

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4893955号  
(P4893955)

(45) 発行日 平成24年3月7日(2012.3.7)

(24) 登録日 平成24年1月6日(2012.1.6)

(51) Int.Cl. F 1  
C O 1 B 31/02 (2006.01) C O 1 B 31/02 I O 1 F

請求項の数 5 (全 8 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2007-135389 (P2007-135389)                  (22) 出願日 平成19年5月22日 (2007. 5. 22)                  (65) 公開番号 特開2008-290886 (P2008-290886A)                  (43) 公開日 平成20年12月4日 (2008. 12. 4)                  審査請求日 平成21年3月19日 (2009. 3. 19)</p>	<p>(73) 特許権者 301021533                  独立行政法人産業技術総合研究所                  東京都千代田区霞が関1-3-1                  (72) 発明者 大窪清吾                  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                  (72) 発明者 岡崎俊也                  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                  審査官 岡田 隆介                  (56) 参考文献 特表2000-516708 (JP, A)</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブの洗浄処理剤およびこれを用いたカーボンナノチューブの精製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルカリ成分が水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムであり、アルコール成分が炭素数 1 ~ 4 の脂肪族アルコールであるアルカリ性アルコール溶液からなり、アモルファスカーボン、金属触媒微粒子、及びグラファイト微粒子のうち少なくとも 1 種を洗浄処理物質（酸性水溶液での環流で生成した物質を除く）とすることを特徴とするカーボンナノチューブの洗浄処理剤。

【請求項 2】

粗カーボンナノチューブを請求項 1 に記載の洗浄処理剤で洗浄処理し、それに含まれる不純物を除去し、さらに有機溶媒による洗浄処理を繰り返すことを特徴とする粗カーボンナノチューブの精製方法。

【請求項 3】

前記有機溶媒がアルコール系溶媒、含窒素複素環系溶媒又は含窒素脂肪族アミド系溶媒である、請求項 2 に記載の粗カーボンナノチューブの精製方法。

【請求項 4】

前記洗浄処理を超音波の雰囲気下で行う、請求項 2 又は 3 に記載の粗カーボンナノチューブの精製方法。

【請求項 5】

前記粗カーボンナノチューブがアーク放電法により作成されたものである、請求項 2 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の粗カーボンナノチューブの精製方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、カーボンナノチューブを高純度化するために用いられるカーボンナノチューブの洗浄処理に関する。

**【背景技術】****【0002】**

カーボンナノチューブはナノメートルサイズで円筒状の構造を持った炭素からなる構造体の名称であり、一層からなる単層ナノチューブと入れ子構造の多層ナノチューブが存在する。

10

**【0003】**

一般に、これらのカーボンナノチューブ特に単層カーボンナノチューブはアーク放電法、レーザー蒸発法、化学気相成長法などによって作製される。

しかしながら、いずれの方法においても、得られる粗カーボンナノチューブはカーボンナノチューブ以外に、アモルファスカーボン、金属触媒微粒子、グラファイトナノ微粒子などの不純物が含まれてしまう。

**【0004】**

このため、高純度のカーボンナノチューブを得るための幾つかの方法が提案されているが、これまでの方法は、高温空気中での酸化、酸処理などを組み合わせるものであり（特許文献1-5）、このような処理法ではナノチューブそれ自体も損傷を受けるため、ある程

20

**【0005】**

したがって、たとえ、純度の低い粗カーボンナノチューブであっても、これを精製対象とすることができ、しかも該カーボンナノチューブに対しては損傷を与えないで比較的簡便に高効率でこれを高純度に精製する方法が強く求められている。

**【0006】**

**【特許文献1】**特開2006-27980号公報

**【特許文献2】**特開2002-265209号公報

**【特許文献3】**特開2003-277032号公報

**【特許文献4】**特開2003-89510号公報

**【特許文献5】**特開2003-81616号公報

30

**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0007】**

本発明の目的は、純度の低い粗カーボンナノチューブであっても、これを精製対象とすることができ、しかも該カーボンナノチューブに対しては損傷を与えないで比較的簡便に高効率でこれを高純度に精製することができる、粗カーボンナノチューブの洗浄処理剤およびこの洗浄処理剤を用いて粗カーボンナノチューブを簡便に精製する方法を提供することにある。

40

**【課題を解決するための手段】****【0008】**

本発明者等は上記課題を解決するために鋭意検討した結果、意外にもアルカリ性アルコール溶液が上記課題に対して極めて有効であることを知見し本発明に到達するに至った。

すなわち、この出願によれば、以下の発明が提供される。

1 アルカリ性アルコール溶液を必須成分とすることを特徴とするカーボンナノチューブの洗浄処理剤。

2 アルカリ性アルコール溶液のアルカリ成分が水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムであり、アルコール成分が炭素数1～4の脂肪族アルコールであることを特徴とする

1 に記載のカーボンナノチューブの洗浄処理剤。

50

3 粗カーボンナノチューブを 1 又は 2 に記載の洗浄処理剤で洗浄処理し、それに含まれる不純物を除去することを特徴とする粗カーボンナノチューブの精製方法。

4 洗浄処理剤での洗浄処理後、さらに有機溶媒による洗浄処理を繰り返すことを特徴とする 3 に記載の粗カーボンナノチューブの精製方法。

5 有機溶媒がアルコール系溶媒、含窒素複素環系溶媒又は含窒素脂肪族アミド系溶媒であることを特徴とする 4 に記載の粗カーボンナノチューブの精製方法。

6 洗浄処理を超音波の雰囲気下で行うことを特徴とする 3 ~ 5 の何れかに記載の粗カーボンナノチューブの精製方法。

7 粗カーボンナノチューブがアーク放電法により作成されたものであることを特徴とする 3 ~ 6 の何れかに記載の粗カーボンナノチューブの精製方法。

10

【発明の効果】

【0009】

本発明のカーボンナノチューブの洗浄処理剤は、純度の低い粗カーボンナノチューブであっても、これを精製対象とすることができ、しかも該カーボンナノチューブに対しては損傷を与えないで比較的簡便に高効率でこれを高純度に精製することができる。

また、本発明のカーボンナノチューブの精製方法によれば、初期純度の低い粗カーボンナノチューブから、高純度のカーボンナノチューブを、温和な条件下で、効率よく精製することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

20

カーボンナノチューブの洗浄処理剤はアルカリ性アルコール溶液を必須成分とすることを特徴とする。

アルカリ性アルコール溶液とは、水酸化アルカリをアルコールに溶解させた溶液を意味する。

本発明者の検討によれば、このアルカリ性アルコール溶液は、アモルファスカーボンなどの表面を改質し有機溶媒に対する分散性を向上させる機能を有することから、カーボンナノチューブ以外の炭素不純物を効果的に分離することができることが判明した。

【0011】

アルカリ成分としては、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムが用いられ、アルコール成分として、炭素数 1 ~ 4 の脂肪族アルコールが用いられる。具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどを例示される。

30

【0012】

アルカリ成分とアルコール成分の使用割合に特に制限はないが、アルカリ性アルコール溶液中のアルカリ成分の濃度を  $1\mu\text{M}$  程度好ましくは、 $0.1\text{M}$  程度とするのがよい。

【0013】

本発明の粗カーボンナノチューブの精製方法は、粗カーボンナノチューブを上記洗浄処理剤で洗浄処理し、それに含まれる不純物を除去することを特徴としている。

【0014】

精製の対象となる粗カーボンナノチューブは、特に制限されず、アーク放電法、レーザー蒸発法、化学気相成長法などのいずれの方法によるものであってもよい。本発明で好ましく使用される粗カーボンナノチューブは、アモルファスカーボンの含有率およびカーボンナノチューブ壁の結晶性の観点からみて、アーク放電法により作製されたものである。

40

いずれの方法においても、得られる粗カーボンナノチューブには、アモルファスカーボン、金属触媒微粒子、グラファイトナノ微粒子などの不純物が含まれる。

【0015】

これらの不純物を含む粗カーボンナノチューブを、上記アルコール性アルカリ水溶液で処理すると、アモルファスカーボン、金属触媒微粒子、グラファイトナノ微粒子などの不純物はアルコール溶液に分散溶解するが、(精製)カーボンナノチューブはこれらの溶液に溶解しなくなる。このため、洗浄処理後の分散液をたとえばろ過などの分離操作に付せば、ろ過物としてカーボンナノチューブが、ろ液として、アモルファスカーボン、金

50

属触媒微粒子、グラファイトナノ微粒子などの不純物を含むアルコール溶液が得られる。

したがって、このろ過物を塩酸などで精製処理し、ついで乾燥することにより精製された高純度のカーボンナノチューブを得ることができる。

【0016】

また、本発明の精製方法においては、得られるカーボンナノチューブの純度を向上するために、上記洗浄処理剤での洗浄処理と精製処理とを所望の回数繰り返すことが好ましい。

また、上記洗浄処理剤での洗浄処理を、コストやカーボンナノチューブの損耗度を考慮し、必要最小限度とし、その代替手段として極性有機溶媒による洗浄処理工程を組み合わせることもできる。

たとえば、粗カーボンナノチューブの精製処理法として、一回目はアルコール性アルカリ水溶液での洗浄処理を行い、2回目以降は極性有機溶媒で処理する方法が採られる。

【0017】

具体的には、粗カーボンナノチューブをアルコール性アルカリ水溶液で洗浄処理した後の分散液を濾別し、そのろ過物（固体）を極性有機溶媒で洗浄し、得られる分散液を再度濾別し、そのろ過物（固体）を極性有機溶媒で洗浄する工程を所望回数繰り返し実施する方法などが挙げられる。

【0018】

極性有機溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール系溶媒、ピリジンなどの含窒素複素環系溶媒又はN,N-ジメチルホルムアミドなどの含窒素脂肪族アミド系溶媒が挙げられる。

【0019】

また、本発明においては、上記洗浄処理を超音波の雰囲気下で行うことが好ましい。これは、ナノチューブの表面に付着した不純物炭素を効率良く分散し、またこれら不純物炭素の粒子径を小さくできること等による。

この超音波処理には、たとえば市販の超音波洗浄機を利用すればよい。

本発明においては、更に純度を向上させるために、過酸化水素や硝酸中での加熱還流、空气中酸化による精製を行っても良い。

【実施例】

【0020】

本発明を以下の実施例により更に詳細に説明する。

【0021】

実施例1

[粗単層カーボンナノチューブの精製]

粗単層カーボンナノチューブ（APJ-A、名城ナノカーボン製）100mgを、空气中、350で30分加熱した。残留物を水酸化ナトリウムのメタノール溶液（0.2g/100ml）に分散し、攪拌後1時間静置した。吸引濾過により沈殿を濾別し、100mlのアルコールに5分間超音波分散させた。テフロンメンブラン（オムニポアメンブラン、ポア径1 $\mu$ m、直径47mm、ミリポア製）を用いて限外濾過をおこなった。

この沈殿を回収し100mlのアルコールに5分間超音波分散させて、テフロンメンブラン（オムニポアメンブラン、ポア径1 $\mu$ m、直径47mm、ミリポア製）を用いて限外濾過をおこなった。この操作を濾液が透明になるまでおこなった。

沈殿を回収し100mlのエタノールに5分間超音波分散させた。テフロンメンブラン（オムニポアメンブラン、ポア径10 $\mu$ m、直径47mm、ミリポア製）を用いて限外濾過をおこなった。この操作を濾液が透明になるまで繰り返し行った。

その後、固形物を濾別し、蒸留水50mlに超音波分散し、濃塩酸50mlを加えて攪拌後、1日程度静置して触媒金属を溶解させた。

本精製操作により7.2mgの試料を得た。

【0022】

[得られた単層カーボンナノチューブのTEM画像による分析]

10

20

30

40

50

上記で得た精製試料について透過型電子顕微鏡（TEM、JEM-1010、日本電子製）による形態観察を行った。比較のため、未精製単層カーボンナノチューブについても形態観察を行った。それらのTEM画像を図1および2に示す。

図2に示すように、未精製試料では金属微粒子、アモルファスカーボンが非常に多いことが分かる。それに対して精製後の試料（図1）では、大部分の触媒金属微粒子、アモルファスカーボンが除去され、単層カーボンナノチューブの割合が大きくなっていることが分かる。

【0023】

[得られた単層カーボンナノチューブの熱重量分析（TGA）による分析]

得られた精製試料について熱重量分析（TGA）による試料組成分析を行った。この方法では空气中で試料を加熱し、そのときの重量変化を調べるものである。未精製試料、精製試料それぞれの重量の温度プロファイルを図3に示す。

図3の点線で示される未精製単層カーボンナノチューブ試料では、温度約300 から350 にかけて急激な重量減少が観察され、この重量減少分をアモルファスカーボンの燃焼に起因させることができる。約420 から550 にかけての重量減少がカーボンナノチューブの燃焼に対応する。それ以上の温度においても残留した重量は、金属触媒微粒子に対応する。未精製の試料におけるカーボンナノチューブの割合は約37重量%と見積もられる。本精製法によって得られた試料についても熱重量分析（図3実線）を行うと、カーボンナノチューブの燃焼に対応する重量減少は約480 から約670 の範囲で起こっていることが分かる。本精製法によって得られた試料中のカーボンナノチューブの割合は約78重量%と見積もられる。評価結果を表1に示す。

【0024】

【表1】

重量%	アモルファスカーボン	カーボンナノチューブ	金属触媒
精製前試料	33.0	33.5	30.5
精製後試料	13.9	77.8	8.3

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】本実施例に係る精製後の単層カーボンナノチューブのTEM画像

【図2】比較例に係る未精製の単層カーボンナノチューブのTEM画像

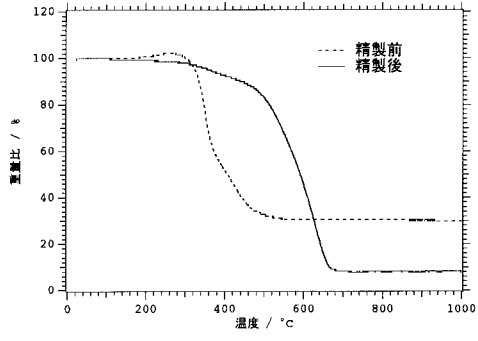
【図3】精製前後での単層カーボンナノチューブ熱重量分析チャート

10

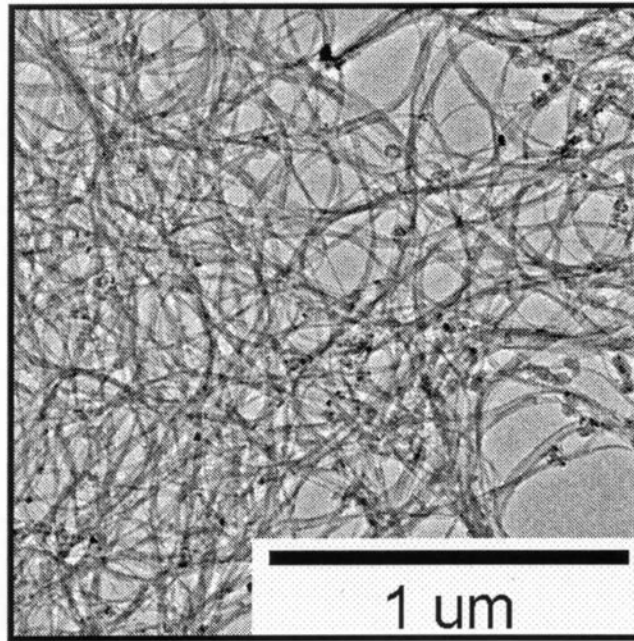
20

30

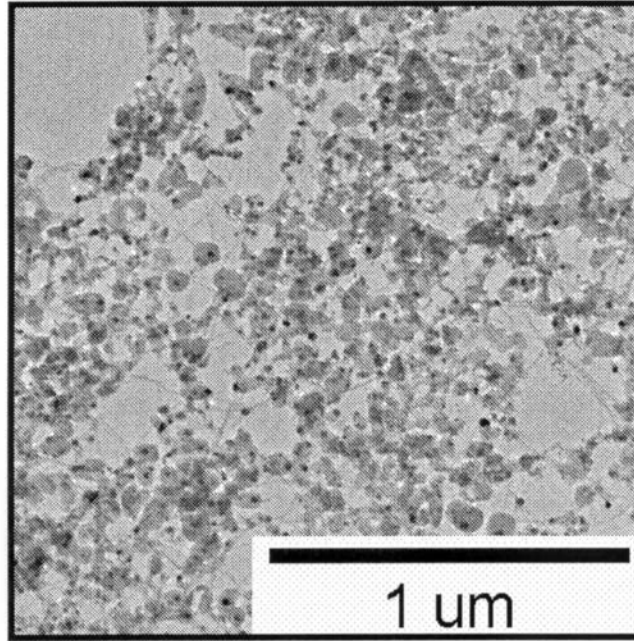
【 図 3 】



【 図 1 】



【 図 2 】



---

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C01B 31/00 - 31/36

WPI

JSTPlus(JDreamII)

JST7580(JDreamII)