

(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2005-298321
(P2005-298321A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005.10.27)

(51) Int. Cl.⁷

CO1B 33/18
CO1B 13/32
CO1B 13/36

F I

CO1B 33/18
CO1B 13/32
CO1B 13/36

テーマコード (参考)

4G042
4G072

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2005-47509 (P2005-47509)
(22) 出願日 平成17年2月23日 (2005.2.23)
(31) 優先権主張番号 特願2004-73154 (P2004-73154)
(32) 優先日 平成16年3月15日 (2004.3.15)
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000106944
シナノケンシ株式会社
長野県小県郡丸子町大字上丸子1078
(74) 代理人 100077621
弁理士 綿貫 隆夫
(74) 代理人 100092819
弁理士 堀米 和春
(72) 発明者 市来 浩一
長野県小県郡丸子町大字上丸子1078
シナノケンシ株式会社内
(72) 発明者 大久保 政志
長野県小県郡丸子町大字上丸子1078
シナノケンシ株式会社内
Fターム(参考) 4G042 DA01 DB11 DB12 DC03 DD01
DE09

最終頁に続く

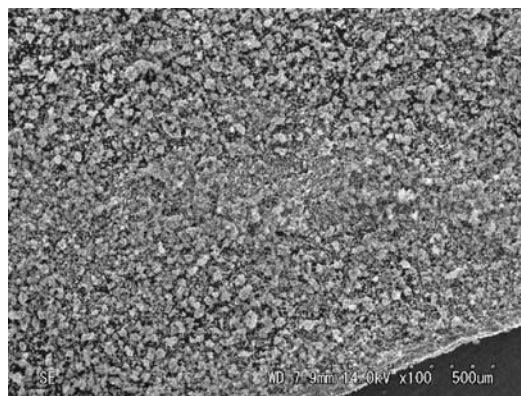
(54) 【発明の名称】 金属酸化物複合材料及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 解決しようとする問題点は、金属酸化物粒子中に微細炭素繊維を取り込ませた金属酸化物複合材料を容易に製造できない点である。

【解決手段】 加水分解性金属化合物を含む有機溶媒中に微細炭素繊維を分散させ、次いで加水分解、重縮合することにより、生成する金属酸化物粒子中に微細炭素繊維を取り込ませることを特徴とする。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

加水分解性金属化合物を含む有機溶媒中に微細炭素繊維を分散させ、次いで加水分解、重縮合することにより、生成する金属酸化物粒子中に微細炭素繊維を取り込ませることを特徴とする金属酸化物複合材料の製造方法。

【請求項 2】

加水分解時間を調整することにより複合材料の粒径を制御することを特徴とする請求項 1 記載の金属酸化物複合材料の製造方法。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 記載の金属酸化物複合材料の製造方法で得られた複合材料を乾燥した後、破碎することを特徴とする金属酸化物複合材料の製造方法。 10

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 いずれか一項記載の金属酸化物複合材料の製造方法で得られた複合材料を焼成することを特徴とする金属酸化物複合材料の製造方法。

【請求項 5】

前記有機溶媒中に微細炭素繊維を分散させる分散材としてヒドロキシプロピルセルロースを用いることを特徴とする請求項 1 ~ 4 いずれか一項記載の金属酸化物複合材料の製造方法。

【請求項 6】

加水分解性金属化合物として、金属アルコキシドを用いることを特徴とする請求項 1 ~ 5 いずれか一項記載の金属酸化物複合材料の製造方法。 20

【請求項 7】

金属酸化物粒子中に微細炭素繊維が取り込まれていることを特徴とする金属酸化物複合材料。

【請求項 8】

金属アルコキシドの加水分解速度を大きくするために、加水分解を促進する触媒を併用し、1 時間以内で金属アルコキシド加水分解を終了させることで、微細炭素繊維を均一に取り込んだ金属酸化物粒子を得ることを特徴とする請求項 6 記載の金属酸化物複合材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】 30

【技術分野】

【0001】

本発明は、粉末冶金、電池、フィラー等の材料として利用可能な金属酸化物複合材料及びその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

最近、金属粒子内にカーボンナノチューブまたはカーボンナノファイバー（以下これらを合わせて微細炭素繊維という）を分散させた複合材料が開発されている。

その一方で、金属酸化物は、粉末冶金、電池、フィラー等、様々な分野の材料として知られているものの、金属酸化物粒子中に微細炭素繊維が分散された金属酸化物複合材料は製造されていない。金属酸化物複合材料が製造されれば、これを様々な分野において微細炭素繊維の性能を有する金属酸化物として、より機能的に利用することができる。 40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

微細炭素繊維を金属酸化物粒子中に分散させる方法としてまず考えられる方法は、両者を混合し焼成する方法である。しかし、微細炭素繊維は凝集しやすい上に金属酸化物に比べて微小であるため、金属酸化物粒子中に微細炭素繊維が均一に分散された金属酸化物複合材料を作ることができなかつた。

【0004】 50

解決しようとする問題点は、金属酸化物粒子中に微細炭素繊維が均一に分散された金属酸化物複合材料を容易に製造できない点である。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の製造方法は、加水分解性金属化合物を含む有機溶媒中に微細炭素繊維を分散させ、次いで加水分解、重縮合することにより、生成する金属酸化物粒子中に微細炭素繊維を取り込ませることを特徴とする。

また、加水分解時間を調整することにより複合材料の粒径を制御することを特徴とする。

また、上記製造方法で得られた複合材料を乾燥した後、破砕することを特徴とする。

10

また、上記製造方法で得られた複合材料を焼成することを特徴とする。

また、前記有機溶媒中に微細炭素繊維を分散させる分散材としてヒドロキシプロピルセルロースを用いることを特徴とする。

また、加水分解性金属化合物として、金属アルコキシドを用いることを特徴とする。

また、本発明の金属酸化物複合材料は、金属酸化物粒子中に微細炭素繊維が取り込まれていることを特徴とする。

また、金属アルコキシドの加水分解速度を大きくするために、加水分解を促進する触媒を併用し、1時間以内で金属アルコキシド加水分解を終了させることで、微細炭素繊維を均一に取り込んだ金属酸化物粒子を得ることを特徴とする。

【発明の効果】

20

【0006】

本発明の製造方法によれば、金属酸化物粒子中に微細炭素繊維を簡単に取り込ませることができ、得られた金属酸化物複合材料は、微細炭素繊維が均一に分散された性質にバラツキのない良好なものとなる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

従来、金属酸化物粒子を製造する方法として、ゾル-ゲル法が知られている。ゾル-ゲル法は、溶液中において、加水分解性金属化合物を加水分解、重縮合し、熱処理することで金属酸化物粒子を得る方法である。より具体的には、加水分解性金属化合物を有機溶媒に溶解させ、これに触媒、水等を加えて、加水分解反応、重縮合反応によりゾルからゲル体とし、さらにゲル体を脱水反応等させることで粉末状の金属酸化物粒子を得ることができる。

30

【0008】

本発明は、このゾル-ゲル法を用いる金属酸化物粒子の製造方法において、微細炭素繊維が分散された有機溶媒を用いることで、微細炭素繊維が混合、分散された金属酸化物粒子である金属酸化物複合材料を得るというものである。より具体的には、加水分解性金属化合物、微細炭素繊維、触媒、水、及び必要に応じて添加される分散剤等を有機溶媒中に加え、これを加水分解反応、重縮合反応させて金属酸化物複合材料を得る。

ここで金属とは、周期表で一般に定義される「金属」の他に、「遷移金属」「ランタノイド」「アクチノイド」の元素、「非金属」として定義されるホウ素、ケイ素を含む。

40

また、微細炭素繊維とは、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー（中空に形成されていない繊維状のもの）を含む。

【0009】

加水分解性金属化合物は、目的とする金属を含むことは勿論、製造方法の容易さ、金属酸化物複合材料の用途等に応じて適宜選択するとよいが、金属アルコキシドが好適である。

微細炭素繊維の有機溶媒中への分散は、加水分解性金属化合物を有機溶媒に添加する前でもよいし、後でもよい。操作の簡便性を考慮して、予め微細炭素繊維を有機溶媒中に分散させてから、加水分解性金属化合物を添加すると好適である。

ゾル-ゲル法を利用することにより、有機溶媒中に分散された微細炭素繊維が金属酸化

50

物粒子中に取り込まれて、均一に微細炭素繊維が分散された金属酸化物複合材料を容易に製造することができる。

また、有機溶媒中に微細炭素繊維を良好に分散させるために、分散剤を用いるとよい。この分散剤としては、ヒドロキシプロピルセルロースが好適である。

【0010】

また、ゾル-ゲル法を利用した金属酸化物複合材料の製造方法によれば、金属酸化物複合材料の粒径等の大きさや微細炭素繊維の含有量は、微細炭素繊維や加水分解性金属化合物の配合量、加水分解性金属化合物の種類、反応時間、温度等を調整することで制御可能であり、目的とする金属酸化物複合材料を容易に製造することができる。

また、加水分解反応を速く進行させて、短時間で終了させることで、より均一に微細炭素繊維を金属酸化物粒子中に取り込ませることができる。加水分解反応が遅いと、ごく微量の金属酸化物が付着しただけの状態に凝集、沈殿してしまった微細炭素繊維の塊と、微細炭素繊維を取り込まない状態の金属酸化物の粒子が混在して生成されてしまうからである。

また、加水分解反応が緩やかで遅いと、生成される金属酸化物複合材料は比較的大きな塊になりやすいが、加水分解反応を速く進行させて、短時間で終了させることで、均一で、細かい粒子の金属酸化物複合材料を得ることができる。

加水分解速度を速めるためには、加水分解速度が大きい加水分解性金属化合物、及び急速に加水分解を促進する触媒を適宜用い、急速に加水分解温度まで昇温するとよい。加水分解速度の大きい加水分解性金属化合物としては、金属アルコキシドであるオルト珪酸テトラエチルが好適であり、急速に加水分解を促進する触媒としてはアンモニア水が好適である。そして、1時間以内で溶液の加水分解反応を終了させるとよい。具体的には、溶液を加水分解温度に設定したオープンに投入してから1時間以内に取り出すとよい。

また、加水分解性金属化合物、微細炭素繊維、触媒、水及び必要に応じて添加される分散剤を有機溶媒中に加え、この溶液を加水分解反応、重縮合反応を行わせると、溶液はゾルの状態を経てゲル体の金属酸化物複合材料となる。得られたゲル体の金属酸化物複合材料は乾燥させ、乾燥ゲル体とするとよい。さらに乾燥ゲル体を破碎してもよい。また、水和物状態である乾燥ゲル体を焼成して、金属酸化物複合材料を粉末状の焼成物としてもよい。これにより、水和物の状態では使用できない分野でも使用可能となり、金属酸化物複合材料の用途が広がる。金属酸化物粒子が二酸化ケイ素の場合は、焼成温度は1200以下である。400~1100が好適であり、特に好ましくは800~1100である。

焼成時間は約2時間が好適である。

さらに、焼成は、微細炭素繊維が燃焼しないように、窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガス雰囲気中で行う。

また、水和物の状態であるゲル体或いは乾燥ゲル体の状態で所定の形に成形し、これを焼成してもよい。これによれば、製造工程を簡略化して金属酸化物複合材料の焼結体を得ることができる。成形の際には、必要に応じてバインダーをゲル体或いは乾燥ゲル体に混合するとよい。

次に、実施例を挙げて具体的に本発明を説明する。

【実施例1】

【0011】

エタノール中に、分散剤としてヒドロキシプロピルセルロースを用いてカーボンナノチューブ(以下CNTと略す)を添加し分散させる。この分散溶液に、金属アルコキシドであるオルト珪酸テトラエチルと、アンモニア水とを添加する。アンモニアは触媒として使用する。そして、80で30分間反応させた後、乾燥させて乾燥ゲル体の金属酸化物複合材料を得ることができた。この金属酸化物複合材料は、二酸化ケイ素の金属酸化物粒子中にCNTが取り込まれているものである。その電子顕微鏡写真が図1及び図2である。図1から、粒径が数 μm ~50 μm 程度の金属酸化物複合材料が製造されていることがわかる。また、図2から、金属酸化物粒子中にCNTが均一に分散して取り込まれているこ

10

20

30

40

50

とがわかる。さらに、金属酸化物粒子の表面からCNTが突出しているのが見える。

得られた乾燥ゲル体を焼成することにより、粉末状の金属酸化物複合材料を得ることができる。

【実施例 2】

【0012】

実施例 1 と同様の材料、操作により、80 で 90 分間反応させた後、乾燥させて得られた乾燥ゲル体の金属酸化物複合材料の電子顕微鏡写真が図 3 及び図 4 である。

図 3 から、金属酸化物複合材料の粒径が数 μm ~ 100 μm 程度になっていることがわかり、実施例 1 及び 2 の結果から、反応時間を調整することで粒径を制御できることがわかる。

また、図 4 から反応時間に関係なく、金属酸化物粒子中にCNTが均一に分散して取り込まれていることがわかる。さらに、金属酸化物粒子の表面からCNTが突出しているのが見える。

この乾燥ゲル体を焼成することにより、粉末状の金属酸化物複合材料を製造することができる。

【実施例 3】

【0013】

エタノール中に、分散剤としてヒドロキシプロピルセルロースを用いてCNTを添加し、分散させる。この分散溶液に金属アルコキシドであるオルト珪酸テトラエチルと、アンモニア水とを添加する。これを 80 で 24 時間反応させた後、乾燥させて得られた乾燥ゲル体の金属酸化物複合材料は、粒径が 5 mm 程になって、バルク体（数 mm あるいは数 cm 以上の寸法の板状や円筒状のかたまり）となっていた。このバルク体の金属酸化物複合材料を破碎して得られたものの電子顕微鏡写真が、図 5 であり、CNTが均一に分散して取り込まれていることがわかる。さらに、金属酸化物粒子の表面からCNTが突出しているのが見える。

また、破碎したものを焼成することで粉末状の金属酸化物複合材料を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図 1】実施例 1 で製造された金属酸化物複合材料の電子顕微鏡写真である。

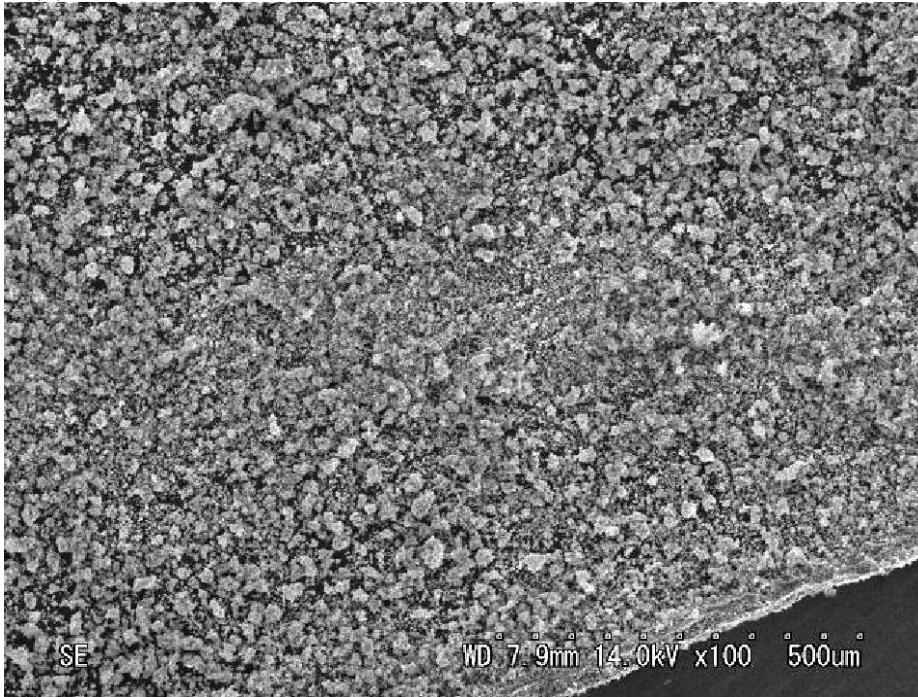
【図 2】図 1 を拡大した電子顕微鏡写真である。

【図 3】実施例 2 で製造された金属酸化物複合材料の電子顕微鏡写真である。

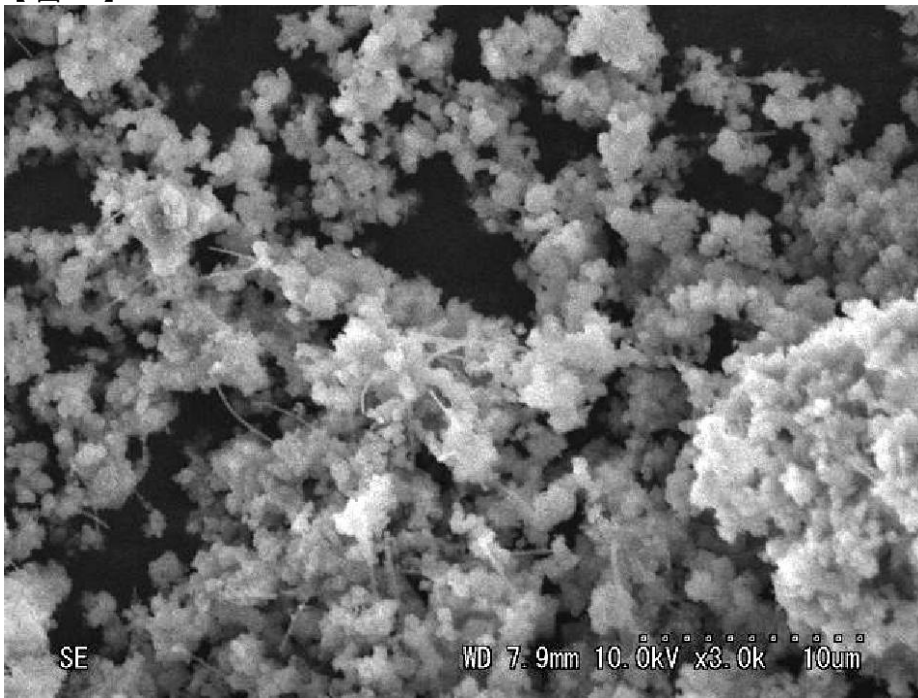
【図 4】図 3 を拡大した電子顕微鏡写真である。

【図 5】実施例 3 で破碎して得られた金属酸化物複合材料の電子顕微鏡写真である。

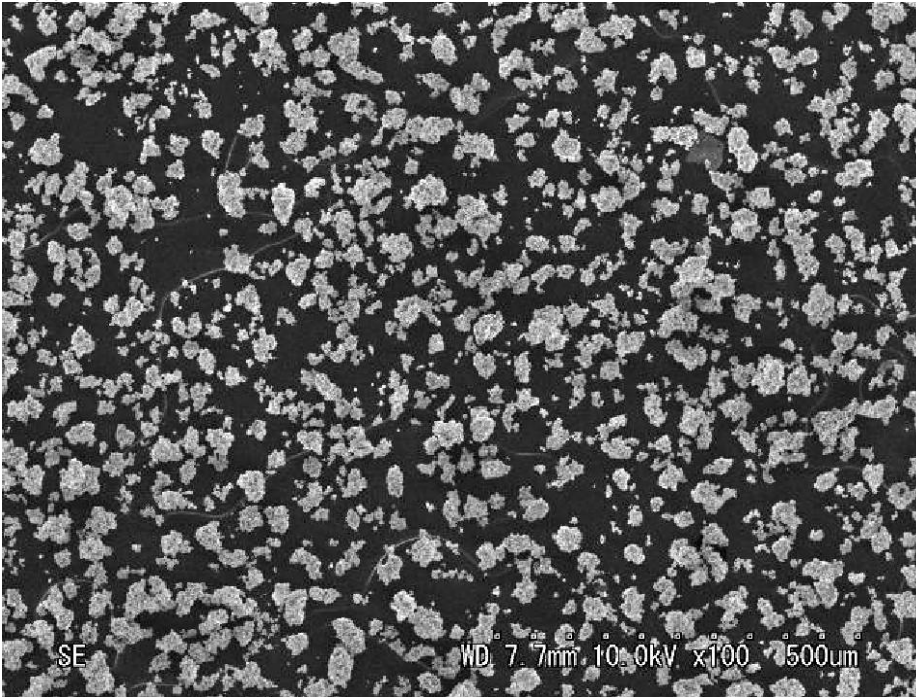
【 図 1 】



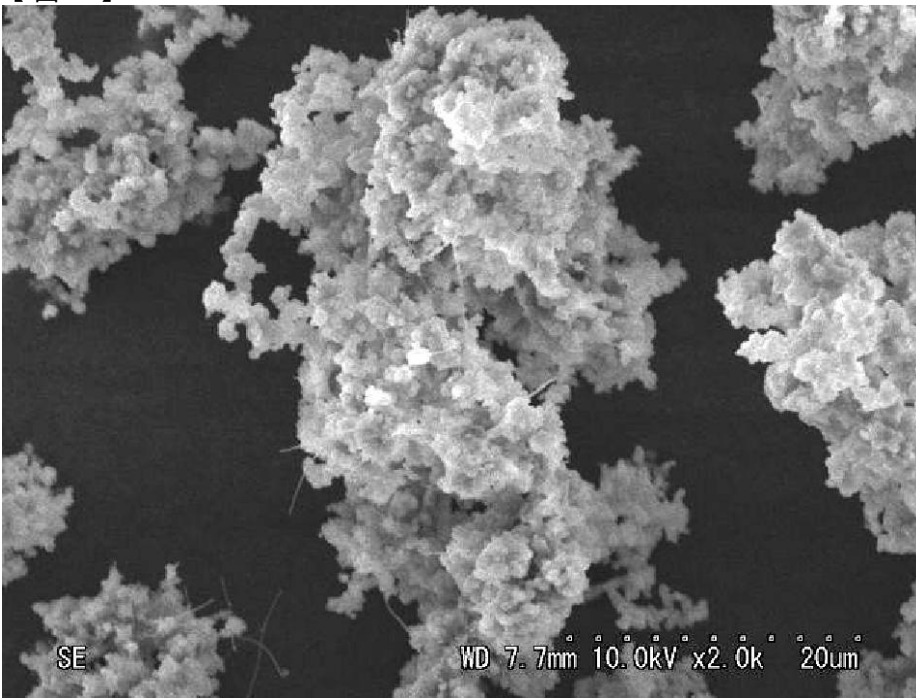
【 図 2 】



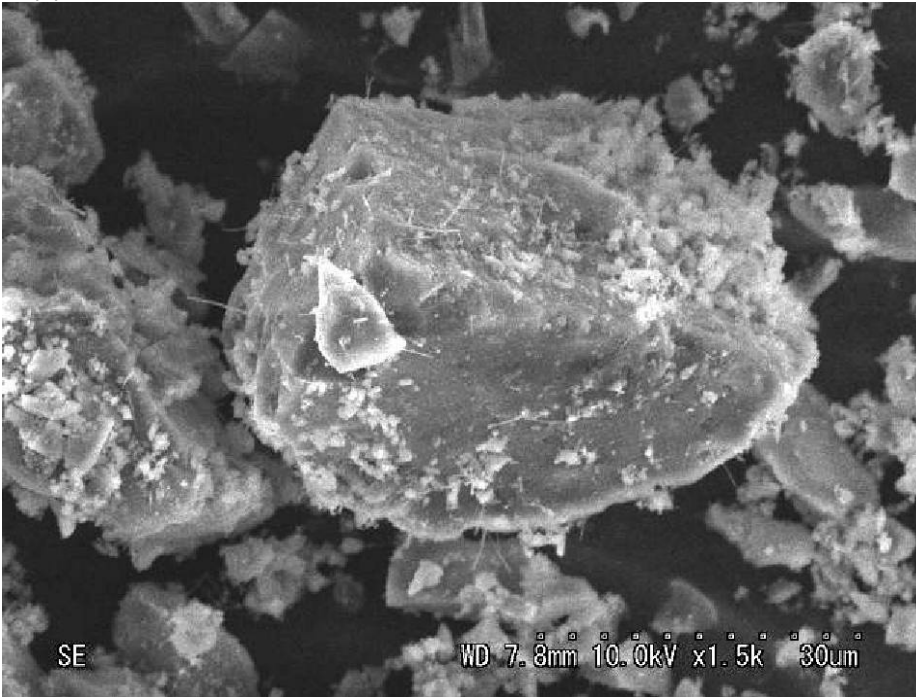
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G072 AA25 AA38 BB05 DD03 DD04 GG02 GG03 HH30 JJ02 JJ23
KK17 LL06 MM01 MM21 MM26 MM31 MM36 PP17 RR05 RR12
UU07 UU30