



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113272249 B

(45) 授权公告日 2023.08.01

(21) 申请号 202080007795.2

(22) 申请日 2020.03.10

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113272249 A

(43) 申请公布日 2021.08.17

(30) 优先权数据
2019-061144 2019.03.27 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.07.01

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/010365 2020.03.10

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/195800 JA 2020.10.01

(73) 专利权人 日本瑞翁株式会社
地址 日本东京

(72) 发明人 川上修

(74) 专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事
务所(普通合伙) 11413
专利代理师 杨卫萍 刘继富

(51) Int.Cl.
C01B 32/174 (2006.01)
B82Y 30/00 (2006.01)
B82Y 40/00 (2006.01)
C01B 32/168 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 108367925 A, 2018.08.03
WO 2018180901 A1, 2018.10.04
JP 2006225246 A, 2006.08.31
WO 2018180350 A1, 2018.10.04
刁加加;常春蕊;张好强;张志明;孙红婵;安
立宝.高温热处理碳纳米管活性实验研究.南京
理工大学学报.2017,(第03期),全文.

审查员 申满满

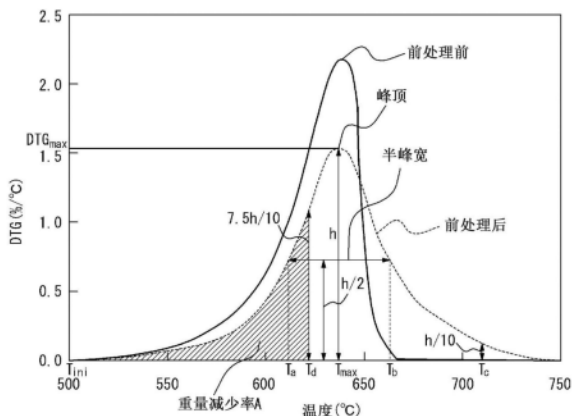
权利要求书1页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

纤维状碳纳米结构体及其制造方法、表面改性的制造方法

(57) 摘要

本发明的目的在于提供一种容易进行表面改性处理的纤维状碳纳米结构体。本发明的纤维状碳纳米结构体的温度微分曲线的峰的半峰宽为38℃以上且小于90℃,上述温度微分曲线为通过干燥空气环境下的热重分析得到的热重曲线的一次微分曲线,上述峰的峰顶高度的1/10高度处的高温侧温度为658℃以上。



1. 一种纤维状碳纳米结构体,其温度微分曲线的峰的半峰宽为 38°C 以上且小于 90°C ,所述温度微分曲线为通过干燥空气环境中的热重分析得到的热重曲线的一次微分曲线,所述峰的峰顶高度的 $1/10$ 高度处的高温侧温度为 658°C 以上,所述纤维状碳纳米结构体的平均直径为 1nm 以上且 60nm 以下。

2. 根据权利要求1所述的纤维状碳纳米结构体,其中,所述峰的峰顶高度的 $7.5/10$ 高度处的低温侧温度的重量减少率为 40% 重量%以下。

3. 根据权利要求1或2所述的纤维状碳纳米结构体,其中,所述峰的峰顶温度为 530°C 以上且小于 730°C 。

4. 一种纤维状碳纳米结构体的制造方法,其是制造权利要求1至3的任一项所述的纤维状碳纳米结构体的方法,

所述纤维状碳纳米结构体的制造方法包括将纤维状碳纳米结构体在真空环境下加热至 120°C 以上的温度的工序。

5. 一种纤维状碳纳米结构体的制造方法,其是制造权利要求1至3的任意一项所述的纤维状碳纳米结构体的方法,

所述纤维状碳纳米结构体的制造方法包括将纤维状碳纳米结构体在惰性气体环境下加热至 800°C 以上的温度的工序。

6. 一种表面改性纤维状碳纳米结构体的制造方法,其包括对权利要求1至3的任一项所述的纤维状碳纳米结构体实施表面改性处理、得到表面改性纤维状碳纳米结构体的工序。

7. 根据权利要求6所述的表面改性纤维状碳纳米结构体的制造方法,其中,所述表面改性处理是湿式氧化处理。

纤维状碳纳米结构体及其制造方法、表面改性的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及纤维状碳纳米结构体、纤维状碳纳米结构体的制造方法和表面改性纤维状碳纳米结构体的制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,作为导电性、导热性和机械特性优异的材料,碳纳米管(以下,有时称作“CNT”)等纤维状的碳纳米结构体受到关注。

[0003] 但是,CNT等纤维状碳纳米结构体由于范德瓦耳斯力等容易形成束结构体,难以使其在溶剂中、树脂中分散,因此难以使其发挥期望的高特性。

[0004] 因此,提出了如下技术:通过对CNT等纤维状碳纳米结构体实施例如氧化处理等表面改性处理,提高纤维状碳纳米结构体的分散性(例如,参考专利文献1)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际公开第2015/045418号。

发明内容

[0008] 发明要解决的问题

[0009] 在此,从通过纤维状碳纳米结构体的表面改性处理来得到分散性优异的表面改性纤维状碳纳米结构体的观点出发,要求对作为原料的纤维状碳纳米结构体良好地进行表面改性处理。

[0010] 但是,在使表面改性处理的容易性进一步提高的方面,现有的纤维状碳纳米结构体仍有改善的余地。

[0011] 因此,本发明目的在于提供一种容易进行表面改性处理的纤维状碳纳米结构体及其制造方法。

[0012] 此外,本发明目的在于提供一种被良好地进行了表面改性处理的表面改性纤维状碳纳米结构体。

[0013] 用于解决问题的方案

[0014] 本发明人为了实现上述目的进行了深入研究。然后,本发明人发现,具有规定性状的纤维状碳纳米结构体容易被表面改性,从而完成了本发明。

[0015] 即,本发明的目的在于有利地解决上述问题,本发明的纤维状碳纳米结构体的特征在于,作为热重曲线的一次微分曲线的温度微分曲线(以下,将“作为热重曲线的一次微分曲线的温度微分曲线”简称为“温度微分曲线”)的峰的半峰宽为38°C以上且小于90°C,上述峰的峰顶高度的1/10高度处的高温侧温度为658°C以上,其中,上述热重曲线通过干燥空气环境下的热重分析得到。温度微分曲线的峰的半峰宽为38°C以上且小于90°C、峰的峰顶高度的1/10高度处的高温侧温度为658°C以上的纤维状碳纳米结构体,在实施氧化处理等表面改性处理时容易被表面改性。

[0016] 在此,在本发明中,“峰”表示:在温度微分曲线的图(例如图1)中,在包含每1°C重量变化率的绝对值为极大值的点的凸型曲线部分中的包含每1°C重量变化率的绝对值为最大值的点(例如,图1中的 DTG_{max})的凸型曲线部分中,每1°C重量变化率的绝对值为极小值(在如图1所示的凸起(极大值)为一个且没有极小值的情况下则是最小值)的点的低温侧温度(例如,图1中的 T_{ini})与高温侧温度之间的曲线部分。其中,每1°C重量变化率的绝对值为极小值(在如图1所示的凸起(极大值)为一个且没有极小值的情况下则是最小值)的点为峰的峰顶高度的1/10高度以下。此外,“峰的半峰宽”和“峰的峰顶高度的1/10高度处的高温侧温度”能够使用本说明书的实施例中记载的方法求出。

[0017] 此外,本发明的纤维状碳纳米结构体优选上述峰的峰顶高度的7.5/10高度处的低温侧温度的重量减少率为40重量%以下。峰的峰顶高度的7.5/10高度处的低温侧温度的重量减少率为40重量%以下的纤维状碳纳米结构体在实施氧化处理等表面改性处理时容易被表面改性。

[0018] 在此,在本发明中,“峰的峰顶高度的7.5/10高度处的低温侧温度中的重量减少率”能够使用本说明书的实施例中记载的方法求出。

[0019] 而且,本发明的纤维状碳纳米结构体优选上述峰的峰顶温度为530°C以上且小于730°C。峰的峰顶温度小于530°C的纤维状碳纳米结构体在实施氧化处理等表面处理改性时容易烧毁,另一方面,峰的峰顶温度为730°C以上的纤维状碳纳米结构体在实施氧化处理等表面处理改性时,难以被表面改性。

[0020] 在此,在本发明中,“峰的峰顶温度”能够使用本说明书的实施例中记载的方法求出。

[0021] 此外,本发明的目的在于有利地解决上述问题,本发明的纤维状碳纳米结构体的制造方法是制造上述的纤维状碳纳米结构体的任一种的纤维状碳纳米结构体的制造方法,其特征在于,包括将纤维状碳纳米结构体在真空环境下加热至120°C以上的温度的工序。

[0022] 而且,本发明的目的在于有利地解决上述问题,本发明的纤维状碳纳米结构体的制造方法是制造上述的纤维状碳纳米结构体的任一种的纤维状碳纳米结构体的制造方法,其特征在于,包括将纤维状碳纳米结构体在惰性气体环境下加热至800°C以上的温度的工序。

[0023] 此外,本发明的表面改性纤维状碳纳米结构体的制造方法特征在于,包括对上述的纤维状碳纳米结构体的任一种实施表面改性处理、得到表面改性纤维状碳纳米结构体的工序。在此,上述表面改性处理可以是湿式氧化处理。

[0024] 发明效果

[0025] 根据本发明,能够提供一种容易进行表面改性处理的纤维状碳纳米结构体及其制造方法。

[0026] 此外,根据本发明,能够提供一种被良好地表面改性处理了的表面改性纤维状碳纳米结构体的制造方法。

附图说明

[0027] 图1是示意地示出温度微分曲线的峰的形状的图。

具体实施方式

[0028] 以下,对本发明的实施方式进行详细说明。

[0029] 在此,本发明的纤维状碳纳米结构体在实施例如氧化处理等表面改性处理时容易被表面改性。而且,将本发明的纤维状碳纳米结构体进行表面改性处理来得到的表面改性纤维状碳纳米结构体没有特别限定,能够在例如制备使表面改性纤维状碳纳米结构体在分散介质中分散而成的分散液时使用。

[0030] (纤维状碳纳米结构体)

[0031] 本发明的纤维状碳纳米结构体通过干燥空气环境中的热重分析得到的温度微分曲线的峰的半峰宽需要为38℃以上且小于90℃,峰的峰顶高度的1/10高度处的高温侧温度需要为658℃以上。而且,本发明的纤维状碳纳米结构体因为温度微分曲线的峰的半峰宽为38℃以上且小于90℃,峰的峰顶高度的1/10高度处的高温侧温度为658℃以上,所以在实施氧化处理等表面改性处理时被良好地表面改性。

[0032] 在此,作为纤维状碳纳米结构体,没有特别限定,可举出例如碳纳米管(CNT)等圆筒形状的碳纳米结构体、碳的六元环网络形成为扁平筒状而成的碳纳米结构体等非圆筒形状的碳纳米结构体。

[0033] 另外,本发明的纤维状碳纳米结构体可以单独包含一种上述的碳纳米结构体,也可以包含两种以上。

[0034] 在上述中,作为纤维状碳纳米结构体,优选包含CNT的纤维状碳纳米结构体。这是因为,包含CNT的纤维状碳纳米结构体在通过表面改性处理来提高分散性时可发挥特别优异的特性(例如,导电性、导热性、强度等)。

[0035] 另外,包含CNT的纤维状碳纳米结构体可以仅由CNT形成,也可以是CNT和除CNT以外的纤维状碳纳米结构体的混合物。

[0036] 而且,作为纤维状碳纳米结构体中的CNT,没有特别限定,能够使用单层碳纳米管和/或多层碳纳米管,CNT优选为单层至5层的碳纳米管,更优选为单层碳纳米管。这是因为,碳纳米管的层数越少,在通过表面改性处理来提高分散性时,越可以发挥特别优异的特性。

[0037] 在此,本发明的纤维状碳纳米结构体通过干燥空气环境中的热重分析得到的温度微分曲线的峰的半峰宽需要为38℃以上且小于90℃,纤维状碳纳米结构体的温度微分曲线的峰的半峰宽优选为40℃以上,更优选为49℃以下。此外,纤维状碳纳米结构体的温度微分曲线的峰的半峰宽优选为85℃以下,更优选为80℃以下。如果温度微分曲线的峰的半峰宽为优选的范围的上述下限以上,则能够除去促进空气氧化的杂质,如果温度微分曲线的峰的半峰宽为优选的范围的上述上限以下,则能够抑制纤维状碳纳米结构体在表面改性时的烧毁。

[0038] 此外,本发明的纤维状碳纳米结构体通过干燥空气环境中的热重分析得到的温度微分曲线的峰的峰顶高度的1/10高度处的高温侧温度需要为658℃以上,优选纤维状碳纳米结构体的温度微分曲线的峰的峰顶高度的1/10高度处的高温侧温度为660℃以上,更优选为665℃以上,进一步优选为673℃以上,更进一步优选为689℃以上,此外,通常为760℃以下。如果温度微分曲线的峰的峰顶高度的1/10高度处的高温侧温度为优选的范围的上述下限以上,则在实施氧化处理等表面改性处理时可被更良好地表面改性。

[0039] 此外,本发明的纤维状碳纳米结构体优选通过干燥空气环境下的热重分析得到的

温度微分曲线的峰的峰顶高度的7.5/10高度处的低温侧温度中的重量减少率为40重量%以下,更优选为38重量%以下,进一步优选为35重量%以下,更进一步优选为31重量%以下,再进一步优选为29重量%以下,此外,通常为10重量%以上。当温度微分曲线的峰的峰顶高度的7.5/10高度处的低温侧温度中的重量减少率为上述上限以下时,在实施氧化处理等表面改性处理时可被更良好地表面改性。

[0040] 进而,本发明的纤维状碳纳米结构体优选通过干燥空气环境中的热重分析得到的温度微分曲线的峰的峰顶温度为530℃以上,更优选为550℃以上,进一步优选为570℃以上,此外,优选小于730℃,更优选为710℃以下,进一步优选为690℃以下。当温度微分曲线的峰的峰顶温度为530℃以上且小于730℃时,在实施氧化处理等表面改性处理时可被更良好地表面改性。

[0041] 另外,热重曲线是纵轴为质量、横轴为温度的热重曲线,此外,热重曲线的一次微分曲线是纵轴为微分热重(DTG)、横轴为温度的温度微分曲线。

[0042] 然后,纤维状碳纳米结构体的温度微分曲线的峰的(i)半峰宽(℃)、(ii)峰顶高度的1/10高度处的高温侧温度(表1中的“b值”(℃)、(iii)峰的峰顶高度的7.5/10高度处的低温侧温度中的重量减少率(重量%)、以及(iv)峰顶温度(℃)能够通过变更纤维状碳纳米结构体的前处理条件(例如,前处理时的环境(真空环境或惰性气体环境)以及处理温度等)来调节。

[0043] 此外,纤维状碳纳米结构体的平均直径优选为1nm以上,优选为60nm以下,更优选为30nm以下,进一步优选为10nm以下。平均直径为上述范围内的纤维状碳纳米结构体在通过表面改性处理提高分散性时,可以发挥特别优异的特性。

[0044] 在此,在本发明中,“纤维状碳纳米结构体的平均直径”能够在透射型电子显微镜(TEM)图像上,对例如随机选择的20根纤维状碳纳米结构体测定直径(外径),算出数平均值来求出。

[0045] 此外,作为纤维状碳纳米结构体,优选使用直径的标准差(σ :样本标准差)乘3的值(3σ)相对于平均直径(A_v)的比($3\sigma/A_v$)超过0.20且小于0.80的纤维状碳纳米结构体,更优选使用 $3\sigma/A_v$ 超过0.25的纤维状碳纳米结构体,进一步优选 $3\sigma/A_v$ 超过0.50的纤维状碳纳米结构体。 $3\sigma/A_v$ 为超过0.20且小于0.80的纤维状碳纳米结构体在通过表面改性处理提高分散性时,可以发挥特别优异的特性。

[0046] 另外,纤维状碳纳米结构体的平均直径(A_v)以及标准差(σ)可以通过变更纤维状碳纳米结构体的制造方法、制造条件来调节,也可以通过组合多种由不同的制法得到的纤维状碳纳米结构体来调节。

[0047] 进而,纤维状碳纳米结构体优选平均长度为10 μm 以上,更优选为50 μm 以上,进一步优选为80 μm 以上,优选为600 μm 以下,更优选为550 μm 以下,进一步优选为500 μm 以下。平均长度在上述范围内的纤维状碳纳米结构体在通过表面改性处理提高分散性时,可以发挥特别优异的特性。

[0048] 另外,在本发明中,“纤维状碳纳米结构体的平均长度”能够在扫描型电子显微镜(SEM)图像上,对例如20根纤维状碳纳米结构体测定长度,算出数平均值来求出。

[0049] 在此,纤维状碳纳米结构体的长径比通常超过10。另外,纤维状碳纳米结构体的长径比能够通过使用扫描型电子显微镜或透射型电子显微镜,测定随机选择的20根纤维状碳

纳米结构体的直径和长度,算出直径与长度之比(长度/直径)的平均值来求出。

[0050] 此外,纤维状碳纳米结构体的BET比表面积优选为 $600\text{m}^2/\text{g}$ 以上,更优选为 $800\text{m}^2/\text{g}$ 以上,优选为 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 以下,更优选为 $1800\text{m}^2/\text{g}$ 以下,进一步优选 $1600\text{m}^2/\text{g}$ 以下。如果纤维状碳纳米结构体的BET比表面积为 $600\text{m}^2/\text{g}$ 以上,则在通过表面改性处理提高分散性时,可以发挥特别优异的特性。此外,如果纤维状碳纳米结构体的BET比表面积为 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 以下,则能够在表面改性处理时充分提高分散性。

[0051] 另外,在本发明中,“BET比表面积”是指使用BET法测定的氮吸附比表面积。

[0052] 此外,纤维状碳纳米结构体优选不进行开口处理,根据吸附等温线得到的t-曲线示出向上凸的形状。t-曲线示出向上凸的形狀的纤维状碳纳米结构体在通过表面改性处理提高分散性时,可以发挥特别优异的特性。

[0053] 另外,“t-曲线”能够在通过氮气吸附法测定的纤维状碳纳米结构体的吸附等温线中,将相对压力变换为氮气吸附层的平均厚度t(nm)来得到。即,根据将氮气吸附层的平均厚度t对相对压力P/P0绘制的已知的标准等温线,求出对应于相对压力的氮气吸附层的平均厚度t来进行上述变换,由此可得到纤维状碳纳米结构体的t-曲线(de Boer等人的t-曲线法)。

[0054] 另外,在本说明书中,“t-曲线”能够使用在本说明书的实施例中记载的方法求出。

[0055] 在此,在表面具有细孔的物质中,氮气吸附层的生长被分类为下面的(1)至(3)的过程。而且,由于下述的(1)至(3)的过程,t-曲线的斜率发生变化。

[0056] (1)向整个表面形成氮分子的单分子吸附层的过程

[0057] (2)形成多分子吸附层和伴随它的细孔内的毛细管凝缩填充过程

[0058] (3)向细孔被氮充满的表观上的非多孔性表面形成多分子吸附层过程

[0059] 而且,对于示出向上凸的形狀的t-曲线,在氮气吸附层的平均厚度t小的区域中,当与曲线位于经过原点的直线上的情况相比t变大时,曲线变成从该直线向下偏移的位置。具有该t-曲线形状的纤维状碳纳米结构体示出:纤维状碳纳米结构体的内部比表面积相对于总比表面积的比例大,在构成纤维状碳纳米结构体的碳纳米结构体中形成了多个开口。

[0060] 另外,纤维状碳纳米结构体的t-曲线的弯折点优选满足处于 $0.2 \leq t(\text{nm}) \leq 1.5$ 的范围,更优选处于 $0.45 \leq t(\text{nm}) \leq 1.5$ 的范围,进一步优选处于 $0.55 \leq t(\text{nm}) \leq 1.0$ 的范围。如果纤维状碳纳米结构体的t-曲线的弯折点处于该范围内,则在通过表面改性处理提高分散性时,可以发挥特别优异的特性。

[0061] 另外,“弯折点的位置”为上述的(1)的过程的近似直线A与上述的(3)的过程的近似直线B的交点。

[0062] 进而,纤维状碳纳米结构体优选根据t-曲线得到的内部比表面积S2相对于总比表面积S1的比($S2/S1$)为0.05以上且0.30以下。如果纤维状碳纳米结构体的 $S2/S1$ 的值为该范围内,则在通过表面改性处理提高分散性时,可以发挥特别优异的特性。

[0063] 在此,纤维状碳纳米结构体的总比表面积S1和内部比表面积S2能够根据其t-曲线求出。具体而言,首先,能够分别根据(1)过程的近似直线的斜率求出总比表面积S1,根据(3)过程的近似直线的斜率求出外部比表面积S3。然后,通过从总比表面积S1减去外部比表面积S3,能够算出内部比表面积S2。

[0064] 此外,纤维状碳纳米结构体的吸附等温线的测定、t-曲线的制作、以及基于t-曲线

的解析算出总比表面积S1和内部比表面积S2能够使用例如作为市售的测定装置的“BELSORP(注册商标)-mini”(MicrotracBEL Corp.制)进行。

[0065] 进而,作为纤维状碳纳米结构体,包含优选的CNT的纤维状碳纳米结构体优选在使用拉曼分光法进行评价时具有径向呼吸模式(RBM)的峰。另外,在仅由三层以上的多层碳纳米管形成的纤维状碳纳米结构体的拉曼光谱中,不存在RBM。

[0066] 此外,包含CNT的纤维状碳纳米结构体优选在拉曼光谱中的G带峰强度相对于D带峰强度相对的比(G/D比)为0.5以上且5.0以下。如果G/D比为0.5以上且5.0以下,则在通过表面改性处理提高分散性时,可以发挥特别优异的特性。

[0067] 另外,在本说明书中,“G/D比”能够使用下述方法求出。

[0068] <G/D比>

[0069] 使用显微激光拉曼系统(Thermo Fisher Scientific, Inc.制, NicoletAlmega XR)测定基材中心部附近的纤维状碳纳米结构体。

[0070] 而且,纤维状碳纳米结构体的碳纯度优选为98质量%以上,更优选为99质量%以上,进一步优选为99.9质量%以上。

[0071] 另外,在本说明书中,“碳纯度”能够使用下述方法求出。

[0072] <碳纯度>

[0073] 使用热重分析装置(TG),根据将纤维状碳纳米结构体在空气中升温至800℃时的减少重量求出碳纯度(=(到达800℃为止燃烧减少的重量/初始重量)×100(%))。

[0074] <前处理>

[0075] 前处理可以包括(i)将纤维状碳纳米结构体在真空环境下加热至120℃以上、优选190℃以上的温度(通常为300℃以下)的工序,也可以包括(ii)将纤维状碳纳米结构体在惰性气体环境下加热至800℃以上、优选900℃以上的温度(通常为1100℃以下)的工序,但是优选包括在真空下加热的工序。

[0076] 通过使处理温度为下限以上的温度,在实施氧化处理等表面改性处理时,更容易被表面改性,通过使处理温度为上限以下的温度,能够抑制纤维状碳纳米结构体的烧毁。

[0077] 作为惰性气体,可优选地举出例如氮、氩、氦等。

[0078] 另外,可以在进行了上述的(i)将纤维状碳纳米结构体在真空环境下加热至120℃以上的工序之后,进行上述的(ii)将纤维状碳纳米结构体在惰性气体环境下加热至800℃以上的工序,此外,也可以在进行了上述的(ii)将纤维状碳纳米结构体在惰性气体环境下加热至800℃以上的工序之后,进行上述的(i)将纤维状碳纳米结构体在真空环境下加热至120℃以上的工序。

[0079] 作为前处理的处理时间,优选为10分钟以上,更优选为1小时以上,进一步优选为3小时以上,优选为36小时以下,更优选为30小时以下,进一步优选为24小时以下。

[0080] 通过使处理时间为下限以上,能够除去促进空气氧化的杂质,通过使处理时间为上限以下,能够抑制纤维状碳纳米结构体的烧毁。

[0081] (表面改性纤维状碳纳米结构体的制造方法)

[0082] 在本发明的表面改性纤维状碳纳米结构体的制造方法中,对具有上述那样的规定性状的纤维状碳纳米结构体实施表面改性处理,得到表面改性纤维状碳纳米结构体。

[0083] <表面改性处理>

[0103] T_b :微分热重的值为 DTG_{max} 的1/2(h/2)的温度(°C)(高温侧, $T_b > T_a$)

[0104] T_c :微分热重的值为 DTG_{max} 的1/10(h/10)的温度(°C)(高温侧)

[0105] T_d :微分热重的值为 DTG_{max} 的7.5/10(7.5h/10)的温度(°C)(低温侧)

[0106] A:从 T_{ini} 到 T_d 的温度区域中的峰面积(峰积分值)

[0107] <表面改性处理性>

[0108] 在具有冷却管和搅拌桨的300mL烧瓶中加入0.80g的得到的纤维状碳纳米结构体(实施例1~4:前处理后的纤维状碳纳米结构体,比较例1~4:没有进行前处理的纤维状碳纳米结构体)、54.8g的离子交换水、以及83mL的以1:3(体积比)的比例含有硫酸(和光纯药公司制,浓度96~98%)与硝酸(和光纯药公司制,浓度69~70%)的混酸溶液之后,一边搅拌一边以内温110°C加热8小时。

[0109] 在50mL样品瓶中量取3.0g的得到的混酸处理(有时也称作“本处理”、“湿式氧化处理”)后的纤维状碳纳米结构体/混酸的溶液,添加27.0g的离子交换水稀释。除去了上清液之后,加入离子交换水使液体量为30mL。加入浓度0.1%的氨水,将pH调整为7.0之后,使用超音波照射装置(Branson Ultrasonics Co.,Ltd制,产品名“BRANSON5510”)以42Hz频率超音波照射50分钟,得到纤维状碳纳米结构体的分散液。

[0110] [分散液的评价]

[0111] 然后,使用离心分离机(Beckman Coulter Inc.制,产品名“OPTIMA XL100K”),对得到的分散液重复3次以20000G离心分离40分钟、回收上清液的循环,得到20mL的离心分离处理后的纤维状碳纳米结构体的分散液。对得到的分散液,目视确认有无凝聚物。

[0112] 此外,使用分光光度计(日本分光制,商品名“V670”),测量用离心分离机处理前的分散液的吸光度 Ab_1 (光程长1cm,波长550nm)和用离心分离机处理后的分散液的吸光度 Ab_2 (光程长1cm,波长550nm)。通过下述公式,通过求出离心分离处理带来的吸光度的下降率,评价纤维状碳纳米结构体的分散性。吸光度下降率越小(50%以下),表示纤维状碳纳米结构体越良好地被表面改性,纤维状碳纳米结构体的分散性越优异。

[0113] 吸光度下降率(%) = $\{1 - (Ab_2/Ab_1)\} \times 100$

[0114] [成型品(膜)的评价]

[0115] 此外,在用棒涂机#2将得到的分散液涂敷于玻璃基板之后,在130°C干燥10分钟,在玻璃基板上形成由纤维状碳纳米结构体形成的膜。

[0116] 然后,用光学显微镜(倍率100倍)观察得到的膜,通过确认在显微镜的视野中有无辨认到纤维状碳纳米结构体的凝聚块(直径30 μ m以上),评价纤维状碳纳米结构体的分散性。纤维状碳纳米结构体的凝聚块的数量越少,表示纤维状碳纳米结构体越良好地被表面改性,纤维状碳纳米结构体的分散性越优异。

[0117] [综合评价]

[0118] 将吸光度下降率为50%以下、分散液中没有凝聚物、并且膜中没有凝聚块的情况作为“优”,将“优”以外的情况作为“不合格”。

[0119] (实施例1)

[0120] 作为纤维状碳纳米结构体的取向聚集体(包含CNT的纤维状碳纳米结构体),使用作为单层碳纳米管的瑞翁纳米技术公司制“ZEONANO SG101”。对包含该CNT的纤维状碳纳米结构体进行前处理:使用具有油旋式真空泵的烘箱,在真空下以190°C加热15小时。

[0121] 然后,对得到的纤维状碳纳米结构体,评价(I)温度微分曲线的峰的(i)半峰宽(°C)、(ii)峰顶高度的1/10高度的处高温侧温度(b值)(°C)、(iii)峰顶高度的7.5/10高度处的低温侧温度的重量减少率(重量%)、和(iv)峰顶温度(°C);以及(II)表面改性处理性。结果示于表1。

[0122] (实施例2)

[0123] 在实施例1中,代替进行在真空下以190°C加热15小时的前处理,进行在真空下以120°C加热15小时的前处理,除此以外,与实施例1同样地进行,得到纤维状碳纳米结构体的取向聚集体(包含CNT的纤维状碳纳米结构体)。

[0124] 然后,对得到的纤维状碳纳米结构体,评价(I)温度微分曲线的峰的(i)半峰宽(°C)、(ii)峰顶高度的1/10高度处的高温侧温度(b值)(°C)、(iii)峰顶高度的7.5/10高度处的低温侧温度中的重量减少率(重量%)、和(iv)峰顶温度(°C);以及(II)表面改性处理性。结果示于表1。

[0125] (实施例3)

[0126] 在实施例1中,代替进行在真空下以190°C加热15小时的前处理,进行在氮环境下以900°C加热6小时的前处理,除此以外,与实施例1同样地进行,得到纤维状碳纳米结构体的取向聚集体(包含CNT的纤维状碳纳米结构体)。

[0127] 然后,对得到的纤维状碳纳米结构体,评价(I)温度微分曲线的峰的(i)半峰宽(°C)、(ii)峰顶高度的1/10高度处的高温侧温度(b值)(°C)、(iii)峰顶高度的7.5/10高度处的低温侧温度中的重量减少率(重量%)、和(iv)峰顶温度(°C);以及(II)表面改性处理性。结果示于表1。

[0128] (实施例4)

[0129] 在实施例1中,代替进行在真空下以190°C加热15小时的前处理,进行在氮环境下以800°C加热6小时的前处理,除此以外,与实施例1同样地进行,得到纤维状碳纳米结构体的取向聚集体(包含CNT的纤维状碳纳米结构体)。

[0130] 然后,对于得到的纤维状碳纳米结构体,评价(I)温度微分曲线的峰的(i)半峰宽(°C)、(ii)峰顶高度的1/10高度处的高温侧温度(b值)(°C)、(iii)峰顶高度的7.5/10高度处的低温侧温度的重量减少率(重量%)、和(iv)峰顶温度(°C);以及(II)表面改性处理性。结果示于表1。

[0131] (比较例1)

[0132] 对作为未进行在真空下加热的前处理的纤维状碳纳米结构体的取向聚集体(包含CNT的纤维状碳纳米结构体)的单层碳纳米管的瑞翁纳米技术公司制“ZEONANO SG101”,评价(I)温度微分曲线的峰的(i)半峰宽(°C)、(ii)峰顶高度的1/10高度处的高温侧温度(b值)(°C)、(iii)峰顶高度的7.5/10高度处的低温侧温度的重量减少率(重量%)、和(iv)峰顶温度(°C);以及(II)表面改性处理性。结果示于表1。

[0133] (比较例2)

[0134] 在比较例1中,使用作为纤维状碳纳米结构体的取向聚集体的单层碳纳米管的Ocsial公司制“Tuball”,除此以外,与比较例1同样地进行,对纤维状碳纳米结构体的取向聚集体(包含CNT的纤维状碳纳米结构体),评价(I)温度微分曲线的峰的(i)半峰宽(°C)、(ii)峰顶高度的1/10高度处的高温侧温度(b值)(°C)、(iii)峰顶高度的7.5/10高度处的低

温侧温度的重量减少率(重量%)、和(iv)峰顶温度(°C);以及(II)表面改性处理性。结果示于表1。

[0135] (比较例3)

[0136] 在比较例1中使用作为纤维状碳纳米结构体的取向聚集体的单层碳纳米管的 Signis SG-65i,除此以外,与比较例1同样地进行,对纤维状碳纳米结构体的取向聚集体(包含CNT的纤维状碳纳米结构体),评价(I)温度微分曲线的峰的(i)半峰宽(°C)、(ii)峰顶高度的1/10高度处的高温侧温度(b值)(°C)、(iii)峰顶高度的7.5/10高度处的低温侧温度中的重量减少率(重量%)、和(iv)峰顶温度(°C);以及(II)表面改性处理性。结果示于表1。

[0137] (比较例4)

[0138] 在比较例1中使用作为纤维状碳纳米结构体的取向聚集体的单层碳纳米管的名城纳米碳公司制“MEIJO eDIPS EC1.5”,除此以外,与比较例1同样地进行,对纤维状碳纳米结构体的取向聚集体(包含CNT的纤维状碳纳米结构体),评价(I)温度微分曲线的峰的(i)半峰宽(°C)、(ii)峰顶高度的1/10高度处的高温侧温度(b值)(°C)、(iii)峰顶高度的7.5/10高度处的低温侧温度的重量减少率(重量%)、和(iv)峰顶温度(°C);以及(II)表面改性处理性。结果示于表1。

[0139] [表1]

	纤维状碳纳米结构体					表面改性处理性			综合评价
	前处理	半峰宽	b值	重量减少率	峰顶温度	分散液		膜中的凝聚块	
						吸光度下降率	分散液中的凝聚物		
	°C	°C	重量%	°C	%				
[0140] 实施例1	真空190°C	49	689	29	633	22	无	无	优
实施例2	真空120°C	42	673	31	632	27	无	无	优
实施例3	氮900°C	39	659	35	628	40	无	无	优
实施例4	氮800°C	39	660	40	628	43	无	无	优
比较例1	没有	36	656	41	633	61	有	有	不合格
比较例2	没有	138	721	24	599	65	有	有	不合格
比较例3	没有	49	512	35	453	56	有	有	不合格
比较例4	没有	141	988	44	790	98	有	有	不合格

[0141] 由表1可知,实施例1~4的纤维状碳纳米结构体与比较例1~4的纤维状碳纳米结构体相比,被良好地表面改性,分散性优异(综合评价为“优”)。

[0142] 产业上的可利用性

[0143] 根据本发明,能够提供一种容易进行表面改性处理的纤维状碳纳米结构体及其制造方法。

[0144] 此外,根据本发明,能够提供一种被良好地表面改性处理的表面改性纤维状碳纳米结构体的制造方法。

[0145] 附图标记说明

[0146] T_{max} :峰顶温度(°C)

[0147] DTG_{max} :温度 T_{max} 的微分热重(%/°C)(峰顶高度h)

[0148] T_{ini} :峰的起点的温度(°C)

[0149] T_a :微分热重的值为 DTG_{max} 的1/2(h/2)的温度(°C)(低温侧)

[0150] T_b :微分热重的值为 DTG_{max} 的1/2(h/2)的温度(°C)(高温侧, $T_b > T_a$)

[0151] T_c :微分热重的值为 DTG_{max} 的1/10(h/10)的温度(°C)(高温侧)

[0152] T_d :微分热重的值为 DTG_{max} 的7.5/10(7.5h/10)的温度(°C)(低温侧)

[0153] A:从 T_{ini} 到 T_d 的温度区域中的峰面积(峰积分值)

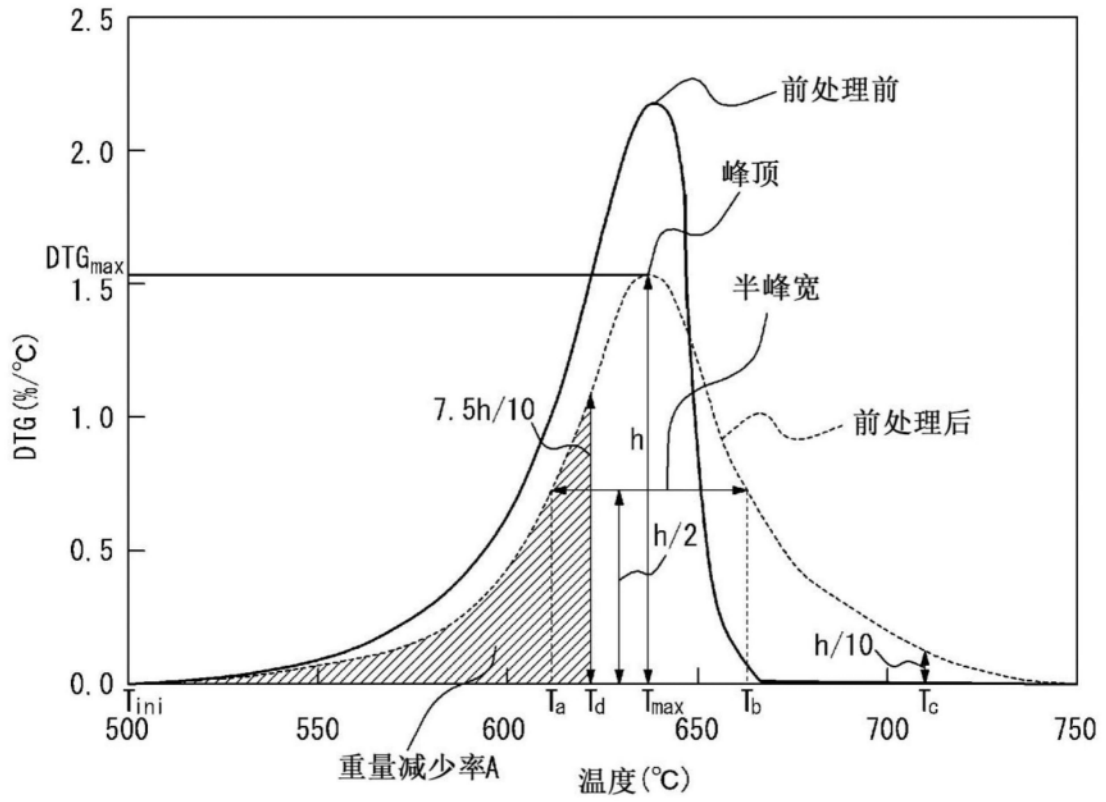


图1