(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2006-342011
(P2006-342011A)
(43)公開日　平成18年12月21日(2006.12.21)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C01B 31/02	(2006.01)	C01B	31/02	101F	4G146
D01F 9/127	(2006.01)	D01F	9/127	ZNM	4L037
D01F 9/24	(2006.01)	D01F	9/24		5H018
H01M 4/96	(2006.01)	H01M	4/96	B	

審査請求 未請求　請求項の数 11　ＯＬ　（全 9 頁）

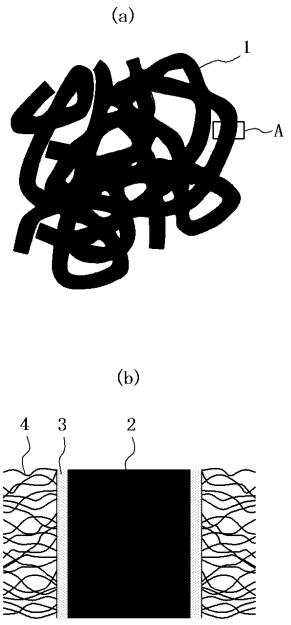
(21)出願番号　特願2005-167905 (P2005-167905)
(22)出願日　平成17年6月8日 (2005.6.8)

(71)出願人　000005278
株式会社ブリヂストン
東京都中央区京橋１丁目１０番１号
(74)代理人　100072051
弁理士　杉村　興作
(74)代理人　100101096
弁理士　徳永　博
(74)代理人　100086645
弁理士　岩佐　義幸
(74)代理人　100107227
弁理士　藤谷　史朗
(74)代理人　100114292
弁理士　来間　清志
(74)代理人　100119530
弁理士　冨田　和幸

最終頁に続く

(54)【発明の名称】カーボンナノチューブ－炭素繊維複合体及びその製造方法

(57)【要約】
【課題】高い表面積及び水素吸蔵能を有するカーボンナノチューブ系の新規材料の製造方法を提供する。
【解決手段】(i)芳香族化合物を重合させてフィブリル状ポリマーを生成させる工程と、(ii)前記フィブリル状ポリマーを焼成して３次元連続状の炭素繊維２を生成させる工程と、(iii)前記３次元連続状の炭素繊維２に金属を担持する工程と、(iv)前記金属が担持された３次元連続状の炭素繊維２上にカーボンナノチューブ４を生成させる工程とを含むカーボンナノチューブ－炭素繊維複合体１の製造方法である。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
(i)芳香族化合物を重合させてフィブリル状ポリマーを生成させる工程と、
(ii)前記フィブリル状ポリマーを焼成して３次元連続状の炭素繊維を生成させる工程と、
(iii)前記３次元連続状の炭素繊維に金属を担持する工程と、
(iv)前記金属が担持された３次元連続状の炭素繊維上にカーボンナノチューブを生成させる工程と
を含むカーボンナノチューブ－炭素繊維複合体の製造方法。
【請求項２】
前記(i)工程における重合が電解酸化重合であることを特徴とする請求項１に記載のカーボンナノチューブ－炭素繊維複合体の製造方法。
【請求項３】
前記(i)工程における重合を基板上で行うことを特徴とする請求項１に記載のカーボンナノチューブ－炭素繊維複合体の製造方法。
【請求項４】
前記(i)工程で用いる芳香族化合物が、芳香族アミノ化合物及び複素環式化合物から選択された少なくとも一種の化合物を含むことを特徴とする請求項１に記載のカーボンナノチューブ－炭素繊維複合体の製造方法。
【請求項５】
前記芳香族化合物が、アニリン、ピロール、チオフェン及びそれらの誘導体からなる群から選択された少なくとも一種の化合物であることを特徴とする請求項４に記載のカーボンナノチューブ－炭素繊維複合体の製造方法。
【請求項６】
前記(ii)工程における焼成を非酸化性雰囲気中で行うことを特徴とする請求項１に記載のカーボンナノチューブ－炭素繊維複合体の製造方法。
【請求項７】
前記(iii)工程における金属の担持をメッキ法又はスパッタ成膜法で行うことを特徴とする請求項１に記載のカーボンナノチューブ－炭素繊維複合体の製造方法。
【請求項８】
前記(iii)工程で担持する金属がＣｏ又はＦｅであることを特徴とする請求項１に記載のカーボンナノチューブ－炭素繊維複合体の製造方法。
【請求項９】
前記(iv)工程において、熱ＣＶＤ法又はプラズマＣＶＤ法でカーボンナノチューブを生成させることを特徴とする請求項１に記載のカーボンナノチューブ－炭素繊維複合体の製造方法。
【請求項１０】
請求項１～１０のいずれかに記載の方法で製造されたカーボンナノチューブ－炭素繊維複合体。
【請求項１１】
請求項１０に記載のカーボンナノチューブ－炭素繊維複合体からなる水素吸蔵体。
【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－炭素繊維複合体の製造方法及び該方法で得られたカーボンナノチューブ－炭素繊維複合体、並びに該複合体を用いた水素吸蔵体に関し、特に高い表面積を有し、水素吸蔵能に優れたカーボンナノチューブ－炭素繊維複合体に関するものである。
【背景技術】
【０００２】

昨今、発電効率が高く、環境への負荷が小さい電池として、燃料電池が注目を集めており、広く研究開発が行われている。そして、燃料電池の普及のために、軽量で水素吸蔵能の高い水素吸蔵体が求められており、かかる水素吸蔵体としてカーボンナノチューブが有望視されている。

【０００３】

上記カーボンナノチューブは、ナノメートルオーダーのチューブ状の形態を有しており、該チューブの内部又は各カーボンナノチューブの間に水素を吸着・吸蔵することができる。そのため、カーボンナノチューブを水素吸蔵体として使用する場合は、カーボンナノチューブの表面積を拡大することで、水素吸蔵量を増大させることが可能となる。

【０００４】

ところで、上記カーボンナノチューブは、例えば、真空中で加熱した平坦な基板の表面にカーボンナノチューブの原料ガスを供給し、ＣＶＤ法等により基板の表面にカーボンナノチューブを成長させる等して合成される。

【０００５】

しかしながら、従来の方法でカーボンナノチューブを平板上で合成した場合、得られるカーボンナノチューブの表面積は、使用する平板の面積に比例する傾向がある。そのため、従来の方法では、カーボンナノチューブの表面積を大幅に向上させることができず、水素吸蔵能に限界があった。

【０００６】

【非特許文献１】「応用物理」，第７１巻，第３号（２００２年３月号）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

そこで、本発明の目的は、上記従来技術の問題を解決し、高い表面積及び水素吸蔵能を有するカーボンナノチューブ系の新規材料及びその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【０００８】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、網目状の微細構造を有する３次元連続状の炭素繊維上にカーボンナノチューブを成長させることで、３次元連続状の炭素繊維よりも更に微細な構造を有するカーボンナノチューブが炭素繊維上に形成され、カーボンナノチューブの表面積が大幅に増大し、水素吸蔵量が大幅に増加することを見出し、本発明を完成させるに至った。

【０００９】

即ち、本発明のカーボンナノチューブ－炭素繊維複合体の製造方法は、

(i)芳香族化合物を重合させてフィブリル状ポリマーを生成させる工程と、

(ii)前記フィブリル状ポリマーを焼成して３次元連続状の炭素繊維を生成させる工程と、

(iii)前記３次元連続状の炭素繊維に金属を担持する工程と、

(iv)前記金属が担持された３次元連続状の炭素繊維上にカーボンナノチューブを生成させる工程と

を含むことを特徴とする。

【００１０】

本発明のカーボンナノチューブ－炭素繊維複合体の製造方法の好適例においては、前記(i)工程における重合が電解酸化重合である。

【００１１】

本発明のカーボンナノチューブ－炭素繊維複合体の製造方法の他の好適例においては、前記(i)工程における重合を基板上で行う。

【００１２】

本発明のカーボンナノチューブ－炭素繊維複合体の製造方法の他の好適例においては、前記(i)工程で用いる芳香族化合物が、芳香族アミノ化合物及び複素環式化合物から選択

される少なくとも一種の化合物を含む。ここで、該芳香族化合物としては、アニリン、ピロール、チオフェン及びそれらの誘導体が好ましい。

【００１３】

本発明のカーボンナノチューブ－炭素繊維複合体の製造方法の他の好適例においては、前記(ii)工程における焼成を非酸化性雰囲気中で行う。

【００１４】

本発明のカーボンナノチューブ－炭素繊維複合体の製造方法の他の好適例においては、前記(iii)工程における金属の担持をメッキ法又はスパッタ成膜法で行う。

【００１５】

本発明のカーボンナノチューブ－炭素繊維複合体の製造方法の他の好適例においては、前記(iii)工程で担持する金属がＣｏ又はＦｅである。

【００１６】

本発明のカーボンナノチューブ－炭素繊維複合体の製造方法の他の好適例においては、前記(iv)工程において、熱ＣＶＤ法又はプラズマＣＶＤ法でカーボンナノチューブを生成させる。

【００１７】

また、本発明のカーボンナノチューブ－炭素繊維複合体は、上記の方法で製造されたものであることを特徴とし、水素吸蔵体として利用できる。

【発明の効果】

【００１８】

本発明によれば、網目状の微細構造を有する３次元連続状の炭素繊維上にカーボンナノチューブを成長させることで、高い表面積を有するカーボンナノチューブ－炭素繊維複合体を製造することができる。また、得られたカーボンナノチューブ－炭素繊維複合体は、表面積が非常に高いため、水素吸蔵体として好適に利用することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１９】

以下に、本発明を詳細に説明する。本発明のカーボンナノチューブ－炭素繊維複合体の製造方法は、(i)芳香族化合物を重合させてフィブリル状ポリマーを生成させる工程と、(ii)前記フィブリル状ポリマーを焼成して３次元連続状の炭素繊維を生成させる工程と、(iii)前記３次元連続状の炭素繊維に金属を担持する工程と、(iv)前記金属が担持された３次元連続状の炭素繊維上にカーボンナノチューブを生成させる工程とを含むことを特徴とする。

【００２０】

本発明のカーボンナノチューブ－炭素繊維複合体の製造方法においては、(i)工程で、芳香族化合物を重合させてフィブリル状ポリマーを生成させる。該芳香族化合物の重合法としては、酸化重合法が好ましく、該酸化重合法としては、電解酸化重合法及び化学的酸化重合法が挙げられ、電解酸化重合法が特に好ましい。ここで、芳香族化合物としては、芳香族アミノ化合物、複素環式化合物を挙げることができ、芳香族アミノ化合物として、具体的には、アニリン及びアニリン誘導体が好まく、複素環式化合物として、具体的には、ピロール、チオフェン及びこれらの誘導体が好ましい。これら芳香族化合物は、一種単独で用いてもよいし、二種以上の混合物として用いてもよい。

【００２１】

上記フィブリル状ポリマーは、通常、直径が30nm～数百nmであり、好ましくは40nm～500nmであり、長さが0.5μm～100mmで、好ましくは1μm～10mmである。

【００２２】

例えば、上記フィブリル状ポリマーを電解酸化重合法で製造する場合、原料の芳香族化合物と共に、酸を混在させることが好ましい。この場合、酸の負イオンがドーパントとして合成されるフィブリル状ポリマー中に取り込まれ、導電性に優れたフィブリル状ポリマーが得られ、このフィブリル状ポリマーを用いることにより最終的に得られる炭素繊維の導電性を向上させることができる。なお、重合の際に混在させる酸としては、特に限定さ

れるものではなく、HBF_4、H_2SO_4、HCl、$HClO_4$等を例示することができ、該酸の濃度は、0.1～3mol/Lの範囲が好ましく、0.5～2.5mol/Lの範囲が更に好ましい。

【００２３】

上記電解酸化重合によりフィブリル状ポリマーを得る場合には、芳香族化合物を含む溶液中に、作用極及び対極を浸漬し、両極間に上記芳香族化合物の酸化電位以上の電圧を印加するか、または該芳香族化合物が重合するのに充分な電圧が確保できるような条件の電流を通電すればよく、これにより作用極上にフィブリル状ポリマーが生成する。ここで、作用極及び対極としては、ステンレススチール、白金、カーボン等の良導電性物質からなる板や多孔質材などを用いることができる。また、電解酸化重合における電流密度は、0.1～1000mA/cm^2の範囲が好ましく、0.2～100mA/cm^2の範囲が更に好ましく、芳香族化合物の電解溶液中の濃度は、0.05～3mol/Lの範囲が好ましく、0.25～1.5mol/Lの範囲が更に好ましい。なお、電解溶液には、上記成分に加え、ｐＨを調製するために可溶性塩等を適宜添加してもよい。

【００２４】

上記芳香族化合物の重合は、基板上で行うことが好ましい。ここで、基板としては、カーボンペーパー等が挙げられ、例えば、電解酸化重合法において、該基板を上記作用極として用いることで、基板上にフィブリル状ポリマーを生成させることができる。基板上で重合を行い、基板上にフィブリル状ポリマーを生成させた場合、後工程の作業が容易になる。

【００２５】

本発明の製造方法では、上記のようにして得られたフィブリル状ポリマーを水や有機溶剤等の溶媒で洗浄し、乾燥させて、次工程に用いることが好ましい。ここで、乾燥方法としては、特に制限されるものではないが、風乾、真空乾燥の他、流動床乾燥装置、気流乾燥機、スプレードライヤー等を使用した方法を例示することができる。

【００２６】

本発明の製造方法においては、(ii)工程で、前記フィブリル状ポリマーを焼成して３次元連続状の炭素繊維を生成させる。ここで、フィブリル状ポリマーの焼成は、非酸化性雰囲気中行うことが好ましい。非酸化性雰囲気としては、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、ヘリウム雰囲気等を挙げることができ、場合によっては水素雰囲気とすることもできる。なお、非酸化性雰囲気は、フィブリル状ポリマーが完全に消失されない限り、少量の酸素を含んでもよい。また、焼成条件としては、特に限定されるものではなく、目的に応じて適宜設定すればよく、例えば、温度500～3000℃、好ましくは600～2800℃で、0.5～6時間焼成することが好ましい。

【００２７】

上記炭素繊維は、直径が30nm～数百nm、好ましくは40nm～500nmであり、長さが0.5μm～100mm、好ましくは1μm～10mmであり、表面抵抗が10^6～10^{-2}Ω、好ましくは10^4～10^{-2}Ωである。また、該炭素繊維は、残炭率が95～30%、好ましくは90～40%である。なお、上記のようにして得られる炭素繊維は、カーボン全体が３次元に連続した網目構造を有する。

【００２８】

本発明の製造方法においては、(iii)工程で、前記３次元連続状の炭素繊維に金属を担持する。ここで、上記金属の担持法としては、特に限定されるものではなく、例えば、含浸法、電気メッキ法（電解還元法）、無電解メッキ法、スパッタ成膜法等が挙げられる。ここで、担持する金属としては、カーボンナノチューブの生成反応に対して触媒作用を有するものであればよく、例えば、Ｃｏ，Ｆｅ，Ｎｉ，Ｐｔ等が挙げられ、Ｃｏ及びＦｅが好ましい。また、金属担持量は、特に限定されるものではなく、炭素繊維1gに対して0.001μg～0.1mgの範囲が好ましい。

【００２９】

本発明の製造方法においては、(iv)工程で、前記金属が担持された３次元連続状の炭素繊維上にカーボンナノチューブ（ＣＮＴ）を生成させる。ここで、カーボンナノチューブ

の成長方法としては、熱ＣＶＤ法及びプラズマＣＶＤ法が好ましい。

【００３０】

例えば、熱ＣＶＤ法でカーボンナノチューブを成長させる場合は、上記金属が担持された炭素繊維を反応器に仕込み、所望の温度下で、炭素源となる炭化水素ガスとキャリアガスとの混合ガスを反応器に流通させればよい。ここで、炭化水素ガスとしては、メタンガス、アセチレンガス等が挙げられ、キャリアガスとしては、ヘリウムガス、アルゴンガス、窒素ガス等が挙げられる。また、反応器の温度は、特に限定されるものではないが、500～1000℃程度が好ましい。

【００３１】

上記のようにして炭素繊維上に形成されたカーボンナノチューブ（ＣＮＴ）は、炭素原子が筒状に結合した巨大分子であり、高い導電性を有する。通常のグラファイトは、蜂の巣状に結合した炭素原子が平面状に広がった層（グラフェンシート）が積み重なってできているが、ＣＮＴはグラフェンシートが円筒状に丸まった構造をしている。なお、グラフェンシート１層が筒状になったものを単層ＣＮＴ（ＳＷＮＴ）、２層以上が同心円状に筒状になったものを多層ＣＮＴ（ＭＷＮＴ）と呼ぶが、上記カーボンナノチューブは、ＳＷＮＴ、ＭＷＮＴのいずれでもよい。また、炭素繊維上に形成されたカーボンナノチューブの直径は、特に制限されず、通常0.7nm～30nmの範囲であり、長さは通常3nm～3μmの範囲である。

【００３２】

また、上記のようにして得られたカーボンナノチューブ－炭素繊維複合体のカーボンナノチューブは、端部が閉じた構造を有するため、適宜、端部を破壊することで、チューブ内にも水素を吸着させることが可能となる。ここで、カーボンナノチューブの端部の破壊方法としては、特に制限は無く、硝酸と塩酸の混合溶液で化学的に処理する方法や、レーザー光を照射する方法等が挙げられる。

【００３３】

本発明のカーボンナノチューブ－炭素繊維複合体は、上記の方法で製造されたことを特徴とし、水素吸蔵体として好適に利用できる。また、該水素吸蔵体は、燃料電池等種々の用途に使用することができる。

【００３４】

次に、本発明のカーボンナノチューブ－炭素繊維複合体の構造を図１を参照しながら詳細に説明する。図１の（ａ）は、本発明のカーボンナノチューブ－炭素繊維複合体の一例の模式図であり、図１の（ｂ）は、図１の（ａ）中のＡ部分の拡大図である。図１の（ａ）に示すカーボンナノチューブ－炭素繊維複合体１は、３次元連続状で網目状の構造を有する。該カーボンナノチューブ－炭素繊維複合体１は、図１の（ｂ）に示すように、３次元連続状の炭素繊維２の表面に金属触媒層３が形成されており、該金属触媒層３の表面からカーボンナノチューブ４が成長している。該カーボンナノチューブ４は、カーボンナノチューブ同士が絡み合った構造を有しており、３次元連続状の炭素繊維の網目構造よりも更に微細な網目構造を形成している。そのため、本発明のカーボンナノチューブ－炭素繊維複合体は、表面積が非常に広く、水素を多量に吸着することができる。

【実施例】

【００３５】

以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

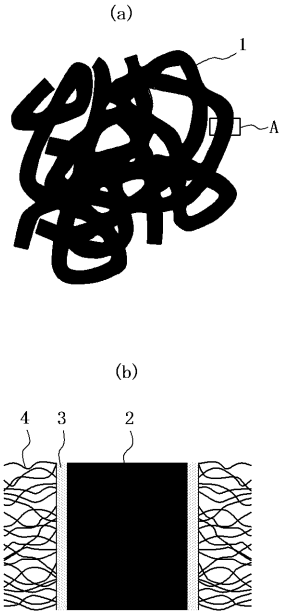
【００３６】

（実施例１）

まず、網目構造を有する炭素繊維膜を作製した。具体的には、アニリン 0.5mol/Lと塩酸 1.0mol/Lとを含む水溶液中で、電極を3Vで10分の条件で電解重合させて、電極上にフィブリル状のポリアニリン膜を作製し、得られたポリアニリン膜を800℃で1時間焼成して、炭素繊維の膜を得た。得られた炭素繊維膜をＳＥＭで観察したところ、直径が約0.2μmの３次元連続状の網目構造を形成している様子が確認された。なお、炭素繊維膜の厚さは

、約10μｍであった。
【００３７】
次に、無電解メッキ法で炭素繊維膜上にＣｏを担持した。具体的には、1.0mol/Lの塩化コバルト水溶液中に炭素繊維膜を含浸させ、更に、水素気流中、300℃で焼成して、炭素繊維膜の炭素繊維上にＣｏの膜を形成した。
【００３８】
次に、カーボンナノチューブを熱ＣＶＤ法で成長させた。具体的には、Ｃｏが担持された炭素繊維膜を管状炉に挿入し、600℃に熱した。管状炉に、15sccmのメタンガスと100sccmのＨｅガスとの混合ガスを10分間供給し、炭素繊維上にカーボンナノチューブを成長させた。生成物をＳＥＭで観察したところ、炭素繊維膜の網目構造の上に更に微細で絡み合った糸状の構造体が一面に確認された。この絡み合った糸状の構造体は、カーボンナノチューブである。
【００３９】
（比較例１）
石英ガラス上にＣｏ膜をスパッタ法で形成した。該Ｃｏ膜の厚さは50nmである。該Ｃｏ膜の上に、実施例１と同様に熱ＣＶＤ法によってカーボンナノチューブを成長させた。生成物をＳＥＭで観察したところ、カーボンナノチューブの束が石英ガラスと直角方向に整列して成長している様子が確認された。
【００４０】
＜水素吸蔵量測定＞
まず、上記実施例及び比較例で得られた生成物のカーボンナノチューブに対して、硝酸と塩酸を用いた酸処理によってチューブのキャップを削除した。次に、ユアサアイオニクス社製吸着量測定装置を用いて水素吸着量を測定したところ、比較例１の生成物の水素吸着量が0.4wt%であるのに対し、実施例１の生成物は、水素吸着量が3.1wt%と、水素吸着量が大幅に増加していることが確認された。
【図面の簡単な説明】
【００４１】
【図１】本発明のカーボンナノチューブ－炭素繊維複合体の一例の模式図である。
【符号の説明】
【００４２】
１　カーボンナノチューブ－炭素繊維複合体
２　３次元連続状の炭素繊維
３　金属触媒層
４　カーボンナノチューブ

【図１】



フロントページの続き

(72)発明者　椎野　　修
東京都小平市小川東町３－１－１　株式会社ブリヂストン技術センター内
(72)発明者　佐藤　研二
東京都小平市小川東町３－１－１　株式会社ブリヂストン技術センター内
(72)発明者　岩淵　芳典
東京都小平市小川東町３－１－１　株式会社ブリヂストン技術センター内
(72)発明者　大場　丈司
東京都小平市小川東町３－１－１　株式会社ブリヂストン技術センター内
(72)発明者　豊澤　真一
東京都小平市小川東町３－１－１　株式会社ブリヂストン技術センター内
(72)発明者　吉川　雅人
東京都小平市小川東町３－１－１　株式会社ブリヂストン技術センター内

Ｆターム(参考)　4G146 AA11 AB06 AD32 BA12 BA48 BB22 BB23 BC09 BC33B BC44
4L037 CS03 FA01 FA02 FA20 PA03 PA05 PA12 PA46 PS11 UA14
5H018 AA02 AS02 BB01 BB07 BB16 DD05 EE05