

(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2004-277205

(P2004-277205A)

(43) 公開日 平成16年10月7日(2004.10.7)

(51) Int.Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

C O 1 B 31/02

C O 1 B 31/02

I O 1 F

4 F 1 0 0

B O 1 J 23/745

B O 1 J 23/76

M

4 G O 4 2

B O 1 J 23/75

B O 1 J 23/89

M

4 G O 4 7

B O 1 J 23/76

B 3 2 B 18/00

Z

4 G O 6 9

B O 1 J 23/89

B 8 2 B 1/00

4 G O 7 6

審査請求 有 請求項の数 11 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-69071 (P2003-69071)

(22) 出願日 平成15年3月14日 (2003.3.14)

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(74) 代理人 100075096

弁理士 作田 康夫

(72) 発明者 石川 敬郎

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号

株式会社日立製作所日立研究

所内

(72) 発明者 山田 真治

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号

株式会社日立製作所日立研究

所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 チューブ積層体及びその製造法

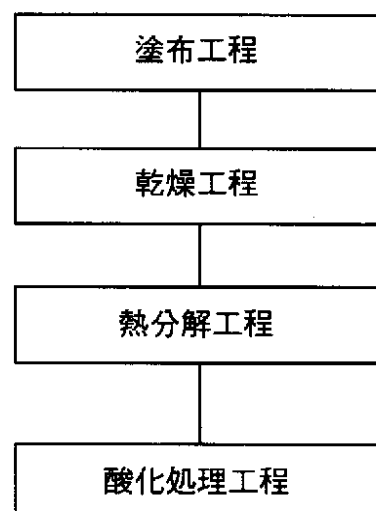
(57) 【要約】

【課題】手間がかからず、大量にチューブ材料を製造することが可能で、また、薄膜化や多層化が容易なチューブ材料の製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】触媒金属と有機物をハイブリッド化したコーティング液を使用し、塗布、乾燥熱分解工程等を経て、簡単に低コストでセラミックスチューブを製造する。C, Ti, Zn, Sn, Al, 希土類元素の少なくとも一種を含むセラミックスに、Cuの化合物と、Fe, Co, Pt, Ru, Pd, Laの群から選ばれる少なくとも一種からなる触媒を含むことを特徴とするセラミックスチューブ。

【選択図】 図1

図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

C, Ti, Zn, Sn, Al, 希土類元素の少なくとも一種を含むセラミックスに、Cu の化合物と、Fe, Co, Pt, Ru, Pd, La の群から選ばれる少なくとも一種からなる触媒を含むことを特徴とするセラミックスチューブ。

【請求項 2】

前記 Cu の化合物と前記触媒の組成比が、Cu/触媒の元素比で 1～0.5 であることを特徴とする請求項 1 記載のセラミックスチューブ。

【請求項 3】

Cl あるいは Br のいずれか一種を含むことを特徴とする請求項 1 記載のセラミックスチューブ。 10

【請求項 4】

金属または金属酸化物を含むコアから 2 次元または 3 次元に伸び、かつ隣接するコアに接続した構造を有するセラミックスチューブが、基板の少なくとも一方に積層したことを特徴とするチューブ積層体。

【請求項 5】

基板の少なくとも一方に基板に対してほぼ垂直に成長したセラミックスチューブを積層したチューブ積層体。

【請求項 6】

少なくとも 2 枚の基板間に請求項 1 記載のセラミックスチューブがはさまれた構造を有するチューブ積層体。 20

【請求項 7】

C, Ti, Zn, Sn, Al, 希土類元素の少なくとも一種を含むセラミックスに、Cu の化合物と、Fe, Co, Pt, Ru, Pd, La の群から選ばれる少なくとも一種からなる触媒を含むことを特徴とするセラミックスチューブからなる請求項 4 記載のチューブ積層体。

【請求項 8】

C, Ti, Zn, Sn, Al, 希土類元素の少なくとも一種と、Cu の化合物及び Fe, Co, Pt, Ru, Pd, La の群から選ばれる少なくとも一種からなる元素を含み、C, N, O を含む有機物と金属元素が結合していることを特徴とするセラミックスチューブ製造用コーティング液。 30

【請求項 9】

前記有機物がフェノール樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、テトラカルボン二酸無水物の少なくとも一種であることを特徴とする請求項 1 2 記載のセラミックスチューブ製造用コーティング液。

【請求項 10】

Cl、あるいは Br を含むことを特徴とする請求項 1 2 記載のセラミックスチューブ製造用コーティング液。

【請求項 11】

有機物と金属元素からなるハイブリッドコーティング液を基材にコーティングする塗布工程、塗布液を乾燥し膜化する乾燥工程、乾燥した膜を低酸素濃度中で熱処理し熱分解する熱分解工程、高酸素濃度中で酸化分解し中空化する酸化処理工程からなることを特徴とするセラミックスチューブの製造法。 40

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子デバイス、電池用部材、触媒、磁性材料、などに用いるチューブ材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

繊維あるいはチューブ形状のセラミックスは、ガラス，セラミックス，カーボンなど多くの材料で作成されている。近年特にカーボンナノチューブが注目されており、各種電子部品，環境エネルギー関連への適用が期待されている。

【0003】

カーボンナノチューブは、単分子層のグラファイトシートであるグラフェンの一枚を継目のない円筒形に巻いた形状、あるいは複数枚を入れ子状に積層した形状を有するチューブや、コアとチューブが接続したハイウェー Junction タイプのものなどその構造には多くの種類がある。また、その構成元素は炭素のほか窒素を含んだものも存在する。特に窒素を含んだナノチューブはカーボンナノチューブと区別するため C N x ナノチューブと呼ばれる。カーボンナノチューブ (C N x を含む) は、近年その構造から由来する特異な物性に着目して、材料科学からエレクトロニクスまでの広範囲の分野への適用が期待され新素材として注目されている。

10

【0004】

このカーボンナノチューブは、一般にはプラズマ C V D 装置を用いて、ヘリウムガスや水素ガス中で 2 本の炭素電極間に直流アーク放電を起こしたときに、陽極側の炭素が蒸発して陰極側の炭素電極表面に凝集した陰極堆積物中に形成される。密閉容器中にともに炭素電極からなる陽極と陰極とを配置し、陽極および陰極にアーク放電に必要な電流を供給し、陰極の表面に接触して陰極堆積物を掻き取り回収する。この際カーボンナノチューブの他、グラファイト (煤)，フラーレンが不純物として生成する場合がある。この場合必要に応じて生成物を薬品中に浸漬して、まず煤とフラーレン及びカーボンナノチューブとに精錬した後、さらに、抽出されたフラーレンとカーボンナノチューブとを別の薬品にて精錬、分離して、カーボンナノチューブだけを抽出する。

20

【0005】

また、カーボンナノチューブから電子発光素子など電子デバイスを作製するために、カーボンナノチューブと導電性フィラ等の有機系バインダーとを混合して、印刷特性の良好なペーストを作製し、このペーストをセラミック基板等に印刷することが行われている。

【0006】

さらに、カーボンナノチューブは炭素成分となる炭化水素ガスを F e , C o などの触媒と同時にプラズマ処理することで、触媒粒子状に成長させることができる。薄膜形成方法は、カーボンナノチューブ薄膜形成プラズマ C V D 装置を用いて、基板ホルダー上に載置された被処理基板上に、N i , F e、及び C o からなる金属から選ばれた少なくとも一種の金属、又はそれらの合金からなる基板を触媒として使用し、特開 2 0 0 1 - 2 0 0 7 1 号公報ではカーボンナノチューブを均一にかつ基板に対して垂直方向に形成している。

30

【0007】

一方、酸化物チューブは気相法よりはむしろゾルゲル法などによって液相で前駆体から形成する方法が多く、A l ₂ O ₃ , T i O ₂ , Z n O など多くのチューブ形状の酸化物が作成されている。繊維状の高分子の表面に水酸化物を形成した後焼成すると、内部の高分子が燃焼除去され外周の水酸化物が酸化物となり中空の繊維すなわちチューブ形状の酸化物を得ることができる。その大きさは、直径数 μ m ~ 数 n m と幅広い。特開 2 0 0 1 - 2 4 8 0 2 4 号公報では、前駆体となる金属化合物を含有する液体に、有機物繊維を浸漬させ有機物繊維の表面に金属化合物膜を形成し焼成することで 0 . 1 μ m 以上の厚さのセラミックス中空繊維を提供している。

40

【0008】

【特許文献 1】

特開 2 0 0 1 - 2 0 0 7 1 号公報

【特許文献 2】

特開 2 0 0 1 - 2 4 8 0 2 4 号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来の製造方法においては、従来の真空アーク蒸着源を利用したカーボン

50

ナノチューブ成膜装置の場合、上記したように、カソードターゲットとしてグラファイトを用いる真空アーク蒸着法に従って、煤、フラーレン及びカーボンナノチューブを生成させ、精錬を行ってカーボンナノチューブを抽出していたため、大変な手間を要し、カーボンナノチューブの収量が少ないという問題がある。また、カーボンナノチューブの収量が少ないとともに、陽極側の炭素電極先端の変形が大きくなるため陰極堆積物を一度生成する毎に電極を交換しなければならないという問題があり、このため、製造工程の自動化が困難であるとともに、真空アーク蒸着法を利用しているため、多量の電力を要することから、製造コストが非常にかかるという問題もあった。

【0010】

また、生成カーボンナノチューブを有機系バインダーと混合して、得られたペーストを基板等に印刷することは非常に手間がかかることであり、CVD装置を使用しているため、電子デバイス等に応用する際多層化を行うには順次成膜を行う必要があり、製造コスト増大の原因となり、特に多層化することが困難であった。

【0011】

酸化物チューブは液相法により作成されるが、基板上にコーティングしても基板に対して垂直方向に選択的に成長したチューブを作成することが困難である。

【0012】

本発明は、このような問題に対処するためになされたもので、手間がかからず、大量にチューブ材料を製造することが可能で、また、薄膜化や多層化が容易なチューブ材料の製造法を提供するものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため本発明は、C, Ti, Zn, Sn, Al, 希土類元素の少なくとも一種を含むセラミックスに、Cuの化合物と、Fe, Co, Pt, Ru, Pd, Laの群から選ばれる少なくとも一種からなる触媒を含むセラミックスチューブであって、前記Cuの化合物と前記触媒の組成比が、Cu／触媒の元素比で1～0.5としたセラミックスチューブである。また、ClあるいはBrのいずれか一種を含むセラミックスチューブである。

【0014】

本発明は基板上に、金属または金属酸化物を含むコアから2次元または3次元に伸びかつ隣接するコアに接続した構造、あるいは基板に対してほぼ垂直に成長した構造を有するセラミックスチューブ積層体である。また、少なくとも2枚の基板間にセラミックスチューブがはさまれた構造を有するチューブ積層体である。これらチューブ積層体を構成するチューブは、C, Ti, Zn, Sn, Al, 希土類元素の少なくとも一種を含むセラミックスに、Cuの化合物と、Fe, Co, Pt, Ru, Pd, Laの群から選ばれる少なくとも一種からなる触媒を含むセラミックスチューブであって、前記Cuの化合物と前記触媒の組成比が、Cu／触媒の元素比で1～0.5としたものである。

【0015】

また本発明は、C, Ti, Zn, Sn, Al, 希土類元素の少なくとも一種と、Cuの化合物及びFe, Co, Pt, Ru, Pd, Laの群から選ばれる少なくとも一種からなる元素を含み、C, N, Oを含む有機物と金属元素が結合していることを特徴とするセラミックスチューブ製造用コーティング液であって、前記有機物がフェノール樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、テトラカルボン二酸無水物の少なくとも一種としたセラミックスチューブ製造用コーティング液である。また、Cl、あるいはBrを含むセラミックスチューブ製造用コーティング液である。

【0016】

本発明は、有機物と金属元素からなるハイブリッドコーティング液を基材にコーティングする塗布工程、塗布液を乾燥し膜化する乾燥工程、乾燥した膜を低酸素濃度中で熱処理し熱分解する熱分解工程、高酸素濃度中で酸化分解し中空化する酸化処理工程からなることを特徴とするセラミックスチューブの製造法である。

10

20

30

40

50

【0017】

カーボンナノチューブは炭素成分となる炭化水素ガスをFe, Coなどの触媒と同時にプラズマ処理することで、触媒粒子上に成長する。本発明のカーボンナノチューブにおいても、触媒成分と炭素成分となる炭化水素を使用する。従来法であるCVD法では炭化水素ガスを触媒粒子に供給しているため、触媒上で容易に成長させることができる。これに対して本発明の熱分解法では、基板上に塗布した後熱処理を行うため、炭素源となる有機物に限りがありカーボンナノチューブの生成が困難である。有機物は熱分解して気化するが、触媒と接触しないガスはそのまま系外に排出され、一部触媒と接触したガスがカーボンナノチューブとなるため、収率が低くまた不均一な膜となってしまう。そこで、本発明は、炭素源となる有機物の分子中に触媒成分を結合させ、有機-無機ハイブリッド化した材料を作製した。このようなハイブリッド材を塗布熱分解させると、触媒成分が均一に分散していることと炭素源と触媒成分が隣接しているため、収率が高くまた均一な膜を得ることができる。

【0018】

触媒成分としては鋭意検討の結果、Fe, Co, Ru, Pt, Pd, Laの金属または化合物を使用することができる。ただし、これらの触媒だけではチューブ化する際の収率を上げることができない。Fe, Co, Ru, Pt, Pd, Laの金属または化合物の触媒作用は炭素源である有機樹脂を炭化し繊維化するものである。この場合炭素源である有機物の炭化温度は、繊維化する触媒反応温度より低いために、繊維が生成する前にグラファイト化してしまいチューブの収率が低い。そこで、助触媒としてCu化合物を添加すると、炭化した炭素をガス化するとともに繊維化することができる。そのような触媒反応にはCu化合物の添加量が重要で、助触媒量が多い場合はガス化した炭素源は反応することなく系外に排出され収率が低下してしまう。鋭意検討した結果Cuの化合物と前記触媒の組成比が、Cu/触媒の元素比で1~0.5とすることが好ましい。

【0019】

また、これらの反応には触媒の添加量も重要である。触媒の添加量によりその形状が異なってくる。触媒量が多い場合は、触媒である金属元素を中心にセラミックスのコアが形成され、次いで放射状にカーボンチューブが生成する。また、それぞれのコアから成長したカーボンチューブは、隣接するコアと接触し結合する。そのために得られるカーボンチューブの構造は、コアとコアをカーボンチューブが連結したハイウェー Junction 型の形状となる。さらに塗布膜を熱分解することから、基板面に対してZ軸方向より、X-Y方向に成長し面内に配向したものが多い。これに対して触媒量が少ない場合は、サイトが少ないのでガス化される炭素源が多く基板から脱離した炭素源が触媒上で再配列するので、基板と垂直方向に成長した繊維となる。

【0020】

【発明の実施の形態】

以下、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

【0021】

図1は本発明により作成されるカーボンチューブの製造プロセスを示したものである。図2, 図3は本発明の塗布法を用いた製造法で作成されたカーボンチューブのSEM写真である。図2はチューブ1が金属または金属酸化物を含むコア2から2次元または3次元に伸び、かつ隣接するコアに接続した構造すなわちハイウェー Junction 型チューブ3のもので、図3はチューブ4が基板に対して垂直に成長し、空洞5が基板に対し垂直に伸びている垂直成長チューブ6である。これらのカーボンチューブはサイズが外形3 μm ~30nm, 内径2 μm ~10nmのものであり、前駆体であるコーティング液の性状及び組成、触媒添加量、熱処理条件などによって異なったものが得られる。

【0022】

図2に示した触媒成分を主体としたコアから細長いチューブが四方に伸びたハイウェー Junction 型の形状を有するチューブは、基板の面内に成長したものであるため、基板

表面に各種部材を実装する場合に有効である。図3に示した基板に対して垂直に成長したチューブは、チューブ内部が表面に現れており、高表面積を維持しかつ基板と直接接続しているため、粉末を塗布したものに比べ接触抵抗が小さく、電極材料に有効である。また、いずれの構造であっても、塗布法により作成できるので低コストで材料を提供できる。

【0023】

以下にコーティング液について説明する。コーティング液には炭素源となる有機樹脂、触媒成分であるFe, Co, Pt, Pd, Ru, Laの少なくとも一種、そして助触媒であるCuの金属あるいは化合物からなる。

【0024】

炭素源である有機樹脂には、ポリアミド樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂など酸素や窒素を含む樹脂であればよい。酸素や窒素を含むものは、添加した触媒である金属元素と結合しやすく触媒成分を高分散できる。

【0025】

触媒成分であるFe, Co, Pt, Pd, Ru, Laなどは、硝酸塩、塩化物などの各種塩やアルコキシド等の有機金属化合物などを用いることができる。また、市販の超微粒子を使用することも可能である。触媒成分の粒子径は触媒粒子の大きさにより生成するチューブのサイズが決定するため、作成するチューブのサイズに合わせた粒子径とすることが望ましい。添加量は特に限定はないが、触媒成分の添加量が多すぎると収率が悪くなる。

【0026】

助触媒であるCuの金属または化合物には、触媒成分と同様に、硝酸塩、塩化物などの各種塩やアルコキシド等の有機金属化合物などを用いることができる。助触媒の粒子径は特に限定はないが、その添加量が多すぎると収率が悪く、小さすぎると単に樹脂が炭化したカーボン膜しか得ることができない。添加量はCu/触媒の元素比で1~0.5とする。

【0027】

次に各工程ごと詳細を以下に記す。

【0028】

塗布工程は作成したコーティング溶液を基板上に塗布する工程である。基板上への塗布法には限定はなく、スピンコート、スプレーコート、ディップコート、ロールコートなどを用いることができる。基板材料は処理温度に耐える耐熱性や耐酸化性を有しているものであれば指定はない。通常、ガラス、セラミックス、金属のような無機物を使用するが、低温処理で行う場合はテフロン（登録商標）、ポリイミドといった耐熱性高分子材料を基板として用いることもできる。また、基板を使用せずコーティング液を乾燥、焼成し、カーボンチューブ粉末を得ることもできる。

【0029】

乾燥工程は基板に塗布したコーティング液を乾燥させ、溶剤等を除去し流動性が失われたコーティング膜を得る工程である。乾燥方法は特にその手法に限定はなく、熱風乾燥、ホットプレート、炉内乾燥などを用いることができる。また、雰囲気も限定はなく空气中、真空中、不活性ガス中いずれでもよい。

【0030】

熱分解工程は、乾燥工程で得られたコーティング膜を繊維化する工程である。この工程では膜の状態であった樹脂が炭素繊維となる。炭素源である樹脂は炭化する際に気化し、次いで触媒上で触媒反応によって繊維化される。従って、好ましくは樹脂が燃焼しないように真空中あるいは不活性ガス中で処理する。また、水素ガスを混合したガスを使用してもよい。加熱には樹脂を気化させるため、温度を急激に上げる方が効果的であり、赤外線ランプ加熱装置や高周波加熱装置を使用することが好ましい。加熱は触媒や樹脂成分にもよるが、350~850℃で数分~数十分間行う。繊維の成長速度は触媒反応であるため非常に速い。また、CVDのように常に原料ガスを供給するわけではないので、コーティング膜の反応が終了し炭素源がなくなる時間も速く、短時間で完了できる。

【0031】

10

20

30

40

50

酸化処理工程は繊維状生成物をチューブ化する工程である。触媒反応により生成した炭素繊維は外周が緻密でグラファイト化しており、内部が無定形の炭素からなっている。グラファイトは数百度では燃焼せず、無定形炭素は燃焼してしまう。このため酸素中で加熱すると内部の無定形炭素が燃焼除去され、外周のグラファイトが残りチューブ化することができる。酸化処理は、添加し残存している触媒にもよるが、350～850℃で3～60分程度行う。

【0032】

(実施例1)

炭素源にフェノール樹脂、触媒成分にFeを用いてカーボンチューブを作成した。

【0033】

硝酸鉄をエタノールに溶解し、2,4-ペンタンジオンを添加した後80℃で1時間加熱攪拌してFe錯体を形成させ触媒成分を含む化合物を作成した。

【0034】

次に日立化成製フェノール樹脂(4900, 商品名)に作成した触媒成分を含む化合物を、樹脂固形分重量に対しFeO換算で20wt%添加した。さらに、硝酸銅を加えコーティング液を作成した。なお、助触媒であるCu化合物の添加量は触媒成分であるFeに対し元素比で0.8とした。

【0035】

このコーティング液をガラス基板にコーティングし、図1に示したプロセスでカーボンチューブを作成した。なお、熱分解は850℃で5分間、酸化処理は800℃で1時間行った。

【0036】

(実施例2)

炭素源にフェノール樹脂、触媒成分にFeを用いてカーボンチューブを作成した。

【0037】

硝酸鉄をエタノールに溶解し、2,4-ペンタンジオンを添加した後80℃で1時間加熱攪拌してFe錯体を形成させ触媒成分を含む化合物を作成した。

【0038】

次に日立化成製フェノール樹脂(4900, 商品名)に作成した触媒成分を含む化合物を、樹脂固形分重量に対しFeO換算で5wt%添加した。さらに、硝酸銅を加えコーティング液を作成した。なお、助触媒であるCu化合物の添加量は触媒成分であるFeに対し元素比で0.8とした。

【0039】

このコーティング液をガラス基板にコーティングし、図1に示したプロセスでカーボンチューブを作成した。なお、熱分解は850℃で5分間、酸化処理は800℃で1時間行った。

【0040】

(実施例3)

炭素源にフェノール樹脂、触媒成分にCoを用いてカーボンチューブを作成した。

【0041】

硝酸コバルトをエタノールに溶解し、2,4-ペンタンジオンを添加した後80℃で1時間加熱攪拌してCo錯体を形成させ触媒成分を含む化合物を作成した。

【0042】

次に日立化成製フェノール樹脂(4900, 商品名)に作成した触媒成分を含む化合物を、樹脂固形分重量に対しCoO換算で5wt%添加した。さらに、硝酸銅を加えコーティング液を作成した。なお、助触媒であるCu化合物の添加量は触媒成分であるCoに対し元素比で0.8とした。

【0043】

このコーティング液をガラス基板にコーティングし、図1に示したプロセスでカーボンチューブを作成した。なお、熱分解は850℃で5分間、酸化処理は800℃で1時間行っ

10

20

30

40

50

た。

【0044】

(実施例4)

炭素源にフェノール樹脂、触媒成分にPdを用いてカーボンチューブを作成した。

【0045】

塩化パラジウムをエタノールに溶解し、2,4-ペンタンジオンを添加した後80℃で1時間加熱攪拌してPd錯体を形成させ触媒成分を含む化合物を作成した。

【0046】

次に日立化成製フェノール樹脂(4900, 商品名)に作成した触媒成分を含む化合物を、樹脂固形分重量に対しPdO換算で5wt%添加した。さらに、硝酸銅を加えコーティング液を作成した。なお、助触媒であるCu化合物の添加量は触媒成分であるPdに対し元素比で0.8とした。

【0047】

このコーティング液をガラス基板にコーティングし、図1に示したプロセスでカーボンチューブを作成した。なお、熱分解は850℃で1分間、酸化処理は700℃で1時間行った。

【0048】

(実施例5)

炭素源にフェノール樹脂、触媒成分にRuを用いてカーボンチューブを作成した。

【0049】

塩化ルテニウムをエタノールに溶解し、2,4-ペンタンジオンを添加した後80℃で1時間加熱攪拌してRu錯体を形成させ触媒成分を含む化合物を作成した。

【0050】

次に日立化成製フェノール樹脂(4900, 商品名)に作成した触媒成分を含む化合物を、樹脂固形分重量に対しRuO₂換算で5wt%添加した。さらに、硝酸銅を加えコーティング液を作成した。なお、助触媒であるCu化合物の添加量は触媒成分であるRuに対し元素比で0.8とした。

【0051】

このコーティング液をガラス基板にコーティングし、図1に示したプロセスでカーボンチューブを作成した。なお、熱分解は850℃で2分間、酸化処理は800℃で1時間行った。

【0052】

(実施例6)

炭素源にフェノール樹脂、触媒成分にPtを用いてカーボンチューブを作成した。

【0053】

塩化白金酸をエタノールに溶解し、2,4-ペンタンジオンを添加した後80℃で1時間加熱攪拌してPt錯体を形成させ触媒成分を含む化合物を作成した。

【0054】

次に日立化成製フェノール樹脂(4900, 商品名)に作成した触媒成分を含む化合物を、樹脂固形分重量に対しPtO換算で5wt%添加した。さらに、硝酸銅を加えコーティング液を作成した。なお、助触媒であるCu化合物の添加量は触媒成分であるPtに対し元素比で0.8とした。

【0055】

このコーティング液をガラス基板にコーティングし、図1に示したプロセスでカーボンチューブを作成した。なお、熱分解は850℃で1分間、酸化処理は800℃で1時間行った。

【0056】

(実施例7)

炭素源にフェノール樹脂、触媒成分にFe-Laを用いてカーボンチューブを作成した。

【0057】

10

20

30

40

50

硝酸鉄と硝酸ランタンをエタノールに溶解し、2, 4-ペンタンジオンを添加した後80℃で1時間加熱攪拌してFe-La混合錯体を形成させ触媒成分を含む化合物を作成した。なお、Fe:L a比は1:0.5とした。

【0058】

次に日立化成製フェノール樹脂(4900, 商品名)に作成した触媒成分を含む化合物を、樹脂固形分重量に対しFeO換算で5wt%添加した。さらに、硝酸銅を加えコーティング液を作成した。なお、助触媒であるCu化合物の添加量は触媒成分であるFeに対し元素比で0.8とした。

【0059】

このコーティング液をガラス基板にコーティングし、図1に示したプロセスでカーボンチューブを作成した。なお、チューブ形成は850℃で2分間、酸化処理は800℃で1時間行った。

【0060】

表1に実施例1~7で作成したカーボンチューブの外形と内径、そして形状を調べた結果を示した。実施例1のように触媒量が多いとチューブ形成サイトが多くなるために触媒成分を主体としたコアから細長いチューブが四方に伸びたハイウェー Junction型の形状(図2)をとる。これに対して実施例2~7のように、触媒量が少なくなると基板に対して垂直に成長したチューブ(図3)を得ることができる。本発明の製造法は、CVD等と異なり炭素源に限りがあるため、触媒量によりその形状が異なってくる。さらに実施例7のように触媒成分を複数使用してチューブを作成することもできる。

【0061】

【表1】

表 1

	外 径	内 径	形 状
実施例1	80nm	50nm	ハイウェー Junction
実施例2	800nm	80nm	垂直成長チューブ
実施例3	650nm	50nm	垂直成長チューブ
実施例4	2 μ m	300nm	垂直成長チューブ
実施例5	1 μ m	200nm	垂直成長チューブ
実施例6	1.5 μ m	280nm	垂直成長チューブ
実施例7	850nm	120nm	垂直成長チューブ

【0062】

(実施例8)

塩化パラジウムにエタノールアミンを2倍mol 加えた。次に、sBPDA(3, 3'-4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸無水物)をN-メチルピロリドンに溶解させ、先に作成したパラジウム液を添加し、2時間攪拌した。なお、Pd:sBPDAモル比は1:1とした。さらに、硝酸銅を加えコーティング液を作成した。なお、助触媒であるCu化合物の添加量は触媒成分であるPdに対し元素比で0.8とした。

【0063】

このコーティング液をガラス基板にコーティングし、図1に示したプロセスでカーボンチューブを作成した。なお、熱分解は650℃で2分間、酸化処理は550℃で1時間行った。

【0064】

(実施例9)

塩化パラジウムにエタノールアミンを2倍mol 加えた。次に、エポキシ樹脂をメチルエチルケトンに溶解させ、先に作成したパラジウム液を添加し、2時間攪拌した。なお、Pd：エポキシ樹脂重量比は1：5とした。さらに、硝酸銅を加えコーティング液を作成した。なお、助触媒であるCu化合物の添加量は触媒成分であるPdに対し元素比で0.8とした。

【0065】

このコーティング液をガラス基板にコーティングし、図1に示したプロセスでカーボンチューブを作成した。なお、熱分解は650℃で2分間、酸化処理は550℃で1時間行った。 10

【0066】

(実施例10)

塩化パラジウムにエタノールアミンを2倍mol 加えた。次に、アクリル樹脂をメチルエチルケトンに溶解させ、先に作成したパラジウム液を添加し、2時間攪拌した。なお、Pd：アクリル樹脂重量比は1：5とした。さらに、硝酸銅を加えコーティング液を作成した。なお、助触媒であるCu化合物の添加量は触媒成分であるPdに対し元素比で0.8とした。

【0067】

このコーティング液をガラス基板にコーティングし、図1に示したプロセスでカーボンチューブを作成した。なお、熱分解は650℃で2分間、酸化処理は550℃で1時間行った。 20

【0068】

表2に実施例8～10で作成したカーボンチューブの外形と内径及びその形状を示した。実施例8～10のように炭素源にはフェノールのほかポリイミド（イミド）、エポキシ樹脂、アクリル樹脂を用いてもカーボンチューブを作成できる。また、このほか、メラミン樹脂、フラン樹脂、などや樹脂の混合系を用いても作成できる。

【0069】

【表2】

表 2

	外 径	内 径	形 状
実施例8	800nm	100nm	垂直成長チューブ
実施例9	1.5 μ m	300nm	垂直成長チューブ
実施例10	1.5 μ m	350nm	垂直成長チューブ

【0070】

(実施例11)

塩化パラジウムにエタノールアミンを2倍mol 加えた。次に、アクリル樹脂をメチルエチルケトンに溶解させ、先に作成したパラジウム液を添加し、2時間攪拌した。なお、Pd：アクリル樹脂重量比は1：5とした。さらに、硝酸銅を加えコーティング液を作成した。なお、助触媒であるCu化合物の添加量は触媒成分であるPdに対し元素比で1.0とした。

【0071】

このコーティング液をガラス基板にコーティングし、図1に示したプロセスでカーボンチューブを作成した。なお、熱分解は650℃で2分間、酸化処理は550℃で1時間行った。 30

40

40

た。

【0072】

(実施例12)

(実施例11)と同様にカーボンチューブを作成したが、Cu化合物の添加量は触媒成分であるPdに対し元素比で0.5とした。

(比較例1)

(実施例11)と同様にカーボンチューブを作成したが、Cu化合物の添加量は触媒成分であるPdに対し元素比で0.4とした。

(比較例2)

(実施例11)と同様にカーボンチューブを作成したが、Cu化合物の添加量は触媒成分であるPdに対し元素比で1.2とした。 10

【0073】

実施例11, 12は外形1.5 ~ 2 μm , 内径200 ~ 400 nmで基板に対して垂直に成長したチューブを得ることができた。一方、比較例1では、Cu比率が0.4と小さいために十分に触媒反応が進まず、バルク上のカーボン上にカーボンのナノ粒子が存在する構成となっており、比較例2ではCu比率が大きいので触媒反応が進行しすぎてしまい、垂直に成長したチューブを得ることができるものの基板表面に点在しており収率が低くなっている。このようにCu比率が0.5 ~ 1.0であれば垂直方向に成長したチューブを得ることができる。

【0074】

以上のようにカーボンチューブを作成することができる。酸化物チューブも工程はカーボンチューブと同様にして行う。ただし酸化物チューブの場合、加熱工程は若干の酸素を混入させて行う。触媒上で炭素源とともに繊維化するため、加熱工程で得られたものがカーボンと金属酸化物の混合物であり、外周に金属酸化物が多く、内部は無定形炭素が多く存在している。酸化処理工程では、金属酸化物は燃焼で除去できないので完全なチューブにはなりにくく、その断面は内部が蜘蛛の巣状の繊維が存在した構造となっている。また外周の表面にも混在していた炭素が抜けた穴が生じるため多孔質状態となっている。前駆体の段階から金属元素と炭素は高分散した状態であるため、加熱時に生成した繊維状生成物中の炭素はグラファイト化しにくく外周部であっても無定形の炭素が多い。しかし、グラファイト化した部分が存在する場合もありグラファイト含有酸化物チューブとなることもある。 20 30

【0075】

(実施例13)

コーティング液中にスズ化合物を添加し、酸化スズチューブを作成した。

【0076】

塩化パラジウムにエタノールアミンを2倍mol加えた。次に、アクリル樹脂をメチルエチルケトンに溶解させ、先に作成したパラジウム液を添加し2時間攪拌した後、硝酸銅を加えた。なお、Pd:アクリル樹脂重量比は1:5とし、助触媒であるCu化合物の添加量は触媒成分であるPdに対し元素比で0.8とした。さらに、塩化スズをエタノールに溶解したスズ溶液を添加し、コーティング液とした。スズ化合物の添加量はSnO₂ 40
換算で、樹脂固形分:SnO₂重量比を1:3とした。

【0077】

このコーティング液をガラス基板にコーティングし、図1に示したプロセスで酸化スズチューブを作成した。なお、熱分解は650℃で2分間、酸化処理は550℃で1時間行った。

【0078】

(実施例14)

コーティング液中にチタン化合物とスズ化合物を添加し、SnO₂-TiO₂複合酸化物チューブを作成した。

【0079】

塩化パラジウムにエタノールアミンを2倍m o l 加えた。次に、アクリル樹脂をメチルエチルケトンに溶解させ、先に作成したパラジウム液を添加し2時間攪拌した後、硝酸銅を加えた。なお、P d：アクリル樹脂重量比は1：5とし、助触媒であるC u化合物の添加量は触媒成分であるP dに対し元素比で0.8とした。さらに、塩化チタンと塩化スズをエタノールに溶解したチタンスズ混合溶液を添加し、コーティング液とした。なお、T i O₂ とS n O₂ の複合比はT i O₂：S n O₂ 重量比で5：1とした。チタン化合物の添加量はT i O₂ 換算で、樹脂固形分：T i O₂ 重量比を1：3とした。

【0080】

このコーティング液をガラス基板にコーティングし、図1に示したプロセスでS n O₂ -T i O₂ 複合酸化物チューブを作成した。なお、熱分解は750℃で2分間、酸化処理は550℃で1時間行った。 10

【0081】

実施例13, 14で作成したセラミックスチューブをS E Mで観察すると、外形500～300nm, 内径80～50nmのチューブが基板に対し垂直に成長していた。また、得られた酸化物チューブは完全なチューブではなく、その断面は内部が蜘蛛の巣状の繊維が存在した構造となっていた。このように、本発明により酸化物チューブあるいは2種類の酸化物を複合した複合酸化物チューブを作成できた。さらに、Z n O, A l₂ O₃, S i O₂ などについても同様に行ったところ、実施例13, 14のようなチューブを得ることができ、さらに、数種類の酸化物を複合することもできることがわかった。このような酸化物チューブは基板に直接接続したチューブであるため、接触抵抗が小さくかつ高表面積であり、燃料電池用電極や太陽電池用電極として使用することができる。また、塗布法で作成できることより、低コストで材料を提供することができる。 20

【0082】

以上のように本発明によりカーボンチューブや各種酸化物チューブを塗布法により作成できる。これらのチューブは基板上に作成するものである。これまでは単層基板上に作成した実施例を示したが、本発明では、積層化をすることもできる。次に積層体を作成した実施例を説明する。

【0083】

(実施例15)

本発明によれば基板上に塗布したチューブ前駆体である塗布膜が樹脂であるため、これを接着剤として乾燥工程で積層化まで行うことができる。図4には積層工程の流れを示した。基板上にある程度厚膜化して乾燥させたコーティング膜上に基板を載せ、必要であればこれを繰り返しn層積層し、得られた積層体を過熱することで基板間に挟まれたコーティング膜が接着層となり硬化する際に基板を接着し前駆体積層板を得ることができる。なお積層する基板やコーティング膜は同じものであっても異なった種類のものであってもよい。 30

【0084】

コーティング液を接着剤として基板を貼り付け、積層化した後熱処理することで積層体を作成した一例を図4に示した工程図に従い説明する。

【0085】

銅箔7に実施例5で作成したコーティング液をスプレー法により塗布した後、160℃で乾燥し銅箔7上に塗布膜8を作成し塗布膜付銅箔9を作成した。このような塗布膜付銅箔9を数枚作成した。作成した塗布膜付銅箔を重ね3k g / c m²、220℃で熱プレスし銅積層板10を作製した。次に銅積層板10を真空中650℃で2分間処理し、さらに空气中550℃で酸化処理を1時間行い、銅箔チューブ積層体11を作成した。作成した銅箔チューブ積層体11は、銅箔面に対して垂直方向にチューブ12が成長しており、さらに生成したチューブ12が上下の銅箔7を接続している。このように、本発明により銅箔面に対して垂直方向に成長したチューブによって接続した積層体を作成することができる。このような積層体は各種電池用電極として使用できる。銅基板上に粉末を塗布し成型した電極と異なり、高表面積を維持し接触抵抗が小さい電極材料を得ることができる。また 40 50

、チューブを塗布法により作成できるため、低コストで提供することができる。

【0086】

また、積層体に用いる基板材料は銅箔以外であっても作成できる。アルミナ、窒化アルミニウムなどのセラミックスやセラミックス基板表面に導電膜を形成した積層基板あるいはアルミ、チタンなどのクラッド材を用いることができる。基材の耐熱性や耐酸化性によっては、チューブ形成条件や酸化処理条件を基材に合わせた条件に合わせることが好ましい。このような積層体は耐熱性、耐酸化性等を有する基材を用いるので、高温下、空気中でも使用できる電極材料である。

【0087】

【発明の効果】

簡易装置を使用し、セラミックスチューブの生産能力が高く、電力の消費量が低く、製造コストの安い、セラミックスチューブを製造することが可能で、また、薄膜化や多層化が容易なセラミックスチューブの製造法を提供するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のチューブ製造工程を示す図。

【図2】基板面内方向に成長したチューブのSEM写真。

【図3】基板に対して垂直方向に成長したチューブのSEM写真。

【図4】本発明のチューブ積層体の製造工程を示す図。

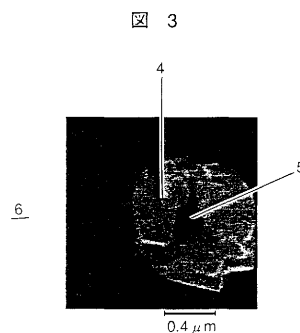
【符号の説明】

1、12…チューブ、2…コア、3…ハイウェー Junction型チューブ、4…チューブ、5…空洞、6…垂直成長チューブ、7…銅箔、8…塗布膜、9…塗布膜付銅箔、10…銅積層板、11…銅箔チューブ積層体。

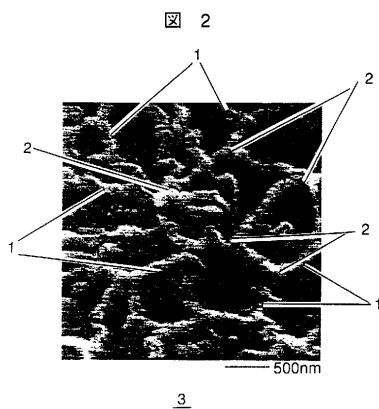
【図1】



【図3】

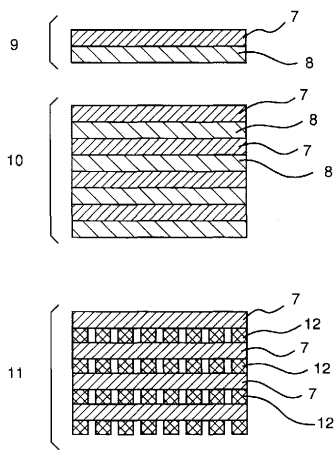


【図2】



【図 4】

図 4



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
B 3 2 B 18/00	B 8 2 B 3/00	4 G 1 4 6
B 8 2 B 1/00	C 0 1 B 13/18	4 J 0 3 8
B 8 2 B 3/00	C 0 1 F 7/02	Z
C 0 1 B 13/18	C 0 1 G 19/02	A
C 0 1 F 7/02	C 0 1 G 23/00	C
C 0 1 G 19/02	C 0 9 D 7/12	
C 0 1 G 23/00	C 0 9 D 201/00	
C 0 9 D 7/12	B 0 1 J 23/74	3 0 1 M
C 0 9 D 201/00	B 0 1 J 23/74	3 1 1 M

(72)発明者 天羽 悟
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 日高 貴志夫
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

Fターム(参考) 4F100 AA17A AA37 AB01A AD00A AG00 AT00B AT00C BA02 BA03 BA06
BA07 BA10B BA10C DA11A EH46 GB90 JL02
4G042 DA01 DA02 DB10 DB22 DB24 DC03 DD01 DE04
4G047 CA05 CB04 CC03 CD05
4G069 AA02 AA08 BC31A BC31B BC42B BC66B BC67B BC70B BC72B BC75B
CB81 DA02
4G076 AA02 AB04 AC08 BA39 BA40 BB02 BD02 CA01 CA07 CA25
DA30
4G146 AA11 AA15 AB10 BA18 BB23 BC23 BC24 BC29 BC33B BC37B
BC43 BC44
4J038 CG001 DA041 DA161 DB001 HA066 HA166 MA06 PB09