(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2006 年6 月22 日 (22.06.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/064970 A1

(51) 国際特許分類:
C01B 31/02 (2006.01) *C09D 7/12* (2006.01)
B01J 20/20 (2006.01) *C09D 201/00* (2006.01)
B82B 1/00 (2006.01) *F16D 69/02* (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/023547

(22) 国際出願日: 2005 年12 月16 日 (16.12.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2004-366682
2004 年12 月17 日 (17.12.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi (JP).

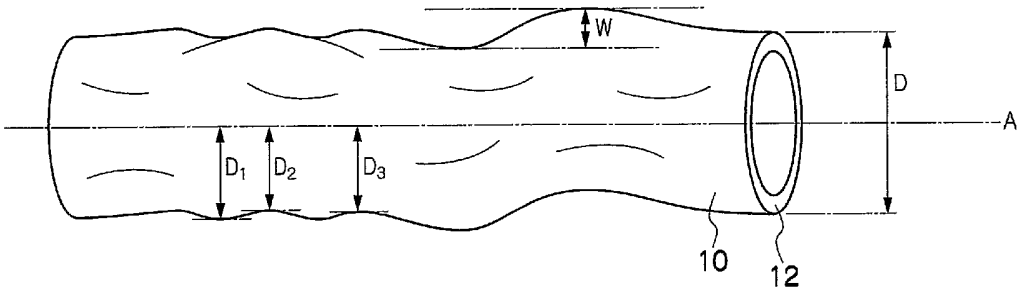
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 森島 龍太 (MORISHIMA, Ryuta) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 丹下 恭一 (TANGE, Kyoichi) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町１番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 山田 将博 (YAMADA, Masahiro) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町１番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 伊藤 稔 (ITO, Minoru) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町１番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 水野 二郎 (MIZUNO, Jiro) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株

[続葉有]

(54) **Title:** CYLINDRICAL CARBON STRUCTURE AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND GAS STORING MATERIAL, COMPOSITE MATERIAL AND METHOD FOR STRENGTHENING THE SAME, SLIDING MATERIAL, FIELD EMISSION, SURFACE ANALYZER, AND COATING MATERIAL

(54) 発明の名称: 円筒状炭素構造体及びその製造方法、並びに、ガス吸蔵材料、複合材料及びその強化方法、摺動材料、フィールドエミッション、表面分析装置、塗装材料



(57) **Abstract:** This invention provides a cylindrical carbon structure, which is less likely to aggregate, can be isolated and dispersed and is excellent in various properties such as gas storage stability, electrical conductivity, and strength, and a process for producing the same, and a gas storing material, a composite material and a method for strengthening the same, a sliding material, field emission, a surface analyzer, and a coating material using the cylindrical carbon structure. A cylindrical carbon structure, which has an outer surface with irregularities, has a diameter of not less than 0.5 nm and not more than 100 nm and has a single layer structure, can be formed by carrying out a dipping step of dipping a starting carbon nanotube in an acid- or alkali-containing solution to introduce defects into the starting carbon nanotube, and a heating step of heating the starting carbon nanotube with defects introduced thereinto in the dipping step at a temperature of 1000°C or above and 2000°C or below in a vacuum or inert atmosphere to provide irregularities on the outer surface of the starting carbon nanotube.

(57) 要約: 凝集しにくく、単離分散することが可能であり、ガス吸蔵性、導電性及び強度等の種々の特性に優れた筒状炭素構造体及びその製造方法、並びに、前記筒状炭素構造体を用いた、ガス吸蔵材料、複合材料及びその強化方法、摺動材料、フィールドエミッション、表面分析装置、塗装材料を提供する。 原料カーボンナノチューブを酸又はアルカリを含有する溶液中に浸漬し、前記原料カーボンナノチューブに欠陥を導入する浸漬工程と、前記浸漬工程において欠陥が導入された原料カーボンナノチューブを、真空又は不活性雰囲気中で１０００℃以上２０００℃以下で加熱し、前記原料カーボンナノチューブの外表面に凹凸を付与する加熱工程とを経ることで、凹凸状の外表面を有し、直径が０．５ｎｍ以上１００ｎｍ以下であり、単層構造を有する円筒状炭素構造体を形成することができる。

WO 2006/064970 A1

式会社内 Aichi (JP). 竹内 静香 (TAKEUCHI, Shizuka) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 中島 淳, 外(NAKAJIMA, Jun et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿４丁目３番１７号 ＨＫ新宿ビル７階 太陽国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

円筒状炭素構造体及びその製造方法、並びに、ガス吸蔵材料、複合材料及びその強化方法、摺動材料、フィールドエミッション、表面分析装置、塗装材料

技術分野

本発明は、円筒状炭素構造体及びその製造方法に関し、更に、前記円筒状炭素構造体を用いたガス吸蔵材料、複合材料及びその強化方法、摺動材料、フィールドエミッション、表面分析装置、並びに、塗装材料に関する。

背景技術

カーボンナノチューブは、グラフェンシートを筒形にした形状を有しており、その内部空間を利用して水素ガスの貯蔵体としたり、強度を向上させるために複合材料中に分散させるなど、広い技術分野において利用されている。

カーボンナノチューブには一枚のグラフェンシートを筒形にした単層構造を有するカーボンナノチューブ（以下「単層カーボンナノチューブ」という場合がある。）と、複数のグラフェンシートを筒形にした複数層構造を有するものとがあり、その用途に応じて適宜選定することができる。

一方、近年の環境問題やエネルギー問題等の高まりによって、燃料電池自動車や圧縮天然ガス自動車の開発が加速している。この開発に当たっては、水素ガスや天然ガス等の燃料ガスの貯蔵が大きな課題の一つとされている。上述の単層カーボンナノチューブは、一枚のグラフェンシートの表裏をガス吸着サイトとして利用できるため、係る分野において好ましく用いられている。しかし、単層カーボンナノチューブにおいても十分なガス吸蔵性能を発揮するにはいたっていない。

これは、従来の単層カーボンナノチューブは、通常数十本～数百本の束状（バンドル）であり、凝集しやすいことが原因であるとされている。即ち、単層のカーボンナノチューブは構造上特にアスペクト比が大きいことからファンデルワールス力が有効に働きやすく、また、表面の曲率によって荷電子の偏りがある。このため、単層カーボンナノチューブは合成後にチューブ同士が凝集し

やすく、エネルギー的にも安定なバンドルを形成しやすい。

バンドル状になった単層カーボンナノチューブは、チューブ間のマクロ細孔が約０．３３５Å程度に閉ざされているためガス吸蔵サイトとして機能せず、ガス吸蔵性能や複合材料の強度向上能が十分ではない。このことから、バンドル状のカーボンナノチューブを用いたガス吸蔵材料や複合材料は十分な性能を発揮することができなかった。

更に、従来の単層カーボンナノチューブを触媒の担持体として用いる技術が提案されている。しかし、従来の単層カーボンナノチューブは束状になってしまうことから、チューブ間に触媒を担持させることができなかった。このため、カーボンナノチューブを触媒の担持体として用いても、単位体積当たりの触媒担持量が少なく、更には、担持される触媒の粒径が大きくなってしまい、結果として触媒の活性が低く制限されていた。

また、単層カーボンナノチューブのヤング率は数千ＧＰａであると予測されており、実験的にも１０００ＧＰａであることが確認されている。このように、単層カーボンナノチューブは高強度材料としても期待されており、例えば、カーボンナノチューブと金属若しくは樹脂との複合材料が提案されている（例えば、特許文献１及び２参照。）。しかし、従来の単層カーボンナノチューブを用いたこれらの複合材料は、分散性に劣ることから、凝集部を起点として亀裂等材料の破壊が進みやすく、結果として十分な強度が得られないといった問題があった。また、単層カーボンナノチューブ単体では熱伝導性や導電性が高いというシミュレーションや実験結果があるものの、分散が不十分なことから、かかる性能においても十分な効果を発現することができなかった。

更に、自動車用ブレーキパッド等の摺動材料において、摩擦熱の発生とその蓄積とを防止するために、ブレーキディスクやブレーキパッドに、カーボンナノチューブと金属若しくは樹脂との複合材料を用いることも提案されている。しかしこの場合も、固相マトリックス中におけるカーボンナノチューブが束状になって分散せず、期待する機械的特性や放熱性を得ることが困難であった。

一方、次世代のディスプレイとして期待される電解放出陰極アレイを応用したフィールドエミッションディスプレイ（ＦＥＤ）においても、基板上に単層

カーボンナノチューブを配向生成した基板（エミッション）を利用することが提案されている。しかし、係る技術においても、基板上に生成したカーボンナノチューブ同士が束状となり、配向性が低下して、結果として電子放出電圧が高くなってしまうといった問題があった。

更に、従来から塗装材料に単層カーボンナノチューブを混入するという提案がなされている。しかし、この場合にもおいても単層カーボンナノチューブが束状になって凝集するため、充分な導電性向上が見込めないばかりか、塗装表面に凹凸が生じ、実用に耐えられないといった問題もあった。

以上のことから、各分野において単層カーボンナノチューブを単離分散する方法が各種検討されており、種々の技術が提案されている。単層カーボンナノチューブの分散については、例えば、共役重合系の溶液中で超音波を照射してバンドル状になったカーボンナノチューブを分散する方法（例えば、特許文献３参照。）や、イミダゾリウム塩中でグランディングすることによってカーボンナノチューブを分散させる方法（例えば、非特許文献１参照。）の他、種々の分散されたカーボンナノチューブが提案されている（例えば、特許文献４～７参照。）。

しかし、これらの方法を用いた場合カーボンナノチューブのバンドル構成本数をある程度少なくできるものの、バンドル構成本数を１０本以下にすることはできなかった。

特許文献１：特開２００２－２７３７４１号公報

特許文献２：特開２００４－１０７５３４号公報

特許文献３：特開２００４－２１５６号公報

特許文献４：特開２００３－２９２８０１号公報

特許文献５：特開２０００－８６２１９号公報

特許文献６：特開２００１－１１３４４号公報

特許文献７：特開２００４－２６２１号公報

非特許文献１：T.Fukushima et al., Science, 300 .2072-2074(2003)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

上述の諸問題を解決すべく、本発明は、凝集しにくく、単離分散することが可能であり、ガス吸蔵性、導電性及び強度等の種々の特性に優れた円筒状炭素構造体及びその製造方法、並びに、前記円筒状炭素構造体を用いた、ガス吸蔵材料、複合材料及びその強化方法、摺動材料、フィールドエミッション、表面分析装置、塗装材料を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

上記課題は、以下の手段によって解決される。

＜１＞　凹凸状の外表面を有し、直径が０．５ｎｍ以上１００ｎｍ以下であり、単層構造を有する円筒状炭素構造体である。

上記＜１＞の円筒状炭素構造体によれば、０．５ｎｍ以上１００ｎｍ以下の円筒状炭素構造体において、その外表面が凹凸状となっていることから、凹状部において通常のカーボンナノチューブよりも円筒状炭素構造体間（以下、「チューブ間」ともいう。）の間隔を大きくすることができる。ここで、ファンデルワールス力に基づく凝集力は、チューブ間の距離の約６乗程度に比例することが知られている。このため、数Åほどの微小な距離であってもファンデルワールス力にもたらす影響は大きい。即ち、本発明の円筒状炭素構造体はその凹状部によって、他の構造体との距離を保つことができるため、チューブ相互間のファンデルワールス力が弱くなり凝集力が小さくなる。よって、容易に単離分散することができる。

＜２＞　直径（Ｄ）に対する凹凸幅（Ｗ）の割合Ｐ値が、０．０１以上０．５未満である上記＜１＞の円筒状炭素構造体である。

上記＜２＞の円筒状炭素構造体によれば、円筒状炭素構造体の直径（Ｄ）に対する凹凸幅（Ｗ）の割合Ｐ値が０．０１以上０．５未満であるため、円筒状の内部空間を維持しながら、凝集力を低減させることができる。

＜３＞　前記外表面に、官能基が結合した上記＜１＞又は＜２＞の円筒状炭素構造体である。

上記＜３＞の円筒状炭素構造体によれば、構造体を構成する分子に５員環や７員環が多く存在していることから、局所的に電気的な隔たりが多く、外表面

に種々の用途に応じた各種官能基を化学的に結合させやすい。これにより、分散媒に対する濡れ性を高めたり、官能基の分子鎖の長さを適宜選択することで分散性を高めるなど、種々の用途に応じた機能を円筒状炭素構造体に付与することができる。

＜４＞　前記外表面に、粒状体を担持した＜１＞～＜３＞の円筒状炭素構造体である。

上記＜４＞の円筒状炭素構造体によれば、円筒状炭素構造体の内部空間のみならずチューブ間のマクロ細孔までもを好適な範囲で維持することができる。これにより、触媒、ナノ粒子、水素吸蔵材料等の粒状体の担持体として好適に用いることができる。

＜５＞　原料カーボンナノチューブを酸又はアルカリを含有する溶液中に浸漬し、前記原料カーボンナノチューブに欠陥を導入する浸漬工程と、前記浸漬工程において欠陥が導入された原料カーボンナノチューブを、真空又は不活性雰囲気中で、１０００℃以上２０００℃以下で加熱し、前記原料カーボンナノチューブの外表面に凹凸を付与する加熱工程と、を含む円筒状炭素構造体の製造方法である。

上記＜５＞の円筒状炭素構造体の製造方法によれば、浸漬工程によって原料カーボンナノチューブに欠陥を導入し、その後加熱することで、原料カーボンナノチューブ中の分子構造内に５員環及び７員環をバランス良く形成することができる。これにより、本発明の円筒状炭素構造体を安定した状態で効率よく製造することができる。

＜６＞　上記＜１＞～＜４＞の円筒状炭素構造体を用いてなるガス吸蔵材料であって、マクロ孔の細孔容量が０．００１ｍｌ／ｇ以上１．０ｍｌ／ｇ以下であるガス吸蔵材料である。

上記＜６＞のガス吸蔵材料によれば、ガス吸蔵材料を構成する円筒状炭素構造体が単離分散されていることから、チューブ間の間隔を維持することができ、マクロ孔の細孔容量を０．００１ｍｌ／ｇ以上１．０ｍｌ／ｇ以下とすることができる。これにより、単位体積当たりのガス吸蔵量を高めることができる。

＜７＞　＜１＞～＜４＞の円筒状炭素構造体を有機又は無機固相中に単離分散させてなる複合材料である。

上記＜７＞の複合材料によれば、プラスチック等の有機固相やアルミニウム等の無機固相中に、本発明の円筒状炭素構造体が、材料中に均一に単離分散されていることから、ヤング率や硬度等の強度を全体として均一に向上させることができる。これにより、強度、熱伝導性、導電性及び放熱性等の所望の性能を付与（向上）させることができ、複合材料の使用用途を広げることができる。

＜８＞　＜１＞～＜４＞の円筒状炭素構造体を有機又は無機固相中に単離分散させてなる複合材料を、真空又は不活性雰囲気中で、１０００℃以上２０００℃以下で加熱する複合材料の強化方法である。

上記＜８＞の複合材料の強化方法によれば、上記複合材料に含まれる本発明の円筒状炭素構造体を固相体中で分散した状態で加熱することで、該円筒状炭素構造体が分散した状態でその結晶性を高めることができる。これにより、複合材料自体の強度を向上させることができる。

＜９＞　＜１＞～＜４＞の円筒状炭素構造体を含んだ摺動材料である。＜９＞の摺動材料によれば、本発明の円筒状炭素構造体を基材繊維等として用いることによって、その高分散性から熱伝導率を高めることができる。これにより、摺動材料の熱的安定性が向上し、高温領域における摩擦係数と摩擦抵抗性とを向上させることができる。

＜１０＞　＜１＞～＜４＞の円筒状炭素構造体が基板上に配向したフィールドエミッションである。＜１０＞のフィールドエミッションによれば、凝集力が小さい本発明の円筒状炭素構造体を基板上に配向することで、電子放出電圧を低くすることができる。

＜１１＞　＜１＞～＜４＞の円筒状炭素構造体からなる針状構造体を用いた表面分析装置である。＜１１＞の表面分析装置としては、ＳＴＭ（走査トンネル顕微鏡：Scanning Tunneling Microscope）やＡＦＭ（原子力間力顕微鏡：Atomic Force Microscopy）が挙げられる。これらの分析装置に備えられる探針にはコンタミネーションが付着しやすい。しかし、表面に凹凸形状を有する本発明の円筒状炭素構造体をこれら分析装置の探針として用いることで、コンタ

ミネーションと探針との距離をある程度確保することができ、これらの間に作用するファンデルワールス力を小さくすることができる。これにより、探針とコンタミネーションとの付着を抑制することができ、結果として測定値の精度を高めることができる。

＜１２＞　＜１＞～＜４＞の円筒状炭素構造体を含んだ塗装材料である。＜１２＞の塗装材料によれば、分散性に優れる本発明の円筒状炭素構造体を含むことで、導電性を高め、更に、塗装後の塗装面故障を防止して塗装の仕上がりを向上させることができる。

発明の効果

本発明によれば、凝集しにくく、単離分散することが可能であり、ガス吸蔵性、導電性及び強度等の種々の特性に優れた円筒状炭素構造体及びその製造方法、並びに、前記円筒状炭素構造体を用いた、ガス吸蔵材料、複合材料及びその強化方法、摺動材料、フィールドエミッション、表面分析装置、塗装材料を提供することができる。

図面の簡単な説明

図１：本発明の円筒状炭素構造体を説明するための概略図である。

図２：従来のカーボンナノチューブを説明するための概略図である。

図３：従来の単層カーボンナノチューブを説明するための概略図である。

図４：本発明の円筒状炭素構造体を説明するための概略図である。

図５Ａ：従来の単層カーボンナノチューブを用いたフィールドエミッションと比較するための本発明の円筒状炭素構造体を用いたフィールドエミッションの概略図である。

図５Ｂ：本発明の円筒状炭素構造体を用いたフィールドエミッションと比較するための従来の単層カーボンナノチューブを用いたフィールドエミッションの概略図である。

図６：本発明の表面分析装置における探針を示す概略図である。

図７：実施例における摩擦係数（μ）の測定結果を示すグラフである。

図８：実施例における摩耗率（cm^3/kgm）を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の円筒状炭素構造体の説明を中心に、これを用いた各材料及び方法について説明する。

《円筒状炭素構造体》

本発明の円筒状炭素構造体は、凹凸状の外表面を有し、直径が０．５ｎｍ以上１００ｎｍ以下であり、単層構造を有する。本発明の円筒状炭素構造体は、外表面の凹凸形状により、各チューブ間の接触面を減少させることができるとともに、チューブ間の距離を保つことができる。これにより、各チューブ間に作用するファンデルワールス力を低減させることができることから、各チューブの凝集を抑制してバンドル化を防止し、容易に単離分散させることができる。従って、本発明の円筒状炭素構造体は分散性に優れており、ガス吸蔵性、導電性及び強度等の種々の特性を有効に発揮することができる。

本発明の円筒状炭素構造体は、炭素原子からなる円筒状（チューブ状）の構造体である。従来のカーボンナノチューブは６員環構造を主とするのに対し、本発明の円筒状炭素構造体の分子構造には、６員環に加えて５員環及び７員環構造が多く存在しており、かかる５員環及び７員環がグラフェンシートの水平方向に対して角度を持って配置されることから、外表面に凹凸形状が形成されている。

図１及び２を用いて本発明の円筒状炭素構造体について説明する。図１は本発明の円筒状炭素構造体を説明するための概略図であり、図２は、従来のカーボンナノチューブを説明するための概略図である。上記において「凹凸状の外表面を有し」とは、円筒状炭素構造体を構成するグラフェンシートの表面が凹凸状であること意味する。即ち、図２に示す従来の単層カーボンナノチューブ２０は、その開口部２２の中心を通る直線Ｂから外表面までの距離（D_4，D_5，D_6）がほぼ一定なのに対し、図１に示すD_1～D_3のように円筒状炭素構造体１０の開口部１２の中心を通る直線Ａからの距離は一定ではなく異なる箇所がある。

円筒状炭素構造体の外表面における凹凸の程度は、構造体の直径Ｄ（図１に

おけるD）と凹凸幅W（図１におけるW）との割合であるＰ値（Ｐ＝W／D）を指標とすることができる。本発明の円筒状炭素構造体における上記Ｐ値としては、０．０１以上０．５未満であることが好ましく、０．１以上０．５未満であることが更に好ましい。上記Ｐ値が０．０１未満であると、通常のカーボンナノチューブにおける直径と凹凸幅との比に近くなり、ファンデルワールス力を低減させるという本発明の効果を充分に発揮できない場合がある。また、上記Ｐ値が０．５以上となると、凹凸の程度が大きくなり、円筒状炭素構造体の内径が著しく小さくなってしまう場合がある。

上記Ｐ値の算出において用いられる、「直径D」とは、一本のカーボンナノチューブノンナノチューブに対して任意の１０点の直径を求め、それを平均した平均値を意味する。カーボンナノチューブの直径とは、カーボンナノチューブの中心線に対して垂直な方向に測定した寸法である。上記中心線を定めるに際し、カーボンナノチューブはアスペクト比（長さ／径の比）が極端に大きく、カーボンナノチューブの表面に多少の凹凸があってもカーボンナノチューブの長さに比して凹凸の幅はかなり小さいことから、表面の凹凸がないものとして中心線を定めることができる。上記「直径D」は、例えば、ＴＥＭ観察、ＡＦＭ、ＳＥＭ観察などにより測定することができる。また、「凹凸幅W」とは、凹凸幅の最大値を意味し、例えば、ＴＥＭ観察、ＡＦＭ、ＳＥＭ観察などにより測定することができる。

また、本発明の円筒状炭素構造体の直径は、０．５ｎｍ以上１００ｎｍ以下であり、０．５ｎｍ以上５０ｎｍ以下であることが好ましく、０．５ｎｍ以上１０ｎｍが更に好ましい。上記直径とは上述の直径Dと同義である。上記円筒状炭素構造体の直径が０．５ｎｍ未満であると、十分な内部空間を維持することができず、所望の水素貯蔵能等を発揮することができない。また、上記円筒状炭素構造体の直径が１００ｎｍを超えると、内部の水素分子と炭素構造体の相互作用が弱まるため、この径域においてもまた、所望の水素吸蔵機能を発揮するこができない。

また、本発明の円筒状炭素構造体は、グラフェンシート１枚からなる単層構造を有する。これにより、本発明の円筒状炭素構造体を水素吸蔵材料として用

いた場合には一枚のグラフェンシートの表裏をガス吸着サイトとして用いることができるため、充分な吸着性能を得ることができる。

本発明の円筒状炭素構造体の外表面には官能基を結合させることができる。また、上記官能基は所望により円筒状炭素構造体の内表面に結合させてもよい。本発明の円筒状炭素構造体の分子構造には５員環及び７員環が多く存在するため、電気的な偏りが生じており、官能基が付着しやすいという性質を有している。また、上記官能基の種類としては、分散媒に対する濡れ性を向上させたり、複合材料を作製する際に分散性を高めたり、触媒の担持力を向上させる等所望の目的に応じて適宜選定することができる。また、円筒炭素構造体に結合させる官能基の分子鎖の長さを適宜調整することで、チューブ間の間隔を制御することもできる。

具体的に上記官能基としては、ポリビニルピロリドン基、水酸基、カルボキシル基、スルホン基等が挙げられる。また、上記官能基の結合量は目的に応じて適宜決定すればよいが、例えば、円筒状炭素構造体の質量に対して０．００１～４０．０００質量%が好ましく、０．００１～１．０００質量%が更に好ましい。

また、本発明の円筒状炭素構造体は、粒状体の担持体として用いることができる。該粒状体としては、触媒やフラーレン等のナノ粒子が挙げられる。本発明の円筒状炭素構造体は凝集力が低いことからバンドル化しにくいため、各チューブ間に触媒を担持することができる。これにより、単位体積当たりの触媒担持量を多くすることができ、かつ、触媒粒径を小さくすることができる。

上記粒状体の平均粒径は、目的に応じて異なるが、通常０．５ｎｍ～１００ｎｍ程度が好ましく、０．５ｎｍ～２ｎｍ程度が更に好ましい。上記粒状体としては、例えば、Ｐｔ等の金属触媒、ナノ粒子、水素吸蔵合金等が挙げられる。

《円筒状炭素構造体の製造方法》

本発明の円筒状炭素構造体の製造方法（以下、「本発明の製造方法」という場合がある。）は、原料カーボンナノチューブを酸又はアルカリを含有する溶液中に浸漬し、前記原料カーボンナノチューブに欠陥を導入する浸漬工程と、

前記浸漬工程において欠陥が導入された原料カーボンナノチューブを、真空又は不活性雰囲気中で１０００～２０００℃で加熱し、前記原料カーボンナノチューブの外表面に凹凸を付与する加熱工程と、を含む。

本発明の製造方法は、浸漬工程において、原料カーボンナノチューブに欠陥を導入すると同時に官能基をその表面に付着させ、カーボンのダングリングボンド（未結合手）を終端させる。また、加熱工程では、カーボンナノチューブの表面から官能基が外れると同時に構造体（カーボンナノチューブ）の随所に５員環や７員環構造が形成される。この際、加熱工程においては１０００～２０００℃と高温で加熱処理が施されることから、構造体中の５員環及び７員環のバランスが図られ、準安定状態となる。この際、５員環及び７員環はグラフェンシートの水平方向に対して角度を持って配置されることから、構造体の外表面に凹凸が形成されることとなる。

（浸漬工程）

上記浸漬工程は、原料カーボンナノチューブを、酸又はアルカリを含有する溶液中に浸漬し、前記原料カーボンナノチューブに欠陥を導入する工程である。

上記原料カーボンナノチューブとしては、単層カーボンナノチューブが用いられる。また、原料カーボンナノチューブの直径は、例えば、０．５ｎｍ～５０ｎｍが好ましく、０．５～１０ｎｍがさらに好ましい。

また、前記原料カーボンナノチューブは、分子形状の異なる少なくとも２種のカーボンナノチューブの混合物であることが好ましい。分子形状の異なる少なくとも２種のカーボンナノチューブの混合物を原料カーボンナノチューブとして用いることにより、前記加熱工程におけるカーボンナノチューブのグラファイト化を防ぐことができる。

カーボンナノチューブのグラファイト化を防ぐことができる理由は、次のように推測される。原料カーボンナノチューブの分子形状が均一であると、原料カーボンナノチューブ同士の合体が過剰に進行し、カーボンナノチューブの直径が大きくなりすぎてしまう。カーボンナノチューブの直径が大きくなりすぎると、カーボンナノチューブがつぶれ、その結果としてカーボンナノチューブ

のグラファイト化が進行する。原料カーボンナノチューブの分子形状を不均一にすると、原料カーボンナノチューブ同士の合体を適度に抑制することができ、その結果としてカーボンナノチューブのグラファイト化を防ぐことができるようになると考えられる。カーボンナノチューブの混合物は、分子形状の異なる少なくとも２種のカーボンナノチューブを混合することによって得られる。また、分子形状の異なる少なくとも２種のカーボンナノチューブを混合することにより原料カーボンナノチューブ中の分子形状を不均一にすることが可能となる。なお、カーボンナノチューブの分子形状として、アームチェア型、ジグザグ型又はカイラル型等が挙げられる。

前記原料カーボンナノチューブの嵩密度は、０．０５ｇ／ｍｌ以下であることが好ましい。嵩密度が０．０５ｇ／ｍｌ以下の原料カーボンナノチューブを前記加熱工程に用いることにより、原料カーボンナノチューブに含有される、原料カーボンナノチューブの製造に用いられた金属触媒の量を減少させることができる。これは、嵩密度が低い状態で原料カーボンナノチューブを加熱すると、ナノオーダーの粒径の金属触媒は融解した後、その粒径の小ささ故に蒸発しやすい（ナノ径では、バルク体に比べて蒸気圧が高い）ためである。このため、嵩密度が低い原料カーボンナノチューブを用いることにより金属触媒の量を１／１０程度まで減少させることが可能となる。

本発明においてカーボンナノチューブの嵩密度とは、メスシリンダにカーボンナノチューブ１．０ｇを入れてその体積を測定し、これにより質量／体積を計算することにより得られた値を意味する。

上記浸漬工程で用いられる酸を含有する溶液（酸性溶液）としては、塩酸又は硝酸等が挙げられる。上記酸性溶液の濃度としては１～７０％が好ましく、５～３０％がさらに好ましい。また、アルカリを含有する溶液（アルカリ性溶液）としては、ＮａＯＨ溶液、ＫＯＨ溶液等が挙げられる。上記アルカリ性溶液の濃度としては１～７０％が好ましく、５～３０％がさらに好ましい。

上記浸漬工程における浸漬時間としては、原料カーボンナノチューブに欠陥を十分に導入する観点から、５～２００時間が好ましく、２５～２００時間が更に好ましい。また、浸漬工程における酸又はアルカリを含有する溶液の温度

は、５～１００℃が好ましく、２０～３０℃が更に好ましい。

（加熱工程）

上記加熱工程は、浸漬工程において欠陥が導入された原料カーボンナノチューブを、真空又は不活性雰囲気中で、１０００℃以上２０００℃以下で加熱し、前記原料カーボンナノチューブの外表面に凹凸を付与する工程である。前記加熱工程において、加熱温度が１０００℃未満であると、構造体中の５員環及び７員環構造のバランスを図りながら安定させることができない。また、加熱温度が２０００℃よりも高いと、原料カーボンナノチューブがグラファイト化してしまう。加熱温度の好ましい範囲は、１５００～１８００℃である。加熱時間としては、１～５０時間が好ましく、１０～５０時間がさらに好ましい。

前記加熱工程は、真空中又は不活性ガス雰囲気中で実施される。前記加熱工程が真空中で実施される場合、真空度としては１０～×10^{-8}Ｐａが好ましく、10^{-7}～10^{-8}Ｐａがさらに好ましい。前記加熱工程が不活性ガス雰囲気中で実施される場合、好ましい不活性ガスの具体例としてはＨｅ、Ａｒ又はN_2が挙げられ、これらの中でもＨｅがさらに好ましい。

尚、本発明の製造方法においては、加熱工程の前に、浸漬工程により得られた欠陥導入済みの原料カーボンナノチューブを７００℃以上１０００℃未満で加熱して、水分などの不純物を除去することが好ましい。

《水素吸蔵材料（ガス吸蔵材料）》

上述の本発明の円筒状炭素構造体は、水素吸蔵材料（ガス吸蔵材料）として好適に用いることができる。本発明の水素吸蔵材料（ガス吸蔵材料）は、本発明の円筒状炭素構造体を用いてなるガス吸蔵材料であって、マクロ孔の細孔容量が０．００１ｍｌ／ｇ～１．０ｍｌ／ｇであることを特徴とする。本発明の円筒状炭素構造体は、凝集力が弱く分散性に優れることから、チューブ間の細孔容量をも確保することができる。即ち、従来のナノチューブを圧縮するとマクロ孔がつぶれてしまうのに対し、本発明の円筒状炭素構造体を圧縮すると、複数の円筒状炭素構造体の隙間が形成するマクロ孔（直径約１０～５００μｍ）はミクロ孔（直径約１００ｎｍ以下）になる。ミクロ孔はフィリング効果があることから、ガス吸蔵サイトとして利用でき、これにより、単位体積辺りの

ガス吸蔵量を向上させることができる。

本発明の水素吸蔵材料のマクロ孔の細孔容量は０．００１～１．０ｍｌ／ｇである。上記マクロ孔の細孔容量が０．００１ｍｌ／ｇ未満であると、ガス拡散が十分行われなくなり、１．０ｍｌ／ｇを超えると扱いづらくなってしまう。上記マクロ孔の細孔容量としては、０．００１ｍｌ／ｇ～０．１ｍｌ／ｇが好ましく、０．００１ｍｌ／ｇ～０．００５ｍｌ／ｇが更に好ましい。

本発明の水素吸蔵材料は、例えば、本発明の円筒状炭素構造体をハンドプレス等の公知の圧縮装置によって圧縮することで形成することができる。また、本発明の円筒状炭素構造体を上記水素吸蔵材料に用いる場合、所望の目的によって異なるが、通常、円筒状炭素構造体の長さは０．１μｍ～１０００μｍであることが好ましく、０．１μｍ～１０μｍが更に好ましい。また、円筒状炭素構造体の直径は、０．５ｎｍ～１００ｎｍであることが好ましく、０．５ｎｍ～２ｎｍが更に好ましい。

《複合材料》

上述の本発明の円筒状炭素構造体は、複合材料として好適に用いることができる。本発明の複合材料は、本発明の円筒状炭素構造体を有機又は無機固相中に単離分散させてなる。本発明の円筒状炭素構造体は、凝集力が弱く固相内に均一に分散させることができるため、従来のカーボンナノチューブを用いた場合に比して、複合材料の強度、熱伝導度、放熱性及び導電性等を向上させることができる。

図３及び４を用いて従来の単層カーボンナノチューブを用いた複合材料と本発明の円筒状炭素構造体を用いた複合材料との違いについて比較する。図３は、従来の単層カーボンナノチューブを説明するための概略図であり、図４は、本発明の円筒状炭素構造体を説明するための概略図である。

図３に示すように、従来の単層カーボンナノチューブを用いた複合材料では、複数の単層カーボンナノチューブ３０が、束状となりバンドル３２を形成している。係る複数のカーボンナノチューブ３０からなるバンドル３２は、分散性に劣り、凝集部を起点として亀裂等を起こしてしまう。これに対し、本発明の円筒状炭素構造体を用いた複合材料では、固相中において、図４に示すよう

に円筒状炭素構造体４０が、単離した状態で分散されている。本発明の円筒状炭素構造体４０は分散性に優れることから、固相内に均一に分散されており、凝集部等が存在しない。このため、凝集部を起点とする材料破壊等がなく、安定して、複合材料の強度、熱伝導度、放熱性及び導電性等を発揮することができる。

上記複合材料を形成する有機固相としては、ポリプロピレン、ナイロン、ウレタン、エポキシ、アクリル、フェノール等の樹脂等を用いることができる。また、上記複合材料を形成する無機固相としては、アルミニウム、マグネシウム、鉄、およびこれらを主とする合金等の金属等を用いることができる。上記有機又は無機固相中の本発明の円筒状炭素構造体の含有量は、上記諸特性を向上させる観点から、有機又は無機固相の総質量に対して、０．１～５０質量%であることが好ましく、２～５０質量%が更に好ましい。

また、本発明の円筒状炭素構造体を上記複合材料に用いる場合、所望の目的によって異なるが、通常、円筒状炭素構造体の長さは０．１μｍ～１０００μｍであることが好ましく、５００μｍ～１０００μｍが更に好ましい。また、円筒状炭素構造体の直径は、０．５ｎｍ～１０ｎｍであることが好ましく、０．５ｎｍ～１ｎｍが更に好ましい。

《複合材料の強化方法》

本発明の複合材料は、一定のプロセスを経ることで、強度を向上させることができる。通常、本発明の円筒状炭素構造体は、結晶性が高くなるほど強度が向上する。しかし、アニーリング等によって結晶性を向上させると円筒状炭素構造体に含まれる５員環又は７員環構造が減少し、円筒状炭素構造体表面の凹凸がなくなってしまう。即ち、本発明の円筒状炭素構造体の結晶性を向上させると、これに伴って表面の凹凸が減少し、終局的には通常のカーボンナノチューブに近づいてしまうことになる。しかし、本発明の複合材料に含まれる本発明の円筒状炭素構造体は、固相中に分散された状態で固定されているため、加熱によって結晶性を高めても表面の凹凸が減少するだけで、再びバンドル化することなく固相中の分散状態を保つことができる。

このため、本発明の複合材料の強化方法は、本発明の円筒状炭素構造体を有

機又は無機固相中に単離分散させてなる複合材料を、真空又は不活性雰囲気中で、１０００℃以上２０００℃以下で加熱する。本発明の複合材料の強化方法は、固相中の本発明の円筒状炭素構造体をアニーリングすることで、円筒状炭素構造体の分散状態を保ったまま結晶性を向上させることができる。

本発明の複合材料の強化方法において、複合材料の加熱温度は、１０００℃以上２０００℃以下である。上記加熱温度が１０００℃未満であると、固相中の円筒状炭素構造体の結晶性を十分に高めることができない。また、上記加熱温度が２０００℃を超えると、固相中の円筒状炭素構造体がグラファイト化してしまうおそれがある。また、本発明の複合材料の強化方法における加熱時間としては、１～２０時間が好ましく、５～２０時間が更に好ましい。

前記強化方法における加熱処理が真空中で実施される場合、真空度としては１０～10^{-8}Ｐａが好ましく、10^{-7}～10^{-8}Ｐａがさらに好ましい。また、前記加熱処理が不活性ガス雰囲気中で実施される場合、好ましい不活性ガスの具体例としてはＨｅ、Ａｒ又はN_2が挙げられ、これらの中でもＨｅがさらに好ましい。

《摺動材料》

本発明の円筒状炭素構造体や本発明の複合材料は、ブレーキディスクやブレーキパッド等の摺動材料の摺動摩擦材等として好適に用いることができる。本発明の円筒状炭素構造体を含む複合材料は特に摺動摩擦材として好適に用いることができる。また、摺動材料においては、熱伝導率が高い程摩擦面の蓄熱緩和に有利である。本発明の円筒状炭素構造体を基材繊維として用いると、その高熱伝導率のもたらす熱安定の向上効果として、３００～４００℃付近の高温度域における摩擦係数と摩擦抵抗力とを向上させることができる。本発明の摺動材料は、ブレーキ関連部品に限られず、広い分野で用いることができる。

本発明の円筒状炭素構造体を上記摺動材料に用いる場合、所望の目的によって異なるが、通常、円筒状炭素構造体の長さは０．１μｍ～１０００μｍであることが好ましく、１００μｍ～１０００μｍが更に好ましい。また、円筒状炭素構造体の直径は、０．５ｎｍ～１０ｎｍであることが好ましく、０．５ｎｍ～５ｎｍが更に好ましい。

《フィールドエミッション》

本発明の円筒状炭素構造体は、一定の電圧をかけることによって電子を放出するディスプレイ用のフィールドエミッションの電子放出材料として好適に用いることもできる。本発明の円筒状炭素構造体を用いたフィールドエミッションは、真空における制約が緩やかであり、電流密度が高く、強度に優れていることに加えて、配向性が高く単離した状態で配向させることができる。このため、成長方向と垂直な方向における導電性が低く、結果として低い電圧によっても電子を放出することができる。

図５Ａ及びＢを用いて本発明の円筒状炭素構造体を用いたフィールドエミッションと従来の単層カーボンナノチューブを用いたフィールドエミッションとを比較して説明する。図５Ａ及びＢは、本発明の円筒状炭素構造体を用いたフィールドエミッションと従来の単層カーボンナノチューブを用いたフィールドエミッションとを比較するための概略図である。

図５Ｂに示すように、従来の単層カーボンナノチューブを用いたフィールドエミッションは基板５６上に配向された単層カーボンナノチューブ５４がバンドル化して凝集しているのに対し、本発明の円筒状炭素構造体を用いたフィードエミッションは、図５Ａに示すように凝集することなく規則正しく配向される。これは、本発明の円筒状炭素構造体５０は、その凹凸形状によりファンデルワールス力によるチューブ間の相互作用が少なく、凝集力が低減されているためである。このため、本発明の円筒状炭素構造体５０を基板５２に配向させた場合には、配向性に優れたフィールドエミッションを作製することが可能であることから、従来の単層カーボンナノチューブを用いた場合のように成長方向と垂直な方向に電流が流れることなく、結果として電子放出電圧を低くすることができる。

また、本発明の円筒状炭素構造体を上記フィールドエミッションに用いる場合、通常、円筒状炭素構造体の長さは０．１μｍ～１μｍであることが好ましい

《表面分析装置》

本発明の円筒状炭素構造体は、ＳＴＭやＡＦＭ等、金属製の探針を備えた表

面分析装置の探針として用いることができる。例えばＳＴＭは、探針とサンプルとの間に流れるトンネル電流を測定しながら、圧電素子によってこれを表面に沿った方向に走査し、表面の構造や電子状態を観察する装置である。これら探針を備えた表面分析装置では、測定の要となる探針にコンタミネーション（不純物）が付着して測定精度が低下するという問題があった。係るコンタミネーションの付着も、探針とコンタミネーションとがファンデルワールス力によって引き合うために生じる現象である。

図６に示すように本発明の円筒状炭素構造体を上記表面分析装置の探針として用いると、表面の凹凸形状によってコンタミネーション６０と円筒状炭素構造体からなる探針６２とが接触する部分が少なくなり、凹部６４においてはコンタミネーション６０との距離をある程度確保できる。数Åほどの微小な距離であってもファンデルワールス力にもたらす影響は大きいことから、凹部６４の影響によってコンタミネーション６０と探針６２との間に生じるファンデルワールス力（凝集力）は小さくなり、コンタミネーションの付着を抑制することができる。

本発明の円筒状炭素構造体を上記表面分析装置の探針として用いる場合、通常、円筒状炭素構造体の長さは０．１μｍ～１μｍであることが好ましい。

《塗装材料》

本発明の円筒状炭素構造体は、塗装材料等に混入して用いることもでき、特に導電性を有する塗料など機能性を有した塗装材料に好適に用いることができる。カーボンナノチューブを含んだ塗装材料としては、特開２００１－１１３４４号公報に記載の単層ナノチューブを分散させてなる塗料や特開２００４－１９６９１２号公報に記載の導電性塗料等が挙げられる。これら、従来のカーボンナノチューブを用いた塗装材料は、カーボンナノチューブの分散性が低く束状になり凝集してしまうことから、導電性等所望の性能を充分に発揮できなかったり、塗装面に凹凸ができる等の問題がある。しかし、これら従来のカーボンナノチューブに代えて本発明の円筒状炭素構造体を用いると、分散性が高く凝集が抑制されていることから、導電性の向上等が図られるとともに、凹凸のない良好な塗布面とすることができる。

本発明の円筒状炭素構造体を上記塗布材料として用いる場合、通常、円筒状炭素構造体の長さは０．１μｍ～１０００μｍであることが好ましく、１００μｍ～１０００μｍが更に好ましい。また、円筒状炭素構造体の直径は、０．５ｎｍ～１０ｎｍであることが好ましく、０．５ｎｍ～５ｎｍが更に好ましい。また、所望の目的や塗液の種類等によっても異なるが、上記塗布材料中の本発明の円筒状炭素構造体の含有量としては、０．１～１０質量％が好ましい。

以上のように本発明の円筒状炭素構造体は広い分野において応用可能であり、これを用いた各種材料及び装置についても通常のカーボンナノチューブを用いた場合に比して、優れた諸性能を発揮することができる。

実施例

以下、本発明を、実施例を用いてさらに詳細に説明する。但し、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。

［実施例１］

（円筒状炭素構造体の製造）

ＨｉＰｃｏ法で合成した高純度単層カーボンナノチューブ（商品名：ＨｉＰｃｏ（登録商標）、ＣＮＩ社製、純度８０質量％以上）を、乾燥空気中で、２５０℃で０．５時間加熱した。加熱後、室温で１７質量％塩酸水溶液中に単層カーボンナノチューブを１８時間浸漬し、欠陥を導入した（浸漬工程）。

次いで、塩酸水溶液から単層カーボンナノチューブを取り出し、充分水洗しながら吸引濾過し、その後、真空中で、１００℃で３時間乾燥した。

続いて、乾燥した単層カーボンナノチューブノンを真空中１０００℃で１０時間加熱して不純物を除去し、更に真空中１７００℃で１０時間加熱して円筒状単層構造体を得た（加熱工程）。

得られた円筒状炭素構造体をＴＥＭにおいて観察したところ、表面に凹凸が認められ、単離分散していることが認められた。更にＴＥＭ画像から直径（Ｄ）に対する凹凸幅（Ｗ）の割合Ｐ値を算出したところ、その値は０．２であった。

［実施例２］

（官能基の付加）

実施例１から得られた円筒状炭素構造体１ｇを分散媒としてエタノール１００ｍｌに添加した。その後、スターラーで１時間攪拌し、大気中において室温で乾燥させた。

得られた円筒状炭素構造体を、ＦＴ／ＩＲ（フーリエ変換型赤外吸収分光）を用いて測定したところ、官能基として、ＯＨ基が結合していることが確認された。また、ＴＥＭにおいて観察したところ、得られた円筒状炭素構造体の分散性は良好であり、独立に単離分散していることが確認された。

［実施例３］

（触媒の担持）

実施例１から得られた円筒状炭素構造体に対してＰｔの仕込量が５質量％となるように、スターラーによって円筒状炭素構造体１．０ｇを５時間攪拌しながら亜硝酸Ｐｔ溶液を滴下した。次いで、真空中で円筒状炭素構造体を１００℃で５時間加熱し充分に乾燥し、Ｐｔを担持した円筒状炭素構造体を調製した。

ＴＧＡ測定及びＩＣＰ分析によって得られた円筒状炭素構造体のＰｔ担持量を見積もった。この際ＴＧＡ測定は、サンプルを乾燥空気中で１０００℃まで加熱し、その残留分をＰｔとしてカウントした。また、ＸＲＤの回折パターンをシェラーの式で回折し、円筒状炭素構造体に担持された触媒の粒径を求めた。これらの結果を下記表１に示す。

［比較例１］

実施例３における円筒状炭素構造体に代えて、単層カーボンナノチューブ（商品名：ＨｉＰｃｏ（登録商標）、ＣＮＩ社製）に変更した以外は実施例３と同様にしてＰｔをカーボンナノチューブに担持させ、同様の測定をおこなった。結果を下記表１に示す。

［表１］

	実施例3	比較例1
触媒担持量(質量%)	4.8	4.3
触媒粒径(nm)	12.3	20.4

表１から、本発明の円筒状炭素構造体を用いた実施例３のＰｔ（触媒）担持量は、比較例１のカーボンナノチューブの担持量よりも多く、また、担持されたＰｔの粒径についても約６０％程度と小さいことがわかる。

［実施例４］

（水素吸蔵材料の作製）

実施例１で得られた円筒状炭素構造体２ｇを、ハンドプレスを用いて２００ｋｇ／m^2（１９．６ＭＰａ）で圧縮し、水素吸蔵材料を作製した。得られた水素吸蔵材料について窒素吸着法により細孔分布を求めたところ、圧縮前後においてマクロ孔の細孔容量が１．１ｍｌ／ｇから０．８ｍｌ／ｇまで減少していたのに対し、ミクロ孔については０．２ｍｌ／ｇから０．３ｍｌ／ｇに増加していた。

また、得られた水素吸蔵材料についての水素吸蔵特性評価を、容量法（温度２９３Ｋ、ガス圧力２０ＭＰａ）によりおこなった。従来の単層カーボンナノチューブ（商品名：ＨｉＰｃｏ（登録商標）、ＣＮＩ社製）を用いた水素吸蔵材料と比較したところ、従来の水素吸蔵材料の水素吸蔵量は０．１質量％であったのに対し、本発明の水素吸蔵材料の水素吸蔵量は０．１５質量％であり、約５０％程向上していた。

［実施例５］

（複合材料の作製）

実施例１で得られた円筒状炭素構造体２ｇとポリプロピレン（ＰＰ）１０ｇとを混練し、成型して本発明の複合材料Ａを作製した。尚、ポリプロピレンはホモポリマータイプを用いた。また、混練条件としては、二軸押出機を用いて、混練温度２３０℃とした。成形条件は、プレス成形機でプレス温度２１０℃とした。

同様の条件で、実施例２で作製した円筒状炭素構造体２ｇとポリプロピレンとを混練し、成型して本発明の複合材料Ｂを作製した。

得られた複合材料Ａ及びＢに対して、ＪＩＳ　Ｋ７１１３に準拠した引っ張り試験（試験速度５ｍｍ／ｍｉｎ）を行い、ＭＤ方向における引張り弾性率（ヤング率）、引張り破断強度の評価を行った。結果を、ポリプロピレン１０ｇを成型した比較用サンプルＡと、ポリプロピレン１０ｇに単層カーボンナノチューブ（商品名：ＨｉＰｃｏ（登録商標）、ＣＮＩ社製）２ｇを混練・成型した比較用サンプルＢとの結果と共に下記表２に示す。

［表２］

	複合材料A	複合材料B	比較用サンプルA	比較用サンプルB
ヤング率(GPa)	2.7	2.9	0.8	2.3
引張り破断強度(MPa)	55	61	39	51

上記表２から、本発明の複合材料Ａ及びＢは、ヤング率及び引張り破断強度の双方に優れていることがわかる。これに対し、ポリプロピレンのみからなる比較用サンプルＡはヤング率及び引張り破断強度の双方において劣っており、また、従来の単層カーボンナノチューブを含有した比較用サンプルＢは、比較用サンプルＡよりも各評価において優れるものの、本発明の複合材料よりも性能は劣っていた。

［実施例６］

実施例１から得られた円筒状炭素構造体２ｇを含むアルゴンガスをバブリングしながら、溶融した鉄１０ｇ中で攪拌した後、室温で凝固させ複合材料Ｃを作製した。次いで、係る複合材料Ｃを真空中１１００℃で１０時間加熱し複合材料Ｄを作製した。

得られた複合材料Ｃ及びＤに対して、ＪＩＳ　Ｋ７１１３に準拠した引っ張り試験（試験速度５ｍｍ／ｍｉｎ）を行い、ＭＤ方向における引張り弾性率（ヤング率）の評価を行った。結果を、鉄１０ｇからなる比較用サンプルＣと、鉄１０ｇに単層カーボンナノチューブ（商品名：ＨｉＰｃｏ（登録商標）、ＣＮＩ社製）２ｇを含むアルゴンガスを溶融し分散した後凝固させた比較用サンプルＤとの結果と共に下記表３に示す。

［表３］

	複合材料C	複合材料D	比較用サンプルC	比較用サンプルD
ヤング率(GPa)	216	221	203	212

表３から、本発明の複合材料である複合材料Ｃに加熱処理を加えた複合材料Ｄは、ヤング率が向上しているのがわかる。

［実施例７］

（摺動材料）

実施例１から得られた円筒状炭素構造体を基材繊維とする下記組成物を金型に充填して結着成形（加圧力：１５０ｋｇｆ／ｃｍ^2（１４．７ＭＰａ）、温度：１７０℃、加圧時間：５分間）を行った。

〔組成〕

・実施例１における円筒状炭素構造体　　３０質量％

・結合材（フェノール樹脂）　　２０質量％

・摩擦調整剤（硫酸バリウム）　　５０質量％

成形後離型し、１８０℃で３０時間保持して熱処理を行い、更に研磨工程を加えて本発明のテストピースＡを作製した。また、上記組成における基材繊維として実施例１における円筒状炭素構造体の代わりに、実施例２から得られた円筒状炭素構造体を用いた本発明のテストピースＢ、及び、アスベスト繊維（６クラス）を用いた比較用テストピースを作製した。得られた各テストピースから試験片を切り出し、ＪＩＳＤ４４１１「自動車用ブレーキライニング」の規定に準拠した定速度摩擦摩耗試験（ディスク摩擦面：ＦＣ２５ねずみ鋳鉄、面圧：１０ｋｇｆ／ｃｍ^2（０．９８ＭＰａ）、摩擦速度：７ｍ／ｓ）を行い、摩擦率（ｃｍ^3／ｋｇｍ）及び摩擦係数（μ）を測定した。結果を図７及び図８に示す。図７は、実施例における摩擦係数（μ）の測定結果を示すグラフであり、図８は、実施例における摩耗率（ｃｍ^3／ｋｇｍ）を示すグラフである。

図７及び８の結果から、本発明のテストピースは摩擦係数（μ）の温度依存性が少なく、摩耗率も低いことがわかる。

［実施例８］

（ディスプレイ用フィールドエミッションの作製）

粒径が１０ｎｍ以下のＣｏ－Ｍｏ合金が分散されたＳｉ基板を、エタノール／水素雰囲気中６００℃で加熱して、基板上に単層カーボンナノチューブを作製した。次いで、基板ごと実施例１と同様の条件で、浸漬・加熱を行い、基板上に本発明の円筒状炭素構造体を形成した。得られた基板（エミッタ）について、電気特性を測定したところ、エミッターゲート間における電圧が３Ｖの付近で円筒状炭素構造体の先端から電子が放出されはじめたのが確認され、４．５Ｖ付近で急激に放出量が増加した。この電圧は、従来のカーボンナノチューブで構成されたエミッタと比較して１０％程度低い値であった。

［実施例９］

実施例１から得られた円筒状炭素構造体０．４ｇを水性塗料（商品名：レタンＰＧ８０、関西ペイント（株）製）１０ｇに混入し、攪拌して円筒状炭素構造体が分散した本発明の塗装材料を作製した。得られた本発明の塗装材料の導電性と、上記円筒状炭素構造体の代わりに従来の単層カーボンナノチューブ（商品名：ＨｉＰｃｏ（登録商標）、ＣＮＩ社製）を混入し攪拌して得られた比較用塗装材料の導電性とを比較したところ、従来の従来のカーボンナノチューブを用いた比較用の塗装材料の導電性が３．０×10^3Ωｃｍであったのに対し、本発明の塗装材料の導電性は４．２×10^3Ωｃｍと向上していた。

符号の説明

１０，４０，５０ 円筒状炭素構造体

１２，２２ 開口部

２０，３０，５４ 単層カーボンナノチューブ

３２ バンドル

５２，５６ 基板

６０ コンタミネーション

６２ 探針

６４ 凹部

請求の範囲

１．凹凸状の外表面を有し、直径が０．５ｎｍ以上１００ｎｍ以下であり、単層構造を有する円筒状炭素構造体。

２．直径（Ｄ）に対する凹凸幅（Ｗ）の割合Ｐ値が、０．０１以上０．５未満である請求の範囲第１項に記載の円筒状炭素構造体。

３．前記外表面に、官能基が結合した請求の範囲第１項又は２項に記載の円筒状炭素構造体。

４．前記外表面に、粒状体を担持した請求の範囲第１項～３項のいずれか１項に記載の円筒状炭素構造体。

５．原料カーボンナノチューブを酸又はアルカリを含有する溶液中に浸漬し、前記原料カーボンナノチューブに欠陥を導入する浸漬工程と、

前記浸漬工程において欠陥が導入された原料カーボンナノチューブを、真空又は不活性雰囲気中で、１０００℃以上２０００℃以下で加熱し、前記原料カーボンナノチューブの外表面に凹凸を付与する加熱工程と、

を含む円筒状炭素構造体の製造方法。

６．請求の範囲第１項～４項のいずれか１項に記載の円筒状炭素構造体を用いてなるガス吸蔵材料であって、マクロ孔の細孔容量が０．００１ｍｌ／ｇ以上１．０ｍｌ／ｇ以下であるガス吸蔵材料。

７．請求の範囲第１項～４項のいずれか１項に記載の円筒状炭素構造体を有機又は無機固相中に単離分散させてなる複合材料。

８．請求の範囲第１項～４項のいずれか１項に記載の円筒状炭素構造体を有機又は無機固相中に単離分散させてなる複合材料を、真空又は不活性雰囲気中で

、１０００℃以上２０００℃以下で加熱する複合材料の強化方法。

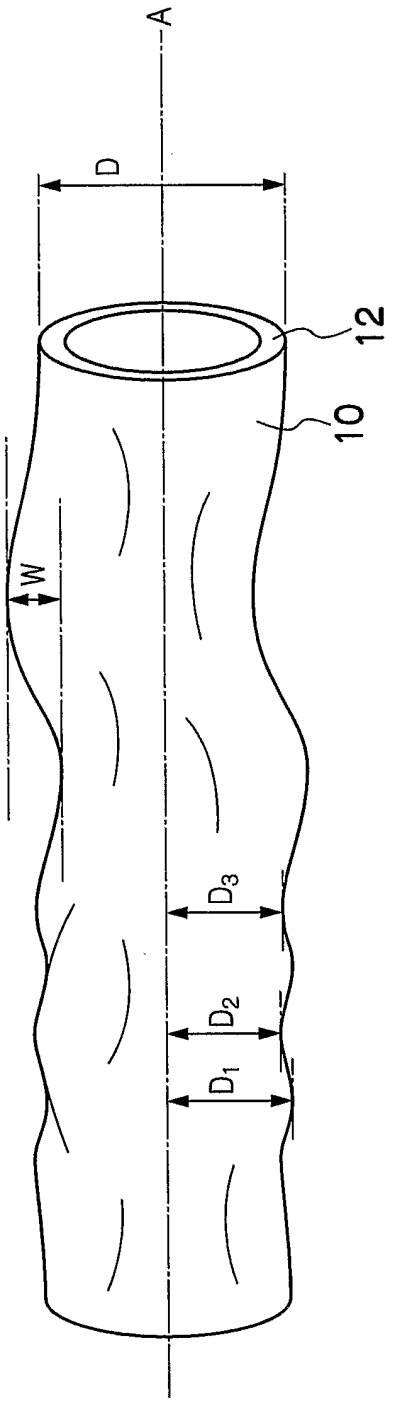
９．請求の範囲第１項～４項のいずれか１項に記載の円筒状炭素構造体を含んだ摺動材料。

１０．請求の範囲第１項～４項のいずれか１項に記載の円筒状炭素構造体が基板上に配向したフィールドエミッション。

１１．請求の範囲第１項～４項のいずれか１項に記載の円筒状炭素構造体からなる針状構造体を用いた表面分析装置。

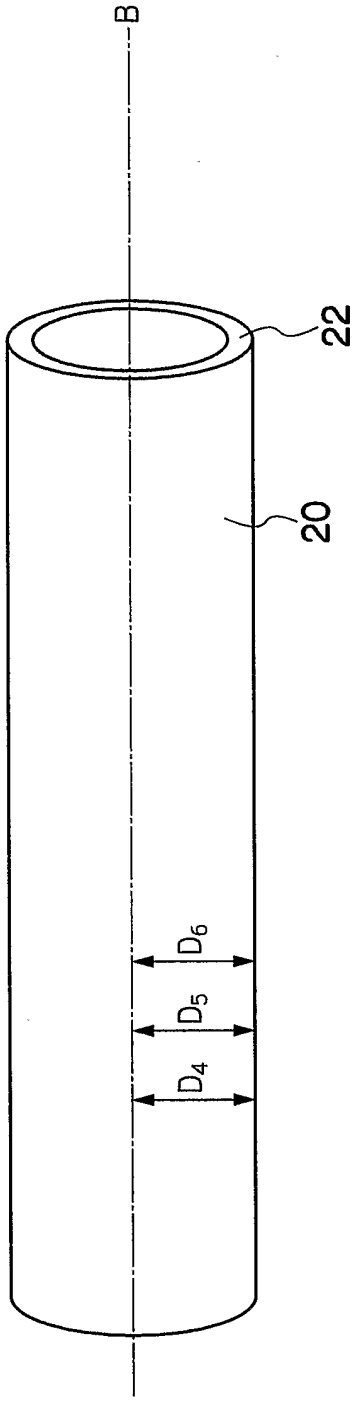
１２．請求項１項～４項のいずれか１項に記載の円筒状炭素構造体を含んだ塗装材料。

図 1



差替え用紙 (規則26)

図2



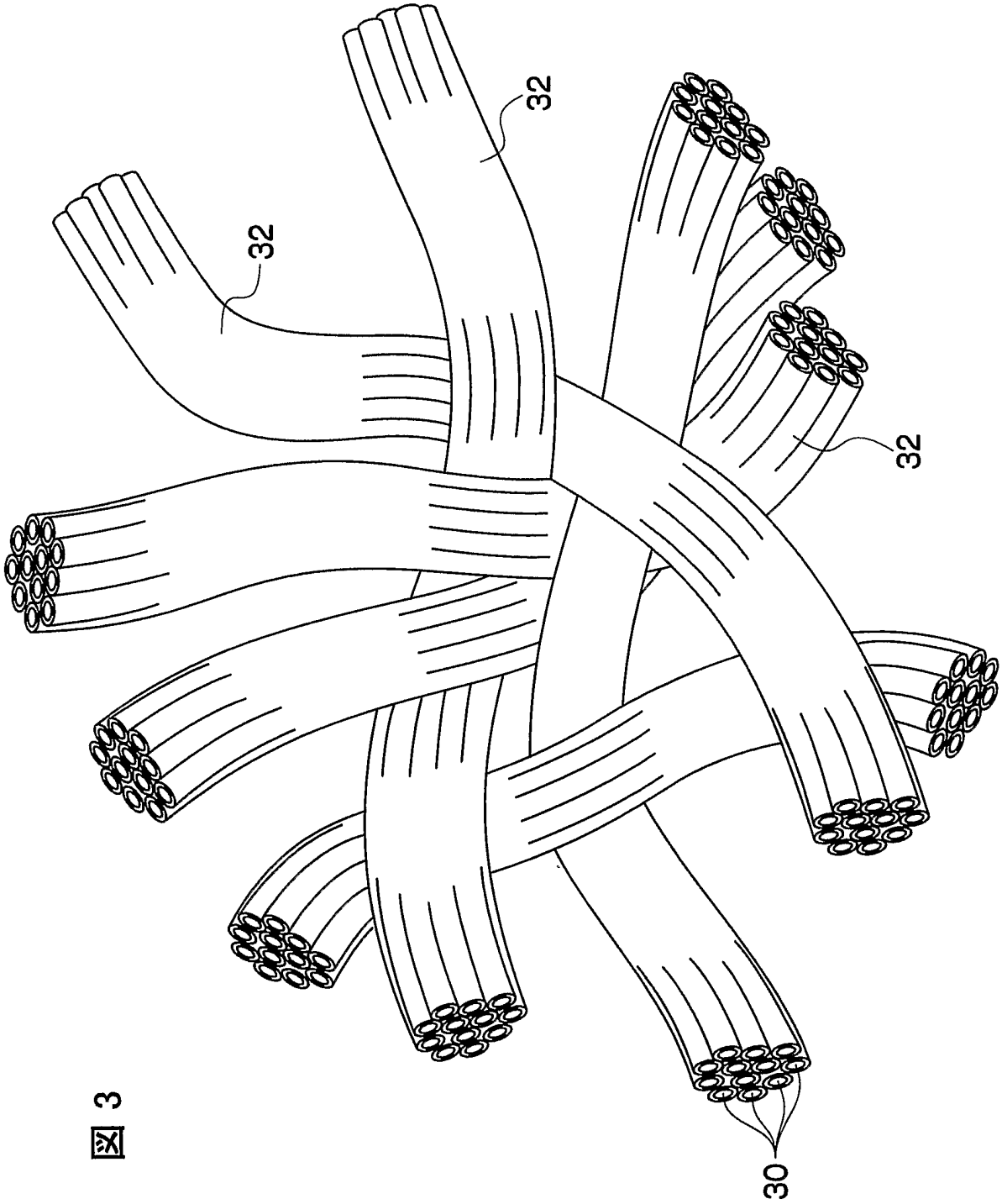


図 3

差替え用紙 (規則26)

図 4

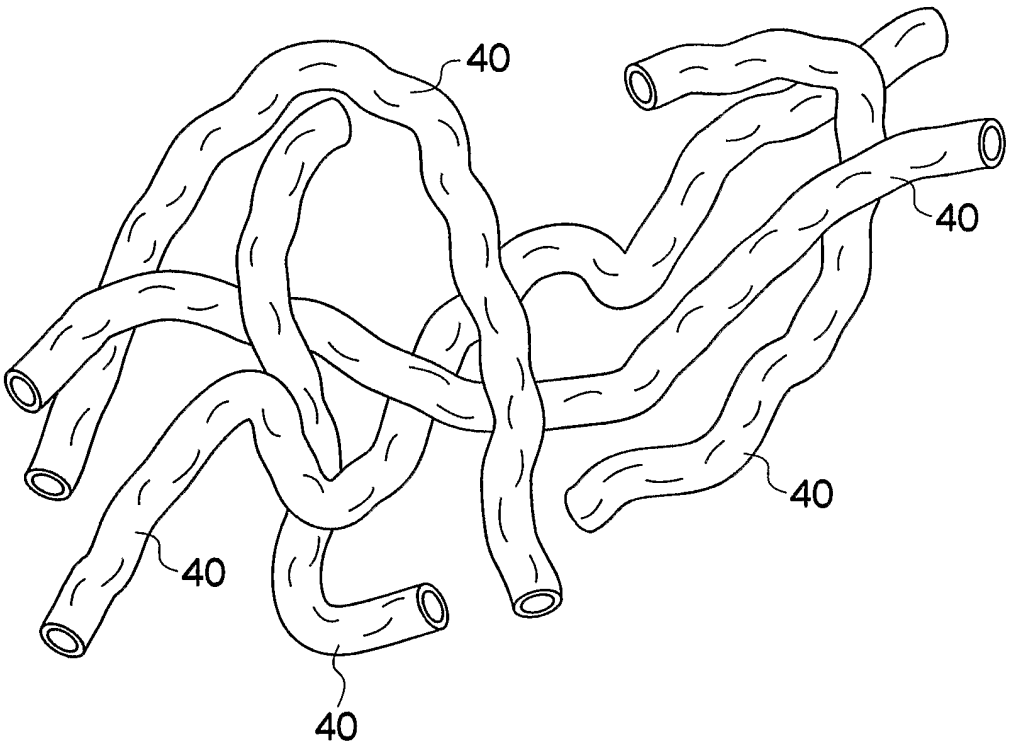


図 5A

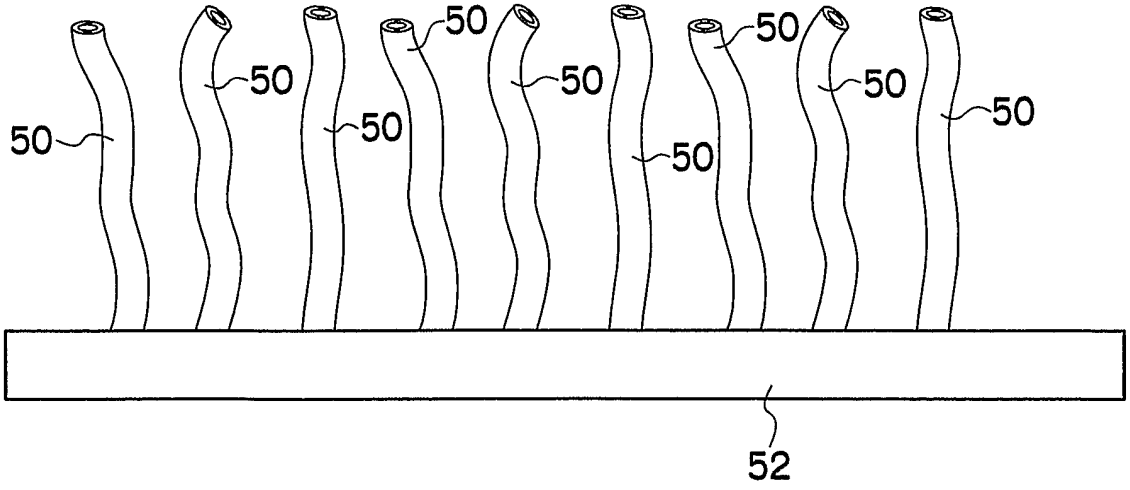


図 5B

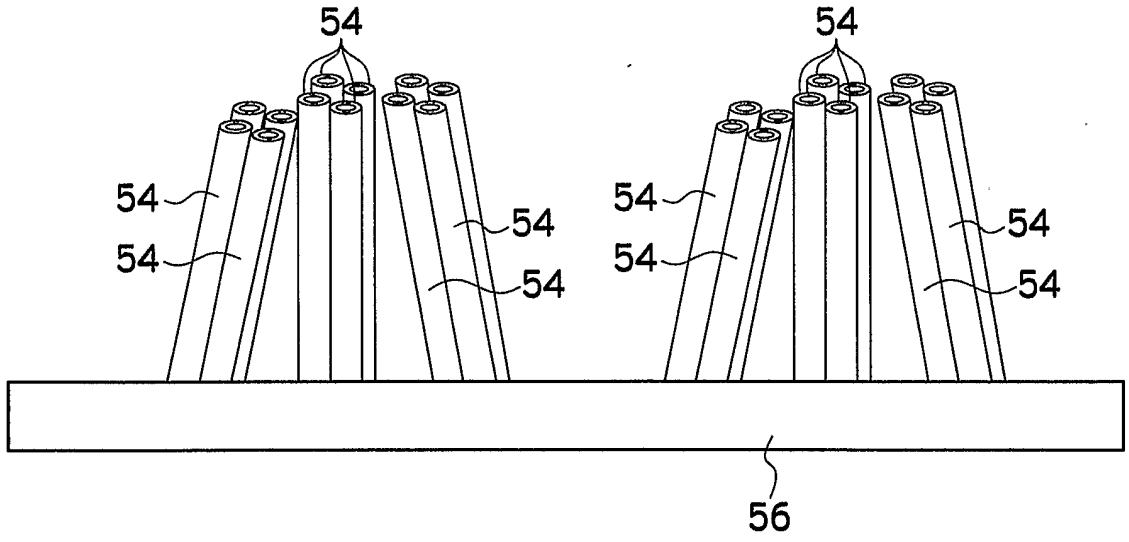


図 6

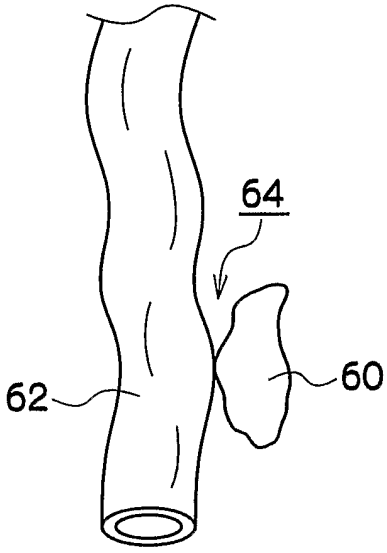


図 7

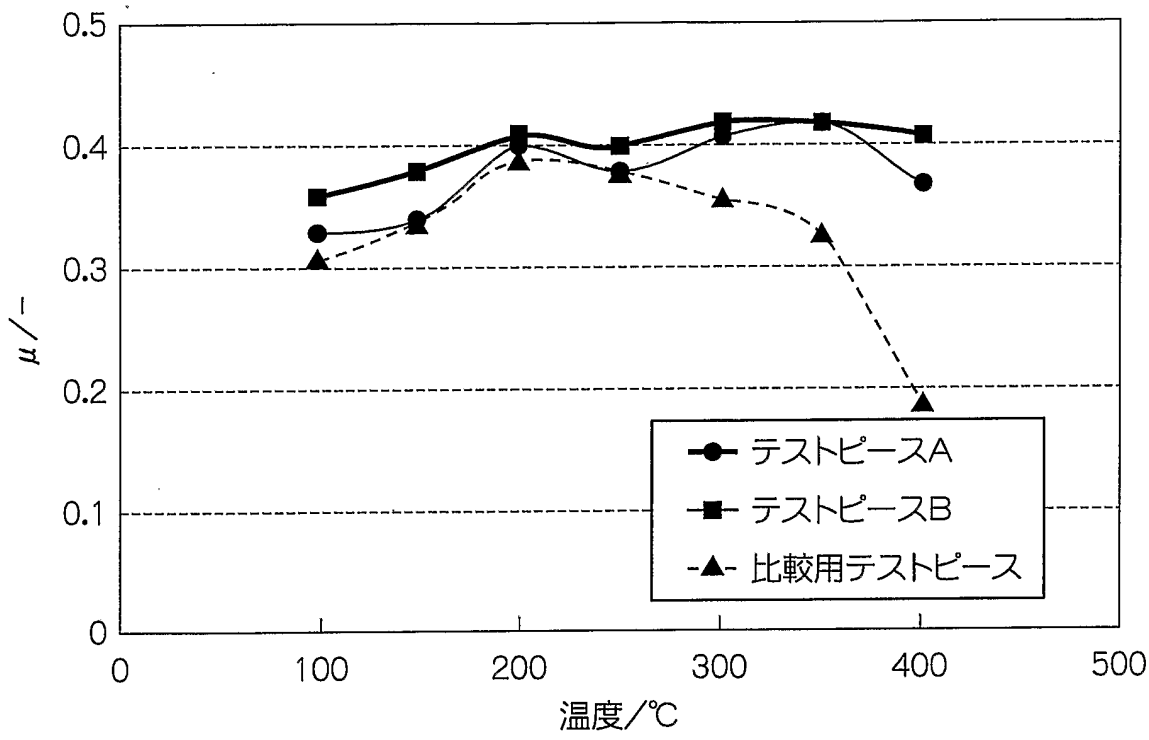
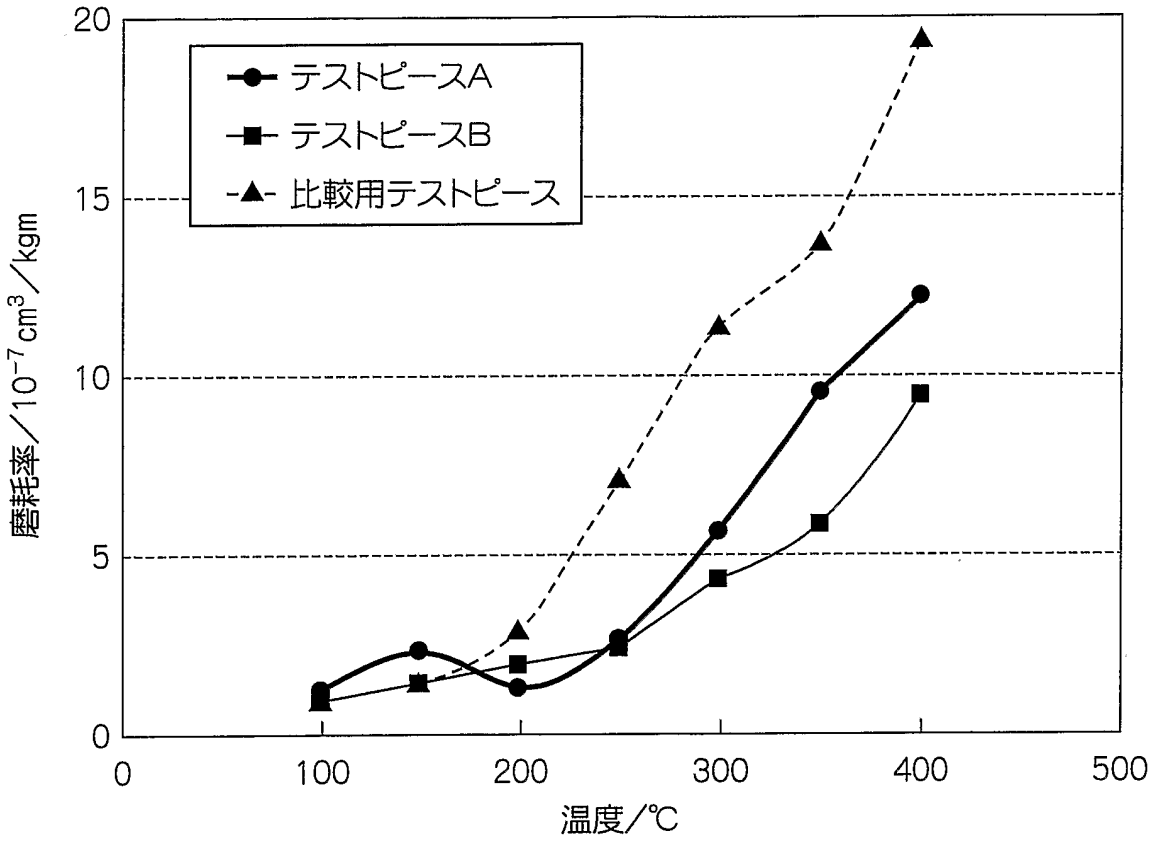

0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
μ/−
0
100
200
300
400
500
温度/℃
テストピースA
テストピースB
比較用テストピース

図 8


テストピースA
テストピースB
比較用テストピース
磨耗率／10^{-7} cm^3／kgm
温度／℃
0
5
10
15
20
0
100
200
300
400
500

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/023547

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C01B31/02(2006.01), ***B01J20/20***(2006.01), ***B82B1/00***(2006.01), ***B82B3/00***(2006.01), ***C09D7/12***(2006.01), ***C09D201/00***(2006.01), ***F16D69/02***(2006.01)

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)
C01B31/02, B01J20/20, B82B1/00, B82B3/00, C09D7/12, C09D201/00, F16D69/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus(JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 2002/83556 A2 (THE PENN STATE RESEARCH FOUNDATION), 24 October, 2002 (24.10.02), Page 4 [15] & US 2003/031620 A1 & AU 2002307283 A1 & JP 2005-505481 A	1-7,9-12 8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ 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 application or patent 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
"T" 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	Date of mailing of the international search report
28 March, 2006 (28.03.06)	11 April, 2006 (11.04.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/023547

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-516708 A (WILLIAM MARSH RICE UNIVERSITY), 12 December, 2000 (12.12.00), Page 50, lines 17 to 19 & WO 98/05920 A1 & AU 9740552 A & EP 927331 A1 & US 2002/084410 A1 & US 2002/088938 A1 & US 2002/102201 A1 & US 2002/092983 A1 & US 2002/092984 A1 & US 2002/096634 A1 & US 2002/109086 A1 & US 2002/109087 A1 & US 2003/010910 A1 & US 2003/066960 A1 & US 2003/075682 A1 & US 2003/106998 A1 & US 2004/265209 A1 & US 2005/244326 A1 & EP 927331 B1 & DE 69728410 E	1,2,5,6
Y	JP 2003-300716 A (Toray Industries, Inc.), 21 October, 2003 (21.10.03), Par. Nos. [0021], [0022]	3
Y	Par. No. [0002] (Family: none)	7,10,11
Y	JP 2002-298861 A (Toshiba Corp.), 11 October, 2002 (11.10.02), Claims & US 2002/177032 A1	4
Y	JP 2003-277029 A (Fujitsu Ltd.), 02 October, 2003 (02.10.03), Par. No. [0007] & US 2003/124717 A1	7,10,11
Y	JP 2002-363716 A (Technova Inc.), 18 December, 2002 (18.12.02), Examples 4, 5 (Family: none)	9
Y	JP 2001-11344 A (NEC Corp.), 16 January, 2001 (16.01.01), Claims (Family: none)	12
A	JP 6-271306 A (NEC Corp.), 27 September, 1994 (27.09.94), Full text & US 5489477 A	1-12

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００５／０２３５４７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　*C01B31/02* (2006.01), *B01J20/20* (2006.01), *B82B1/00* (2006.01), *B82B3/00* (2006.01), *C09D7/12* (2006.01), *C09D201/00* (2006.01), *F16D69/02* (2006.01)

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.　C01B31/02, B01J20/20, B82B1/00, B82B3/00, C09D7/12, C09D201/00, F16D69/02

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００６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）

JSTPlus(JOIS)

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
Y	WO 2002/83556 A2 (THE PENN STATE RESEARCH FOUNDATION)	1-7,9-12
A	2002.10.24, p.4 [15], & US 2003/031620 A1 & AU 2002307283 & JP 2005-505481 A	8

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　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 ２８．０３．２００６	国際調査報告の発送日 ０４．０４．２００６
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）　４Ｇ　９２７８ 宮澤　尚之 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

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
Y	JP 2000-516708 A (ウィリアム・マーシュ・ライス・ユニバーシティ) 2000.12.12, 第50頁第17-19行, & WO 98/05920 A1 & AU 9740552 A & EP 927331 A1 & US 2002/084410 A1 & US 2002/088938 A1 & US 2002/102201 A1 & US 2002/092983 A1 & US 2002/092984 A1 & US 2002/096634 A1 & US 2002/109086 A1 & US 2002/109087 A1 & US 2003/010910 A1 & US 2003/066960 A1 & US 2003/075682 A1 & US 2003/106998 A1 & US 2004/265209 A1 & US 2005/244326 A1 & EP 927331 B1 & DE 69728410 E	1,2,5,6
Y	JP 2003-300716 A (東レ株式会社) 2003.10.21 [0021], [0022],	3
Y	[0002], (ファミリーなし)	7,10,11
Y	JP 2002-298861 A (株式会社東芝) 2002.10.11 特許請求の範囲, & US 2002/177032 A1	4
Y	JP 2003-277029 A (富士通株式会社) 2003.10.02 [0007], & US 2003/124717 A1	7,10,11
Y	JP 2002-363716 A (株式会社テクノバ) 2002.12.18 実施例4, 実施例5, (ファミリーなし)	9
Y	JP 2001-11344 A (日本電気株式会社) 2001.01.16 特許請求の範囲, (ファミリーなし)	12
A	JP 6-271306 A (日本電気株式会社) 1994.09.27 全文, & US 5489477 A	1-12