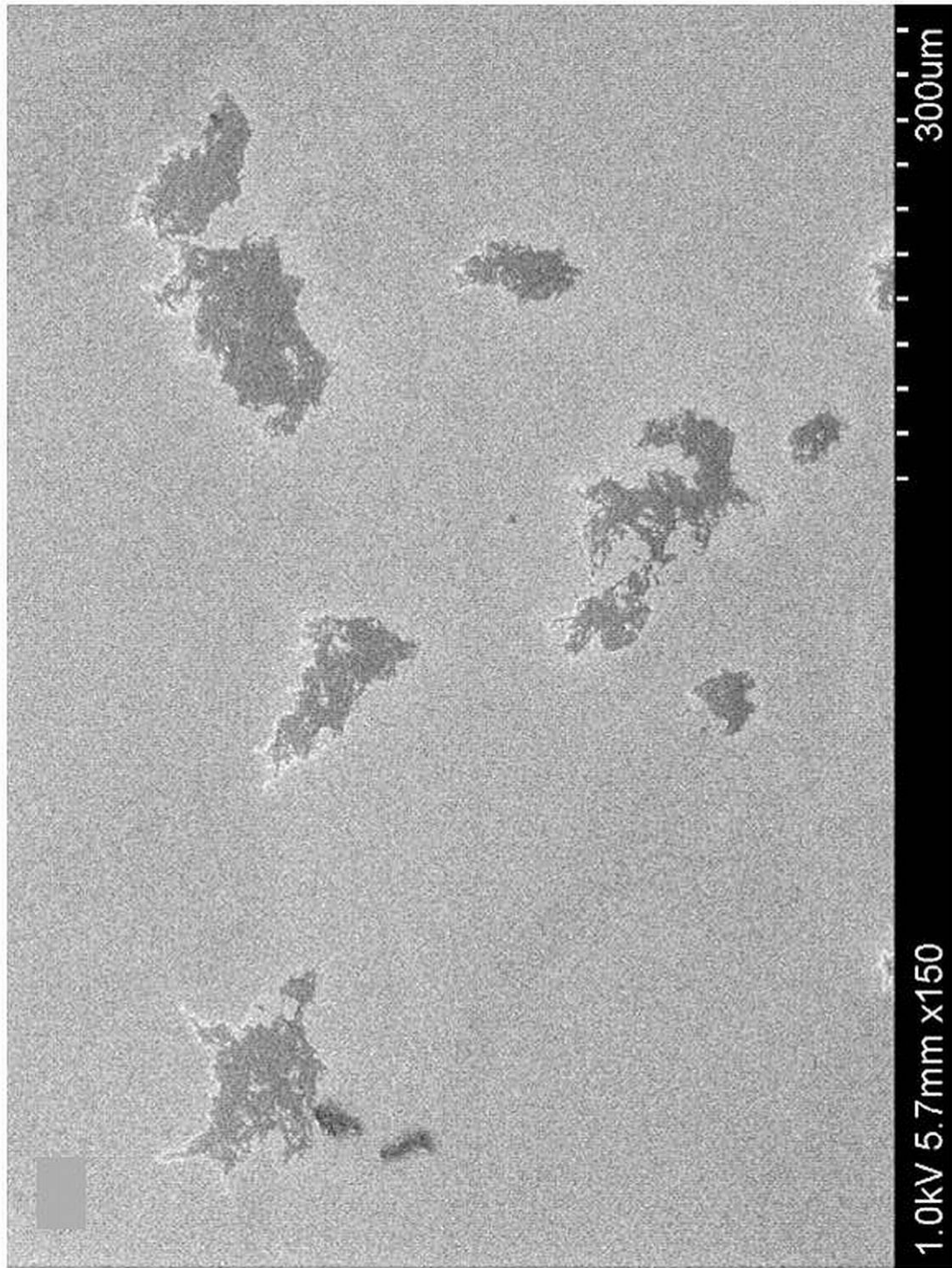
【 16 】



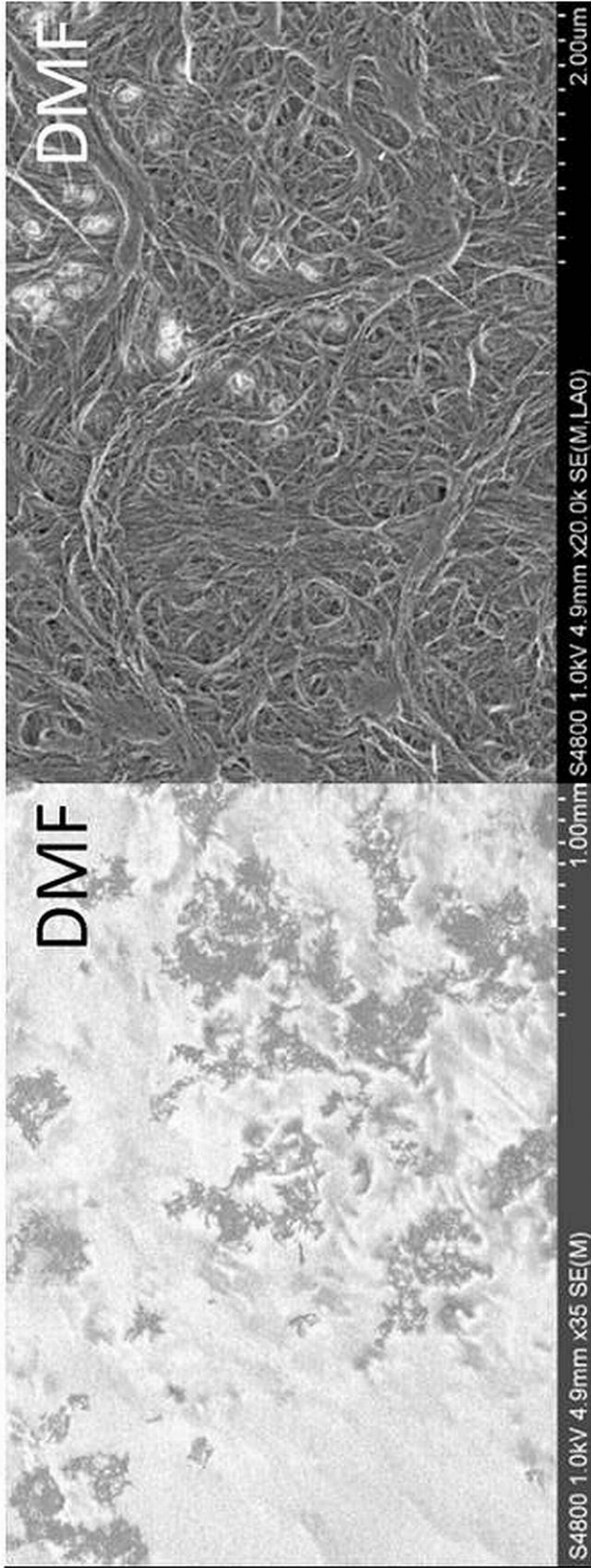
【 17 】



【 18 】



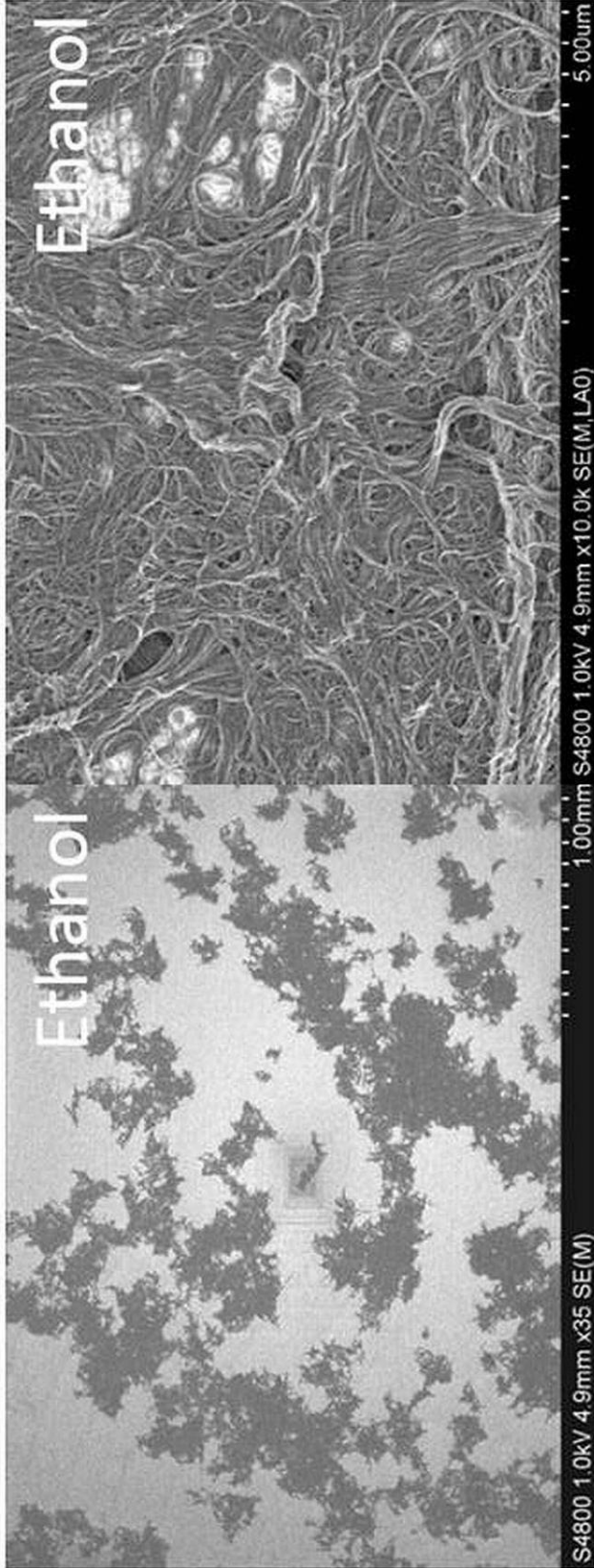
【 図 19 】



710

717

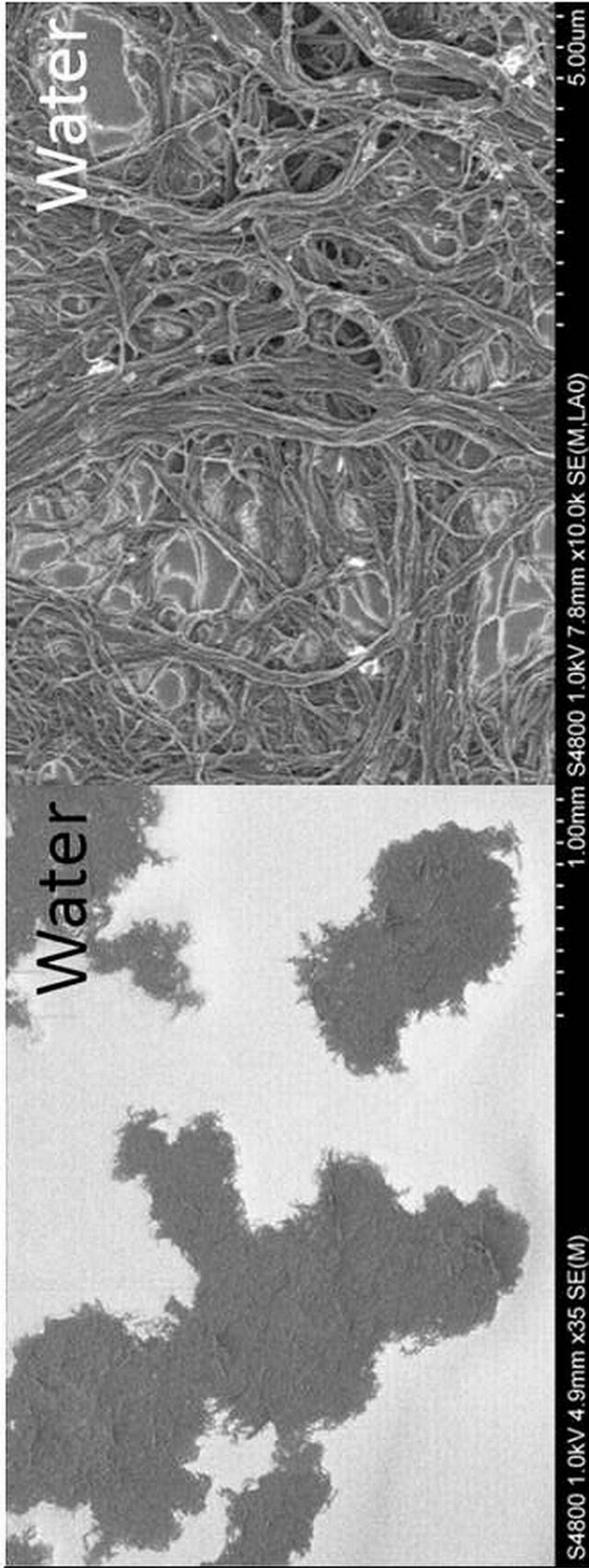
【 図 20 】



810

817

【 2 1 】



910

917

フロントページの続き

審査官 田澤 俊樹

(56)参考文献 特表2007-534588(JP,A)
特開2008-201626(JP,A)
特開2009-149832(JP,A)
特開2007-169120(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C01B 31/00 - 31/36
B82Y 30/00
JSTPlus(JDreamIII)
JST7580(JDreamIII)