

(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
2017 年 7 月 6 日(06.07.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/115707 A1

- (51) 国際特許分類:
B65D 77/00 (2006.01) **C01B 32/158** (2017.01)
C01B 32/152 (2017.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/088232
- (22) 国際出願日: 2016 年 12 月 21 日(21.12.2016)
- (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 2015-255807 2015 年 12 月 28 日(28.12.2015) JP
- (71) 出願人: 日本ゼオン株式会社(ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 重田 真宏(SHIGETA Masahiro); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 杉村 憲司(SUGIMURA Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 1 号 霞が関コモンゲート西館 3 6 階 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: CONTAINER HOLDING NANOSTRUCTURE LIQUID DISPERSION, METHOD FOR STORING AND METHOD FOR TRANSPORTING NANOSTRUCTURE LIQUID DISPERSION, AND METHOD FOR PRODUCING AGGREGATE AND COMPOSITION FOR COMPOSITE MATERIAL USING NANOSTRUCTURE LIQUID DISPERSION

(54) 発明の名称: ナノ構造体分散液入り容器、ナノ構造体分散液の貯蔵方法および輸送方法、並びに、ナノ構造体分散液を用いた複合材料用組成物および集合体の製造方法

(57) Abstract: The present invention provides a technology that, for a nanostructure liquid dispersion that is stored or transported after preparation, suppresses reductions in the dispersiveness of the nanostructures within the liquid dispersion. This container holding a nanostructure liquid dispersion is obtained by filling an airtight container with a nanostructure liquid dispersion, said nanostructure liquid dispersion including nanostructures and a dispersion medium, wherein the nanostructures include at least one type of structure selected from the group consisting of nanocarbons, nanofibers, and nanowires, and the fill ratio of the nanostructure liquid dispersion is 97 vol% or more.

(57) 要約: 本発明は、調製後に貯蔵または輸送されるナノ構造体分散液について、分散液中におけるナノ構造体の分散性が低下するのを抑制する技術を提供する。本発明のナノ構造体分散液入り容器は、ナノ構造体と分散媒とを含むナノ構造体分散液を密閉容器内に充填してなるナノ構造体分散液入り容器であって、ナノ構造体は、ナノカーボン、ナノファイバーおよびナノワイヤーからなる群より選択される少なくとも一種を含み、ナノ構造体分散液の充填率が 97 体積%以上である。



WO 2017/115707 A1

明 細 書

発明の名称：

ナノ構造体分散液入り容器、ナノ構造体分散液の貯蔵方法および輸送方法、並びに、ナノ構造体分散液を用いた複合材料用組成物および集合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、容器内にナノ構造体分散液を充填してなるナノ構造体分散液入り容器、ナノ構造体分散液の貯蔵方法およびナノ構造体分散液の輸送方法、並びに、ナノ構造体分散液を用いた複合材料用組成物および集合体の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、機械的特性などの各種特性に優れる材料として、ナノカーボン、ナノファイバーおよびナノワイヤーなどの様々なナノ構造体が注目されている。中でも、導電性、熱伝導性および機械的特性に優れる材料として、ナノカーボン、特にはカーボンナノチューブ（以下、「CNT」と称することがある。）等の繊維状炭素ナノ構造体が注目されている。

[0003] しかし、CNT等のナノ構造体は直径がナノメートルサイズの微細な構造体であるため、単体では取り扱い性や加工性が悪い。そこで、ナノ構造体は、複数のナノ構造体を例えば膜状に集合させてなる集合体としてから、或いは、樹脂、ゴム等の高分子材料または金属と複合化してなる複合材料としてから、様々な用途に用いられている。そして、ナノ構造体の集合体の形成方法としては、分散媒中にナノ構造体を分散させてなるナノ構造体分散液から分散媒を除去する方法が提案されている。また、ナノ構造体を含む複合材料の形成方法としては、高分子材料などのマトリクス材料とナノ構造体分散液とを混合してなる複合材料用組成物から複合材料を析出または沈殿させる方法が提案されている。

[0004] ここで、ナノ構造体の集合体および複合材料に優れた特性を発揮させる観

点からは、集合体および複合材料の形成に用いられるナノ構造体分散液として、分散媒中でナノ構造体が良好に分散している分散液が求められている。そこで、ナノ構造体分散液の調製方法としては、例えば超音波ホモジナイザーやジェットミルなどを用いてナノ構造体を分散媒中に分散させる方法が提案されている（例えば、特許文献1～4参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2006-16222号公報
特許文献2：特開2010-254546号公報
特許文献3：特開2013-230951号公報
特許文献4：特開2010-097794号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 上述した調製方法を使用すれば、ナノ構造体の分散性に優れるナノ構造体分散液を調製することができる。
- [0007] しかし、ナノ構造体分散液は、特に工場などにおいて工業的に量産した場合には、調製された後、集合体または複合材料の形成に用いられるまでの間、長期間に亘って貯蔵されたり、他の場所に輸送されたりすることがある。そして、貯蔵後または輸送後のナノ構造体分散液では、調製直後と比較し、ナノ構造体の分散性が低下してしまうことがあった。
- [0008] そのため、ナノ構造体分散液について、ナノ構造体の分散性が低下するのを抑制する技術を提供することが求められていた。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者は、上記課題を解決することを目的として鋭意検討を行った。そして、本発明者は、ナノ構造体分散液では、貯蔵中の環境変化や輸送中の振動の影響によりナノ構造体が凝集し、ナノ構造体の分散性が低下してしまうことを見出した。そこで、本発明者は更に検討を重ね、ナノ構造体分散液の

貯蔵または輸送に用いる密閉容器中にナノ構造体分散液を所定量以上充填すれば、貯蔵中の環境変化や輸送中の振動の影響を低減し、ナノ構造体の分散性が低下するのを抑制することができることを見出し、本発明を完成させた。

[0010] 即ち、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明のナノ構造体分散液入り容器は、ナノ構造体と分散媒とを含むナノ構造体分散液を密閉容器内に充填してなるナノ構造体分散液入り容器であって、前記ナノ構造体は、ナノカーボン、ナノファイバーおよびナノワイヤーからなる群より選択される少なくとも一種を含み、前記ナノ構造体分散液の充填率が97体積%以上であることを特徴とする。このように、密閉容器中のナノ構造体分散液の充填率を97体積%以上とすれば、ナノ構造体分散液の貯蔵中または輸送中にナノ構造体の分散性が低下するのを抑制することができる。

[0011] ここで、前記ナノ構造体は、ナノカーボンであることが好ましく、繊維状炭素ナノ構造体であることがより好ましい。そして、前記繊維状炭素ナノ構造体は、吸着等温線から得られる t - P プロットが上に凸な形状を示すことが好ましい。

なお、本発明において、「繊維状」とは、アスペクト比が10以上であることを指す。

[0012] また、本発明のナノ構造体分散液入り容器において、前記ナノ構造体分散液は分子添加剤を更に含んでいてもよい。分子添加剤を含有させれば、ナノ構造体分散液中のナノ構造体の分散性を高めることができるからである。

[0013] 更に、本発明のナノ構造体分散液入り容器において、前記ナノ構造体分散液はイオン粒子を更に含んでいてもよい。イオン粒子を含有させれば、ナノ構造体分散液中のナノ構造体の分散性を高めることができるからである。

[0014] そして、本発明のナノ構造体分散液入り容器は、前記密閉容器が樹脂製または金属製であることが好ましい。

[0015] また、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであ

り、本発明のナノ構造体分散液の貯蔵方法は、上述したナノ構造体分散液入り容器の状態でナノ構造体分散液を貯蔵することを特徴とする。このように、上述したナノ構造体分散液入り容器の状態でナノ構造体分散液を貯蔵すれば、貯蔵中にナノ構造体の分散性が低下するのを抑制することができる。

[0016] 更に、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明のナノ構造体分散液の輸送方法は、上述したナノ構造体分散液入り容器の状態でナノ構造体分散液を輸送することを特徴とする。このように、上述したナノ構造体分散液入り容器の状態でナノ構造体分散液を輸送すれば、輸送中にナノ構造体の分散性が低下するのを抑制することができる。

[0017] 更に、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の複合材料用組成物の製造方法は、上述の方法により貯蔵または輸送されたナノ構造体分散液を前記密閉容器から取り出す工程と、取り出されたナノ構造体分散液およびマトリクス材料を混合して複合材料用組成物を得る工程とを含むことを特徴とする。このように、上述した方法により貯蔵または輸送されたナノ構造体分散液を用いることで、良好な材料特性を有する複合材料を形成可能な複合材料用組成物が得られる。

[0018] 更に、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明のナノ構造体の集合体の製造方法は、上述の方法により貯蔵または輸送されたナノ構造体分散液を前記密閉容器から取り出す工程と、取り出されたナノ構造体分散液から分散媒を除去してナノ構造体の集合体を形成する工程とを含むことを特徴とする。このように、上述した方法により貯蔵または輸送されたナノ構造体分散液を用いることで、特性に優れたナノ構造体の集合体を形成することができる。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、ナノ構造体分散液入り容器を貯蔵または輸送した場合であっても、容器内のナノ構造体分散液に含まれているナノ構造体の分散性が低下するのを抑制することができる。従って、ナノ構造体の分散性を確保しつつ、ナノ構造体分散液を良好に貯蔵または輸送することができる。

また、本発明の複合材料用組成物の製造方法またはナノ構造体の集合体の製造方法によれば、特性に優れた複合材料用組成物またはナノ構造体の集合体を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明の実施の形態について、詳細に説明する。

ここで、本発明のナノ構造体分散液入り容器は、ナノ構造体と分散媒とを含むナノ構造体分散液を貯蔵または輸送する際に好適に用いることができる。そして、容器に充填されて保管および運搬が容易な状態となったナノ構造体分散液は、本発明の複合材料用組成物の製造方法またはナノ構造体の集合体の製造方法にて複合材料用組成物またはナノ構造体の集合体を製造する際に用いることができる。

[0021] (ナノ構造体分散液入り容器)

本発明のナノ構造体分散液入り容器は、密閉容器と、密閉容器内に充填されたナノ構造体分散液とを備えており、ナノ構造体分散液の充填率が97体積%以上であることを特徴とする。そして、本発明のナノ構造体分散液入り容器によれば、ナノ構造体分散液入り容器を貯蔵または輸送した場合であっても、容器内のナノ構造体分散液に含まれているナノ構造体の分散性が低下するのを抑制することができる。

[0022] なお、本発明のナノ構造体分散液入り容器においてナノ構造体の分散性が低下するのを抑制することができる理由は、明らかではないが、ナノ構造体分散液の充填率を97体積%以上と高くしているために、容器内のナノ構造体分散液が貯蔵中の環境変化（例えば、分散媒の揮発等）および輸送中の振動の影響を受け難く、容器中でナノ構造体の凝集が起こり難いからであると推察される。

[0023] <密閉容器>

ここで、ナノ構造体分散液を充填する密閉容器としては、特に限定されることなく、ナノ構造体分散液を充填した後に密閉することが可能な、例えば密閉可能な注入口を有する任意の密閉容器を用いることができる。具体的に

は、密閉容器としては、例えば、蓋付きのガラス瓶などのガラス製容器、蓋付きの樹脂製タンクなどの樹脂製容器、および、蓋付きの金属缶などの金属製容器を挙げることができる。前記ガラス製容器としては、当該ガラス容器を割れにくくする観点から、ガラス容器の外側もしくは内側が樹脂等によりコートされた容器を用いることができる。また、密閉容器としては、金属製の容器の内面を樹脂でライニングしてなる容器なども用いることができる。また、密閉容器の蓋は、1重でも多重でもよい。更に、蓋には、液出し入れ用のバルブやコックが備えられていてもよい。なお、密閉容器が蓋付きの容器である場合には、容器本体と蓋とで材料が異なってもよい。

[0024] 上述した中でも、貯蔵時および輸送時のハンドリング性および安全性の観点からは、密閉容器としては、金属製容器、樹脂製容器または内面を樹脂でライニングしてなる容器を用いることが好ましい。また、ナノ構造体分散液中への金属不純物の混入を防止する観点からは、密閉容器としては、樹脂製容器または内面を樹脂でライニングしてなる容器を用いることがより好ましい。

[0025] なお、密閉容器の容量は、特に限定されないが、200L以下とすることができる。特に、貯蔵時および輸送時のハンドリング性の観点からは、密閉容器の容量は、50L以下であることが好ましく、30L以下であることがより好ましく、20L以下であることが更に好ましい。また、密閉容器内のナノ構造体分散液の収容部以外の空間は、空気により満たされていても良いが、窒素ガスやアルゴンガスなどの不活性ガスにより置換されていることが好ましい。

[0026] <ナノ構造体分散液>

密閉容器に充填されるナノ構造体分散液は、ナノ構造体と、分散媒とを含み、任意に、分散剤、分子添加剤およびイオン粒子などの添加剤を更に含有する。

[0027] [ナノ構造体]

ナノ構造体としては、特に限定されることなく、フラーレン、グラフェン

、繊維状炭素ナノ構造体などのナノカーボン；セルロースナノファイバー、窒化ホウ素ナノチューブなどのナノファイバー；銀ナノワイヤーなどのナノワイヤー等が挙げられる。これらは1種類のみを単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

[0028] 上述した中でも、ナノ構造体としては、ナノカーボンが好ましく、繊維状炭素ナノ構造体がより好ましい。繊維状炭素ナノ構造体などのナノカーボンは、導電性、熱伝導性および機械的特性に優れているからである。

[0029] [[繊維状炭素ナノ構造体]]

ここで、繊維状炭素ナノ構造体としては、特に限定されることなく、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、カーボンナノホーン、気相成長炭素繊維などが挙げられる。これらは1種類のみを単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

中でも、繊維状炭素ナノ構造体としては、カーボンナノチューブを含む繊維状炭素ナノ構造体を用いることがより好ましい。カーボンナノチューブを含む繊維状炭素ナノ構造体は、導電性、熱伝導性および機械的特性に優れているからである。

[0030] ここで、繊維状炭素ナノ構造体として好適に使用し得る、カーボンナノチューブを含む繊維状炭素ナノ構造体は、カーボンナノチューブのみからなるものであってもよいし、カーボンナノチューブと、カーボンナノチューブ以外の繊維状炭素ナノ構造体との混合物であってもよい。

なお、繊維状炭素ナノ構造体中のカーボンナノチューブとしては、特に限定されることなく、単層カーボンナノチューブおよび／または多層カーボンナノチューブを用いることができるが、カーボンナノチューブは、単層から5層までのカーボンナノチューブであることが好ましく、単層カーボンナノチューブであることがより好ましい。単層カーボンナノチューブは、多層カーボンナノチューブと比較し、導電性、熱伝導性および機械的特性に優れているからである。

[0031] また、繊維状炭素ナノ構造体としては、平均直径（ A_v ）に対する、直径

の標準偏差 (σ) に 3 を乗じた値 (3σ) の比 ($3\sigma/A_v$) が 0.20 超 0.60 未満の炭素ナノ構造体を用いることが好ましく、 $3\sigma/A_v$ が 0.25 超の炭素ナノ構造体を用いることがより好ましく、 $3\sigma/A_v$ が 0.50 超の炭素ナノ構造体を用いることが更に好ましい。 $3\sigma/A_v$ が 0.20 超 0.60 未満の繊維状炭素ナノ構造体は、導電性、熱伝導性および機械的特性に優れているからである。

なお、「繊維状炭素ナノ構造体の平均直径 (A_v)」および「繊維状炭素ナノ構造体の直径の標準偏差 (σ : 標本標準偏差)」は、それぞれ、透過型電子顕微鏡を用いて無作為に選択した繊維状炭素ナノ構造体 100 本の直径 (外径) を測定して求めることができる。そして、繊維状炭素ナノ構造体の平均直径 (A_v) および標準偏差 (σ) は、繊維状炭素ナノ構造体の製造方法や製造条件を変更することにより調整してもよいし、異なる製法で得られた繊維状炭素ナノ構造体を複数種類組み合わせることにより調整してもよい。

[0032] そして、繊維状炭素ナノ構造体としては、前述のようにして測定した直径を横軸に、その頻度を縦軸に取ってプロットし、ガウシアンで近似した際に、正規分布を取るものが通常使用される。

[0033] 更に、繊維状炭素ナノ構造体は、ラマン分光法を用いて評価した際に、Radial Breathing Mode (RBM) のピークを有することが好ましい。なお、三層以上の多層カーボンナノチューブのみからなる繊維状炭素ナノ構造体のラマンスペクトルには、RBM が存在しない。

[0034] また、繊維状炭素ナノ構造体は、ラマンスペクトルにおける D バンドピーク強度に対する G バンドピーク強度の比 (G/D 比) が 1 以上 20 以下であることが好ましい。 G/D 比が 1 以上 20 以下の繊維状炭素ナノ構造体は、導電性、熱伝導性および機械的特性に優れているからである。

[0035] 更に、繊維状炭素ナノ構造体の平均直径 (A_v) は、0.5 nm 以上であることが好ましく、1 nm 以上であることが更に好ましく、15 nm 以下であることが好ましく、10 nm 以下であることが更に好ましい。繊維状炭素

ナノ構造体の平均直径（ A_v ）が0.5 nm以上であれば、繊維状炭素ナノ構造体の凝集を抑制し、分散液中での繊維状炭素ナノ構造体の分散性を高めることができるからである。また、平均直径（ A_v ）が15 nm以下の繊維状炭素ナノ構造体は、導電性、熱伝導性および機械的特性に優れているからである。

[0036] また、繊維状炭素ナノ構造体は、合成時における構造体の平均長さが100 μm 以上5000 μm 以下であることが好ましい。なお、合成時の構造体の長さが長いほど、分散時に破断や切断等の損傷が発生し易いので、合成時の構造体の平均長さは5000 μm 以下であることが好ましい。

[0037] 更に、繊維状炭素ナノ構造体のBET比表面積は、400 m^2/g 以上であることが好ましく、800 m^2/g 以上であることがより好ましく、2500 m^2/g 以下であることが好ましく、1200 m^2/g 以下であることがより好ましい。BET比表面積が400 m^2/g 以上の繊維状炭素ナノ構造体は、導電性、熱伝導性および機械的特性に優れているからである。また、繊維状炭素ナノ構造体のBET比表面積が2500 m^2/g 以下であれば、分散液中における繊維状炭素ナノ構造体の分散性を一層高めることができるからである。

なお、本発明において、「BET比表面積」とは、BET法を用いて測定した窒素吸着比表面積を指す。

[0038] ここで、上述した繊維状炭素ナノ構造体は、後述のスーパーグロース法によれば、カーボンナノチューブ成長用の触媒層を表面に有する基材上に、基材に略垂直な方向に配向した集合体（配向集合体）として得られる。そして、当該集合体としての、繊維状炭素ナノ構造体の質量密度は、0.002 g/cm^3 以上0.2 g/cm^3 以下であることが好ましい。質量密度が0.2 g/cm^3 以下であれば、繊維状炭素ナノ構造体同士の結びつきが弱くなるので、分散液中で繊維状炭素ナノ構造体を均質に分散させることができる。また、質量密度が0.002 g/cm^3 以上であれば、繊維状炭素ナノ構造体の一体性を向上させ、バラけることを抑制できるため取り扱いが容易になる。

[0039] 更に、繊維状炭素ナノ構造体は、複数の微小孔を有することが好ましい。繊維状炭素ナノ構造体は、中でも、孔径が2 nmよりも小さいマイクロ孔を有するのが好ましい。そして、マイクロ孔の存在量は、下記の方法で求めたマイクロ孔容積で、好ましくは0.40 mL/g以上、より好ましくは0.43 mL/g以上、更に好ましくは0.45 mL/g以上であり、上限としては、通常、0.65 mL/g程度である。繊維状炭素ナノ構造体が上記のようなマイクロ孔を有することで、分散液中での繊維状炭素ナノ構造体の凝集が抑制され、分散液中における繊維状炭素ナノ構造体の分散性を一層高めることができる。なお、マイクロ孔容積は、例えば、繊維状炭素ナノ構造体の調製方法および調製条件を適宜変更することで調整することができる。

ここで、「マイクロ孔容積 (V_p)」は、繊維状炭素ナノ構造体の液体窒素温度 (77 K) での窒素吸着等温線を測定し、相対圧 $P/P_0 = 0.19$ における窒素吸着量を V として、式 (1) : $V_p = (V/22414) \times (M/\rho)$ より、算出することができる。なお、 P は吸着平衡時の測定圧力、 P_0 は測定時の液体窒素の飽和蒸気圧であり、式 (1) 中、 M は吸着質 (窒素) の分子量 28.010、 ρ は吸着質 (窒素) の 77 K における密度 0.808 g/cm³ である。マイクロ孔容積は、例えば、「BELSORP (登録商標) - mini」 (日本ベル (株) 製) を使用して求めることができる。

[0040] また、繊維状炭素ナノ構造体は、吸着等温線から得られる t - プロットが上に凸な形状を示すことが好ましい。中でも、開口処理が施されておらず、 t - プロットが上に凸な形状を示すことがより好ましい。 t - プロットが上に凸な形状を示す繊維状炭素ナノ構造体は、導電性、熱伝導性および機械的特性に優れているからである。

なお、「 t - プロット」は、窒素ガス吸着法により測定された繊維状炭素ナノ構造体の吸着等温線において、相対圧を窒素ガス吸着層の平均厚み t (nm) に変換することにより得ることができる。すなわち、窒素ガス吸着層の平均厚み t を相対圧 P/P_0 に対してプロットした、既知の標準等温線か

ら、相対圧に対応する窒素ガス吸着層の平均厚み t を求めて上記変換を行うことにより、繊維状炭素ナノ構造体の t - プロットが得られる (deBoerらによる t - プロット法)。

[0041] ここで、表面に細孔を有する物質では、窒素ガス吸着層の成長は、次の (1) ~ (3) の過程に分類される。そして、下記の (1) ~ (3) の過程によって、 t - プロットの傾きに変化が生じる。

(1) 全表面への窒素分子の単分子吸着層形成過程

(2) 多分子吸着層形成とそれに伴う細孔内での毛管凝縮充填過程

(3) 細孔が窒素によって満たされた見かけ上の非多孔性表面への多分子吸着層形成過程

[0042] そして、上に凸な形状を示す t - プロットは、窒素ガス吸着層の平均厚み t が小さい領域では、原点を通る直線上にプロットが位置するのに対し、 t が大きくなると、プロットが当該直線から下にずれた位置となる。かかる t - プロットの形状を有する繊維状炭素ナノ構造体は、繊維状炭素ナノ構造体の全比表面積に対する内部比表面積の割合が大きく、繊維状炭素ナノ構造体を構成する炭素ナノ構造体に多数の開口が形成されていることを示している。

[0043] なお、繊維状炭素ナノ構造体の t - プロットの屈曲点は、 $0.2 \leq t \text{ (nm)} \leq 1.5$ を満たす範囲にあることが好ましく、 $0.45 \leq t \text{ (nm)} \leq 1.5$ の範囲にあることがより好ましく、 $0.55 \leq t \text{ (nm)} \leq 1.0$ の範囲にあることが更に好ましい。

なお、「屈曲点の位置」は、前述した (1) の過程の近似直線 A と、前述した (3) の過程の近似直線 B との交点である。

[0044] 更に、繊維状炭素ナノ構造体は、 t - プロットから得られる全比表面積 S_1 に対する内部比表面積 S_2 の比 (S_2/S_1) が 0.05 以上 0.30 以下であるのが好ましい。

また、繊維状炭素ナノ構造体の全比表面積 S_1 および内部比表面積 S_2 は、特に限定されないが、個別には、 S_1 は、 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 2500 m^2

／g以下であることが好ましく、 $800\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1200\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが更に好ましい。一方、 S_2 は、 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $540\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。

ここで、繊維状炭素ナノ構造体の全比表面積 S_1 および内部比表面積 S_2 は、その t -プロットから求めることができる。具体的には、まず、(1)の過程の近似直線の傾きから全比表面積 S_1 を、(3)の過程の近似直線の傾きから外部比表面積 S_3 を、それぞれ求めることができる。そして、全比表面積 S_1 から外部比表面積 S_3 を差し引くことにより、内部比表面積 S_2 を算出することができる。

[0045] 因みに、繊維状炭素ナノ構造体の吸着等温線の測定、 t -プロットの作成、および、 t -プロットの解析に基づく全比表面積 S_1 と内部比表面積 S_2 との算出は、例えば、市販の測定装置である「BELSORP（登録商標）-mini」（日本ベル（株）製）を用いて行うことができる。

[0046] そして、上述した繊維状炭素ナノ構造体は、例えば、カーボンナノチューブ製造用の触媒層を表面に有する基材上に、原料化合物およびキャリアガスを供給して、化学的気相成長法（CVD法）によりCNTを合成する際に、系内に微量の酸化剤（触媒賦活物質）を存在させることで、触媒層の触媒活性を飛躍的に向上させるという方法（スーパーグロース法；国際公開第2006/011655号参照）に準じて、効率的に製造することができる。なお、以下では、スーパーグロース法により得られる上記繊維状炭素ナノ構造体としてのカーボンナノチューブを「SGCNT」と称することがある。

[0047] なお、上記繊維状炭素ナノ構造体は、SGCNTのみから構成されていてもよいし、SGCNTと、非円筒形状の炭素ナノ構造体とから構成されていてもよい。具体的には、繊維状炭素ナノ構造体には、内壁同士が近接または接着したテープ状部分を全長に亘って有する単層または多層の扁平筒状の炭素ナノ構造体（以下、「グラフェンナノテープ（GNT）」と称することがある。）が含まれていてもよい。

[0048] ここで、GNTは、その合成時から内壁同士が近接または接着したテープ

状部分が実質的に全長に亘って形成されており、炭素の六員環ネットワークが扁平筒状に形成された物質であると推定される。ここで、「実質的に全長に亘って形成され」とは、全長を100%とした場合に60%以上に亘ってテープ状部分が形成されていることを意味する。そして、GNTの形状が扁平筒状であり、かつ、GNT中に内壁同士が近接または接着したテープ状部分が存在していることは、例えば、GNTとフラーレン(C60)とを石英管に密封し、減圧下で加熱処理(フラーレン挿入処理)して得られるフラーレン挿入GNTを透過型電子顕微鏡(TEM)で観察すると、GNT中にフラーレンが挿入されない部分(テープ状部分)が存在していることから確認することができる。

[0049] そして、GNTの形状は、幅方向中央部にテープ状部分を有する形状であることが好ましく、延在方向(軸線方向)に直交する断面の形状が、断面長手方向の両端部近傍における、断面長手方向に直交する方向の最大寸法が、いずれも、断面長手方向の中央部近傍における、断面長手方向に直交する方向の最大寸法よりも大きい形状であることがより好ましく、ダンベル状であることが特に好ましい。

ここで、GNTの断面形状において、「断面長手方向の中央部近傍」とは、断面の長手中心線(断面の長手方向中心を通り、長手方向線に直交する直線)から、断面の長手方向幅の30%以内の領域をいい、「断面長手方向の端部近傍」とは、「断面長手方向の中央部近傍」の長手方向外側の領域をいう。

[0050] なお、非円筒形状の炭素ナノ構造体としてGNTを含む繊維状炭素ナノ構造体は、触媒層を表面に有する基材を用いてスーパージグロース法によりCNTを合成する際に、触媒層を表面に有する基材(以下、「触媒基材」と称することがある。)を所定の方法で形成することにより、得ることができる。具体的には、GNTを含む繊維状炭素ナノ構造体は、アルミニウム化合物を含む塗工液Aを基材上に塗布し、塗布した塗工液Aを乾燥して基材上にアルミニウム薄膜(触媒担持層)を形成した後、アルミニウム薄膜の上に、鉄化

合物を含む塗工液Bを塗布し、塗布した塗工液Bを温度50℃以下で乾燥してアルミニウム薄膜上に鉄薄膜（触媒層）を形成することで得た触媒基材を用いてスーパーグロース法によりCNTを合成することで得ることができる。

[0051] また、上記繊維状炭素ナノ構造体は、繊維状炭素ナノ構造体分散液中の不純物が少なくなり、繊維状炭素ナノ構造体の分散性が一層向上する観点から、繊維状炭素ナノ構造体に含まれる金属不純物の濃度が、 1×10^{18} 原子/cm³未満であることが好ましく、 1.5×10^{10} 原子/cm³未満であることがより好ましい。

ここで、金属不純物とは、繊維状炭素ナノ構造体を製造する際に用いた金属触媒等が挙げられ、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、第3～13族、ランタノイド族の各族に属する金属元素、Si、Sb、As、Pb、Sn、Bi等の金属元素、および、これらを含む金属化合物等が挙げられる。より具体的には、Al、Sb、As、Ba、Be、Bi、B、Cd、Ca、Cr、Co、Cu、Ga、Ge、Fe、Pb、Li、Mg、Mn、Mo、Ni、K、Na、Sr、Sn、Ti、W、V、Zn、Zr等の金属元素およびこれらを含む金属化合物が挙げられる。

なお、金属不純物の濃度は、例えば、透過型電子顕微鏡（TEM）、走査型電子顕微鏡（SEM）、エネルギー分散型X線分析（EDAX）、気相分解装置及びICP質量分析（VPD、ICP/MS）等により測定することができるが、精度が高く測定でき得るため、通常は、ICP質量分析（ICP/MS）を用いて測定する。

[0052] 更に、上記繊維状炭素ナノ構造体は、分散液中の繊維状炭素ナノ構造体の分散性が一層向上する観点から、粒径が500nm超の粒子状不純物を実質的に含まないことが好ましく、粒径が300nm超の粒子状不純物を実質的に含まないことがより好ましく、粒径が100nm超の粒子状不純物を実質的に含まないことがさらに好ましく、粒径が45nm超の粒子状不純物を実質的に含まないことが特に好ましい。

なお、粒子状不純物の有無は、基板上に繊維状炭素ナノ構造体分散液を塗布し、表面を商品名「surfscan」（KLA Tencor Corporation製）等を用いて観察することにより測定することができる。また、前述において、「粒子状不純物を実質的に含まない」とは、上記繊維状炭素ナノ構造体中における粒子状不純物の含有量が1質量%以下の場合をいう。

[0053] [分散媒]

ナノ構造体を分散させる分散媒としては、特に限定されることなく、水；メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*t*-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、アミルアルコール、メトキシプロパノール、プロピレングリコール、エチレングリコール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、 α -ヒドロキシカルボン酸のエステル、ベンジルベンゾエート（安息香酸ベンジル）等のエステル類；ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、モノメチルエーテル等のエーテル類；*N*，*N*-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、*N*-メチルピロリドン等のアミド系極性有機溶媒；トルエン、キシレン、クロロベンゼン、オルトジクロロベンゼン、パラジクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類；サリチルアルデヒド、ジメチルスルホキシド、4-メチル-2-ペンタノン、*N*-メチルピロリドン、 γ -ブチロラクトン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等が挙げられる。中でも、ナノ構造体の分散性に特に優れる観点から、水、ジメチルアセトアミドが好ましい。これらは1種類のみを単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

[0054] [添加剤]

ナノ構造体分散液に任意に配合され得る添加剤としては、特に限定されることなく、分散剤、分子添加剤およびイオン粒子などの既知の添加剤が挙げ

られる。

なお、ナノ構造体分散液を用いて形成した集合体または複合材料の特性（特に、導電性など）を向上させる観点からは、ナノ構造体分散液中に含まれている添加剤の濃度は1質量%以下であることが好ましい。

[0055] [[分散剤]]

ここで、分散剤としては、ナノ構造体の分散を補助し得る既知の分散剤を用いることができる。具体的には、分散媒が水を含む場合に好適に用いられる水系用分散剤としては、例えば界面活性剤および多糖類が挙げられる。中でも界面活性剤がより好ましく、ラウリル硫酸ナトリウムなどのアニオン性界面活性剤がさらに好ましい。ナノ構造体の分散性に優れるからである。また、分散媒が有機溶媒からなる場合に好適に用いられる非水系用分散剤としては、例えば π 共役系高分子およびエチレン鎖を主鎖とする高分子が挙げられる。中でも、入手容易であることから、エチレン鎖を主鎖とする高分子（例えば、ポリスチレン、ポリビニルピロリドンなど）が好ましい。

[0056] [[分子添加剤]]

分子添加剤は、ナノ構造体分散液を用いて基材上にナノ構造体の集合体を形成した際に、集合体と基材との密着性を向上させるものである。分子添加剤としては、特に限定されることなく、例えば米国特許出願公開第2013/0224934号明細書に記載のものなど、任意の分子添加剤を使用することができる。中でも、分子添加剤は、ナノ構造体分散液に含まれる分散媒に溶解するものであることが好ましい。例えば、分散媒として水を用いる場合には、分子添加剤として水溶性の物を用いることが好ましい。

[0057] なお、分子添加剤は、金属イオンを含有しないものであることが好ましい。ナノ構造体分散液に金属不純物が含まれていると、分散液を使用して形成される集合体または複合材料の導電性が低下する場合がある。そのため、分子添加剤は、金属イオンや、金属イオン源となり得る金属酸化物および金属錯体を含有しないことが好ましい。

また、分子添加剤は、ナノ構造体分散液の安定性を低下させないものであ

ることが好ましい。

[0058] そして、分子添加剤としては、ナノ構造体分散液中で酸化物を生成し得る化合物および酸化物自体の少なくとも一方を用いることが好ましい。また、

(1) 第14族元素と酸素原子とを分子内に含有し、ナノ構造体分散液に溶解可能な化合物、(2) ナノ構造体分散液中で第14族元素の酸化物を生成し得る第14族元素含有化合物、および(3) 第14族元素の酸化物自体、からなる群より選択される少なくとも1つを分子添加剤として用いることがより好ましい。ここで、第14族元素としては、Si、Ge、SnおよびPbからなる群より選択される少なくとも1つを用いることがさらに好ましい。具体的には、例えば、Si、Ge、SnおよびPbからなる群より選択される少なくとも一つの第14族元素を含み、当該第14族元素の4つの結合手のうち少なくとも3つが、O、N、P、F、Cl、Br、IおよびHからなる群より選択される少なくとも1つの原子と直接結合している分子を用いることがさらに好ましい。

[0059] 具体的には、分子添加剤としては、例えば、 SiO_2 等のケイ素酸化物； SiCl_4 等のケイ素ハロゲン化物；シリコンテトラエトキシド等のシリコンアルコキシド；ジクロロシラン等を使用することができる。また、例えば、O原子と、少なくとも8個のSi原子とを分子内に含有する、かご型化合物も分子添加剤として用いることもできる。かご型化合物としては、例えば、シルセスキオキサンを用いることができる。なお、シルセスキオキサンは、立方体、六角柱、八角柱など、様々な立体形状をとり得るが、本発明において分子が「かご型」であるとは、当該分子を構成する原子が共有結合して、対称性を有する多面体を形成している場合を意味するものとする。

[0060] ここで、シルセスキオキサンは、Si原子に結合した1つまたは2つ以上の置換基を有するものであってよい。置換基としては、例えば、水素、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アリーレン基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2$ (OCH_2CH_2)_m OCH_3 (m~13, 3)、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}_3\text{Cl}^-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}(=\text{CH}_2)-\text{CHCHCOOH}$ などであ

ってよい。置換基を有するシルセスキオキサンとしては、オクタキス（テトラメチルアンモニウム）－T8－シルセスキオキサン（PSS水和物－オクタキス（テトラメチルアンモニウム置換体とも称される）を用いることが好ましい。

[0061] 同様に、O原子と、少なくとも8個のGe原子とを分子内に含有する、かご型化合物を分子添加剤として用いることもできる。当該かご型化合物としては、例えば、ゲルミルセスキオキサンを用いることができる。また、分子添加剤としては、GeO₂、GeO₂水和物等のゲルマニウム酸化物；GeCl₄等のゲルマニウムハロゲン化物；ゲルマニウム水素化物；アルコキシド、アミド、カルボキシレート等のヘテロ原子配位子を含有するゲルマニウム化合物を用いることもできる。ヘテロ原子配位子を含有するゲルマニウム化合物としては、例えば、ゲルマニウムテトラメトキシド、ゲルマニウムテトラエトキシド、ゲルマニウムテトライソプロポキシド等のゲルマニウムアルコキシド；ビス（2－カルボキシエチルゲルマニウム）セスキオキサイド等のゲルマニウムカルボキシレートを用いることができる。

[0062] また、酸化スズ、酸化鉛等も分子添加剤として用いることができる。

[0063] [[イオン粒子]]

イオン粒子は、個々のナノ構造体間に働くファンデルワールス相互作用および π － π 相互作用を妨げることにより、ナノ構造体分散液中のナノ構造体の分散性を高めるものである。

[0064] そして、イオン粒子としては、特に限定されることなく、国際公開第2011/100661号に記載のものを用いることができる。具体的には、イオン粒子としては、硝酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウム、ギ酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、イオン性有機種およびイオン性高分子からなる群より選択される少なくとも1つを用いることが好ましい。これらのイオン粒子を用いることにより、個々のナノ構造体間に働くファンデルワールス相互作用および π － π 相互作用を確実に妨げて、分散液中のナノ構造体の分散性をより高めることができる。

[0065] [ナノ構造体分散液の調製方法]

上述した密閉容器に充填されるナノ構造体分散液は、特に限定されなく、例えば、ナノ構造体と、分散媒と、任意の添加剤とを含む粗分散液を調製する工程と、粗分散液に対して分散処理を施してナノ構造体を分散させる工程とを含む任意の調製方法を用いて調製することができる。また、ナノ構造体分散液は、粗分散液に対し、超音波処理などの任意の分散処理を施した後で、遠心分離および上澄み液の採取を実施することにより、調製してもよい。また、ナノ構造体分散液は、粗分散液に対し、任意に濾過処理を実施することにより、調製してもよい。

なお、粗分散液の調製に先立って、ナノ構造体に対して任意の精製処理を実施して、金属や非晶性炭素などの不純物を除去しても良い。例えば、金属を分離する精製処理としては、例えば、過酸化水素、塩酸等の酸溶液中にナノ構造体を分散させて金属不純物を溶解させる精製処理、磁力精製処理等が挙げられる。また、非晶性炭素等の不純物を分離する前処理としては、例えば、超高速遠心機等を用いた高速遠心処理；重力ろ過、クロスフローろ過、真空ろ過等を用いたフィルターろ過処理；非フラーレン炭素材料の選択的酸化；これらの組み合わせ；等の精製処理が挙げられる。

また、粗分散液の作製前にナノ構造体に変性を加えることもできる。変性とは、ナノ構造体に対して新たに官能基を導入することを言う。変性手法としては、窒素雰囲気下でのプラズマ処理、空気雰囲気下でのプラズマ処理、オゾン処理、硝酸での酸化処理、硫酸での酸化処理などが挙げられる。これら処理によって、ナノ構造体表面に、水酸基、カルボキシル基、ケトン基、アミノ基などの官能基が導入される。

ここで、別の発明として、ナノ構造体と分散媒とを含むナノ構造体分散液の製造方法であって、前記ナノ構造体は、ナノカーボン、ナノファイバーおよびナノワイヤーからなる群より選択される少なくとも一種を含み、前記ナノ構造体の変性の処理を行って変性ナノ構造体を得る工程と、得られた変性ナノ構造体、分散媒、および任意の添加剤等を含む粗分散液を調製する工程

と、を含む製造方法の発明も考え得る。この場合、かかる製造方法は、前述同様に、粗分散液に対して分散処理を施してナノ構造体を分散させる工程を更に含んでもよい。

[0066] [[粗分散液の調製方法]]

ここで、粗分散液は、ナノ構造体と任意の添加剤とを分散媒に添加し、例えばミキサー等を用いて無加圧下で混合して得ることができる。なお、粗分散液の調製は、できるだけナノ構造体に損傷を与えない処理方法を用いて行うことが好ましい。

[0067] [[粗分散液の分散処理]]

また、粗分散液の分散処理方法としては、特に限定されることなく、キャビテーション効果または解砕効果が得られる分散処理などの、ナノ構造体を含む液の分散に使用されている既知の分散処理方法を用いることができる。

なお、「キャビテーション効果が得られる分散処理」は、液体に高エネルギーを付与した際、水に生じた真空の気泡が破裂することにより生じる衝撃波を利用した分散方法である。そして、キャビテーション効果が得られる分散処理の具体例としては、超音波による分散処理、ジェットミルによる分散処理および高剪断攪拌による分散処理等が挙げられる。

また、「解砕効果が得られる分散処理」は、粗分散液にせん断力を与えてナノ構造体の凝集体を解砕・分散させ、さらに粗分散液に背圧を負荷し、また必要に応じて粗分散液を冷却することで、気泡の発生を抑制しつつ、ナノ構造体を分散媒中に均一に分散させる分散方法である。そして、解砕効果が得られる分散処理は、例えば製品名「BERYU SYSTEM PRO」(株式会社美粒製)等を用い、分散条件を適切に制御することで、実施することができる。

[0068] 中でも、粗分散液の分散処理方法としては、ナノ構造体と分散媒とを含む粗分散液を加圧し、圧送して粗分散液にせん断力を与える分散処理を少なくとも1回実施する分散工程を、分散処理時に粗分散液を加圧する圧力(以下「加圧圧力」と称することがある。)を異ならせつつ複数回繰り返す方法を

用いることが好まし。なお、分散処理時の加圧圧力を異ならせつつ分散工程を繰り返し実施する際に、互いに連続する分散工程間で変化させる加圧圧力の大きさを、少なくとも1回は10MPa以上とすることが更に好ましい。

[0069] そして、粗分散液の加圧および圧送による粗分散液へのせん断力の付与は、例えば、加圧した粗分散液をノズルから噴出させる等の任意の方法で粗分散液の高速流を発生させ、流体同士または流体と流路壁等との衝突を起こさせることにより行うことができる。より具体的には、上述した分散処理は、湿式ジェットミルや製品名「BERYU SYSTEM PRO」（株式会社美粒製）などの分散システムを用いて実施することができる。

[0070] <充填率>

密閉容器中のナノ構造体分散液の充填率は、密閉容器の容積を100体積%として、97体積%以上100体積%以下であることが必要であり、98体積%以上99.5体積%以下であることが好ましい。ナノ構造体分散液の充填率が97体積%未満の場合、容器内のナノ構造体分散液に含まれているナノ構造体の分散性が低下するのを十分に抑制することができない。一方、充填率が高すぎる場合には、ナノ構造体分散液の使用時に容器内からナノ構造体分散液がこぼれ出る可能性や容器が破裂する恐れがある。なお、密閉容器へのナノ構造体分散液の充填は、窒素ガス雰囲気もしくはアルゴンガス雰囲気（すなわち、不活性ガス雰囲気）、またはクラス10以上のクリーン環境下で行うことが好ましい。

[0071] （ナノ構造体分散液の貯蔵方法）

本発明のナノ構造体分散液の貯蔵方法は、上述したナノ構造体分散液入り容器の状態でナノ構造体分散液を貯蔵することを特徴とする。このように、上述したナノ構造体分散液入り容器の状態でナノ構造体分散液を貯蔵すれば、分散媒の揮発などの環境変化によってナノ構造体分散液中のナノ構造体が凝集するのを抑制することができる。従って、ナノ構造体分散液を、例えば90日以上、好ましくは365日以上の特長期間に亘って良好に貯蔵することができる。

なお、ナノ構造体分散液の貯蔵は、液が凍結せず、かつ液の揮発による気泡発生が起こらない温度範囲で、直射日光が当たらない環境で行うことが好ましい。

[0072] (ナノ構造体分散液の輸送方法)

本発明のナノ構造体分散液の輸送方法は、上述したナノ構造体分散液入り容器の状態でナノ構造体分散液を輸送することを特徴とする。なお、ナノ構造体分散液入り容器の輸送は、特に限定されることなく、例えば、自動車、列車等の車両、船舶、航空機および台車などを用いて行うことができる。

このように、上述したナノ構造体分散液入り容器の状態でナノ構造体分散液を輸送すれば、輸送中の環境変化および振動などの影響によってナノ構造体分散液中のナノ構造体が凝集するのを抑制することができる。従って、ナノ構造体分散液を、例えば8時間以上、好ましくは48時間以上に亘って良好に輸送することができる。

なお、ナノ構造体分散液の輸送は、液が凍結せず、かつ液の揮発による気泡発生が起こらない温度範囲で、直射日光が当たらない環境で行うことが好ましい。

[0073] (複合材料用組成物の製造方法)

本発明の複合材料用組成物の製造方法は、上述した方法により貯蔵または輸送されたナノ構造体分散液を密閉容器から取り出す工程と、取り出されたナノ構造体分散液およびマトリクス材料を混合して複合材料用組成物を得る工程とを含むことを特徴する。上述した方法により貯蔵または輸送されたナノ構造体分散液を用いることで、良好な材料特性を有する複合材料を形成可能な複合材料用組成物が得られる。ナノ構造体分散液を取り出す工程は、特に限定されることなく、既知のあらゆる器材を用いて、或いは、密閉容器から直接分注することにより実施することができる。そして、複合材料用組成物を得る工程は、特に限定されることなく、既知のあらゆる混合方法により実施することができる。

なお、マトリクス材料としては、樹脂、ゴム等の高分子材料や、金属、金

属化合物等の金属材料などの既知のマトリクス材料が挙げられる。

[0074] (ナノ構造体の集合体の製造方法)

本発明のナノ構造体の集合体の製造方法は、上述した方法により貯蔵または輸送したナノ構造体分散液を密閉容器から取り出す工程と、取り出されたナノ構造体分散液から分散媒を除去してナノ構造体の集合体を形成する工程とを含むことを特徴とする。このように、上述した方法により貯蔵または輸送されたナノ構造体分散液を用いることで、特性に優れたナノ構造体の集合体を形成することができる。ナノ構造体分散液を取り出す工程は、特に限定されることなく、既知のあらゆる器材を用いて、或いは、密閉容器から直接分注することにより実施することができる。また、ナノ構造体の集合体を形成する工程は、特に限定されることなく、ナノ構造体分散液を成膜基材上に塗布し、乾燥することによる成膜法や、成膜基材を用いてナノ構造体分散液をろ過することによる成膜法などにより実現することができる。なお、成膜基材としては既知の樹脂基材やガラス基材を用いることができる。

実施例

[0075] 以下、本発明について実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

なお、実施例および比較例において使用したカーボンナノチューブは、以下の方法で合成した。また、実施例および比較例において調製した複合材料成形体の評価は、以下の方法を使用して行った。

[0076] (カーボンナノチューブの合成)

国際公開第2006/011655号の記載に従い、スーパーグロース法によりCNT (SGCNT-1) を調製した。なお、SGCNT-1の調製時には、基材表面への触媒層の形成をウェットプロセスにより行い、アセチレンを主成分とする原料ガスを用いた。

得られたSGCNT-1は、BET比表面積が $1050\text{ m}^2/\text{g}$ (未開口)、マイクロ孔容積が 0.44 mL/g であり、ラマン分光光度計での測定において、単層CNTに特長的な $100\sim300\text{ cm}^{-1}$ の低波数領域にラジア

ルブリージングモード（RBM）のスペクトルが観察された。また、透過型電子顕微鏡を用い、無作為に100本のSGCNT-1の直径および長さを測定した結果、平均直径（ A_v ）が3.3 nm、直径の標準偏差（ σ ）に3を乗じた値（ 3σ ）が1.9 nm、それらの比（ $3\sigma/A_v$ ）が0.58、平均長さが500 μm であった。また、全自動比表面積測定装置（（株）マウンテック製、製品名「Mac sorb（登録商標）HM model-1210」）を用いてSGCNT-1の吸着等温線を測定し、得られた吸着等温線において相対圧を窒素ガス吸着層の平均厚み t （nm）に変換することにより、 t -プロットを作成したところ、 t -プロットは上に凸の形状を示した。

[0077]（評価方法）

低抵抗率計（三菱化学アナリテック社製、製品名「ロレスタ（登録商標）-GP MCP-T610」）を使用し、JIS K 7194に準拠した方法で以下のようにして複合材料成形体の導電率を測定した。

複合材料成形体より10 mm×10 mmの正形状試験片を4個切り出し、測定サンプルとした。低抵抗率計の四端針プローブには、PSPプローブを選択した。測定サンプルを絶縁ボードの上に固定し、測定サンプルの中心位置（縦5 mm横5 mmの位置）にプローブを押し当て、10 Vの電圧をかけ導電率を測定した。4個の測定サンプルの導電率を測定し、その平均値を複合材料成形体の導電率とした。

[0078]（実施例1）

水9.89 kgに、分散剤としてのラウリル硫酸ナトリウム100 gおよびナノ構造体としてのSGCNT-1を10 g加え、ミキサーで攪拌して粗分散液を得た。得られた粗分散液を、湿式ジェットミル（常光社製、製品名：JN1000）に投入し、下記の分散処理条件で第1～第4分散工程を順次実施して、ナノ構造体分散液としてのカーボンナノチューブ分散液1を得た。なお、カーボンナノチューブ分散液1は、視認できる粒子を含んでおらず、均一であった。

- ・第1分散工程（加圧圧力 P_1 ：90 MPa、処理回数 T_1 ：15回）
- ・第2分散工程（加圧圧力 P_2 ：45 MPa、処理回数 T_2 ：15回）
- ・第3分散工程（加圧圧力 P_3 ：90 MPa、処理回数 T_3 ：15回）
- ・第4分散工程（加圧圧力 P_4 ：45 MPa、処理回数 T_4 ：10回）

次に、容積9 Lのブリキ製の密閉容器に得られたカーボンナノチューブ分散液1を8.95 L充填した。なお、充填時には分散液中に視認できる凝集物や粒子はなかった。

そして、カーボンナノチューブ分散液1を充填した密閉容器をトラックで490 kmの距離を8時間かけて輸送した。到着後、分散液中の凝集物の有無を確認したが、視認できる凝集物や粒子はなかった。

また、到着後の分散液を100 gと、4950 mgのアクリロニトリル・ブタジエンゴムラテックス（日本ゼオン社製、製品名「Nipol（登録商標）1561」）とをビーカー中で磁気攪拌装置を用いて混合し、複合材料用組成物を得た。得られた複合材料用組成物を攪拌状態にある2-プロパノール500 mL中へ注ぎ入れ、黒色クラム状の複合材料を凝固させた。その後、吸引濾過により2-プロパノールから複合材料を回収し、加熱減圧乾燥（40℃、18時間）することにより、1897 mgの複合材料1（SGCN-T-ゴム複合体）を得た。なお、この複合材料1は、柔軟性があるゴム状物質であった。

次に、調製した複合材料1を、真空下において、温度120℃、圧力0.4 MPa、加圧時間5分の条件で真空プレス成形し、直径が約40～60 mm、厚さが100～500 μ mの薄膜円盤状の複合材料成形体1を得た。そして、得られた複合材料成形体1の導電率を測定したところ、導電率は2.8 S/cmであった。

[0079]（実施例2）

ジメチルアセトアミド（DMAc）にポリスチレン（和光純薬製、重量平均分子量：73000、重量平均分子量／数平均分子量：3.8）を濃度10 mg/mLとなるように溶解させて、ポリスチレン溶液を得た。SGCN

T-1 を 6 g と、ポリスチレン溶液 12 L とを密封した容器中で 2 時間攪拌して、粗分散液を得た。得られた粗分散液を、湿式ジェットミル（常光社製、製品名：JN1000）に投入し、下記の分散処理条件で第 1 ～第 4 分散工程を順次実施して、ナノ構造体分散液としてのカーボンナノチューブ分散液 2 を得た。なお、カーボンナノチューブ分散液 2 は、視認できる粒子を含んでおらず、均一であった。

- ・第 1 分散工程（加圧圧力 P_1 : 90 MPa、処理回数 T_1 : 15 回）
- ・第 2 分散工程（加圧圧力 P_2 : 40 MPa、処理回数 T_2 : 10 回）
- ・第 3 分散工程（加圧圧力 P_3 : 75 MPa、処理回数 T_3 : 15 回）
- ・第 4 分散工程（加圧圧力 P_4 : 25 MPa、処理回数 T_4 : 12 回）

次に、容積 10 L のポリエチレン製密閉容器（UN 規格適合品）に得られたカーボンナノチューブ分散液 2 を 9.94 L 充填した。なお、充填時には分散液中に視認できる凝集物や粒子はなかった。

そして、カーボンナノチューブ分散液 2 を充填した密閉容器をトラックで 150 km の距離を 4 時間かけて輸送した。その後、分散液中の凝集物の有無を確認したが、視認できる凝集物や粒子はなかった。

また、到着後の分散液に、追加でポリスチレンを溶解させ、ポリスチレン濃度を 50 mg/mL まで上昇させた。この液を、攪拌状態にある 2-プロパノール溶液に滴下して複合材料を凝固させ、金属メッシュ上で液分と固形分（複合材料）とを分離した。その後、固形分を 40℃ で 18 時間減圧乾燥し、複合材料 2 を得た。複合材料 2 は不定形の黒色固形物であり、硬質であった。これを金型中で加熱加圧成形し、寸法 3 cm × 3 cm、厚さ 2 mm の複合材料成形体 2 を得た。複合材料成形体 2 の導電率を測定したところ、0.0005 S/cm であった。

[0080]（実施例 3）

ナノ構造体としての SGCNT-1（1 g）を、7.7 M の硝酸 250 mL 中で 8 時間攪拌し、125℃ で 12 時間還流して、精製をした。その後、超純水 1800 mL を添加し、超音波照射機（本多電子製、製品名「WTC

−1200−40」)を用いて40kHzで60分間超音波処理した後、0.02μmのセラミック膜を用いて、pHが4.0になるまでクロスフロー濾過を行った。セラミック膜を通過した液体を透過液として廃棄し、フィルターの孔を通過しない液体を保持液として回収した。その後、保持液に0.1質量%アンモニア水を添加することによって、保持液のpHを7.1に再調整し、超音波照射機で2時間超音波処理を行った。その後、超遠心分離機(日立工機製、製品名「CP-80NX」)を用いて10000Gで20分間遠心分離して、上澄み液をクラス10のクリーンブース内で回収するサイクルを4回繰り返し、カーボンナノチューブ分散液3を得た。これらの操作を、カーボンナノチューブ分散液が1.2L以上得られるまで繰り返した。次に、容積1Lのポリエチレン製密閉容器(サンプラテック社製、酸洗浄済みボトル)に得られたカーボンナノチューブ分散液3(0.98L)をクラス10のクリーンブース内で充填した。なお、充填時には分散液中に視認できる凝集物や粒子はなかった。

そして、カーボンナノチューブ分散液3を充填した密閉容器を振盪装置で24時間振盪(150rpm)した。その後、分散液中の凝集物の有無を確認したが、視認できる凝集物や粒子はなかった。

また、振盪後の分散液をフィルター(ポール社製、口径0.4μm)でろ過し、ろ過前後の分散液の吸光度の変化を紫外可視分光光度計(日本分光社製、「V7200」)で測定した。ろ過後の450nmでの吸光度はろ過前の吸光度の70%であった。

[0081] (実施例4)

実施例3におけるカーボンナノチューブ分散液製造中に、アンモニア水に加えてイオン粒子としての硝酸アンモニウムを濃度が100ppmになるように加えるよう工程を変更して、カーボンナノチューブ分散液4を得た。カーボンナノチューブ分散液3と同様の充填、振とう、分析を行った結果、ろ過後の450nmでの吸光度はろ過前の吸光度の82%であった。

[0082] (実施例5)

実施例3におけるカーボンナノチューブ分散液製造中に、遠心分離後の上澄み液へ分子添加剤としてオクタキス（テトラメチルアンモニウム）－T8－シルセスキオキサン（アルドリッチ社製）をSi濃度が50ppmになるよう加えて、カーボンナノチューブ分散液5を得た。カーボンナノチューブ分散液3と同様の充填、振とう、分析を行った結果、ろ過後の450nmでの吸光度はろ過前の吸光度の78%であった。

[0083]（実施例6）

SGCNT-1に対して、液中プラズマ処理を行って変性SGCNTを得た。具体的には、以下の手順にて液中プラズマ処理を実施した。1gのSGCNT-1を水3Lに加え、攪拌しながら液中プラズマ発生装置（栗田製作所製、「MPP-HV04」）を用いて、プラズマ処理を行った。これにより変性SGCNTを得た。SGCNT-1を変性SGCNTに変更した以外は、実施例3と同様にして、カーボンナノチューブ分散液6を得た。カーボンナノチューブ分散液3と同様の充填、振とう、分析を行った結果、ろ過後の450nmでの吸光度はろ過前の吸光度の78%であった。

[0084]（比較例1）

容積10Lの密閉容器に充填するカーボンナノチューブ分散液1の量を6.55Lに変更した以外は実施例1と同様の操作を行った。

その結果、輸送後の分散液中には視認できる粒子が多数存在していた。

また、複合材料成形体の導電率は0.13S/cmと低かった。

[0085]（比較例2）

容積10Lの密閉容器に充填するカーボンナノチューブ分散液2の量を7.25Lに変更した以外は実施例2と同様の操作を行った。

その結果、輸送後の分散液中には視認できる粒子が多数存在していた。

また、複合材料成形体の導電率は0.00004S/cmと低かった。

[0086]（比較例3）

容積1Lの密閉容器に充填するカーボンナノチューブ分散液3の量を0.63Lに変更した以外は実施例3と同様の操作を行った。

その結果、振盪後の分散液中には視認できる粒子が多数存在していた。

また、粒子が多数存在していたため、吸光度は測定できなかった。

産業上の利用可能性

[0087] 本発明によれば、貯蔵または輸送した場合であっても容器内のナノ構造体分散液に含まれているナノ構造体の分散性が低下するのを抑制することが可能なナノ構造体分散液入り容器を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] ナノ構造体と分散媒とを含むナノ構造体分散液を密閉容器内に充填してなるナノ構造体分散液入り容器であって、
前記ナノ構造体は、ナノカーボン、ナノファイバーおよびナノワイヤーからなる群より選択される少なくとも一種を含み、
前記ナノ構造体分散液の充填率が97体積%以上である、ナノ構造体分散液入り容器。
- [請求項2] 前記ナノ構造体がナノカーボンである、請求項1に記載のナノ構造体分散液入り容器。
- [請求項3] 前記ナノカーボンが繊維状炭素ナノ構造体である、請求項2に記載のナノ構造体分散液入り容器。
- [請求項4] 前記繊維状炭素ナノ構造体は、吸着等温線から得られるt-プロットが上に凸な形状を示す、請求項3に記載のナノ構造体分散液入り容器。
- [請求項5] 前記ナノ構造体分散液が分子添加剤を更に含む、請求項1～4の何れかに記載のナノ構造体分散液入り容器。
- [請求項6] 前記ナノ構造体分散液がイオン粒子を更に含む、請求項1～5の何れかに記載のナノ構造体分散液入り容器。
- [請求項7] 前記密閉容器が樹脂製または金属製である、請求項1～6の何れかに記載のナノ構造体分散液入り容器。
- [請求項8] 請求項1～7の何れかに記載のナノ構造体分散液入り容器の状態でナノ構造体分散液を貯蔵する、ナノ構造体分散液の貯蔵方法。
- [請求項9] 請求項1～7の何れかに記載のナノ構造体分散液入り容器の状態でナノ構造体分散液を輸送する、ナノ構造体分散液の輸送方法。
- [請求項10] 請求項8に記載の貯蔵方法により貯蔵されたナノ構造体分散液、または、請求項9に記載の輸送方法により輸送されたナノ構造体分散液を前記密閉容器から取り出す工程と、
取り出されたナノ構造体分散液およびマトリクス材料を混合して複

合材料用組成物を得る工程と、
を含む、複合材料用組成物の製造方法。

- [請求項11] 請求項8に記載の貯蔵方法により貯蔵されたナノ構造体分散液、または、請求項9に記載の輸送方法により輸送されたナノ構造体分散液を前記密閉容器から取り出す工程と、
取り出されたナノ構造体分散液から分散媒を除去してナノ構造体の集合体を形成する工程と、
を含む、ナノ構造体の集合体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/088232

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B65D77/00(2006.01)i, C01B32/152(2017.01)i, C01B32/158(2017.01)i

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)

B65D77/00, C01B32/152, C01B32/158

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2015-527259 A (Innova Dynamics, Inc.), 17 September 2015 (17.09.2015), claims 1 to 2; paragraph [0056] & US 8727112 B2 column 9, lines 26 to 49; claims 1 to 2 & US 2014/0231281 A1 & US 2014/0231282 A1 & US 2013/0334075 A1 & WO 2013/192232 A1 & KR 10-2015-0023794 A & CN 104583114 A	1 2-11
Y	JP 2005-200723 A (Nissei Plastic Industrial Co., Ltd.), 28 July 2005 (28.07.2005), claim 1 (Family: none)	2-11

☒ 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
20 February 2017 (20.02.17)

Date of mailing of the international search report
28 February 2017 (28.02.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/088232

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2015/064772 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 07 May 2015 (07.05.2015), claim 1 & US 2016/0251225 A claim 1 & WO 2015/064772 A & WO 2015/064772 A1 & EP 3064472 A1 & KR 10-2016-0070084 A & CN 105658573 A	4-11
Y	US 2013/0224934 A1 (Nantero, Inc.), 29 August 2013 (29.08.2013), abstract; claims (Family: none)	5-11
Y	JP 2013-519620 A (Nantero, Inc.), 30 May 2013 (30.05.2013), claims & US 2011/0291315 A1 claims & US 2013/0052449 A1 & US 2014/0166959 A1 & US 2016/0315122 A & WO 2011/100661 A1 & CN 102834418 A & KR 10-2013-0009767 A	6-11
Y	JP 2008-008893 A (Tokyo Institute of Technology), 17 January 2008 (17.01.2008), paragraph [0026] (Family: none)	10
Y	JP 2010-097794 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 30 April 2010 (30.04.2010), paragraph [0014] (Family: none)	11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B65D77/00(2006.01)i, C01B32/152(2017.01)i, C01B32/158(2017.01)i

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. B65D77/00, C01B32/152, C01B32/158

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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）

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 請求項の番号
X Y	JP 2015-527259 A（イノーバ ダイナミクス インコーポレイテッド）2015.09.17, 請求項1-2, 段落[0056] & US 8727112 B2, 9欄26-49行, 請求項1-2 & US 2014/0231281 A1 & US 2014/0231282 A1 & US 2013/0334075 A1 & WO 2013/192232 A1 & KR 10-2015-0023794 A & CN 104583114 A	1 2-11
Y	JP 2005-200723 A（日精樹脂工業株式会社）2005.07.28, 請求項1（ファミリーなし）	2-11

☑ 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

20.02.2017

国際調査報告の発送日

28.02.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

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）

矢澤 周一郎

3 N

3 6 2 3

電話番号 03-3581-1101 内線 3361

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 請求項の番号
Y	WO 2015/064772 A1 (日本ゼオン株式会社) 2015. 05. 07, 請求項 1 & US 2016/0251225 A, 請求項 1 & WO 2015/064772 A & WO 2015/064772 A1 & EP 3064472 A1 & KR 10-2016-0070084 A & CN 105658573 A	4-11
Y	US 2013/0224934 A1 (NANTERO INC.) 2013. 08. 29, 要約, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	5-11
Y	JP 2013-519620 A (ナンテロ, インク.) 2013. 05. 30, 特許請求の範囲 & US 2011/0291315 A1, 特許請求の範囲 & US 2013/0052449 A1 & US 2014/0166959 A1 & US 2016/0315122 A & WO 2011/100661 A1 & CN 102834418 A & KR 10-2013-0009767 A	6-11
Y	JP 2008-008893 A (国立大学法人東京工業大学) 2008. 01. 17, 段落 [0026] (ファミリーなし)	10
Y	JP 2010-097794 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2010. 04. 30, 段落 [0014] (ファミリーなし)	11