(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5839794号
(P5839794)
(45)発行日　平成28年1月6日(2016.1.6)　(24)登録日　平成27年11月20日(2015.11.20)

(51)Int.Cl.　F I
C01B 31/02 (2006.01)　C01B 31/02 101F

請求項の数 6　(全 17 頁)

(21)出願番号　特願2010-264996(P2010-264996)
(22)出願日　平成22年11月29日(2010.11.29)
(65)公開番号　特開2012-116667(P2012-116667A)
(43)公開日　平成24年6月21日(2012.6.21)
審査請求日　平成25年3月28日(2013.3.28)
審判番号　不服2014-15705(P2014-15705/J1)
審判請求日　平成26年8月8日(2014.8.8)

(73)特許権者　000003159
東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町２丁目１番１号
(72)発明者　田中　汐
愛知県名古屋市港区大江町９番地の１　東レ株式会社名古屋事業場内
(72)発明者　西野　秀和
愛知県名古屋市港区大江町９番地の１　東レ株式会社名古屋事業場内
(72)発明者　西田　真吾
愛知県名古屋市港区大江町９番地の１　東レ株式会社名古屋事業場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】カーボンナノチューブ含有組成物の製造方法。

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
カーボンナノチューブ含有組成物を酸化反応した後に、アンモニア溶液で処理することで、空気中で１０℃／分で昇温したときの熱重量分析で、高温側の燃焼ピークが７００～８５０℃にあり、かつ低温側の重量減量分（ＴＧ（Ｌ））と高温側の重量減量分（ＴＧ（Ｈ））が、ＴＧ（Ｈ）／（ＴＧ（Ｌ）＋ＴＧ（Ｈ））＝０．８３以上とすることを特徴とするカーボンナノチューブ含有組成物の製造方法であって、酸化反応が２５時間以下である製造方法。
【請求項２】
前記、酸化反応後、アンモニア溶液で処理する前のカーボンナノチューブ含有組成物が、空気中で１０℃／分で昇温したときの熱重量分析で、高温側の燃焼ピークが７００～８５０℃にあり、かつ低温側の重量減量分（ＴＧ（Ｌ））と高温側の重量減量分（ＴＧ（Ｈ））が、ＴＧ（Ｈ）／（ＴＧ（Ｌ）＋ＴＧ（Ｈ））＝０．５以上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含有組成物の製造方法。
【請求項３】
前記、酸化反応が１２時間以上である請求項１または２記載のカーボンナノチューブ含有組成物の製造方法。
【請求項４】
前記、酸化反応が液相酸化で１００℃より高い温度で行うことを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載のカーボンナノチューブ含有組成物の製造方法。

【請求項５】
前記、酸化反応が硝酸による液相酸化であることを特徴とする請求項１～４のいずれかに記載のカーボンナノチューブ含有組成物の製造方法。
【請求項６】
前記、酸化反応に供するカーボンナノチューブ含有組成物が外径１～３ｎｍの範囲の二層カーボンナノチューブを含んでいることを特徴とする請求項１～請求項５のいずれかに記載のカーボンナノチューブ含有組成物の製造方法。
【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含有組成物の製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
カーボンナノチューブは、その理想的な一次元構造に起因する様々な特性、例えば良電気導電性、熱伝導性や力学強度などによって様々な工業的応用が期待されている物質であり、直径、層数、長さを制御することにより、それぞれの用途での性能向上および応用性の広がりも期待されている。
【０００３】
また、カーボンナノチューブは、通常層数の少ない方が高グラファイト構造を有し、単層カーボンナノチューブや二層カーボンナノチューブは高グラファイト構造を有しているために導電性や熱伝導性などの特性も高いことが知られている。特にカーボンナノチューブの中でも層数の比較的少ない２～５層カーボンナノチューブは単層カーボンナノチューブの特性と多層カーボンナノチューブの両方の特性を有しているために、種々の用途において有望な素材として注目を集めている。しかしながら、これらカーボンナノチューブは、強固で非常に大きなバンドル構造を有しているため、１本１本のカーボンナノチューブが有しているナノ効果を発揮できず、各種用途展開が困難であった。なかでも樹脂や溶媒への分散が非常に困難であるために、種々の用途への展開が限られているのが現状であった。特に優れた光透過率と導電性が求められる透明導電性フィルム、成型品、膜等への用途にカーボンナノチューブを用いて実用性能を発揮させることは困難であった。
【０００４】
公知のカーボンナノチューブの製造方法としては、レーザーアブレーション法、化学気相成長法（ＣＶＤ（ＣｈｅｍｉｃａｌＶａｐｏｒ Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ）法）などによる合成が知られている。なかでも、ＣＶＤ法による合成法は、炭素原料の種類、原料供給速度、合成温度、触媒密度等の反応条件をコントロール可能であり、比較的簡単にカーボンナノチューブの大量合成ができる。最近では、直径、長さ、層数を選択的に合成できるようになりつつあり、化学気相成長法では、カーボンナノチューブの層数を単層、２～５層に制御して製造出来ることが知られている。
【０００５】
しかしながらＣＶＤ法によって製造されたカーボンナノチューブ含有組成物には、合成時に不純物としてアモルファスカーボンや粒子状のカーボンなど、カーボンナノチューブ以外の炭素不純物も混ざってくるため、カーボンナノチューブ本来の特性を十分に引き出すには、炭素不純物を除去する操作が必要となってくる。
【０００６】
炭素不純物を除去するためには気相中で加熱する方法が一般によく使われ、触媒金属を除去するには酸を使うのが一般的である。強力な酸を使用するほど触媒金属は除去し易いが、強力な酸を使用した場合、カーボンナノチューブが損傷を受けて特性が損なわれてしまうため、実際には触媒金属除去に使用する酸は比較的穏やかな反応性をもつ酸を使用する必要がある。非特許文献１では、単層カーボンナノチューブを硝酸溶液中で処理すると、官能基化や、グラファイト構造の欠損が生じることが記されている。同様に単層カーボンナノチューブのグラファイト構造の欠陥を生じさせないように比較的穏やかな条件で、

硝酸溶液で処理した後に、アルカリ溶液で不純物を除去する方法もあるが、酸化反応が不十分であり、必ずしも純度向上にはいたっていない（特許文献１）。特に単層カーボンナノチューブの場合では、グラファイト層が１枚だけの構成なので、官能基化の影響を顕著に受けるため、カーボンナノチューブ組成物としての導電性を上げるために、電気泳動によって導電性の高い金属性カーボンナノチューブを半導体性カーボンナノチューブと分離する方法（非特許文献２）や、合成段階で金属性ナノチューブが主となる合成法（非特許文献２）なども考案されているが、２層以上の層数を持つカーボンナノチューブには適用し難い技術であり、単層と多層の利点を併せ持つ導電性の高い２層カーボンナノチューブは得られていないのが現状である。

【０００７】

また、これまでに高純度で耐熱性の高い二層カーボンナノチューブを得る方法として特許文献２が知られているが、この方法では純度と回収率のバランスの点でなお改良の余地があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００８】

【特許文献１】特開２００９－２５２７１３号公報

【特許文献２】国際公開第２０１０／１０１２０５

【非特許文献】

【０００９】

【非特許文献１】ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティ（Journal of American Chemical Society）126(2004), 6095-6105

【非特許文献２】アプライド・フィジックス・エクスプレス（Applied Physics Express） １ (2008) 114001-114003

【非特許文献３】サイエンス（Science）326(2009), 116-120

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１０】

本発明は、上記のような事情に鑑みなされたものであり、高純度で高耐熱性を有するカーボンナノチューブを主として含むカーボンナノチューブ含有組成物を高収率で得る製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【００１１】

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、粗カーボンナノチューブ含有組成物を液相中で酸化反応した後に、アンモニアと有機アミンから選択されるアルカリで処理することで、高純度で高耐熱性のカーボンナノチューブ含有組成物を高収率で得られる製造方法を見出した。すなわち以下の特徴を有するカーボンナノチューブ含有組成物の製造方法である。

【００１２】

［１］カーボンナノチューブ含有組成物を酸化反応した後に、アンモニア溶液で処理することで、空気中で１０℃／分で昇温したときの熱重量分析で、高温側の燃焼ピークが７００～８５０℃にあり、かつ低温側の重量減量分（ＴＧ（Ｌ））と高温側の重量減量分（ＴＧ（Ｈ））が、ＴＧ（Ｈ）／（ＴＧ（Ｌ）＋ＴＧ（Ｈ））＝０．８３以上とすることを特徴とするカーボンナノチューブ含有組成物の製造方法であって、酸化反応が２５時間以下である製造方法。

【００１３】

［２］前記、酸化反応後、アンモニア溶液で処理する前のカーボンナノチューブ含有組成物が、空気中で１０℃／分で昇温したときの熱重量分析で、高温側の燃焼ピークが７００～８５０℃にあり、かつ低温側の重量減量分（ＴＧ（Ｌ））と高温側の重量減量分（ＴＧ（Ｈ））が、ＴＧ（Ｈ）／（ＴＧ（Ｌ）＋ＴＧ（Ｈ））＝０．５以上であることを特徴

とする［１］に記載のカーボンナノチューブ含有組成物の製造方法。
［３］前記、酸化反応が１２時間以上である［１］または［２］記載のカーボンナノチューブ含有組成物の製造方法。

【００１４】
［４］前記、酸化反応が液相酸化で１００℃より高い温度で行うことを特徴とする［１］～［３］のいずれかに記載のカーボンナノチューブ含有組成物の製造方法。
［５］前記、酸化反応が硝酸による液相酸化であることを特徴とする［１］～［４］のいずれかに記載のカーボンナノチューブ含有組成物の製造方法。
【００１５】
［６］前記、酸化反応に供するカーボンナノチューブ含有組成物が外径１～３ｎｍの範囲の二層カーボンナノチューブを含んでいることを特徴とする［１］～［５］のいずれかに記載のカーボンナノチューブ含有組成物の製造方法。
【発明の効果】
【００１６】
本発明により高純度で高耐熱性のカーボンナノチューブ含有組成物を高収率で得られるようになった。
【図面の簡単な説明】
【００１７】
【図１】図1は実施例１の酸化反応前の粗カーボンナノチューブ含有組成物の熱重量分析の結果である。
【図２】図２は実施例１の酸化反応後アルカリ処理した後のカーボンナノチューブ含有組成物の熱重量分析の結果である。
【図３】図３は実施例１のアルカリ処理後のろ液から回収した試料の透過型電子顕微鏡による観察写真である。
【図４】図４は実施例1において酸化反応後アルカリ処理した後のカーボンナノチューブ含有組成物の透過型電子顕微鏡による観察写真である。
【図５】図５は実施例３の酸化反応後、アルカリ処理前の熱重量分析結果である。
【図６】図６は実施例および比較例で用いたカーボンナノチューブ含有組成物製造用の化学気相成長法の装置の概略図である。
【図７】図７は比較例３の熱重量分析の結果である。
【図８】図８は比較例４の熱重量分析の結果である。
【発明を実施するための形態】
【００１８】
本発明においてカーボンナノチューブ含有組成物とは、複数のカーボンナノチューブが存在している総体を意味し、存在形態は特に限定されず、それぞれが独立で、あるいは束状、絡まり合うなどの形態あるいはこれらの混合形態で存在していてもよい。また、種々の層数、直径のものが含まれていてもよい。また、分散液や他の成分を配合した組成物中、あるいは他の成分と複合した複合体中に含まれる場合でも複数のカーボンナノチューブが含まれていればこれら複数のカーボンナノチューブについて、カーボンナノチューブ含有組成物が含まれていると解する。また、カーボンナノチューブ製造法由来の不純物（例えば触媒）を含み得るが、実質的には炭素で構成されたものを示す。
【００１９】
カーボンナノチューブは、グラファイトの１枚面を巻いて筒状にした形状を有しており、１層に巻いたものを単層カーボンナノチューブ、多層に巻いたものを多層カーボンナノチューブ、その中で特に２層に巻いたものを二層カーボンナノチューブという。カーボンナノチューブの形態は、高分解能透過型電子顕微鏡で調べることができる。グラファイトの層は、透過型電子顕微鏡でまっすぐにはっきりと見えるほど好ましいが、グラファイト層は乱れていても構わない。
【００２０】

本発明においてカーボンナノチューブ含有組成物の基本的な合成方法は通常知られている化学気相成長方法である。すなわち炭素含有化合物と担体に担持させた触媒金属を５００～１２００℃の範囲の加熱反応域で接触させることにより、カーボンナノチューブを合成する方法、好ましくは単層および／または二層カーボンナノチューブを合成する方法をベースとしている。本発明ではこのような合成方法で得られた粗カーボンナノチューブ含有組成物、好ましくは二層カーボンナノチューブを含む粗カーボンナノチューブ含有組成物を用いる。粗カーボンナノチューブ含有組成物は、通常、空気中で１０℃／分で昇温したときの熱重量分析で、高温側の燃焼ピークが５５０～６５０℃にあり、かつ低温側の重量減量分（ＴＧ（Ｌ））と高温側の重量減量分（ＴＧ（Ｈ））が、ＴＧ（Ｈ）／（ＴＧ（Ｌ）＋ＴＧ（Ｈ））＝０．３以下である（図１）。

【００２１】

熱重量分析は、約１ｍｇの試料を熱重量分析装置（例えば島津製作所製　ＴＧＡ-６０）に設置し、空気を５０ｍＬ／ｍｉｎの流量で、１０℃/分の昇温速度で室温から９００℃まで昇温し、その際の試料の重量減少を測定する。また得られた重量減少曲線を時間で微分することにより微分熱重量曲線(ＤＴＧ)とし（ｘ軸を温度（℃）とし、ｙ軸をＤＴＧ（ｍｇ／ｍｉｎ）とするその際のピーク温度を燃焼ピーク温度とする。本発明のカーボンナノチューブ含有組成物においては、このＤＴＧ曲線のピーク温度（例えば図２におけるＤＴＧ曲線の頂点の温度）が本発明に規定する範囲にあればよい。また通常市販されている単層カーボンナノチューブあるいは二層カーボンナノチューブの熱重量分析では、ＤＴＧ曲線から５００～６００℃に１本の燃焼ピークがある。これは前述したように、炭素不純物がカーボンナノチューブに付着しているためであり、見かけ上のカーボンナノチューブの純度は高いように見えるが、純度の高いカーボンナノチューブの状態を示しているわけではないので、注意が必要である。さらにカーボンナノチューブの直径・カーボンナノチューブの壁を構成するグラフェンシートの品質に応じても、カーボンナノチューブの耐熱性が変わることは十分に考えられ、従来の技術では本発明のようなカーボンナノチューブを高収率でより高純度で高耐熱性にすることは難しかったと考えられる。

【００２２】

本発明で用いる粗カーボンナノチューブ含有組成物は、前述にしたように通常ＴＧ（Ｈ））が、ＴＧ（Ｈ）／（ＴＧ（Ｌ）＋ＴＧ（Ｈ））＝０．３以下であり、アモルファスカーボンなどの炭素不純物を多く含んでいる。そこで粗カーボンナノチューブ含有組成物を酸化反応することで、炭素不純物の除去を行う。酸化反応は気相酸化、液相酸化のどちらでもかまわないが、回収率の点と炭素不純物を官能基化する点で、好ましくは液相酸化である。

【００２３】

液相酸化は硝酸、過酸化水素、硫酸、塩酸などの水溶液に浸した後に撹拌しながら加熱還流を行う。気相酸化は大気下で４００～５００℃の任意の温度で１～５時間焼成する。これら気相酸化、液相酸化を併用することも可能である。酸化反応の際に炭素不純物は分解されて二酸化炭素となるか、表面が酸化される。特に液相酸化の場合に表面が酸化されカルボン酸や水酸基、アルデヒドなどの官能基をより多く持つことが考えられる。炭素不純物は表面に官能基を多く持つことによりアルカリ性溶液に分散しやすくなり、カーボンナノチューブ含有組成物と分離することが可能となる。

【００２４】

すなわちカーボンナノチューブ含有組成物は、酸化反応により炭素不純物の溶解と官能基化が行われ、その後のアルカリ性溶液で処理することにより官能基化した炭素不純物の溶解を行うことで高純度化される。

【００２５】

ここで用いるアルカリ性溶液はアンモニアや有機アミンの溶液を用いる。アルカリ性溶液のｐＨとしては通常ｐＨ８以上であれば特に問題ない。有機アミンはエタノールアミン、エチルアミン、ｎ－プロピルアミン、イソプロピルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヒドラジン、ピリジン、ピペリ

ジン、ヒドロキシピペリジンなどの窒素を含む有機化合物が好ましい。これらアンモニア、有機アミンの中で最も好ましいのはアンモニアである。これら有機アミンやアンモニアを溶解する溶媒としては、水を用いることが好ましい。

【００２６】

またアルカリ性溶液におけるアルカリの濃度は１０～３０容量％の範囲で処理することが好ましい。また処理の時間は特に制限はなく、１０分から２時間程度、室温下で撹拌する。好ましくは３０分から１時間である。

【００２７】

本発明では、上記の精製をしたカーボンナノチューブ含有組成物はＤＴＧ曲線において高温側と低温側に二つの燃焼ピークが現れることが多い。本発明においては高温側の燃焼ピークは７００～８５０℃にあり、好ましくは７００～８００℃である。このピークのピーク面積に相当する範囲の重量減量分をＴＧ（Ｈ）とする。低温側の燃焼ピークとは３５０℃～高温側の燃焼ピークへと変化する変曲点までにあり、このピークのピーク面積に相当する範囲の重量減量分をＴＧ（Ｌ）とする。なお、変曲点が存在しない場合には３５０℃～６００℃の範囲の重量減量分をＴＧ（Ｌ）とする。

【００２８】

ＴＧ（Ｌ）はアモルファスカーボンなどのカーボンナノチューブ以外の炭素不純物がカーボンナノチューブに付着したものと考えられる。すなわち、高温側と低温側に２つの燃焼ピークが存在するカーボンナノチューブを硝酸処理して、吸引ろ過したろ液から回収した試料を熱重量分析して得られたピークがこの低温側のピークとよく一致することから、熱重量分析時に低温側の燃焼ピーク部分に相当する温度で消失する成分は、硝酸処理により溶出した成分と同等のものと推論される。また、上記ろ液から回収した試料を透過型電子顕微鏡で観察すると、アモルファスカーボンなどのカーボンナノチューブ以外の炭素不純物がカーボンナノチューブに付着した様子が観察される（図３）ためである。

【００２９】

一般に炭素不純物は４００℃以下で燃焼するが、カーボンナノチューブに付着した場合は燃焼温度が高温側にずれる傾向があるため、上記の温度範囲で燃焼するものと考えられる。

【００３０】

一方で炭素不純物が付着したカーボンナノチューブはそれに応じて、本来のＣＮＴの燃焼ピーク温度に比して燃焼ピーク温度が低温側にずれる。これは炭素不純物の燃焼温度が低いため、先に燃焼を開始し、その際に生じた発熱エネルギーがカーボンナノチューブに移動するため、本来の燃焼温度とは異なる低い温度でカーボンナノチューブは燃焼するためである。

【００３１】

したがってカーボンナノチューブのグラファイト化度が高いほど、また、炭素不純物が少ないほど燃焼ピーク温度は高温側に現れるため、燃焼ピーク温度は高い方が、耐久性が高く、純度の高いカーボンナノチューブである（図４）。

【００３２】

すなわち、炭素不純物の割合が大きいほどＴＧ（Ｌ）が大きくなり、カーボンナノチューブの割合が大きいほどＴＧ（Ｈ）が大きくなる。ＴＧ（Ｈ）を（ＴＧ（Ｈ）＋ＴＧ（Ｌ））で割ることでカーボンナノチューブ含有組成物の純度として表現することができ、ＴＧ（Ｈ）／（ＴＧ（Ｌ）＋ＴＧ（Ｈ））の値を０．７５以上とすることにより、高耐熱性かつ高純度のカーボンナノチューブ含有組成物が得られる。低温側の燃焼ピークが消失し、高温側の燃焼ピークのみが現れる場合にはＴＧ（Ｈ）／（ＴＧ（Ｌ）＋ＴＧ（Ｈ））の値が１となる。

【００３３】

本発明において、前述の酸化反応を行った後、アルカリでの処理に供するカーボンナノチューブ含有組成物が、約１ｍｇの試料を用い、空気中で５０ｍＬ／ｍｉｎの流量で、１０℃／分で昇温したときの熱重量分析で、高温側の燃焼ピークが７００～８５０℃にあり

、かつ低温側の重量減量分（ＴＧ（Ｌ））と高温側の重量減量分（ＴＧ（Ｈ））が、ＴＧ（Ｈ）／（ＴＧ（Ｌ）＋ＴＧ（Ｈ））＝０．５以上であることが好ましい（図５）。０．５未満では炭素不純物の残存量が多く、また炭素不純物表面の官能基化が不十分であり、アルカリ性溶液中への溶解が十分でないためカーボンナノチューブ含有組成物の精製が不十分となる。図５は後述する実施例３の酸化反応後、アルカリ処理前のカーボンナノチューブ含有組成物の熱重量分析結果であり、ＴＧ（Ｈ）／（ＴＧ（Ｌ）＋ＴＧ（Ｈ））＝０．５以上となっている例である。

【００３４】

本発明の酸化反応は液相中で行うことが好ましく、硝酸、過酸化水素、硫酸、塩酸などの水溶液に浸した後に撹拌しながら加熱還流を行う。液相酸化の温度は炭素不純物への酸化の点から１００℃より高い温度で行うことが好ましく、１１０～１５０℃で行うことがより好ましい。温度が低すぎると、炭素不純物への酸化反応が起こらない。液相酸化に用いる酸化剤としては、特に硝酸を用いることが好ましい。硝酸の濃度は加熱還流を行う時間に関係しており、所望の純度、回収量を考慮し、任意の条件で行うことが望ましい。例えば、６０％濃度の硝酸を用いる場合は加熱還流を１２時間程度以上行なえばＴＧ（Ｈ）／（ＴＧ（Ｌ）＋ＴＧ（Ｈ））＝０．５以上とすることができる。５０％濃度の硝酸を用いる場合は加熱還流を５０時間行う必要がある。酸化反応の時間を長くすれば、炭素不純物の除去は進んで行き、アルカリ性溶液で処理しなくてもＴＧ（Ｈ）／（ＴＧ（Ｌ）＋ＴＧ（Ｈ））＝０．７５以上にすることは可能であるが、長時間の酸化反応はカーボンナノチューブ自体も溶解してしまうため、精製後の回収量が減少してしまう。したがって酸化反応にアルカリ処理を組み合わせることで、カーボンナノチューブを過剰に溶解させることなく高度な不純物除去が可能となる。いいかえれば酸化反応条件が同じであれば、アルカリ処理を組み合わせることでより回収量の低下を抑制しつつ、より高度な不純物除去が可能となり、あるいは、酸化反応のみで得られるある純度のものと同程度の純度を得ようとする場合、アルカリ処理を組み合わせることで、酸化反応時間等を短縮することができ、結果として回収率を増大させることができるのである。中でも酸化反応で、ＴＧ（Ｈ）／（ＴＧ（Ｌ）＋ＴＧ（Ｈ））＝０．５以上にまでした状態で、アルカリ性溶液で処理することにより残存の炭素不純物のみを除去でき、処理後のＴＧ（Ｈ）／（ＴＧ（Ｌ）＋ＴＧ（Ｈ））が０．７５以上となるため、回収量の向上につながる。

【００３５】

本発明においては、酸化反応に供する粗カーボンナノチューブ含有組成物としては、上記精製に耐え、高温側の燃焼ピークを本発明範囲内とし得るような高耐熱のカーボンナノチューブをより多く含んでいることが好ましい。特に外径１．０～３．０ｎｍの範囲の二層カーボンナノチューブを含んでいることが、高温側の燃焼ピークが７００～８５０℃の範囲でＴＧ（Ｈ）／（ＴＧ（Ｌ）＋ＴＧ（Ｈ））が０．７５を得やすい点から好ましい。上記のカーボンナノチューブの存在を確認する方法として、カーボンナノチューブ含有組成物を製造後、触媒体を３～６Ｎの塩酸水溶液で除去した後に透過型電子顕微鏡などで、観察することができる。

【００３６】

かかる粗カーボンナノチューブとしては、例えば国際公開第２０１０／１０１２０５に開示された方法で製造することが可能である。

【００３７】

本発明のカーボンナノチューブ含有組成物は精製後ＴＧ（Ｈ）／（ＴＧ（Ｌ）＋ＴＧ（Ｈ））＝０．７５以上にすることで、波長６３３ｎｍのラマン分光分析によるＧバンドとＤバンドの高さ比（Ｇ／Ｄ比）が３０以上、２００以下の範囲とすることが好ましい。Ｇ／Ｄ比とはカーボンナノチューブ含有組成物をラマン分光分析法により評価した時の値である。ラマン分光分析法で使用するレーザー波長は６３３ｎｍとする。ラマン分光分析法により得られるラマンスペクトルにおいて１５９０ｃｍ$^{-1}$付近に見られるラマンシフトは、グラファイト由来のＧバンドと呼ばれ、１３５０ｃｍ$^{-1}$付近に見られるラマンシフトはアモルファスカーボンやグラファイトの欠陥に由来のＤバンドと呼ばれる。このＧバン

ド、Ｄバンドの高さ比、Ｇ／Ｄ比が高いカーボンナノチューブほど、グラファイト化度が高く、高品質であることを示している。またカーボンナノチューブ含有組成物のような固体のラマン分光分析法は、サンプリングによってばらつくことがある。そこで少なくとも３カ所、別の場所をラマン分光分析し、その総加平均をとるものとする。Ｇ／Ｄ比が３０以上、２００以下とは相当な高品質カーボンナノチューブ含有組成物であることを示している。

【００３８】

かくして本発明で得られたアルカリ処理後のカーボンナノチューブ含有組成物は、アルカリ処理により、酸化反応後よりも純度が向上している。そのため該カーボンナノチューブ含有組成物をドーピングすることにより、体積抵抗値を酸化反応後のカーボンナノチューブ組成物より小さくすることが可能となる。すなわちアルカリ処理後のカーボンナノチューブ含有組成物を硝酸溶液中で、室温下あるいは加熱還流で１～２４時間撹拌することで体積抵抗値が、アルカリ処理後のカーボンナノチューブ含有組成物の体積抵抗値より１／２から１／１０の範囲で減少する。硝酸イオンがカーボンナノチューブに対してドーパントの効果を示していると考えられる。好適な製造条件下では体積抵抗値として１×１０$^{-4}$Ω・ｃｍから１×１０$^{-2}$Ω・ｃｍのカーボンナノチューブ含有組成物も得ることが可能であり、この様なカーボンナノチューブ含有組成物は、特に導電性が良いため、例えば透明電極の様な透明性を必要とする導電層に利用する場合、カーボンナノチューブの使用量が少なくても十分に導電性を発揮し、使用量低減による透明性の向上効果も得られる。

【００３９】

カーボンナノチューブ含有組成物の体積抵抗値は、以下のようにカーボンナノチューブ膜を作製し、その膜の表面抵抗値を４端子法によって測定後、表面抵抗値とカーボンナノチューブ膜の膜厚を掛けることによって算出することができる。表面抵抗値はＪＩＳＫ７１４９準処の４端子４探針法を用い、例えばロレスタEP ＭＣＰ－Ｔ３６０（（株）ダイアインスツルメンツ社製）にて測定することが可能である。高抵抗測定の際は、ハイレスターＵＰＭＣＰ-ＨＴ４５０（ダイアインスツルメンツ製、１０Ｖ、１０秒）を用いて測定することが可能である。測定温度は室温下（２５±５℃）で行う。

【００４０】

測定試料は、カーボンナノチューブ含有組成物２０ｍｇをＮ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）１６ｍＬと混合し、室温下で３０分間撹拌した後、エタノール１０ｍＬと混合し、内径３５ｍｍφのろ過器を使用することによってろ取物を得るが、この時点でろ取物を採取するのではなく、このろ取物をろ過器とろ取に用いたフィルターごと６０℃で２時間乾燥することによって作製することが出来る。作製したカーボンナノチューブ含有組成物の膜はピンセットなどでろ紙から剥離して測ることもできるし、剥離出来ないときはフィルターとカーボンナノチューブ含有組成物の膜を併せた全体の厚みを測定後、フィルターのみの厚みを全体から差し引いて算出しても良い。ろ過に使用するろ過用のフィルターはメンブレンフィルター（OMNIPORE MEMBRANE FILTERS, FILTER TYPE：１．０μｍ　ＪＡ，４７ｍｍφ）を使用することができる。また、フィルターの口径はろ液が通過するのであれば1.0μｍ以下であっても構わないが、NMPおよびエタノールに溶解しない材質である必要があり、好ましくはフッ素樹脂製のフィルターを使用するのが好適である。

【実施例】

【００４１】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、下記の実施例は例示のために示すものであって、いかなる意味においても、本発明を限定的に解釈するものとして使用してはならない。

【００４２】

実施例中、カーボンナノチューブの合成と各種物性評価は以下の方法で行った。

【００４３】

［触媒調製例１］

約２４．６ｇのクエン酸鉄（ＩＩＩ）アンモニウム（和光純薬工業社製）をイオン交換水６．２ｋｇに溶解した。この溶液に、酸化マグネシウム（岩谷社製　ＭＪ－３０）を約１０００ｇ加え、撹拌機で６０分間激しく撹拌処理した後に、懸濁液を１０Ｌのオートクレーブ容器中に導入した。この時、洗い込み液としてイオン交換水０．５ｋｇを使用した。密閉した状態で１６０℃に加熱し６時間保持した。その後オートクレーブ容器を放冷し、容器からスラリー状の白濁物質を取り出し、過剰の水分を吸引濾過により濾別し、濾取物中に少量含まれる水分は１２０℃の乾燥機中で加熱乾燥した。得られた固形分は篩い上で、乳鉢で細粒化しながら、２０～３２メッシュ（０．５～０．８５ｍｍ）の範囲の粒径を回収した。左記の顆粒状の触媒体を電気炉中に導入し、大気下６００℃で３時間加熱した。かさ密度は０．３２ｇ／ｍＬであった。また、濾液をエネルギー分散型Ｘ線分析装置（ＥＤＸ）により分析したところ鉄は検出されなかった。このことから、添加したクエン酸鉄（ＩＩＩ）アンモニウムは全量酸化マグネシウムに担持されたことが確認できた。さらに触媒体のＥＤＸ分析結果から、触媒体に含まれる鉄含有量は０．３９ｗｔ％であった。

【００４４】

［カーボンナノチューブ含有組成物製造例１］

図６に示した装置を用いてカーボンナノチューブの合成を行った。反応器６０３は内径７５ｍｍ、長さは１１００ｍｍの円筒形石英管である。中央部に石英焼結板６０２を具備し、石英管下方部には、不活性ガスおよび原料ガス供給ラインである混合ガス導入管６０８、上部には廃ガス管６０６を具備する。さらに、反応器を任意温度に保持できるように、反応器の円周を取り囲む加熱器として３台の電気炉６０１を具備する。また反応管内の温度を検知するために温度計６０５を具備する。

【００４５】

触媒調整例１で調製した固体触媒体１３２ｇをとり、鉛直方向に設置した反応器の中央部の石英焼結板上に導入することで触媒層６０４を形成した。反応管内温度が約８６０℃になるまで、触媒体層を加熱しながら、反応器底部から反応器上部方向へ向けてマスフローコントローラー６０７を用いて窒素ガスを１６．５Ｌ／ｍｉｎで供給し、触媒体層を通過するように流通させた。その後、窒素ガスを供給しながら、さらにマスフローコントローラー６０７を用いてメタンガスを０．７８Ｌ／ｍｉｎで６０分間導入して触媒体層を通過するように通気し、反応させた。この際の固体触媒体の重量をメタンの流量で割った接触時間（Ｗ／Ｆ）は、１６９ｍｉｎ・ｇ／Ｌ、メタンを含むガスの線速が６．５５ｃｍ／ｓｅｃであった。メタンガスの導入を止め、窒素ガスを１６．５Ｌ／ｍｉｎ通気させながら、石英反応管を室温まで冷却した。

【００４６】

加熱を停止させ室温まで放置し、室温になってから反応器から触媒体とカーボンナノチューブを含有するカーボンナノチューブ含有組成物を取り出した。

【００４７】

上記のようにして得たカーボンナノチューブ含有組成物が付着した触媒担体を約１３０ｇ用いて４．８Ｎの塩酸水溶液２０００ｍＬ中で１時間撹拌することで触媒金属である鉄とその担体であるＭｇＯを溶解した。得られた黒色懸濁液は濾過した後、濾取物は再度４．８Ｎの塩酸水溶液４００ｍＬに投入し脱ＭｇＯ処理をし、濾取した。この操作を２回繰り返した（脱ＭｇＯ処理）。その後、イオン交換水で濾取物の懸濁液が中性となるまで水洗後、水を含んだウェット状態のままカーボンナノチューブ含有組成物を保存した。このとき水を含んだウェット状態のカーボンナノチューブ含有組成物全体の重量は８２ｇあった（カーボンナノチューブ含有組成物濃度：３．０ｗｔ％）。

【００４８】

カーボンナノチューブ含有組成物の一部を１２０℃で一晩乾燥させた後、約１ｍｇの試料を熱重量分析装置（島津製作所製　ＴＧＡ－６０）に設置し、空気中を５０ｍＬ／ｍｉｎの流量で１０℃／分の昇温速度にて室温から９００℃まで昇温した。そのときの重量変化を測定し、重量減少曲線を時間で微分することにより微分熱重量曲線(ＤＴＧ)（ｘ軸を

温度（℃）、ｙ軸をＤＴＧ（ｍｇ／ｍｉｎ））とした。高温側の燃焼ピークは６２２℃であり、高温側の重量減少は１３．５％であった。低温側の燃焼ピークは５３０℃であり、低温側の重量減少は７２．８％であった。変曲点は６００℃であった（図１）。ＴＧ（Ｈ）／（ＴＧ（Ｌ）＋ＴＧ（Ｈ））＝０．１６であった。なお、図1はこの粗カーボンナノチューブ含有組成物の熱重量分析の結果である。

【００４９】

［ラマン分光分析によるカーボンナノチューブの性状評価］

共鳴ラマン分光計（ホリバ　ジョバンイボン製　ＩＮＦ－３００）に粉末試料を設置し、６３３ｎｍのレーザー波長を用いて測定を行った。測定に際しては3箇所、別の場所にて分析を行い、Ｇ／Ｄ比はその相加平均で表した。

【００５０】

[高分解能透過型電子顕微鏡写真]

カーボンナノチューブ組成物約０．５ｍｇをエタノール約２ｍＬに入れて、約１５分間超音波バスを用いて分散処理を行った。分散した試料をグリッド上に滴下して乾燥した。この様に試料の塗布されたグリッドを透過型電子顕微鏡（日本電子製　ＪＥＭ－２１００）に設置し、測定を行った。測定倍率はそれぞれ5万倍から５０万倍で行い、カーボンナノチューブの外径分布および層数分布の観察は４０万倍で行った。加速電圧は１２０ｋＶである。

【００５１】

［実施例１：硝酸処理＋アンモニア処理］

カーボンナノチューブ含有組成物製造例１で得られたウェット状態のカーボンナノチューブ含有組成物の乾燥重量分に対して、約３００倍の重量の濃硝酸（和光純薬工業社製　１級　Ａｓｓａｙ６０～６１%）を添加した。その後、約１４０℃±４℃に加熱したオイルバスで２５時間攪拌しながら加熱還流した。加熱還流後、室温まで放冷し、カーボンナノチューブ含有組成物を含む硝酸溶液をイオン交換水で3倍に希釈して、ミリポア社製オムニポアメンブレンフィルター（フィルタータイプ：１．０μｍＪＡ）をしいた内径９０ｍｍろか器を用いて吸引濾過した。イオン交換水で濾取物の懸濁液が中性となるまで水洗後、水を含んだウェット状態のままカーボンナノチューブ組成物を得た。得られたカーボンナノチューブ含有組成物の含むウェットケークを２８％アンモニア水溶液（和光純薬）３００ｍＬに添加し、室温下で1時間撹拌した。その後、該溶液をミリポア社製オムニポアメンブレンフィルター（フィルタータイプ：１．０μｍＪＡ）をしいた内径９０ｍｍろか器を用いて吸引濾過した。その後メンブレンフィルター上のウェットケークが中性付近になるまでイオン交換水で洗浄した。水を含んだウェット状態のままカーボンナノチューブ含有組成物を保存した。このとき水を含んだウェット状態のカーボンナノチューブ含有組成物全体の重量は１０．６ｇあった（カーボンナノチューブ含有組成物濃度：３．２ｗｔ％）。回収率は１３．４％であった。

【００５２】

得られたカーボンナノチューブ含有組成物のウェットケークの一部を１２０℃で一晩乾燥させた後、約1ｍｇの試料を熱重量分析装置（島津製作所製　ＴＧＡ－６０）に設置し、空気中を５０ｍＬ／ｍｉｎの流量で１０℃／分の昇温速度にて室温から９００℃まで昇温した。そのときの重量変化を測定し、重量減少曲線を時間で微分することにより微分熱重量曲線(ＤＴＧ)（ｘ軸を温度（℃）、ｙ軸をＤＴＧ（ｍｇ／ｍｉｎ））とした。高温側の燃焼ピークは７５７℃であり、高温側の重量減少は７９．６％であった。低温側の燃焼ピークは５３２℃であり、低温側の重量減少は８．３％であった。変曲点は６０３℃であった（図２）。ＴＧ（Ｈ）／（ＴＧ（Ｌ）＋ＴＧ（Ｈ））＝０．９０であった。なお、図２は上記酸化反応後アルカリ処理した後のカーボンナノチューブ含有組成物の熱重量分析の結果である。図４は、酸化反応後アルカリ処理した後のカーボンナノチューブ含有組成物の透過型電子顕微鏡による観察写真である。またカーボンナノチューブ組成物の波長６３３ｎｍによるラマン分光分析の結果、Ｇ/Ｄ比は５２であった。ウェット状態のカーボンナノチューブ含有組成物を乾燥重量２０ｍｇとなるように取り出し、上述した方法でＣ

ＮＴのバルク膜を作製した後に体積抵抗値を測定した。その結果、１．６Ｘ１０$^{-3}$Ω・ｃｍであった。

【００５３】

また、アルカリ処理後のろ液から回収した試料を透過型電子顕微鏡で観察した。その結果を図３に示す。

【００５４】

［実施例２：硝酸処理＋アンモニア処理＋硝酸ドープ］

実施例１と同様の操作でアンモニア処理まで行って得られた、水を含んだウェット状態のままのカーボンナノチューブ含有組成物を乾燥重量として０．３４ｇ取り出し、６０％硝酸水溶液（和光純薬工業社製　１級　Ａｓｓａｙ６０～６１％）０．３Ｌ中に添加した。室温で２４時間撹拌した後にミリポア社製オムニポアメンブレンフィルター（フィルタータイプ：１．０μｍＪＡ）をしいた内径９０ｍｍろか器を用いて吸引濾過した。その後メンブレンフィルター上のウェットケークが中性付近になるまでイオン交換水で洗浄した。水を含んだウェット状態のままカーボンナノチューブ含有組成物を保存した。このとき水を含んだウェット状態のカーボンナノチューブ含有組成物全体の重量は１０．９ｇあった（カーボンナノチューブ含有組成物濃度：３．０ｗｔ％）。硝酸水溶液に添加する前、すなわちアンモニア水溶液によるアルカリ処理後からの回収率は９６．２％であった。

【００５５】

得られたカーボンナノチューブ含有組成物のウェットケークの一部を１２０℃で一晩乾燥させた後、約１ｍｇの試料を熱重量分析装置（島津製作所製　ＴＧＡ-６０）に設置し、空気中を５０ｍＬ／ｍｉｎの流量で１０℃／分の昇温速度にて室温から９００℃まで昇温した。そのときの重量変化を測定し、重量減少曲線を時間で微分することにより微分熱重量曲線(ＤＴＧ)（ｘ軸を温度（℃）、ｙ軸をＤＴＧ（ｍｇ／ｍｉｎ））とした。高温側の燃焼ピークは７５５℃であり、高温側の重量減少は８１．８％であった。低温側の燃焼ピークは５３０℃であり、低温側の重量減少は６．７％であった。変曲点は５８６℃であった。ＴＧ（Ｈ）／（ＴＧ（Ｌ）＋ＴＧ（Ｈ））＝０．９２であった。またカーボンナノチューブ組成物の波長６３３ｎｍによるラマン分光分析の結果、Ｇ/Ｄ比は５２であった。ウェット状態のカーボンナノチューブ含有組成物を乾燥重量２０ｍｇとなるように取り出し、上述した方法でＣＮＴのバルク膜を作製した後に体積抵抗値を測定した。その結果、３．２Ｘ１０$^{-4}$Ω・ｃｍであった。

【００５６】

［実施例３：硝酸処理時間＋アンモニア処理］

実施例１と同様の操作で硝酸処理時間を１２時間として反応を行った。その結果、水を含んだウェット状態のカーボンナノチューブ含有組成物全体の重量は１４．１ｇあった（カーボンナノチューブ含有組成物濃度：２．９ｗｔ％）。回収率は１５．９％であった。

【００５７】

得られたカーボンナノチューブ含有組成物のウェットケークの一部を１２０℃で一晩乾燥させた後、約１ｍｇの試料を熱重量分析装置（島津製作所製　ＴＧＡ－６０）に設置し、空気中を５０ｍＬ／ｍｉｎの流量で１０℃／分の昇温速度にて室温から９００℃まで昇温した。そのときの重量変化を測定し、重量減少曲線を時間で微分することにより微分熱重量曲線(ＤＴＧ)（ｘ軸を温度（℃）、ｙ軸をＤＴＧ（ｍｇ／ｍｉｎ））とした。高温側の燃焼ピークは７４８℃であり、高温側の重量減少は６２．４％であった。低温側の燃焼ピークは５６４℃であり、低温側の重量減少は１２．９％であった。変曲点は６２２℃であった。ＴＧ（Ｈ）／（ＴＧ（Ｌ）＋ＴＧ（Ｈ））＝０．８３であった。またカーボンナノチューブ組成物の波長６３３ｎｍによるラマン分光分析の結果、Ｇ/Ｄ比は３０であった。

【００５８】

また上記の操作を実施後、実施例2と同様の操作で硝酸ドープし、ろ過後メンブレンフィルター上のウェットケークが中性付近になるまでイオン交換水で洗浄した。その後、ウェット状態のカーボンナノチューブ含有組成物を乾燥重量２０ｍｇとなるように取り出し

、上述した方法でＣＮＴのバルク膜を作製した後に体積抵抗値を測定した。その結果、３．４Ｘ１０$^{-4}$Ω・ｃｍであった。

【００５９】

［比較例５：硝酸処理濃度５０％＋アンモニア処理］

実施例１と同様の操作で硝酸濃度を５０％となるようにイオン交換水で希釈し、反応時間５０時間で加熱還流を行った。その結果、水を含んだウェット状態のカーボンナノチューブ含有組成物全体の重量は８．０ｇあった（カーボンナノチューブ含有組成物濃度：３．６ｗｔ％）。回収率は１０％であった。

【００６０】

得られたカーボンナノチューブ含有組成物のウェットケークの一部を１２０℃で一晩乾燥させた後、約１ｍｇの試料を熱重量分析装置（島津製作所製　ＴＧＡ－６０）に設置し、空気中を５０ｍＬ／ｍｉｎの流量で１０℃／分の昇温速度にて室温から９００℃まで昇温した。そのときの重量変化を測定し、重量減少曲線を時間で微分することにより微分熱重量曲線(ＤＴＧ)（ｘ軸を温度（℃）、ｙ軸をＤＴＧ（ｍｇ／ｍｉｎ））とした。高温側の燃焼ピークは７４３℃であり、高温側の重量減少は８３．２％であった。低温側の燃焼ピークは５０９℃であり、低温側の重量減少は６．５％であった。変曲点は５７０℃であった。ＴＧ（Ｈ）／（ＴＧ（Ｌ）＋ＴＧ（Ｈ））＝０．９３であった。またカーボンナノチューブ組成物の波長６３３ｎｍによるラマン分光分析の結果、Ｇ/Ｄ比は３８であった。

【００６１】

［比較例１：硝酸処理のみ、反応時間２５時間］

カーボンナノチューブ含有組成物製造例１で得られたウェット状態のカーボンナノチューブ含有組成物の乾燥重量分に対して、約３００倍の重量の濃硝酸（和光純薬工業社製　１級　Ａｓｓａｙ６０～６１％）を添加した。その後、約１４０℃±４℃に加熱したオイルバスで２５時間攪拌しながら加熱還流した。加熱還流後、室温まで放冷し、カーボンナノチューブ含有組成物を含む硝酸溶液をイオン交換水で３倍に希釈して、ミリポア社製オムニポアメンブレンフィルター（フィルタータイプ：１．０μｍＪＡ）をしいた内径９０ｍｍろか器を用いて吸引濾過した。イオン交換水で濾取物の懸濁液が中性となるまで水洗後、水を含んだウェット状態のままカーボンナノチューブ組成物を保存した。このとき水を含んだウェット状態のカーボンナノチューブ組成物全体の重量は３．３５１ｇあった（カーボンナノチューブ含有組成物濃度：５．２９ｗｔ％）。回収率は１３．１％であった。

【００６２】

得られたカーボンナノチューブ含有組成物のウェットケークの一部を１２０℃で一晩乾燥させた後、約１ｍｇの試料を熱重量分析装置（島津製作所製　ＴＧＡ－６０）に設置し、空気中を５０ｍＬ／ｍｉｎの流量で１０℃／分の昇温速度にて室温から９００℃まで昇温した。そのときの重量変化を測定し、重量減少曲線を時間で微分することにより微分熱重量曲線(ＤＴＧ)（ｘ軸を温度（℃）、ｙ軸をＤＴＧ（ｍｇ／ｍｉｎ））とした。熱重量分析を行った結果、ＴＧ（Ｈ）／（ＴＧ（Ｌ）＋ＴＧ（Ｈ））＝０．７９であった。ＤＴＧ曲線から高温側の燃焼ピークは７２５℃であり、低温側の燃焼ピークは４５２℃であった。また、カーボンナノチューブ組成物の波長６３３ｎｍによるラマン分光分析の結果、Ｇ/Ｄ比は７９であった。

【００６３】

またウェット状態のカーボンナノチューブ含有組成物を乾燥重量２０ｍｇとなるように取り出し、上述した方法でＣＮＴのバルク膜を作製した後に体積抵抗値を測定した。その結果、３．９Ｘ１０$^{-4}$Ω・ｃｍであった。

【００６４】

［比較例２：硝酸処理のみ、硝酸濃度５０％、反応時間５０時間］

比較例１と同様の操作で硝酸濃度を５０％となるようにイオン交換水で希釈し、反応時間５０時間で加熱還流を行った。その結果、水を含んだウェット状態のカーボンナノチュ

ーブ含有組成物全体の重量は３．３ｇあった（カーボンナノチューブ含有組成物濃度：７．４ｗｔ％）。回収率は１０％であった。

【００６５】

得られたカーボンナノチューブ含有組成物のウェットケークの一部を１２０℃で一晩乾燥させた後、約１ｍｇの試料を熱重量分析装置（島津製作所製　ＴＧＡ－６０）に設置し、空気中を５０ｍＬ／ｍｉｎの流量で１０℃／分の昇温速度にて室温から９００℃まで昇温した。そのときの重量変化を測定し、重量減少曲線を時間で微分することにより微分熱重量曲線(ＤＴＧ)（ｘ軸を温度（℃）、ｙ軸をＤＴＧ（ｍｇ／ｍｉｎ））とした。高温側の燃焼ピークは７５７℃であり、高温側の重量減少は６７．７％であった。低温側の燃焼ピークは４３４℃であり、低温側の重量減少は１２．９％であった。変曲点は４９５℃であった。ＴＧ（Ｈ）／（ＴＧ（Ｌ）＋ＴＧ（Ｈ））＝０．８４であった。またカーボンナノチューブ組成物の波長６３３ｎｍによるラマン分光分析の結果、Ｇ/Ｄ比は４８であった。

【００６６】

［比較例３：硝酸処理温度＋水酸化ナトリウム処理］

カーボンナノチューブ含有組成物製造例１で得られたウェットケーク３２．５ｇ（固形濃度３．１ｗｔ％）と６０％硝酸水溶液（和光純薬工業社製　１級　Ａｓｓａｙ６０～６１％）１Ｌを２Ｌナス型フラスコに添加し、８５±４℃に加熱したオイルバス中で加熱還流を４８時間行った。該反応液を室温まで放冷後、遠心分離機（トミー工業株式会社製　微量高速冷却遠心機　ＭＸ－３００）で遠心分離（１０，０００Ｇ，３０分）を行い、沈殿物を回収した後に０．１Ｍの水酸化ナトリウム水溶液に添加し、室温下で１時間撹拌した。該溶液をミリポア社製オムニポアメンブレンフィルター（フィルタータイプ：１．０μｍＪＡ）をしいた内径９０ｍｍろか器を用いて吸引濾過した。その後メンブレンフィルター上のウェットケークが中性付近になるまでイオン交換水で洗浄した。水を含んだウェット状態のままカーボンナノチューブ含有組成物を保存した。このとき水を含んだウェット状態のカーボンナノチューブ含有組成物全体の重量は９．６ｇあった（カーボンナノチューブ含有組成物濃度：９．２ｗｔ％）。回収率は８８％であった。

【００６７】

得られたカーボンナノチューブ含有組成物のウェットケークの一部を１２０℃で一晩乾燥させた後、約１ｍｇの試料を熱重量分析装置（島津製作所製　ＴＧＡ－６０）に設置し、空気中を５０ｍＬ／ｍｉｎの流量で１０℃／分の昇温速度にて室温から９００℃まで昇温した。そのときの重量変化を測定し、重量減少曲線を時間で微分することにより微分熱重量曲線(ＤＴＧ)（ｘ軸を温度（℃）、ｙ軸をＤＴＧ（ｍｇ／ｍｉｎ））とした。高温側の燃焼ピークは４８９℃であり、高温側の重量減少は１３．６％であった。低温側の燃焼ピークは４０４℃であり、低温側の重量減少は６５．８％であった。変曲点は４４３℃であった（図７）。ＴＧ（Ｈ）／（ＴＧ（Ｌ）＋ＴＧ（Ｈ））＝０．１７であった。なお、図７は得られたカーボンナノチューブ含有組成物の熱重量分析の結果である。またカーボンナノチューブ組成物の波長６３３ｎｍによるラマン分光分析の結果、Ｇ/Ｄ比は１７であった。

【００６８】

［比較例４：硝酸処理温度＋水酸化ナトリウム処理}

実施例１と同様の操作でアンモニア水溶液の代わりに０．１Ｍの水酸化ナトリウム水溶液を用いた。その結果、水を含んだウェット状態のカーボンナノチューブ含有組成物全体の重量は３．７ｇあった（カーボンナノチューブ含有組成物濃度：３．３ｗｔ％）。回収率は１３．５％であった。

【００６９】

得られたカーボンナノチューブ含有組成物のウェットケークの一部を１２０℃で一晩乾燥させた後、約１ｍｇの試料を熱重量分析装置（島津製作所製　ＴＧＡ－６０）に設置し、空気中を５０ｍＬ／ｍｉｎの流量で１０℃／分の昇温速度にて室温から９００℃まで昇温した。そのときの重量変化を測定し、重量減少曲線を時間で微分することにより微分熱

重量曲線(ＤＴＧ)（ｘ軸を温度（℃）、ｙ軸をＤＴＧ（ｍｇ／ｍｉｎ））とした。高温側の燃焼ピークは５９１℃であり、高温側の重量減少は６７．７％であった。低温側の燃焼ピークは３４８℃であり、低温側の重量減少は２０．３％であった。変曲点は４４３℃であった（図８）。ＴＧ（Ｈ）／（ＴＧ（Ｌ）＋ＴＧ（Ｈ））＝０．７７であった。なお、図８は得られたカーボンナノチューブ含有組成物の熱重量分析の結果である。またカーボンナノチューブ組成物の波長６３３ｎｍによるラマン分光分析の結果、Ｇ/Ｄ比は４５であった。

【００７０】

上記の結果より、土類金属イオンや希土類金属イオンを持つアルカリ溶液を用いた場合では、水に溶解しない程度に一部官能基化された（例えばカルボン酸）カーボンナノチューブ含有組成物と土類金属や希土類金属などの金属イオンが塩を形成していると考えられる。そのため加熱されていく過程で金属イオンが着火剤のような働きをして燃焼を開始してしまい、結果として耐熱性が低下したと推察される。

【００７１】

また実施例１と比較例１を比べた場合、収量等の点からほとんど違いはないが、ＴＧ（Ｈ）／（ＴＧ（Ｌ）＋ＴＧ（Ｈ））の値が実施例１のほうが大きい。そのため実施例２で示したように硝酸を用いたドーピングを行うと体積抵抗値は比較例１よりも小さい値を示す結果となった。同様に実施例３で示したように酸化反応の時間を短縮して、アンモニアによるアルカリ処理を行うと回収率は増加し、ＴＧ（Ｈ）／（ＴＧ（Ｌ）＋ＴＧ（Ｈ））も大きくなる。更に硝酸によるドーピングを行うと比較例１よりも低い体積抵抗値を示す。

【符号の説明】

【００７２】

６０１　電気炉
６０２　石英焼結板
６０３　反応器
６０４　触媒層
６０５　温度計
６０６　廃ガス管
６０７　マスフローコントローラー
６０８　混合ガス導入管

【図１】

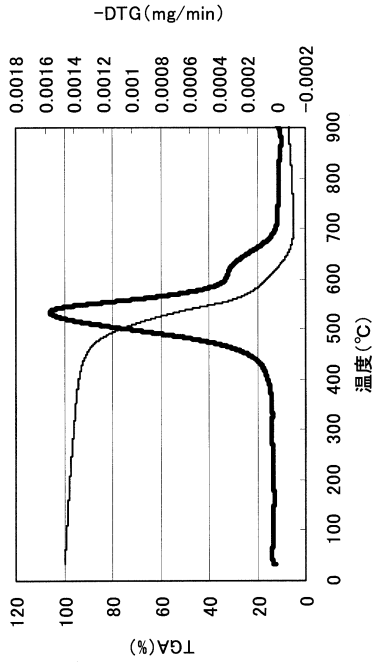


図1

【図２】

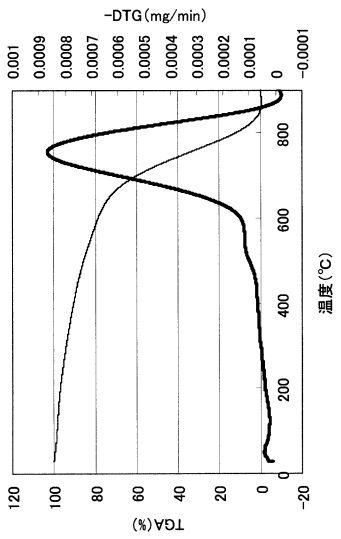


図2

【図３】



図3

【図４】

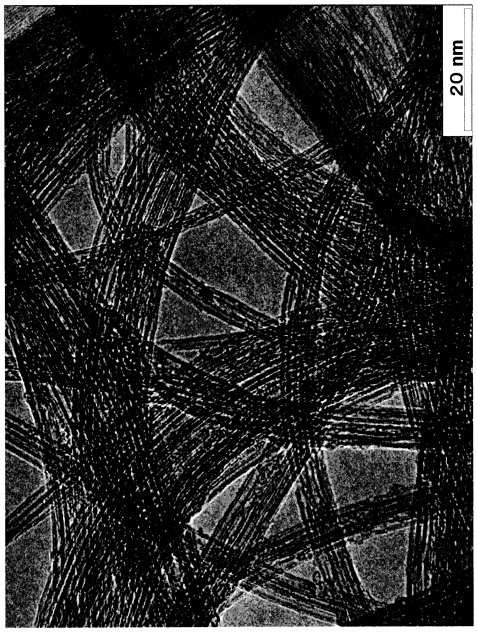


図4

【図５】

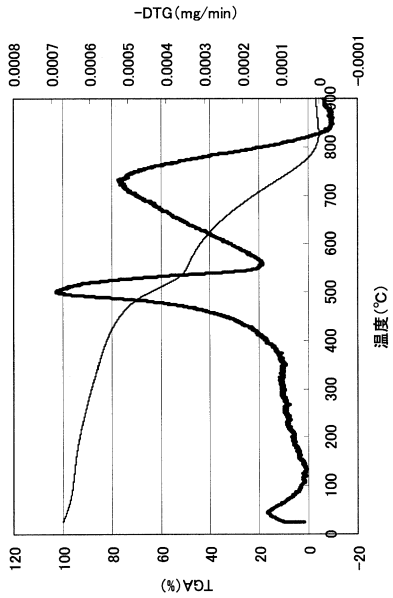


図5

【図６】

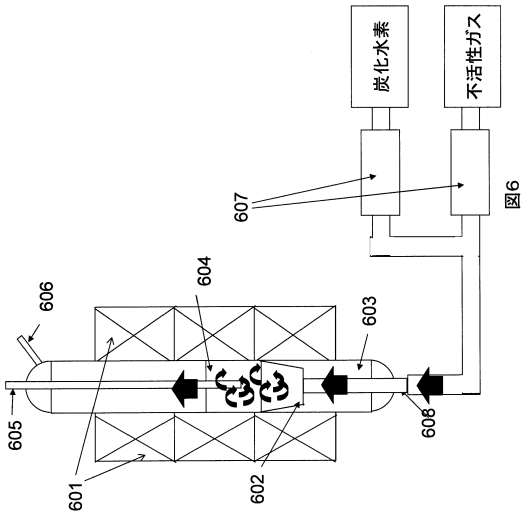


図6

【図７】

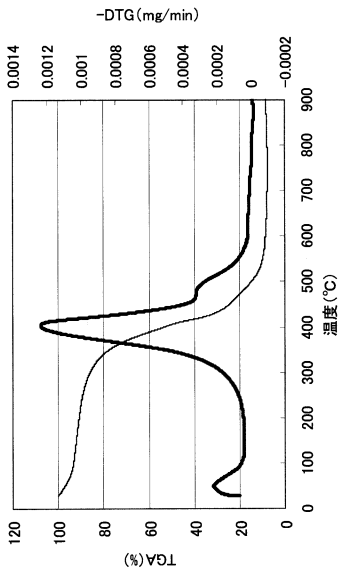


図7

【図８】

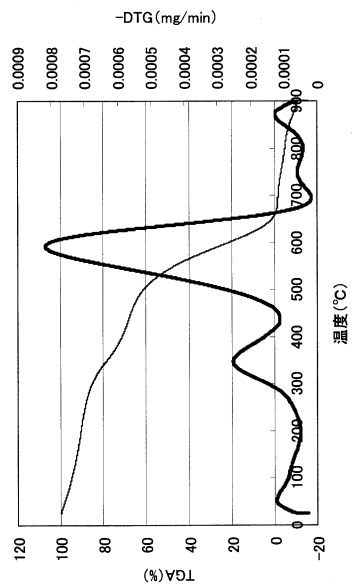


図8

フロントページの続き

合議体
審判長　真々田　忠博
審判官　後藤　政博
審判官　萩原　周治

(56)参考文献　国際公開第２０１０／１０１２０５（WO，Ａ１）
特開２００９－２９６９５（ＪＰ，Ａ）
特開２００８－１００８９５（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２００９／１４５２８１（WO，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C01B 31/00 - 31/36