



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110382415 A

(43)申请公布日 2019.10.25

(21)申请号 201880015861.3

(22)申请日 2018.03.08

(30)优先权数据

2017-072340 2017.03.31 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.09.04

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2018/009074 2018.03.08

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/180350 JA 2018.10.04

(71)申请人 日本瑞翁株式会社

地址 日本东京

(72)发明人 重田真宏

(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

代理人 杨卫萍 刘继富

(51)Int.Cl.

G01B 32/174(2006.01)

B82Y 30/00(2006.01)

B82Y 40/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书8页

(54)发明名称

纤维状碳纳米结构体分散液的制造方法及
纤维状碳纳米结构体分散液

(57)摘要

本发明提供一种高效地制造分散性高的纤维状碳纳米结构体分散液的方法以及分散性高的纤维状碳纳米结构体分散液。本发明的纤维状碳纳米结构体分散液的制造方法包含对包含纤维状碳纳米结构体和溶剂的溶液进行连续离心分离的工序。

1. 一种纤维状碳纳米结构体分散液的制造方法,其包含将包含纤维状碳纳米结构体和溶剂的溶液进行连续离心分离的工序。

2. 根据权利要求1所述的纤维状碳纳米结构体分散液的制造方法,其中,在进行所述连续离心分离工序前,包含使用中空纤维膜过滤器对所述溶液进行浓缩的工序。

3. 根据权利要求1所述的纤维状碳纳米结构体分散液的制造方法,其中,在进行所述连续离心分离工序前,包含使用陶瓷旋转过滤器对所述溶液进行浓缩的工序。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的纤维状碳纳米结构体分散液的制造方法,其中,至少包含所述纤维状碳纳米结构体的平均直径 A_v 和直径分布 3σ 满足 $0.20 < 3\sigma/A_v < 0.60$ 的纤维状碳纳米结构体。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的纤维状碳纳米结构体分散液的制造方法,其中,所述溶液中包含的纤维状碳纳米结构体的BET比表面积为 $600\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的纤维状碳纳米结构体分散液的制造方法,其中,所述溶液中包含的纤维状碳纳米结构体的含氧量为1at%以上。

7. 根据权利要求1至5中任一项所述的纤维状碳纳米结构体分散液的制造方法,其中,所述溶液中的纤维状碳纳米结构体的平均粒径为 $10\sim 1000\text{nm}$ 。

8. 根据权利要求1至5中任一项所述的纤维状碳纳米结构体分散液的制造方法,其中,所述溶液在波长 1000nm 处的吸光度为 $1.5\sim 8.0$ 。

9. 一种纤维状碳纳米结构体分散液,其是通过权利要求1至8中任一权利要求所述的方法得到的。

纤维状碳纳米结构体分散液的制造方法及纤维状碳纳米结构体分散液

技术领域

[0001] 本发明涉及纤维状碳纳米结构体分散液的制造方法及纤维状碳纳米结构体分散液。

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(以下有时称为“CNT”)等纤维状碳纳米结构体受到瞩目(例如参照专利文献1)。

[0003] 使CNT分散于溶剂的分散液(CNT分散液)是CNT涂料、CNT涂敷液的基础的中间材料。

[0004] 作为CNT分散液的制造方法,有湿式高压喷射磨、珠磨机、超声波等方法,但使用任一种方法,都有在制造的CNT分散液中残留有未分散的CNT或分散性低的CNT的问题。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特许4621896号公报。

发明内容

[0008] 发明要解决的问题

[0009] 离心分离对于除去制得的CNT分散液中的未分散的CNT或分散性低的CNT是有效的。但是,在批量式离心分离中,离心分离工序花费大量的时间和劳力,在工业上无法实现。此外,当在CNT分散过程中提高CNT浓度时,容易引起CNT的分散不良。

[0010] 因此,本发明的目的在于提供高效地制造分散性高的纤维状碳纳米结构体分散液的方法以及分散性高的纤维状碳纳米结构体分散液。

[0011] 用于解决问题的方案

[0012] 本发明涉及的纤维状碳纳米结构体分散液的制造方法是包含将包含纤维状碳纳米结构体和溶剂的溶液进行连续离心分离工序的纤维状碳纳米结构体分散液的制造方法。由此能够高效地制造分散性高的纤维状碳纳米结构体分散液。

[0013] 本发明涉及的纤维状碳纳米结构体分散液的制造方法优选包含在进行上述连续离心分离工序前使用中空纤维膜过滤器对所述溶液进行浓缩的工序。

[0014] 本发明涉及的纤维状碳纳米结构体分散液的制造方法优选包含在进行上述连续离心分离工序前使用陶瓷旋转过滤器对所述溶液进行浓缩的工序。

[0015] 本发明涉及的纤维状碳纳米结构体分散液的制造方法优选至少包含上述纤维状碳纳米结构体的平均直径(A_v)和直径分布(3σ)满足 $0.20 < 3\sigma/A_v < 0.60$ 的CNT。

[0016] 本发明涉及的纤维状碳纳米结构体分散液的制造方法优选上述溶液中包含的纤维状碳纳米结构体的BET比表面积为 $600\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

[0017] 本发明涉及的纤维状碳纳米结构体分散液的制造方法优选上述溶液中包含的纤

维状碳纳米结构体的含氧量为1at%以上。

[0018] 本发明涉及的纤维状碳纳米结构体分散液的制造方法优选上述溶液中的纤维状碳纳米结构体的平均粒径(mean diameter)为10~1000nm。

[0019] 本发明涉及的纤维状碳纳米结构体分散液的制造方法优选为上述溶液在波长1000nm处的吸光度为1.5~8.0。

[0020] 本发明涉及的纤维状碳纳米结构体分散液是通过上述任一方法得到的纤维状碳纳米结构体分散液。能够得到分散性高的纤维状碳纳米结构体分散液。

[0021] 发明效果

[0022] 根据本发明,能够提供高效地制造分散性高的纤维状碳纳米结构体分散液的方法以及分散性高的纤维状碳纳米结构体分散液。

具体实施方式

[0023] 以下对本发明的实施方式进行说明。这些记载的目的在于举例示出本发明,对本发明没有任何限定。

[0024] 在本说明书中,只要没有另外说明,数值范围意为包含其范围的下限值与上限值。例如,10~1000nm意为包含下限值10nm与上限值1000nm,表示10nm以上且1000nm以下。

[0025] 在本发明中,“纤维状碳纳米结构体的平均直径(A_v)”和“纤维状碳纳米结构体的直径的标准偏差(σ :样本标准偏差)”通过实施例记载的方法测定。

[0026] 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。

[0027] 在本发明中,纤维状碳纳米结构体的含氧量通过实施例记载的方法测定。

[0028] 在本发明中,纤维状碳纳米结构体的平均粒径表示累积平均粒径,通过实施例记载的方法测定。

[0029] 在本发明中,纤维状碳纳米结构体分散液的吸光度通过实施例记载的方法测定。

[0030] (纤维状碳纳米结构体分散液的制造方法)

[0031] 本发明涉及的CNT分散液的制造方法,是包含将包含纤维状碳纳米结构体和溶剂的溶液(以下,只要没有另外说明,仅称为“溶液”时指的是连续离心分离前的包含纤维状碳纳米结构体和溶剂的溶液)进行连续离心分离的工序(以下,有时仅称为“连续离心分离工序”)的纤维状碳纳米结构体分散液的制造方法。由此,能够高效地制造分散性高的纤维状碳纳米结构体分散液。

[0032] <纤维状碳纳米结构体>

[0033] 作为用于制造纤维状碳纳米结构体分散液的纤维状碳纳米结构体,没有特别限定,能够使用公知的纤维状碳纳米结构体。作为纤维状碳纳米结构体,可举出例如CNT、气相生长碳纤维等。纤维状碳纳米结构体可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0034] 作为CNT,可举出例如单层CNT、多层CNT等。CNT优选为单层至5层的CNT,更优选为单层CNT。除此以外,可举出例如通过国际公开第2006/011655号、日本特开2016-190772号公报中记载的超速生长法制造的碳纳米管(SGCNT)等。纤维状碳纳米结构体优选为包含CNT或即是CNT。

[0035] 本发明涉及的纤维状碳纳米结构体分散液的制造方法优选至少包含上述纤维状碳纳米结构体的平均直径(A_v)和直径分布(3σ)满足 $0.20 < 3\sigma/A_v < 0.60$ 的纤维状碳纳米结

构体。

[0036] 本发明涉及的纤维状碳纳米结构体分散液的制备方法优选上述溶液中包含的纤维状碳纳米结构体的BET比表面积为 $600\text{m}^2/\text{g}$ 以上,更优选为 $900\sim 1500\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0037] 本发明涉及的纤维状碳纳米结构体分散液的制备方法优选上述溶液中包含的纤维状碳纳米结构体的含氧量为 $1\text{at}\%$ 以上。使纤维状碳纳米结构体的含氧量处于此范围的方法没有特别限定,可举出例如在 40% 浓度的硝酸溶液中加热纤维状碳纳米结构体的方法等。上述含氧量优选为 $2\sim 8\text{at}\%$ 。

[0038] 本发明涉及的纤维状碳纳米结构体分散液的制备方法优选上述溶液中的纤维状碳纳米结构体的平均粒径为 $10\sim 1000\text{nm}$ 。

[0039] 本发明涉及的纤维状碳纳米结构体分散液的制备方法优选上述溶液在波长 1000nm 处的吸光度为 $1.5\sim 8.0$,更优选吸光度为 $2.0\sim 6.5$ 。

[0040] <溶剂>

[0041] 作为溶剂,可举出例如非卤素系溶剂、非水溶剂等。具体地,作为上述溶剂,可举出水;甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、戊醇(Pentanol)、己醇、庚醇、辛醇、壬醇、癸醇、新戊醇(Amyl Alcohol)、甲氧基丙醇、丙二醇、乙二醇等醇类;丙酮、甲乙酮、环己酮等酮类;乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸乙酯、 α -羟基羧酸的酯、苯甲酸苄酯(安息香酸苄酯)等酯类;二乙醚、二噁烷、四氢呋喃、单甲醚等醚类;N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮等酰胺系极性有机溶剂;甲苯、二甲苯、氯苯、邻二氯苯、对二氯苯等芳香族烃类;水杨醛、二甲基亚砜、4-甲基-2-戊酮、N-甲基吡咯烷酮、 γ -丁内酯、四甲基氢氧化铵等。其中,从分散性特别优异的观点出发,优选水、异丙醇、甲乙酮。这些可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。此外,可以用盐酸、硝酸、硫酸、乙酸、氢氧化钠、氨、碳酸氢钠、氢氧化钙等调节水的pH。

[0042] <分散剂>

[0043] 上述溶液可以包含公知的分散剂,也可以不包含。作为分散剂,可以考虑纤维状碳纳米结构体的分散性、对上述溶剂的溶解性等进行适当选择。作为分散剂,可举出例如表面活性剂、合成高分子、天然高分子等。分散剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0044] 作为表面活性剂,可举出例如单烷基硫酸盐(十二烷基磺酸钠等)、脱氧胆酸钠、胆酸钠、烷基苯磺酸盐(十二烷基苯磺酸钠等)、聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、烷基二甲基氧化胺、烷基羧基甜菜碱、烷基三甲基铵盐、烷基苄基二甲基铵盐等。

[0045] 作为合成高分子,可举出例如聚醚二醇、聚酯二醇、聚碳酸酯二醇、聚乙烯醇、部分皂化聚乙烯醇、乙酰乙酰基改性聚乙烯醇、缩醛基改性聚乙烯醇、丁缩醛基改性聚乙烯醇、硅烷醇基改性聚乙烯醇、乙烯-乙醇共聚物、乙烯-乙醇-乙酸乙烯酯共聚物树脂、二甲基氨基乙基丙烯酸酯、二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯、丙烯酸系树脂、环氧树脂、改性环氧系树脂、苯氧基树脂、改性苯氧基系树脂、苯氧基醚树脂、苯氧基酯树脂、氟系树脂、三聚氰胺树脂、醇酸树脂、酚醛树脂、聚丙烯酰胺、聚丙烯酸、聚苯乙烯磺酸、聚乙二醇、聚乙烯吡咯烷酮等。

[0046] 此外,作为天然高分子,可举出例如多糖类的淀粉、普鲁兰、葡聚糖、糊精、瓜尔胶、黄原胶、直链淀粉、支链淀粉、藻酸、阿拉伯树胶、卡拉胶、硫酸软骨素、透明质酸、凝胶多糖、甲壳素、壳聚糖、纤维素、羧甲基纤维素以及它们的盐(钠盐、铵盐等)或衍生物等。

[0047] 本发明中,连续离心分离是指将包含纤维状碳纳米结构体和溶剂的溶液连续地供给分离机进行离心分离。本发明的连续离心分离能够使用公知的连续离心分离。能够使用例如日本特开2017-012974号公报、日本特开2013-154306号公报等记载的连续离心分离机等。根据离心分离的性质,通过连续离心分离,能够得到上清液相和沉淀相,上清液相包含分散性高的纤维状碳纳米结构体,另一方面,沉淀相包含凝聚性高的纤维状碳纳米结构体。因此,通过连续离心分离工序所得到的上清液相中包含分散性高的纤维状碳纳米结构体分散液。

[0048] 连续离心分离机可以使用市售品。作为市售品,可举出例如日立工机社制,产品名himac(注册商标)CC40NX等。

[0049] 在连续离心分离工序中可以适当调节离心加速度,例如优选为2000G以上,更优选为5000G以上,优选为40000G以下,更优选为30000G以下。

[0050] 在连续离心分离工序中的离心分离时间可以适当调节,例如优选为20分钟以上,更优选为30分钟以上,优选为120分钟以下,更优选为90分钟以下。

[0051] 在本发明的纤维状碳纳米结构体分散液的制造方法中,可以在连续离心分离工序的前后或与连续离心分离工序同时,根据需要具有纤维状碳纳米结构体的前处理工序、后处理工序等。

[0052] 本发明涉及的纤维状碳纳米结构体分散液的制造方法优选在进行上述连续离心分离工序前,包含使用中空纤维膜过滤器对上述溶液进行浓缩的工序。作为中空纤维膜过滤器,只要能够浓缩溶液中的纤维状碳纳米结构体即可(即只要期望的纤维状碳纳米结构体不透过中空纤维膜过滤器即可),可举出例如DAICEN MEMBRANE-SYSTEMS LTD.制的中空纤维膜过滤器组件,产品名FS10等。

[0053] 本发明涉及的纤维状碳纳米结构体分散液的制造方法优选在进行上述连续离心分离工序前,包含使用陶瓷旋转过滤器对上述溶液进行浓缩的工序。作为陶瓷旋转过滤器,只要能够浓缩溶液中的纤维状碳纳米结构体即可(即只要纤维状碳纳米结构体不透过陶瓷旋转过滤器即可),可举出例如HIROSHIMA METAL&MACHINERY CO.,LTD.制的陶瓷旋转过滤器系统,产品名R-fine等。孔径可以适宜调节,例如为7nm。

[0054] 此外,也可以具有除去碱金属离子等金属;卤素离子等卤素;低聚物、聚合物等颗粒状杂质等杂质而对纤维状碳纳米结构体进行纯化的工序。

[0055] 作为除去金属杂质的方法,可举出例如通过使纤维状碳纳米结构体分散在硝酸、盐酸等酸溶液中使金属杂质溶解从而除去的方法,通过磁力除去金属杂质的方法等。其中,优选通过使纤维状碳纳米结构体分散在酸溶液中使金属杂质溶解从而除去的方法。

[0056] 此外,作为除去颗粒状杂质的方法,可举出例如使用超高速离心机等的高速离心处理;使用重力过滤、真空过滤等的过滤器过滤处理;非富勒烯碳材料的选择性氧化;它们的组合等。

[0057] 分散处理

[0058] 可以对溶液进行分散处理。作为分散方法,没有特别限定,能够使用可用于包含纤维状碳纳米结构体的溶液的分散的公知的分散方法。作为分散处理,优选例如日本特开2016-190772号公报记载的能够得到气蚀效果或破碎效果的分散处理。通过这样的分散处理,能够使纤维状碳纳米结构体良好地分散,因此能够进一步提高得到的纤维状碳纳米结

构体分散液的分散性。

[0059] 作为能够得到气蚀效果的分散处理的具体例,可举出通过超声波的分散处理、通过喷射磨的分散处理以及通过高剪切搅拌的分散处理等。这些分散处理可以单独进行1种,也可以组合进行2种以上。这些装置可以使用通常公知的装置。

[0060] 在通过超声波的分散处理中,在使用超声波均质器的情况下,可以对溶液照射超声波。照射时间可以根据纤维状碳纳米结构体的量等适当设定,例如,优选3分钟以上,更优选30分钟以上,此外,优选5小时以下,更优选2小时以下。此外,例如输出功率优选20~500W,更优选100~500W,温度优选15~50℃。

[0061] 在通过喷射磨的分散处理中,处理次数可以根据纤维状碳纳米结构体的量等适当设定,例如,优选2次以上,优选100次以下,更优选50次以下。此外,例如,压力优选20~250MPa,温度优选15~50℃。

[0062] 在通过高剪切搅拌的分散处理中,旋转速度越快越好。例如,运转时间(装置旋转工作的时间)优选3分钟以上且4小时以下,圆周速度优选5~50m/秒,温度优选15~50℃。

[0063] 能够得到破碎效果的分散处理的分散条件、装置等可以从日本特开2016-190772号公报等的分散条件、装置中适当选择。

[0064] 通过本发明的制造方法得到的纤维状碳纳米结构体分散液能够在制造以下电子产品时使用:微量气体等的检测器等化学传感器;DNA、蛋白质等的测定器等生物传感器;图像传感器、应变传感器、触摸传感器、逻辑电路等电子电路、DRAM、SRAM、NRAM、NAND闪存、NOR闪存、ReRAM、STT-MRAM、PRAM等存储器、半导体装置、互连、互补型MOS、双极晶体管等电子部件;太阳能电池、液晶面板、有机EL面板、触摸板等导电膜等。能够用作例如制造电子产品时的涂敷液、构成材料。此外还能够用作制造高强度O形环、U形环、密封材料等的中间材料。其中,从能够得到导电性、强度优异的产品的观点出发,优选作为半导体制造装置的构成材料。

[0065] [实施例]

[0066] 以下,列举实施例对本发明进行更详细的说明,但这些实施例目的在于举例示出本发明,对本发明没有任何限定。只要没有另外说明,配合量表示质量份。

[0067] 实施例中使用的材料如下所述:

[0068] 单层碳纳米管:Zeon Nanotechnology Co.,Ltd.制,ZEONANO SG101;

[0069] 多层碳纳米管:CNano社制,产品名Flotube 9000;

[0070] 羧甲基纤维素:和光纯药工业社制;

[0071] 玻璃纸膜:FUTAMURA CHEMICAL CO.,LTD.制,产品名P5-1。

[0072] 实施例中使用的装置如下所述:

[0073] 中空纤维膜过滤器组件:DAICEN MEMBRANE-SYSTEMS LTD.制,产品名FS10;

[0074] 陶瓷旋转过滤器系统:HIROSHIMA METAL&MACHINERY CO.,LTD.制,产品名R-fine,过滤器孔径7nm;

[0075] 湿式高压喷射磨:株式会社常光制,产品名Nano Jet Pul(注册商标)JN1000;

[0076] 连续超离心分离机:日立工机社制,产品名himac(注册商标)CC40NX;

[0077] 断裂强度试验机:岛津制作所制,产品名EZ-LX。

[0078] “纤维状碳纳米结构体的平均直径(A_v)”和“纤维状碳纳米结构体的直径的标准偏

差(σ :样本标准偏差)”分别通过使用透过型电子显微镜测定随机选择的100根纤维状碳纳米结构体的直径(外径)来求得。

[0079] BET比表面积使用全自动比表面积测定装置(Mountech Co.,Ltd.制,产品名Macsorb(注册商标)HM model-1210),通过自动操作进行测定。

[0080] 纤维状碳纳米结构体(CNT)的含氧量通过X射线光电子分析装置(XPS),将混合液中CNT的一部分过滤回收,在减压下使其干燥而测定。

[0081] 纤维状碳纳米结构体(CNT)分散液的平均粒径通过激光衍射式粒度分布仪(Malvern Panalytical Ltd制,产品名Zetasizer Nano ZS),将CNT的浓度稀释至0.005wt%来测定,算出累积平均粒径。

[0082] 纤维状碳纳米结构体(CNT)分散液的吸光度使用分光光度计(日本分光社制、产品名V670),在光程长1mm、波长1000nm的条件下测定。

[0083] 单层CNT的BET比表面积为 $1050\text{m}^2/\text{g}$,在拉曼分光光度计的测定中,在单层CNT的特征 $100\sim 300\text{cm}^{-1}$ 的低频区域中观察到径向呼吸模式(RBM)的光谱。平均直径(A_v)为3.3nm,直径分布(3σ)为1.9, ($3\sigma/A_v$)为0.58。

[0084] 制备例1

[0085] 混合100kg的离子交换水、500g的羧甲基纤维素及50g的上述单层CNT,使用湿式高压喷射磨,在80MPa进行30次的通过处理。其结果是,得到了没有能够观察到粒子的均一的黑色溶液。使用激光衍射式粒度分布仪测定该黑色溶液,结果累积平均粒径为420nm。该黑色溶液的吸光度为2.64。

[0086] 制备例2

[0087] 混合100kg离子交换水、500g羧甲基纤维素及250g多层碳纳米管,使用湿式高压喷射磨,在80MPa进行20次的通过处理。其结果是,得到了没有能够观察到的粒子的均一的黑色溶液。使用激光衍射式粒度分布仪测定该黑色溶液,结果累积平均粒径为350nm。该黑色溶液的吸光度为2.38。

[0088] 制备例3

[0089] 将70g的上述单层CNT与50kg的50%浓硫酸混合,将该混合溶液加热回流5小时。在冷却混合液后,使用氢氧化钠中和,使混合溶液为中性。使用XPS分析混合溶液中的CNT,结果氧为1.8at%。此外,将混合液设为中性后,在光程长0.1mm处测定吸收光谱,结果波长1000nm的吸光度为0.65。当通过朗伯-比尔定律将其换算为在光程长1mm处的测定时,相当于吸光度6.5。此外,累积平均粒径为220nm。

[0090] 实施例1

[0091] 将水箱、泵以及中空纤维膜过滤器组件用管线连接,构成系统。进行以下操作:在该系统中投入180kg的制备例1的黑色溶液,废弃滤液,回收浓缩液。当浓缩液的质量成为90kg的时刻停止浓缩,回收浓缩液。将该浓缩液使用连续超离心分离机在离心力30000G处理2小时。丢弃通过连续离心分离而被除去CNT。回收80kg的分散液。在70kg的回收的分散液中追加1050g的羧甲基纤维素使其溶解,得到实施例1的分散液。

[0092] 比较例1

[0093] 在实施例1中,不进行连续离心分离,除此之外,与实施例1同样地进行,得到分散液(浓缩液)。然后,与实施例1同样地进行,在70kg的该浓缩液中追加1050g的羧甲基纤维素

使其溶解,得到比较例1的比较分散液。

[0094] 实施例2

[0095] 将180kg的制备例1的CNT分散液使用陶瓷旋转过滤器进行浓缩。浓缩条件设为过滤压力0.2MPa,过滤器转速1000rpm。在浓缩液的质量成为90kg的时刻停止浓缩,回收浓缩液。之后,与实施例1同样地进行连续离心分离和追加羧甲基纤维素,得到实施例2的分散液。

[0096] 比较例2

[0097] 在实施例2中,不进行连续离心分离,除此之外,与实施例2同样地进行,得到分散液(浓缩液)。然后,与实施例2同样地进行在70kg的该浓缩液中追加1050g的羧甲基纤维素使其溶解,得到比较例2的比较分散液。

[0098] 实施例3

[0099] 在实施例1中,将制备例1的黑色溶液用制备例2的黑色溶液代替,除此之外,与实施例1同样地进行,得到实施例3的分散液。

[0100] 比较例3

[0101] 在比较例1中,将制备例1的黑色溶液用制备例2的黑色溶液代替,除此之外,与比较例1同样地进行,得到比较例3的比较分散液。

[0102] 实施例4

[0103] 在实施例1中,将制备例1的黑色溶液用制备例3的黑色溶液代替,除此之外,与实施例1同样地进行,得到实施例4的分散液。

[0104] 比较例4

[0105] 在比较例1中,将制备例1的黑色溶液用制备例3的黑色溶液代替,除此之外,与比较例1同样地进行,得到比较例4的比较分散液。

[0106] 膜的制作

[0107] 将实施例和比较例中得到的分散液或比较分散液使用喷雾干燥法涂敷在玻璃纸膜上,制作成膜。

[0108] 表面电阻值的测定

[0109] 对于如上所述制成的膜,根据JIS K7194测定表面电阻值。其结果示于表1。

[0110] 膜中的CNT的分散性的评价

[0111] 对于如上所述制成的膜,使用光学显微镜以倍率500倍进行观察。通过图像分析,求出视野中直径3 μ m以上的黑点的个数。其结果汇总示于表1。

[0112] 断裂强度的测定

[0113] 对于如上所述制成的膜,基于JIS K7161,以100mm/min拉伸,测定断裂强度。其结果汇总示于表1。

[0114] [表1]

[0115]

	表面电阻值($\Omega/\text{sq.}$)	直径 $3\mu\text{m}$ 以上的黑点数	断裂强度(MPa)
实施例1	3300	0	110
比较例1	2900	13	100
实施例2	3100	0	105
比较例2	2950	17	95
实施例3	7400	0	105
比较例3	7550	18	95
实施例4	2200	0	105
比较例4	2350	21	95

[0116] 由表1可知,在实施例中,能够高效地制造分散性高的CNT分散液。此外,根据实施例1、3、4的比较,使用了单层CNT(制备例1、3的黑色溶液)的实施例1、4的膜,其表面电阻值小、导电性优异。

[0117] [产业上的可利用性]

[0118] 根据本发明,能够提供高效地制造分散性高的纤维状碳纳米结构体分散液的方法以及分散性高的纤维状碳纳米结构体分散液。