

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-136874

(P2011-136874A)

(43) 公開日 平成23年7月14日(2011.7.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 1 B 31/02 (2006.01)	C O 1 B 31/02 1 O 1 F	4 G 1 4 6
D O 1 F 9/127 (2006.01)	D O 1 F 9/127	4 L O 3 7

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2009-298381 (P2009-298381)	(71) 出願人	000004260
(22) 出願日	平成21年12月28日(2009.12.28)		株式会社デンソー
		(74) 代理人	110000578
			名古屋国際特許業務法人
		(72) 発明者	島津 智寛
			愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
			社デンソー内
		(72) 発明者	シリー ミラン
			愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
			社デンソー内
		(72) 発明者	大島 久純
			愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
			社デンソー内

最終頁に続く

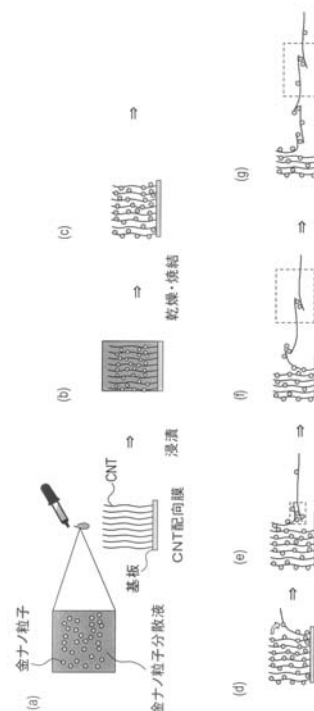
(54) 【発明の名称】 CNT繊維及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】引張強度が高いCNT繊維、及び糸切れが生じにくいCNT繊維の製造方法を提供すること。

【解決手段】複数のCNTを含み、前記CNTの表面に微粒子を担持していることを特徴とするCNT繊維。基板上に複数形成されているCNTの一部を引き出すとともに、引き出されたCNTの表面に前記微粒子を担持させることを特徴とするCNT繊維の製造方法。基板上に複数形成されているCNTの表面に前記微粒子を担持させる工程と、前記微粒を担持するCNTの一部を引き出す工程と、を有することを特徴とするCNT繊維の製造方法。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

複数の CNT を含み、前記 CNT の表面に微粒子を担持していることを特徴とする CNT 繊維。

【請求項 2】

前記微粒子は、電荷を有することを特徴とする請求項 1 に記載の CNT 繊維。

【請求項 3】

基板上に複数形成されている CNT の一部を引き出すとともに、引き出された CNT の表面に前記微粒子を担持させることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の CNT 繊維の製造方法。

10

【請求項 4】

基板上に複数形成されている CNT の表面に前記微粒子を担持させる工程と、
前記微粒を担持する CNT の一部を引き出す工程と、
を有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の CNT 繊維の製造方法。

【請求項 5】

前記微粒子の CNT 表面への担持は、蒸着又はスパッタリングにより行うことを特徴とする請求項 3 又は 4 に記載の CNT 繊維の製造方法。

【請求項 6】

前記微粒子の CNT 表面への担持は、前記微粒子の分散液を前記 CNT に接触させることにより行うことを特徴とする請求項 3 又は 4 に記載の CNT 繊維の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、CNT 繊維及びその製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

カーボンナノチューブ（以下、CNT とする）は、1991 年に NEC の飯島氏によって発見された新しい炭素材料である。この CNT は、炭素原子が sp^2 結合した六員環のネットワークを有する黒鉛シートが円筒状に閉じた構造を有する、直径数 nm ～ 数十 nm のチューブ状の炭素素材である。CNT には、1 層構造のシングルウォールナノチューブ、多層構造のマルチウォールチューブの存在が確認されている。

30

【0003】

CNT は非常に安定した化学構造を有し、CNT を構成する六方格子の螺旋度によって、良導体にも半導体にもなるなど、様々な特性を有することが確認されている。また、CNT は、電気的特性、熱伝導性、及び機械的強度に優れており、これらの特徴を活かして、現在では、熱機器分野、電気、電子機器分野などへの応用研究が盛んに行われている。

【0004】

CNT は、上記のとおり、微細な構造を有するため、そのままでは、取り扱い性や加工性が悪い。このため、肉眼で確認しながら取り扱うことが可能な大きさの CNT の集合体を製造することが試みられている。この CNT の集合体としては、例えば、複数の CNT から成る CNT 繊維が挙げられる。さらに、この CNT 繊維を用いて、CNT の織布やシートを製造できる。

40

【0005】

CNT 繊維は、次のように製造できる。まず、基板上に、基板に対して垂直方向に配向する CNT を複数形成する。そして、CNT からなる束を基板から順次引き出し、紡ぐことで、CNT 繊維を製造できる（特許文献 1）。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0006】**

【特許文献 1】特願 2006 - 512552 号公報

50

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0007】**

従来のCNT繊維は、CNT繊維を構成するCNT間の摩擦力が低いことにより、引張強度が不足していた。また、特許文献1記載の方法でCNT繊維を製造する場合、CNT間の摩擦力が低く、CNT間ですべりが生じることにより、図4に示すように、糸切れが生じることが多かった。

【0008】

本発明は以上の点に鑑みなされたものであり、引張強度が高いCNT繊維、及び糸切れが生じにくいCNT繊維の製造方法を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】**【0009】**

本発明のCNT繊維は、複数のCNTを含み、そのCNTの表面に微粒子を担持している。本発明のCNT繊維では、CNTの表面に担持された微粒子が形成する凹凸により、CNT間の摩擦力が大きくなり、その結果として、CNT繊維の引張強度が高い。

【0010】

本発明のCNT繊維において、微粒子は、電荷を有することが好ましい。特に、正の電荷を有する微粒子と、負の電荷を有する微粒との両方が、CNTに担持されていることが好ましい。正の電荷を有する微粒子と、負の電荷を有する微粒とは、例えば、CNTの表面上でランダムに配置されることができる。微粒子が電荷を有すると、その静電相互作用により、CNT間の結合が一層強くなり、その結果、CNT繊維の引張強度が一層高くなる。

20

【0011】

本発明における微粒子の材質は特に限定されず、例えば、金、銀、銅、アルミ、アルミナ、シリカ等の微粒子を用いることができる。微粒子の大きさは、CNTの直径より小さいことが好ましい。CNTの直径は、一般に、10～20nmであるから、その場合、微粒子の大きさは10nm以下が好ましく、1～2nmが更に好ましい。CNTの表面のうち、微粒子が占める面積の割合は、20～50%の範囲が好ましい。20%以上であることにより、CNT間の摩擦力を十分に大きくできる。また、50%以下であることにより、CNT繊維の製造時に、基板に配向したCNT同士が固着してしまうようなことがない。

30

【0012】

本発明のCNT繊維は、例えば、強化繊維等に応用が可能であり、様々な産業分野において用いることができる。

本発明のCNT繊維は、例えば、以下の方法で製造できる。すなわち、基板上に複数形成されているCNTの一部を引き出すとともに、引き出されたCNTの表面に微粒子を担持させる方法により製造できる。ここで、引き出されたCNTとは、引き出された結果基板から離れたCNTであってもよいし、一端が基板に結合した状態で引かれているCNTであってもよいし、その両方であってもよい。また、この製造方法では、引き出されたCNTとともに、未だ引き出されていないCNTにも、微粒子を担持させてもよい。この製造方法では、引き出されたCNTの表面に微粒子を担持させるので、CNTのうち、基板に近い側にも、微粒子を担持させることができる。

40

【0013】

また、本発明のCNT繊維は、例えば、次の方法でも製造できる。すなわち、基板上に複数形成されているCNTの表面に微粒子を担持させる工程と、微粒を担持するCNTの一部を引き出す工程とを有する方法により製造できる。

【0014】

上記2つの製造方法では、引き出されるCNTの表面に微粒子が担持され、その微粒子が形成する凹凸により、CNT間の摩擦力が大きくなる。その結果、CNTを引き出すときに、糸切れが生じにくい。また、製造されたCNT繊維の引張強度が高い。

50

【 0 0 1 5 】

上記 2 つの製造方法において、C N T 表面への微粒子の担持は、蒸着又はスパッタリングにより行うことができる。また、C N T 表面への微粒子の担持は、微粒子の分散液を C N T に接触させることにより行うことができる。微粒子の分散液を C N T に接触させるには、例えば、スポイド等により、分散液を C N T に滴下する方法、C N T が配向した基板を分散液中に浸漬する方法等をとることができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 6 】

【図 1】C N T ワイヤの製造方法を表す説明図である。

【図 2】C N T ワイヤの製造方法を表す説明図である。

10

【図 3】C N T ワイヤの製造方法を表す説明図である。

【図 4】従来の、C N T ワイヤの製造方法を表す説明図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 7 】

本発明の実施形態を実施例に基づいて説明する。

【実施例 1】

【 0 0 1 8 】

1. C N T の製造

縦：8 mm、横：2 mm、厚さ 1 mm の S i 基板の片面（面積：16 mm²）に、1 m² 当り、F e 0 . 0 0 2 モルを真空蒸着法により蒸着させ、活性 S i 基板を得た。この活性 S i 基板を電気炉に挿通し、7 0 0 に加熱し、エチレンガスを 3 0 c c / 分、水素ガスを 7 0 c c / 分、アルゴンガスを 4 0 0 c c / 分の流通速度で 5 分間流通させた。その結果、S i 基板には、多数の C N T が堆積した。電子顕微鏡で観察したところ、堆積した C N T は、その一端が基板に固定されており、基板に対して垂直方向に均一に配向していた。また、個々の C N T の直径は 1 0 n m 程度であり、C N T の長さは約 3 0 0 μ m であった。C N T は、多層 C N T であった。

20

【 0 0 1 9 】

2 . C N T 表面への金ナノ粒子（微粒子）の担持

還元法によりトルエン溶液に分散した金ナノ粒子を作製した。この金ナノ粒子の平均粒径は 5 n m であり、金ナノ粒子の表面には、アルキル側鎖の保護膜が付着している。金ナノ粒子の粒径は、後述するように、金ナノ粒子を C N T に担持した状態で、T E M により観察する方法で測定した。また、この分散液の溶媒はトルエンであり、金ナノ粒子の濃度は 1 0 w t % である。

30

【 0 0 2 0 】

この金ナノ粒子分散液を、図 1（a）に示すように、基板上に配向した C N T にスポイドを用いて滴下した。その結果、図 1（b）に示すように、C N T は、金ナノ粒子分散液に浸漬された状態（C N T と金ナノ粒子分散液とが接触する状態）となった。その後、金ナノ粒子分散液の溶媒を気化させることにより、図 1（c）に示すように、C N T の表面に金ナノ粒子を担持した。さらに、不活性ガス雰囲気下、6 0 0 の条件で、3 0 分間焼結し、金ナノ粒子を C N T に固着させた。

40

【 0 0 2 1 】

3 . C N T ワイヤ（C N T 繊維）の製造

図 1（d）に示すように、基板上に配向している C N T のマトリックスにおいて、基板の端部にある C N T の束の一端を引出し具でつまみ、C N T の配向方向とは直交する方向に引出した。図 1（e）～図 1（g）に示すように、引出された C N T の束の端部（引出し方向に関して後方の端部）と、基板上で隣接する C N T の束の端部とは、ファンデルワールス力により接続し、結果として、C N T の束が安定して長くつながった。このとき、C N T の束が途中で切れてしまうこと（糸切れ）はほとんど生じなかった。これは、C N T の表面に担持された金ナノ粒子により、C N T 間の摩擦力が強くなったためであると考えられる。なお、C N T の束は、基板上に配向している C N T のマトリックスから、複数

50

箇所引き出した。そして、CNTの束を複数撚ることで、CNTから成るワイヤ（以下、CNTワイヤとする）が得られた。

【0022】

4. CNTワイヤの特性評価

上記のようにして製造したCNTワイヤの引張強度を測定した。測定装置としては、Instron Corp製の5848 Micro Testerを用いた。測定方法は、長さ1 cmのCNTワイヤを毎分1%伸長し、引張強度を測定する方法とした。その結果、引張強度は850 MPaであった。比較例として、金ナノ粒子をCNTの表面に担持させない点以外は、上記と同じ方法で製造したCNTワイヤについても、同様に引張強度を測定したところ、その値は最大で570 MPaに過ぎなかった。この結果から、本実施例で製造したCNTワイヤは、引張強度が顕著に高いことが確認できた。

10

【0023】

また、比較例のCNTワイヤを製造する場合、CNTの束を引き出すときに、糸切れが頻繁に生じた。

【実施例2】

【0024】

1. CNTの製造

前記実施例1と同様にして、CNTを製造した。このCNTは、図2(a)に示すように、基板上に複数配向している。

【0025】

20

2. CNTワイヤの製造

CNTが配向した基板を、真空系に収容した。この真空系は、基板上に配向しているCNTの一部をつまみ、引き出す引出機構と、金蒸着を行う蒸着機構とを備えている。

【0026】

図2(b)、図2(c)に示すように、基板の端部にあるCNTの束の一端を、上記の引き出し機構でつまみ、CNTの配向方向とは直交する方向に引出した。このとき、図2(d)、図2(e)に示すように、引き出されたCNTの表面に、上記の蒸着機構により、金蒸着を行った。蒸着された金は、後に電子顕微鏡で観察したところ、直径約3 nmの金ナノ粒子として、CNTの表面に複数分散して存在した。

【0027】

30

図2(c)～図2(e)に示すように、引出されたCNTの束の端部（引出し方向に関して後方の端部）と、基板上で隣接するCNTの束の端部とは、ファンデルワールス力により接続し、結果として、CNTの束が安定して長くつながった。このとき、CNTの束が途中で切れてしまうこと（糸切れ）はほとんど生じなかった。これは、CNTの表面に担持された金ナノ粒子により、CNT間の摩擦力が強くなったためであると考えられる。なお、CNTの束は、基板上に配向しているCNTのマトリックスから、複数箇所引き出した。そして、CNTの束を複数撚ることで、CNTワイヤが得られた。

【0028】

3. CNTワイヤの特性評価

上記のようにして製造したCNTワイヤの引張強度を測定した。測定条件は前記実施例1と同様とした。その結果、引張強度は800 MPaであった。比較例として、金ナノ粒子をCNTの表面に担持させない点以外は、上記と同じ方法で製造したCNTワイヤについても、同様に引張強度を測定したところ、その値は最大で570 MPaに過ぎなかった。この結果から、本実施例で製造したCNTワイヤは、引張強度が顕著に高いことが確認できた。

40

【0029】

また、比較例のCNT繊維を製造する場合、CNTの束を引き出すときに、糸切れが頻繁に生じた。

【実施例3】

【0030】

50

1. CNTの製造

前記実施例1と同様にして、CNTを製造した。このCNTは、基板上に複数配向している。

【0031】

2. CNT表面への金ナノ粒子（微粒子）の担持

以下の、2種類の金ナノ粒子分散液を用意した。

金ナノ粒子分散液A：金ナノ粒子の平均粒径は5nm。金ナノ粒子に、配位子（HS-(CH₂)₁₁-N(CH₃)³⁺）が配位している。溶媒はエタノールであり、金ナノ粒子の濃度は1wt%。

【0032】

金ナノ粒子分散液B：金ナノ粒子の平均粒径は5nm。金ナノ粒子に、配位子（HS-(CH₂)₁₀-COOH）が配位している。溶媒はエタノールであり、金ナノ粒子の濃度は1wt%。

なお、HS-(CH₂)₁₁-N(CH₃)³⁺、及びHS-(CH₂)₁₀-COOHは市販されており、これを用いて、金ナノ粒子分散液A、及び金ナノ粒子分散液Bを調製することができる。

【0033】

まず、金ナノ粒子分散液Aを、基板上に配向したCNTにスポイドを用いて滴下した。その結果、CNTは、金ナノ粒子分散液Aに浸漬された状態となった。その後、金ナノ粒子分散液Aの溶媒を気化させることにより、CNTの表面に、金ナノ粒子分散液A由来の金ナノ粒子（HS-(CH₂)₁₁-N(CH₃)³⁺が配位した金ナノ粒子）を担持した。

【0034】

次に、金ナノ粒子分散液Bを、基板上に配向したCNTにスポイドを用いて滴下した。その結果、CNTは、金ナノ粒子分散液Bに浸漬された状態となった。その後、金ナノ粒子分散液Bの溶媒を気化させることにより、CNTの表面に、金ナノ粒子分散液A由来の金ナノ粒子に加えて、金ナノ粒子分散液B由来の金ナノ粒子（HS-(CH₂)₁₀-COOHが配位した金ナノ粒子）も担持した。さらに、不活性ガス雰囲気下、600℃の条件で、30分間焼結し、金ナノ粒子をCNTに固着させた。

【0035】

3. CNTワイヤ（CNT繊維）の製造

図3（a）に示すように、CNTの表面には、HS-(CH₂)₁₁-N(CH₃)³⁺が配位した金ナノ粒子と、HS-(CH₂)₁₀-COOHが配位した金ナノ粒子とが担持されている。

【0036】

なお、HS-(CH₂)₁₁-N(CH₃)³⁺が配位した金ナノ粒子は、正の電荷を帯びている。このことは、「Science 2006, 312, 420; Nano Lett. 2007, 7, 1018」、「J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 15046」に開示されている。また、HS-(CH₂)₁₀-COOHが配位した金ナノ粒子は負の電荷を帯びている。このことは、「Biochemistry, 1993, 32, 13771」に開示されている。

【0037】

図3（b）、図3（c）に示すように、基板の端部にあるCNTの束の一端を引出し具でつまみ、CNTの配向方向とは直交する方向に引出した。引出されたCNTの束の端部（引出し方向に関して後方の端部）と、基板上で隣接するCNTの束の端部とは、ファンデルワールス力により接続し、結果として、CNTの束が安定して長くつながった。このとき、CNTの束が途中で切れてしまうこと（糸切れ）はほとんど生じなかった。これは、CNTの表面に担持された金ナノ粒子により、CNT間の摩擦力が強くなったためであると考えられる。また、正の電荷を帯びた金ナノ粒子と、負の電荷を帯びた金ナノ粒子との静電相互作用により、CNT間の結合力が強くなったためであると考えられる。

【0038】

なお、CNTの束は、基板上に配向しているCNTのマトリックスから、複数箇所で行き出した。そして、CNTの束を複数撚ることで、CNTワイヤが得られた。

4. CNTワイヤの特性評価

上記のようにして製造したCNTワイヤの引張強度を測定した。測定条件は前記実施例

10

20

30

40

50

1と同様とした。その結果、引張強度は750MPaであった。比較例として、金ナノ粒子をCNTの表面に担持させない点以外は、上記と同じ方法で製造したCNTワイヤについても、同様に引張強度を測定したところ、その値は最大で570MPaに過ぎなかった。この結果から、本実施例で製造したCNTワイヤは、引張強度が顕著に高いことが確認できた。

【0039】

また、比較例のCNT繊維を製造する場合、CNTの束を引き出すときに、糸切れが頻繁に生じた。

【実施例4】

【0040】

1. CNTの製造

前記実施例1と同様にして、CNTを製造した。このCNTは、基板上に複数配向している。

【0041】

2. CNTへの微粒子担持

CNTが配向した基板を、真空系に收容した。この真空系は、蒸着を行う蒸着機構を備えている。この蒸着機構により、Ar雰囲気下、CNTの表面にトリメチルガリウム(TMGa)を蒸着した。その後、真空雰囲気下、900の条件で30分間焼結した。その結果、CNTの表面にガリウムのナノ粒子(微粒子)が担持された。後に電子顕微鏡で観察したところ、ガリウムのナノ粒子の粒径は約5nmであった。

【0042】

3. CNTワイヤ(CNT繊維)の製造

前記実施例1と同様に、基板の端部にあるCNTの束の一端を引出し具でつまみ、CNTの配向方向とは直交する方向に引出す方法で、CNTワイヤを製造した。

【0043】

4. CNTワイヤの特性

上記のようにして製造したCNTワイヤの引張強度を測定した。測定条件は前記実施例1と同様とした。その結果、引張強度は820MPaであった。比較例として、ガリウムナノ粒子をCNTの表面に担持させない点以外は、上記と同じ方法で製造したCNTワイヤについても、同様に引張強度を測定したところ、その値は最大で570MPaに過ぎなかった。この結果から、本実施例で製造したCNTワイヤは、引張強度が顕著に高いことが確認できた。

【0044】

また、比較例のCNT繊維を製造する場合、CNTの束を引き出すときに、糸切れが頻繁に生じた。

尚、本発明は前記実施例になんら限定されるものではなく、本発明を逸脱しない範囲において種々の態様で実施しうることはいうまでもない。

【0045】

例えば、CNTは、単層CNT、2層CNT、多層CNTのうちのいずれであってもよい。

また、微粒子は、銀、銅、アルミ、アルミナ、シリカの微粒子でもよい。また、実施例2、4において、微粒子は、スパッタリングによりCNTに担持させてもよい。

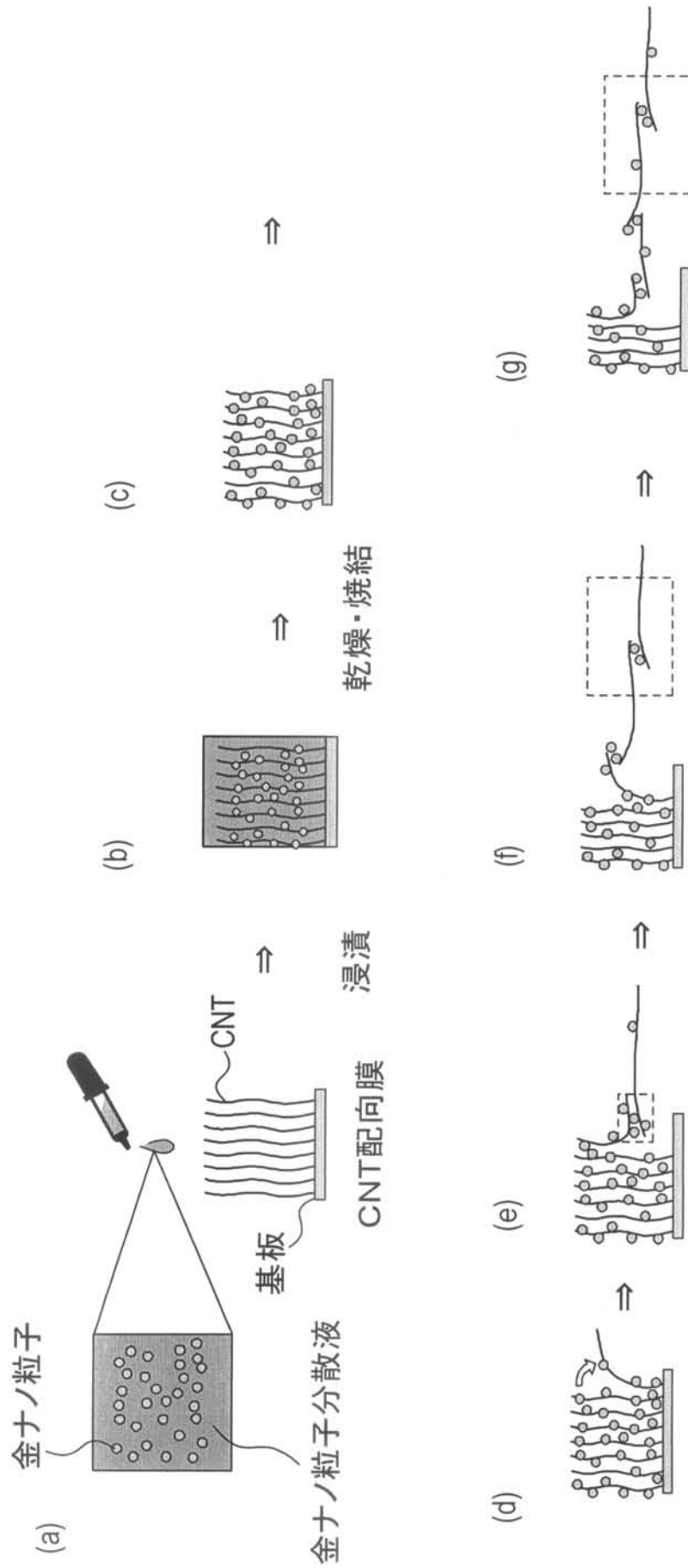
【0046】

また、前記実施例2において、蒸着を行うCNTの範囲は適宜設定することができる。例えば、(i)基板から引き出された後の(基板から離れた)CNTに蒸着を行うようにしてもよいし、(ii)基板に配向した状態で、引き出されつつあるCNTに蒸着を行うようにしてもよいし、(iii)引き出されているCNTに隣接するCNT(未だ引き出されていないCNT)に蒸着を行うようにしてもよいし、上記(i)~(iii)の任意の組み合わせとしてもよい。

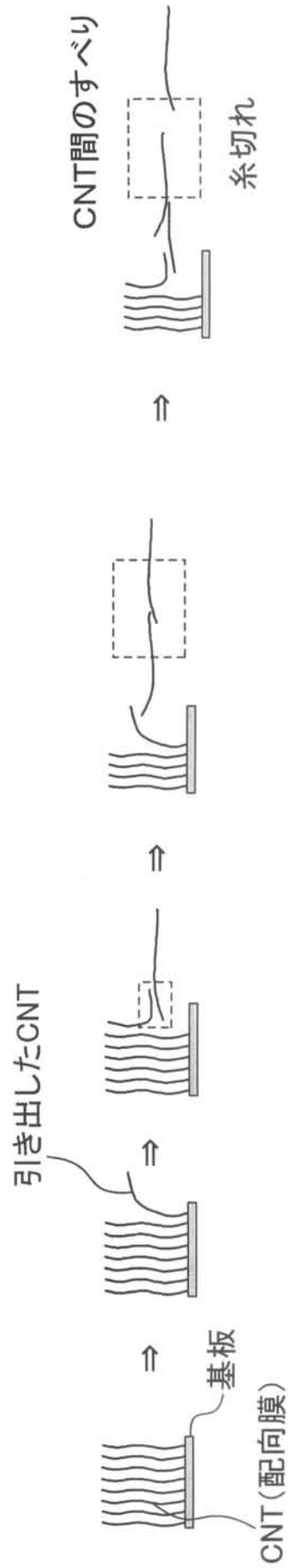
【0047】

また、前記実施例 1、3 において、C N T が配向した基板を、金ナノ粒子分散液に浸漬させる方法で、C N T に金ナノ粒子を担持させてもよい。

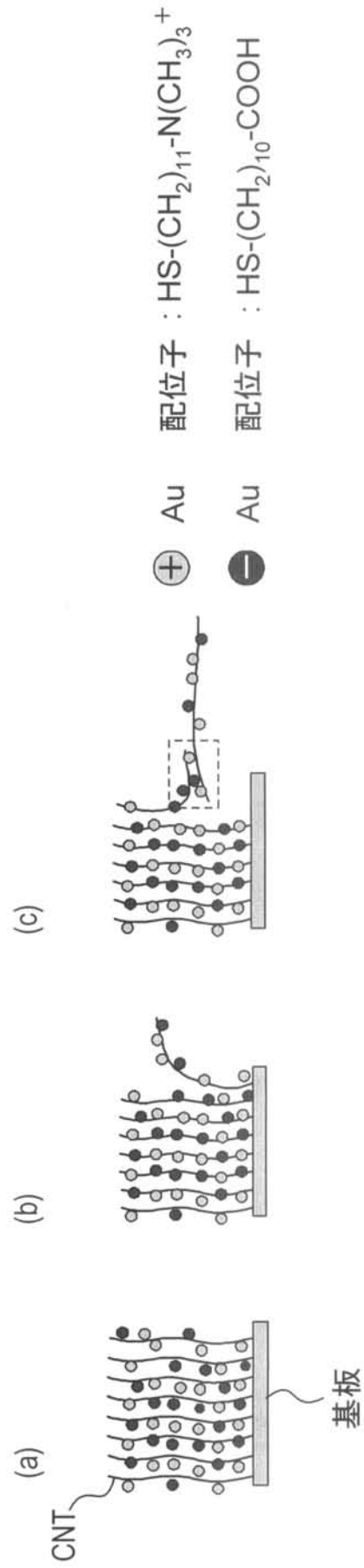
【図 1】



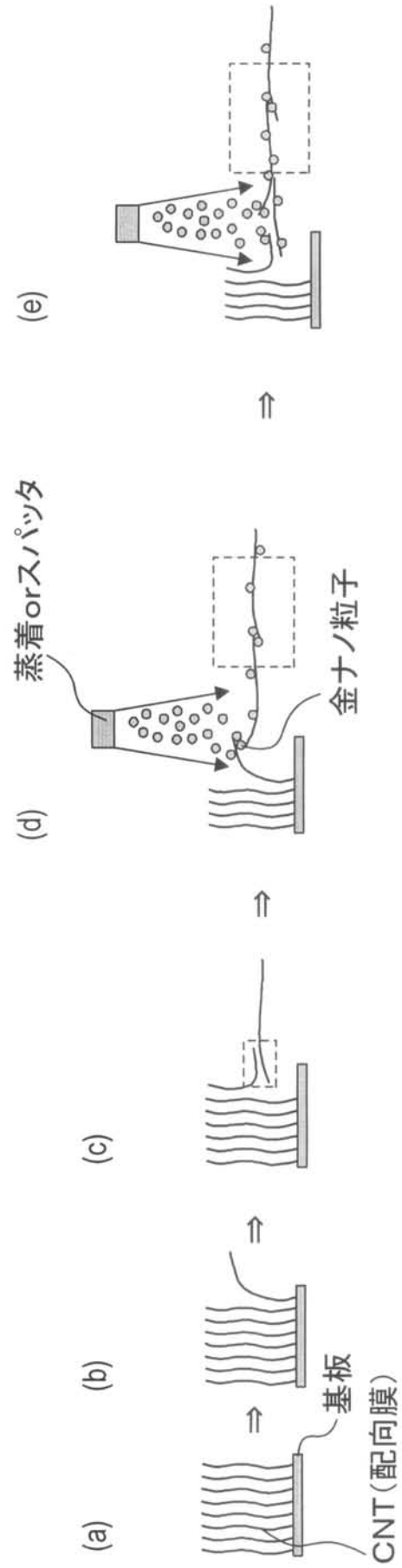
【図 2】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4G146 AA11 AA16 AB06 AC03B BA12 BA48 BB22 BB23 BC23 BC25
BC26 BC31B BC33B BC42 BC44 CB01 CB11 CB16 CB20 CB34
CB35
4L037 AT02 AT05 CS03 CS04 FA02 FA05 PA02 PA06 PA12