

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4552017号
(P4552017)

(45) 発行日 平成22年9月29日 (2010.9.29)

(24) 登録日 平成22年7月23日 (2010.7.23)

(51) Int.Cl.

F I

D O 1 F 9/14 (2006.01)

D O 1 F 9/14

請求項の数 8 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2006-531716 (P2006-531716)
 (86) (22) 出願日 平成17年8月11日 (2005.8.11)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2005/014724
 (87) 国際公開番号 W02006/016641
 (87) 国際公開日 平成18年2月16日 (2006.2.16)
 審査請求日 平成19年11月29日 (2007.11.29)
 (31) 優先権主張番号 特願2004-234406 (P2004-234406)
 (32) 優先日 平成16年8月11日 (2004.8.11)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 504145364
 国立大学法人群馬大学
 群馬県前橋市荒牧町四丁目2番地
 (74) 代理人 100079049
 弁理士 中島 淳
 (74) 代理人 100084995
 弁理士 加藤 和詳
 (74) 代理人 100085279
 弁理士 西元 勝一
 (74) 代理人 100099025
 弁理士 福田 浩志
 (72) 発明者 大谷 朝男
 日本国 376-0001 群馬県桐生市
 菱町5丁目642-5

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノ材料の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

炭素前駆体ポリマーと、熱処理によって消失する熱消失ポリマーとを用いた形成したコアシェル粒子を、前記コアシェル粒子が相分離を起こさない温度まで加熱されかつ厚み方向に貫通する小孔が多数穿設された板状のヒータに遠心力によって押し当てて遠心溶融紡糸し、遠心溶融紡糸により得られた繊維を不融化処理した後、炭素化処理してカーボンナノ材料を製造するカーボンナノ材料の製造方法。

【請求項2】

前記コアシェル粒子が、熱消失ポリマーから成る微粒子に炭素前駆体ポリマーを被覆した粒子、或いは、該炭素前駆体ポリマーによる被覆層の表面にさらに熱消失ポリマーを被覆した粒子であり、得られるカーボンナノ材料がカーボンナノチューブである請求項1記載のカーボンナノ材料の製造方法。

【請求項3】

前記コアシェル粒子が、炭素前駆体ポリマーから成る微粒子が、多数の熱消失ポリマー微粒子中に分散した粒子であり、得られるカーボンナノ材料がカーボンナノチューブである請求項1記載のカーボンナノ材料の製造方法。

【請求項4】

前記コアシェル粒子が、炭素前駆体ポリマーから成る微粒子に熱消失ポリマーを被覆した粒子であり、得られるカーボンナノ材料がカーボンナノファイバである請求項1記載のカーボンナノ材料の製造方法。

10

20

【請求項 5】

前記炭素前駆体ポリマーが、アクリロニトリル、アクリル酸メチル、塩化ビニル、ビニルアルコールからなる群より選択される 1 種以上のモノマー成分を含む請求項 1 記載のカーボンナノ材料の製造方法。

【請求項 6】

前記熱消失ポリマーが、オレフィン系ポリマー、ジエン系ポリマー、ポリアクリル酸エステル及びポリアクリル酸誘導体、ポリメタクリル酸エステル及びポリメタクリル酸誘導体からなる群より選択される請求項 1 記載のカーボンナノ材料の製造方法。

【請求項 7】

前記コアシェル粒子が相分離を起こさない温度が、100 以上 270 未満である請求項 1 記載のカーボンナノ材料の製造方法。

10

【請求項 8】

炭素前駆体ポリマーとして、炭素とケイ素とを含有する炭化ケイ素前駆体ポリマーを用い、炭化ケイ素ナノ材料を製造する請求項 1 に記載のカーボンナノ材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カーボンナノ材料の製造方法に関し、詳細には、カーボンナノチューブやカーボンナノファイバ等のカーボンナノ材料の製造に適するカーボンナノ材料の製造方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

従来、カーボンナノチューブの製造方法としては、ポリマーブレンド紡糸法によるカーボンナノチューブの製造方法が知られている（例えば、特許文献 1 参照。）。即ち、熱処理によって消失する熱消失性ポリマーと熱処理した後に炭素を残存する炭素前駆体ポリマーとを原料とし、これらのポリマーを用いてポリマーブレンドを調製し、このポリマーブレンドを溶融紡糸して延伸した後、該炭素前駆体ポリマーを不融化し、その後、炭素化してカーボンナノチューブを製造する方法である。この方法を用いると、高純度のカーボンナノチューブが得られることになり、現在用いられている気相法に比べて量産法として極めて優れている。

30

【0003】

この方法でポリマーブレンドを紡糸するには、一般的に、ポリマーブレンドが収納された紡糸器を電気炉内で 300 程度に加熱し、紡糸器内に Ar ガスや窒素ガスを供給して紡糸器内の溶融したポリマーブレンドを紡糸器のノズルから排出させ、ノズルから排出された繊維をモータによって回転されるポピンで巻き取って紡糸する連続溶融紡糸法が採用されている。

【0004】

しかしながら、上記連続溶融紡糸法では、紡糸時間が長くなるため、高温度に維持された紡糸器中のポリマーブレンドが溶融によって相分離を起こしてしまい、目的とするカーボンナノチューブが効率良く得られないという問題があった。なお、上記の特許文献には、遠心力で繊維の引き取りを行なう紡糸方法を採用することができる点について記載されているが、具体的な遠心溶融紡糸方法については記載されていない。

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、上記問題を解決すべく成されたものであり、その目的は、カーボンナノ材料を効率良く製造することができるカーボンナノ材料の製造方法を提供することにある。詳細には、カーボンナノ材料の原料である炭素前駆体ポリマーを含むポリマーブレンド中に形成されるコアシェル粒子が相分離を起こさない温度条件で遠心溶融紡糸を行なうことにより、カーボンナノチューブやカーボンナノファイバ等のカーボンナノ材料を効率良く製

50

造することができるカーボンナノ材料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】

【0006】

上記目的を達成するために本発明のカーボンナノ材料の製造方法は、熱処理によって消失する熱消失ポリマー微粒子を炭素前駆体ポリマーで被覆したコアシェル粒子を、前記コアシェル粒子が相分離を起こさない温度まで加熱されかつ厚み方向に貫通する小孔が多数穿設された板状のヒータに遠心力によって押し当てて遠心溶融紡糸し、遠心溶融紡糸により得られた繊維を不融化処理した後、炭素化処理することを特徴とする。

【0007】

本発明の方法に用いられるコアシェル粒子は、一例として、熱消失ポリマーから成る微粒子を炭素前駆体ポリマーで被覆したコアシェル構造を有する粒子が挙げられるが、このコアシェル構造は前記の如き2層構成のコアシェル構造に限定されるものではなく、例えば、熱消失ポリマーから成る微粒子に炭素前駆体ポリマーを被覆し、さらにその表面を熱消失ポリマーにより被覆した3層構造を有する粒子であってもよい。さらに、本発明におけるコアシェル構造を有するポリマーブレンドとして、多数の熱消失ポリマー微粒子中に炭素前駆体ポリマー微粒子が分散した粒子を用いることができる。

【0008】

本発明においては、遠心溶融紡糸装置に備えられたヒーターをコアシェル粒子が相分離を起こさない温度に加熱しつつ遠心溶融紡糸する。ここでコアシェル粒子が相分離を起こさない温度は、用いられるポリマーの特性により適宜選択されるが、一般的には、270
未満で、かつ100 以上であるのが好ましい。温度が100 未満であると、遠心溶融紡糸が困難になるからである。

【0009】

本発明のカーボンナノ材料の製造方法に直接使用する遠心溶融紡糸装置としては、回転可能に設けられた円板と、厚み方向に貫通する小孔が多数穿設されると共に、前記円板の一方の面に該円板の周縁に沿って立設して配置された板状のヒータと、前記円板を回転駆動させる駆動装置と、を含んで構成する装置が挙げられる。

【0010】

この遠心溶融紡糸装置にコアシェル粒子を投入し、ヒータをコアシェル粒子が相分離を起こさない温度まで加熱すると共に、円板を回転駆動させて遠心力によってコアシェル粒子をヒータに押し当てて遠心溶融紡糸し、得られた繊維を不融化処理した後、炭素化処理することによりカーボンナノ材料を製造することができる。

また、ここで、炭素前駆体ポリマーとして、炭素とケイ素とを含有する炭化ケイ素前駆体ポリマーを用いることにより、同様に炭化ケイ素ナノ材料を製造することもできる。

【発明の効果】

【0011】

以上説明したように本発明のカーボンナノ材料の製造方法によれば、炭素前駆体ポリマーを含む微粒子に熱処理によって消失する熱消失ポリマーを被覆したコアシェル粒子が相分離を起すことなく、このコアシェル構造を維持したまま遠心溶融紡糸されるため、効率良くカーボンナノ材料を製造することができる、という効果が得られる。

【0012】

また、本発明の遠心溶融紡糸装置によれば、ヒータをコアシェル粒子が相分離を起こさない温度まで加熱すると共に、円板を回転駆動させてコアシェル粒子を溶融させながら遠心力を作用させて遠心溶融紡糸することができるため、コアシェル粒子が相分離することがなく、これによって効率良くカーボンナノ材料を製造することができる、という効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【0013】

(図1)は、本発明のカーボンナノ材料の製造に好適に用いる遠心溶融紡糸装置の概略

10

20

30

40

50

図である。

(図2)は、本発明のコアシェル粒子を示す模式図である。

(図3)は、本発明の実施例1で得られたカーボンナノチューブを撮影した電子顕微鏡写真である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下、図面を参照して本発明の実施の形態を詳細に説明する。本発明のカーボンナノ材料の製造方法に直接使用する遠心溶融紡糸装置には、図1に示すように、絶縁体から成る円板10が回転可能に設けられている。円板10の上面には、所定幅のニクロム板に、板の厚み方向に貫通する多数の小孔12Aを穿設して形成された電気ヒータ12が、電気ヒータ12の側面が円板の上面に対して直交するように立設させて、円板10の周縁方向に沿って固定されている。この電気ヒータ12の両端は、接触しないように間隙を介して対向され、この間隙には絶縁体が介在されている。この小孔12Aの直径は、例えば、0.5mmとすることができる。

10

【0015】

したがって、電気ヒータ12は、絶縁体と共に円筒状に形成されて電気ヒータ12の中心軸と円板10の中心とが一致するように、円板10の上面に固定されている。電気ヒータ12の上端には、中心に材料投入口26Aが形成された略中空円錐台状のカバー26が固定されている。

【0016】

20

円板10の下面の中心部には、円板の下面と直交するように回転軸14が固定されている。回転軸14の側面には、回転軸の全周に亘って一対のリング状電極16、18が並列させて固定されている。このリング状電極16、18の各々は、配線を介して電気ヒータ12の両端の各々に接続されている。また、リング状電極16、18の各々には、電源に接続される一対のブラシ20、22の各々が接触するように設けられている。回転軸14の下端は、連結部材28を介してモータ24の駆動軸に連結されている。

【0017】

この遠心溶融紡糸装置によれば、電気ヒータ12の内側に原料を投入し、モータにより電気ヒータ12を回転させた状態で電気ヒータ12に通電することにより、原料が電気ヒータにより溶融される。溶融された原料は、遠心力により電気ヒータの小孔から排出されて空気によって冷却されるため、原料を繊維状に延伸することができる。

30

【0018】

次に、上記の遠心溶融紡糸装置を用いてカーボンナノチューブを製造する方法について説明する。

【0019】

まず、熱消失ポリマーから成る微粒子(コア粒子)を炭素前駆体ポリマーにより被覆し、さらにその表面を熱消失ポリマーで被覆したコアシェル粒子を形成する。

【0020】

熱消失ポリマーは、後述する炭素前駆体ポリマーを炭素化する際の熱処理条件において分解消失、即ち、昇温により分解してガス化するポリマーを指し、併用される炭素前駆体ポリマーを炭素化するための熱処理温度より低い分解温度を有するポリマーであれば、任意に選択して使用することができる。

40

加熱処理により消失する熱消失ポリマーとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン(PSt)等のオレフィン系ポリマー；ポリエステル；ポリブタジエン、ポリイソブレン等のジエン系ポリマー；ポリメチルアクリレート、ポリエチルアクリレート、ポリプロピルアクリレート等のポリアクリル酸エステル及びアクリル酸誘導体の重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリプロピルメタクリレート、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)等のポリメタクリル酸エステル及びメタクリル酸誘導体の重合体；ポリオキシメチレン等の異原子分子を含むポリマー等を挙げることができる。

50

これら熱消失ポリマーは、取り扱い性の観点から、重量平均分子量が100～2,000,000の範囲であるものを用いることが好ましく、さらに好ましい分子量(Mw)は、1,000～100,000の範囲である。

【0021】

炭素前駆体ポリマーは、加熱により炭素化するポリマーであり、例えば、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリアクリル酸メチル(PMA)、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリイミド、ポリアミド、フェノール樹脂、フラン樹脂、ポリオキサジアゾール、ポリp-フェニレンビニレン、ポリ塩化ビニリデン、液晶性高分子などから選択される炭素原子を含むポリマーを挙げることができる。これらの中でも、結晶の発達を促進できる点から、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール等の樹脂が好ましい。

10

また、炭素前駆体ポリマーとして、炭素とケイ素とを含むポリカルボシランの如きポリマーを用いることで、炭化ケイ素ナノ材料を得ることもできる。

炭素前駆体ポリマーは、紡糸性及び不融化性の観点から、重量平均分子量が200～2,000,000の範囲であるものを用いることが好ましい。さらに好ましい分子量(Mw)の範囲は1,000～100,000程度である。

【0022】

また、本発明においては、これら好ましい炭素前駆体ポリマーを構成するモノマーと上記の熱消失ポリマーを構成するモノマーとのコポリマー(例えば、PMAとPStとのコポリマー、PANとPMAとのコポリマー、PANとPMMAとのコポリマー等)を炭素前駆体ポリマーとして使用することもできる。

20

また、炭素前駆体ポリマーを構成するモノマーと不融化を促進する(ラジカル開始剤の機能を有する)モノマーとのコポリマーを用いることもでき、このようなコポリマーを用いる場合には、炭素前駆体ポリマーを構成するモノマーと不融化を促進するモノマーとの比率は、モル比で99:1～90:10程度であることが好ましく、さらに好ましくは96:4～95:5程度である。

コポリマーを用いる場合、炭素前駆体ポリマーを構成するモノマーの比率が低すぎるとカーボンナノ材料の製造効率が低下する虞がある。

【0023】

次に、前記熱消失ポリマーと炭素前駆体ポリマーとを含むコアシェル粒子の製造方法について説明する。

30

コア粒子を形成する方法としては、一般に粒子状ポリマーを形成する際に用いられる方法を挙げることができ、例えば、原料としてポリマー溶液を使用し、スプレードライヤで粒子化する方法、モノマーを溶液重合法や乳化重合法等によって重合することで化学的に形成させる方法等を使用することができる。このコア粒子は熱消失ポリマーにより形成される。

【0024】

次いで、上記の方法により得られたコア粒子に炭素前駆体ポリマーを被覆し、さらに、所望により熱消失ポリマーを被覆して平均粒径が10～1000nm程度のコアシェル粒子を形成する。

40

炭素前駆体ポリマーの被覆は常法により行うことができ、例えば、炭素前駆体ポリマーの溶液/分散液にコア粒子を浸漬して被覆する方法、コア粒子と炭素前駆体ポリマーとを機械的に混合して、コア粒子表面に炭素前駆体ポリマーを静電的に付着させる物理的被覆方法、コア粒子表面に重合法により炭素前駆体ポリマーを形成させる化学的方法などが挙げられ、炭素前駆体ポリマー皮膜の均一性の観点からは化学的方法が好ましい。

【0025】

コア粒子を被覆する炭素前駆体ポリマー及び炭素前駆体ポリマーをさらに被覆する熱消失ポリマーの平均厚さは、それぞれ10～1000nm程度であり、コアシェル粒子の平均粒径は、50～5000nm程度である。

なお、コア粒子の径、炭素前駆体ポリマー及び熱消失ポリマーの平均厚さを調整するこ

50

とにより、製造するカーボンナノチューブの内径及び外形を制御することができる。したがって、コア粒子の径、炭素前駆体ポリマー及び熱消失ポリマーの平均厚さは、目的とするカーボンナノチューブの内径及び外形に応じて適宜選択される。

【0026】

図2にコアシェル粒子の例を示す。図2の(1)はP M M Aで形成されたコア粒子30にP A NとP S tとのコポリマーから成る皮膜32を被覆し、さらにP M M Aからなる皮膜34を被覆したコアシェル粒子を示し、(2)はP S tで形成されたコア粒子30にP A NとP M Aとのコポリマー成る皮膜32を被覆し、さらにP S tから成る皮膜34を被覆したコアシェル粒子を示し、(3)はP M M Aで形成されたコア粒子30にP A NとP S tとのコポリマーから成る皮膜32を被覆し、さらに、多数のP M M Aの微粒子36中に分散したコアシェル粒子を示す。なお、P M M Aで形成されたコア粒子30にP A NとP S tとのコポリマーから成る皮膜32を被覆し、さらにP M M Aを被覆するようにしてもよい。

10

【0027】

次いで、上記のように形成されたコアシェル粒子を原料投入口から電気ヒータ12の内側に投入し、円板10を例えば、500～10,000rpm程度、好ましくは2,500～5,000rpm程度の回転速度で回転させながら、電気ヒータをコアシェル粒子が相分離しない温度に加熱してコアシェル粒子を溶融し、コアシェル粒子に遠心力を作用させて延伸することにより繊維を形成する。コアシェル粒子を相分離させない温度は、100～270度であり、本実施の形態では、200度とした。これにより、遠心溶融紡糸によりコアシェル粒子から直径が1～20μm程度の極細繊維が形成される。この繊維中には、延伸された多数のコアシェル粒子が繊維軸に沿って配向して存在している。

20

【0028】

次いで、上記で得られた繊維を不融化处理する。不融化处理としては、一般的な方法、具体的には、空気中で160～250度前後で酸化処理する方法などを適用することができる。不融化处理後、不融化处理した繊維を高温で加熱焼成することにより炭素前駆体ポリマーの炭素化处理が行われ、これにより繊維軸に沿って配向しているコアシェル粒子から、熱消失ポリマーが消失すると共に炭素前駆体ポリマーの炭素化が起こり、またコア粒子を形成していた熱消失ポリマーの部分が消失するためこの部分が空隙となり、例えば、直径が20～50nm程度のカーボンナノチューブが得られる。

30

【0029】

炭素化处理は、一般的な方法を適用すればよく、例えば、窒素ガスやアルゴンガス等の不活性雰囲気下で、500～1500度の温度で行なわれる。加熱の際の昇温速度は5～10度/分程度が好ましく、加熱時間(保持時間)は、熱消失ポリマーが消失する程度の時間であればよく、30分～1時間程度であることが好ましい。

【0030】

また、上記の遠心溶融紡糸装置を用いてカーボンナノファイバを製造するには、コアシェル粒子として、炭素前駆体ポリマーから成る微粒子をコア粒子とし、その表面を熱消失ポリマーで被覆したコアシェル粒子を用いればよい。このような被覆粒子であるコアシェル粒子は、前記と同様の方法で得ることができる。得られた被覆粒子を、上記カーボンナノチューブの製造方法と同様に、遠心溶融紡糸装置を用いてコアシェル粒子を極細繊維に成形し、得られた繊維を不融化处理した後、炭素化处理する。この場合には、コア粒子内部には熱消失ポリマーが含まれていないので中空のカーボンナノチューブではなく、カーボンナノファイバが製造される。

40

【実施例】

【0031】

以下、実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに制限されるものではない。

(実施例1)

まず、コアシェル粒子を作製する。コアシェル粒子は図2(1)に示す断面構造を有する粒子であり、コア粒子としてポリメチルメタクリル酸(P M M A)を用い、その表面を

50

ポリアクリロニトリルとポリメタクリル酸のモル比 95 : 5 の共重合体で被覆し、さらにその表面を PMMA で被覆した直径 350 μm の粒子である。

【0032】

〔コアシェル粒子の製造：2段階ソープフリー重合法による〕

メタクリル酸メチル (MMA) 35 ml と過硫酸カリウム (KPS) 35 mg と脱イオン水 350 ml とを混合し、攪拌しながら 0.5 時間、窒素ガスバブリングを行い、その後、温度を 70 に昇温し、4.5 時間攪拌しながら重合させ、さらに温度を 80 として 0.5 時間反応させる。

このようにして得られた PMMA 粒子を含む乳化液を 90 ml、アクリロニトリル (AN) 4 ml、KPS 5 mg 及び脱イオン水 270 ml を混合し、攪拌しながら 0.5 時間、窒素ガスバブリングを行い、その後、温度を 70 に昇温し、4.5 時間攪拌しながら重合させ、さらに温度を 80 として 0.5 時間反応させ、コア粒子が PMMA で、その表面を PAN で被覆した 2 層構造のコアシェル粒子を得た。

10

さらに、このコアシェル粒子乳化液に、前記と同様にして、MMA と KPS と脱イオン水とを加えて重合させることで、その表面がさらに PMMA で被覆された 3 層構造のコアシェル粒子を得た。

【0033】

得られたコアシェル粒子を図 1 に示す遠心溶融紡糸装置の原料投入口から電気ヒータ 12 の内側に投入し、電気ヒータにより温度条件を 260 に維持しながらコアシェル粒子を溶融し、円板 10 を 5000 rpm 程度の回転速度で回転させながら遠心力を作用させて延伸することにより繊維を形成する。これにより、遠心溶融紡糸によりコアシェル粒子から直径が 5 ~ 20 μm 程度、長さが 1 ~ 5 cm 程度の極細繊維が形成される。

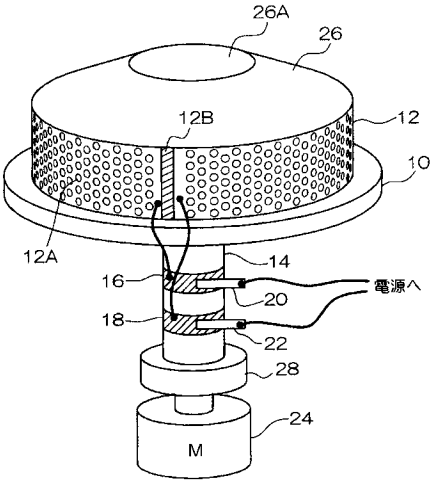
20

【0034】

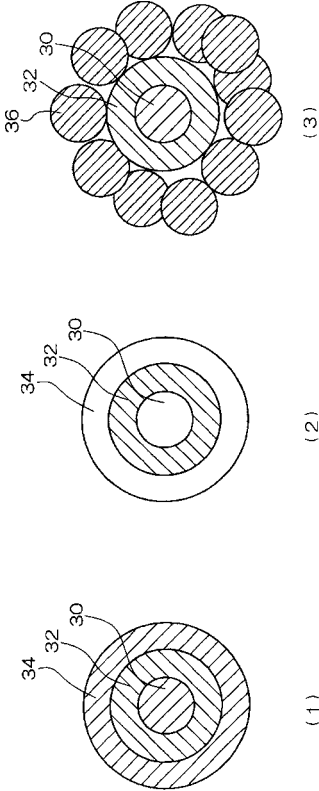
次いで、上記で得られた繊維をオゾン中で 220 に加熱して 10 時間不融化した。不融化処理した繊維を窒素気流中で 1000、1 時間加熱し、炭素前駆体ポリマーを炭素化处理した。その結果、熱消失ポリマーが消失すると共に炭素前駆体ポリマーの炭素化が起これ、コア粒子を形成していた PMMA が消失してなる空隙を内部に有するカーボンナノチューブが得られる。図 3 は、得られたカーボンナノチューブの電子顕微鏡写真 (J E O L J E M 2010 によって、倍率 12,000 倍で撮影) である。これにより、直径 20 ~ 50 nm、長さ 200 ~ 500 nm 程度のカーボンナノチューブが多数得られたことが確認された。

30

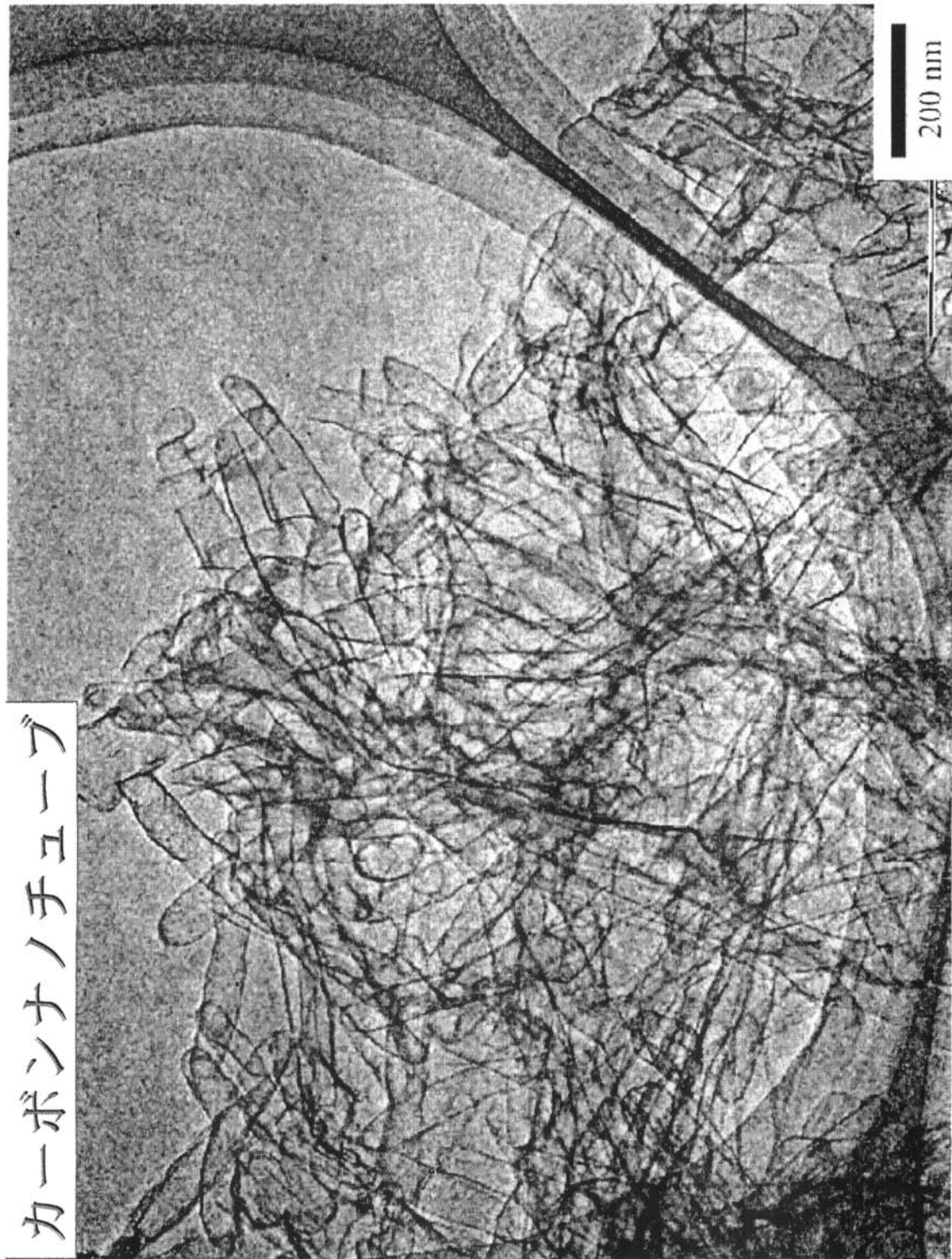
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 山洞 輝和

日本国 3 7 6 - 0 0 4 1 群馬県桐生市川内町5丁目1 1 7 3番地

審査官 平井 裕彰

(56)参考文献 特開昭62-104908(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D01F 9/08-9/32

C01B31/02

D01D 5/08