

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4581663号
(P4581663)

(45) 発行日 平成22年11月17日 (2010.11.17)

(24) 登録日 平成22年9月10日 (2010.9.10)

(51) Int. Cl.	F I
C 2 5 D 13/02 (2006.01)	C 2 5 D 13/02 Z
C 2 5 D 13/10 (2006.01)	C 2 5 D 13/10 B
C O 1 B 31/02 (2006.01)	C O 1 B 31/02 1 O 1 F
H O 1 M 4/1393 (2010.01)	H O 1 M 4/02 1 1 1
H O 1 M 4/04 (2006.01)	H O 1 M 4/04 A
請求項の数 9 (全 11 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2004-354822 (P2004-354822)	(73) 特許権者	000004385
(22) 出願日	平成16年12月8日 (2004.12.8)		N O K 株式会社
(65) 公開番号	特開2006-63436 (P2006-63436A)		東京都港区芝大門1丁目12番15号
(43) 公開日	平成18年3月9日 (2006.3.9)	(74) 代理人	100066005
審査請求日	平成19年6月15日 (2007.6.15)		弁理士 吉田 俊夫
(31) 優先権主張番号	特願2004-218148 (P2004-218148)	(74) 代理人	100114351
(32) 優先日	平成16年7月27日 (2004.7.27)		弁理士 吉田 和子
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	宇田 徹
			神奈川県藤沢市辻堂新町4-3-1 N O K 株式会社内
		(72) 発明者	前田 義明
			神奈川県藤沢市辻堂新町4-3-1 N O K 株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 炭素材料薄膜の製膜方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多層カーボンナノチューブを、塩基性高分子型分散剤を添加した炭化水素系溶媒中に分散させ、この溶媒中で被被覆材を陽極として電圧を印加し、陽極材表面上に多層カーボンナノチューブ薄膜を形成せしめることを特徴とする炭素材料薄膜の製膜方法。

【請求項 2】

塩基性高分子型分散剤が、ポリエステル酸アミドアミン塩である請求項 1 記載の炭素材料薄膜の製膜方法。

【請求項 3】

炭化水素系溶媒が芳香族炭化水素溶媒である請求項 1 記載の炭素材料薄膜の製膜方法。

【請求項 4】

被被覆材陽極として燃料電池用の電極ガス拡散体基材またはセパレータ基材、帯電防止基材、電磁波シールド基材、リチウム電池電極基材、電界放出ディスプレイ基材あるいは放熱基材が用いられる請求項 1 記載の炭素材料薄膜の製膜方法。

【請求項 5】

被被覆材陽極としてカーボンシート基材が用いられる請求項 1 記載の炭素材料薄膜の製膜方法。

【請求項 6】

カーボンシートがカーボンペーパー、カーボン不織布またはカーボン織布である請求項 5 記載の炭素材料薄膜の製膜方法。

10

20

【請求項 7】

塩素性高分子型分散剤を添加した炭化水素系溶媒中に分散させた多層カーボンナノチューブが100～1000nmの平均粒子径(湿式でのレーザー散乱法による50%粒子径)を有する請求項 1 記載の炭素材料薄膜の製膜方法。

【請求項 8】

多層カーボンナノチューブの平均粒子径を100～1000nmに調整することが超音波ホモジナイザを用いて行われる請求項 7 記載の炭素材料薄膜の製膜方法。

【請求項 9】

請求項 4 記載の方法により得られた、表面に多層カーボンナノチューブ薄膜を形成させた燃料電池用の電極ガス拡散体またはセパレータ、帯電防止材、電磁波シールド材、リチウム電池電極、電界放出ディスプレイあるいは放熱材。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭素材料薄膜の製膜方法に関する。さらに詳しくは、固体高分子型燃料電池用セパレータ等の基材表面に好適に適用される炭素材料薄膜の製膜方法に関する。

【背景技術】

【0002】

炭素材料は、電気伝導性、熱伝導性、耐食性、耐熱性、黒色着色性および薬品安定性など多くの面ですぐれた性能を有するため、様々な用途に使用されており、特に耐食性を要する帯電防止材や電磁波シールド材や、電気伝導性および耐食性を有することが必要とされる燃料電池セパレータあるいはリチウム二次電池の負極には、金属材料の使用が難しいため、黒鉛、カーボンブラックまたはカーボンファイバーなどの炭素材料が使用されている。

20

【0003】

これらの用途では、樹脂またはゴムなどに導電性フィラーとして炭素材料を添加し、成形する方法や、炭素材料に樹脂またはゴムなどをバインダーとして添加して成形する方法などが一般的に用いられている。一方、対象物の表面のみに炭素材料を薄膜化する方法は、電気特性と強度特性の両特性を満足できることから、特に、表面の電気伝導性や放電性が重要とされる燃料電池セパレータあるいはリチウム二次電池の負極に用いられている。

30

【0004】

炭素材料を薄膜化する方法としては、蒸着法、CND法、スピンコート法、スプレー塗布法、浸漬塗布法、静電塗布法、電着法などが挙げられるが、中でも複雑な形状のものにも膜厚を均一に製膜可能である電着法が有効である。この電着法は、水系電着液と非水系電着液の2種類に分類される。

【0005】

水系の電着法としては、自動車ボディーの下塗り塗装に使用されているカチオン電着塗装が一般的である。これは、電着塗料中に被塗装物を浸漬し、被塗装物を陰極として対極との間に電流を流し、陰極に塗膜を析出させて製膜する方法であり、この際、電着塗料に炭素材料を分散させておくと、炭素材料は電着塗料に付随して陰極側に移動し、被塗装物に複合的に製膜されるというものである。この方法では、電着塗料が分散剤の働きもするため電解液中の炭素材料の分散性が良く、さらには電着塗料の流動速度が大きいため電着量が多く、短時間で製膜できるといった長所があるものの、被塗装物表面は電着塗料と炭素材料の複合膜となるため、被塗装物表面の炭素密度が低くなるといった欠点がある。

40

【非特許文献 1】日本接着学会誌 Vol.27、No.9、401頁(1991)

【0006】

一方、非水系の電着法としては、水系の電着が不可能なアルミニウム材料に関するものが多いものの、炭素材料においてもアセトニトリルとトリエチルアミンなどの低分子量の塩基性化合物からなる溶媒に黒鉛を分散させ、この電着液に被塗装物を陽極として浸漬し、対極との間に電流を流し、陽極に黒鉛を析出させ製膜する方法が提案されている。しか

50

るに、本方法においては帯電した黒鉛が電場により移動し析出するため、被塗装物表面の炭素密度が高くなるといった長所がある一方で、電着液への黒鉛の分散性が悪く、また黒鉛の泳動速度が遅いため電着量が少なく、製膜に多くの時間を要するといった欠点がある。

【非特許文献2】表面技術 Vol.53、No.10、685頁(2002)

【0007】

また、カーボンナノチューブは、優れた電気伝導性と熱伝導性を有し、この特性を活かした様々な応用用途が期待されているが、通常はカーボンナノチューブ同士が絡み合った状態にあるため、薄膜形成が非常に困難であり、薄膜化が難しい材料である。一方で、カーボンナノチューブは高価な材料であるため、少量の使用により効果を発揮させることが

10

【0008】

かかる要請から、カーボンナノチューブの薄膜化方法として、電場を利用してカーボンナノチューブを製膜することにより行う方法、具体的には、ジメチルホルムアミド溶媒中にカーボンナノチューブを分散させ、この分散溶媒中にて電極に電圧をかけ、陽極側にカーボンナノチューブを吸着させるという方法が提案されている。しかるに、かかる方法ではカーボンナノチューブの分散量が少ないため、結果的に吸着量が少ないといった解決すべき課題が残されている。

【特許文献1】特開2005-235425号公報

【0009】

20

また、燃料電池用電極の拡散層(GDL)には、カーボンペーパー、カーボン不織布、カーボン織布などのカーボンシートよりなる多孔質炭素体が基材として使用されており、このような多孔質炭素体基材には、高い導電性と大きな比表面積とが求められている。特に、ガス拡散体としての使用に際しては、ガス拡散体片面側の電解質で発電した電気を、その反対側の面のセパレータに通電する必要があるため導電性にすぐれていることが求められており、ガス拡散体とセパレータの接触面積が大きい程、接触抵抗が小さくなるので好ましいとされる。なお、ガス拡散体では、内部の導電抵抗に比べ、表面の接触抵抗の方が問題になる場合が多い。

【0010】

しかしながら、セパレータとの接触面積を大きくする手段として、ガス拡散体の嵩密度を高くすると、ガスの拡散抵抗が大きくなるので好ましくないため、ガス拡散体の密度を小さくし、表面の接触面積を小さくする手段として、ガス拡散体の表面に導電性の多孔質層を別に設けることが行われる。

30

【0011】

カーボンナノチューブは、すぐれた導電性を有し、比表面積が非常に大きいため、高導電性ならびに大きな比表面積を有する多孔質炭素体材料として非常に有望視されている。しかるに、カーボンナノチューブは、凝集性が非常に強かつ複雑に絡み合った状態にあり、さらに嵩密度が非常に低いため、単に溶媒中にこれを分散してガス拡散体上に担持させただけでは、カーボンナノチューブ層の均質性が得られず、十分なガス拡散体の抵抗低減効果は得られない。

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明の目的は、多層カーボンナノチューブの溶媒中における分散性を向上させて、吸着性が良好でかつ薄膜形成が可能な炭素材料の製膜方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0013】

かかる本発明の目的は、多層カーボンナノチューブを、塩基性高分子型分散剤を添加した炭化水素系溶媒中に分散させ、この溶媒中で被覆材を陽極として電圧を印加し、陽極材表面上に多層カーボンナノチューブ薄膜を形成することによって達成される。この際、

50

被被覆材陽極としてカーボンシートを用いた場合あるいは分散剤を添加した炭化水素系溶媒中に分散させた多層カーボンナノチューブの分散平均粒子径を100～1000nmと設定した場合には、吸着量および吸着層中の多層カーボンナノチューブ重量割合をいずれも有効に増加させることができる。

【発明の効果】

【0014】

被被覆材を陽極として電圧を印加し、陽極材の表面上に多層カーボンナノチューブを付着させるに際して、多層カーボンナノチューブを塩基性高分子型分散剤を添加した炭化水素系溶媒中に分散させることにより、多層カーボンナノチューブの溶媒中における分散性を向上させて、吸着性が良好な、換言すれば吸着量を増加させた多層カーボンナノチューブ薄膜の形成が実現可能となる。このように、本発明方法は導通のある基材であれば如何なるものでも、また導通のない基材でも無電解メッキを施すことにより、基材表面への製膜が可能である。

10

【0015】

このように、塩基性高分子型分散剤を添加した炭化水素系溶媒に多層カーボンナノチューブを分散させ、この分散液中に電場をかけることにより、多孔質炭素体表面に多層カーボンナノチューブを吸着させることができる。この場合、多層カーボンナノチューブは多孔質炭素体の表面近傍内部とその表層部分に吸着されることが好ましく、これにより新たに形成される多層カーボンナノチューブ層と多孔質炭素体との接触面の抵抗値の低減や、多層カーボンナノチューブ吸着層のアンカー効果による付着性が得られる。

20

【0016】

上述の如き効果は、接触抵抗が問題となるガス拡散体として利用する場合の効果について述べられたものであるが、例えば電磁波シールドなど多孔質炭素体の導電抵抗を向上させる目的の場合には、印加電圧ならびに多層カーボンナノチューブ分散濃度などの吸着条件を緩和させることにより、多孔質炭素体の内部迄多層カーボンナノチューブの吸着を行ってもよい。

【0017】

被被覆材としてカーボンシートを用いた場合には、シート表面に多層カーボンナノチューブを均一に吸着させ得るため、高い導電性と大きな比表面積を有するガス拡散体、例えば燃料電池用電極のガス拡散体を提供し得る。また、カーボンシートを用いて得られた多孔質炭素体は、燃料電池用電極のガス拡散層として非常に有用であり、熱伝導性にもすぐれているので放熱材としても有用である。さらに、多層カーボンナノチューブを多孔質体であるカーボンシートの内部迄吸着させているという高導電性を利用して、電磁波シールドとしての使用にも有効である。

30

【0018】

また、塩基性高分子型分散剤を添加した炭化水素系溶媒中に分散させた多層カーボンナノチューブの平均粒子径を100～1000nmの範囲に設定した場合には、上記カーボンシートを用いた場合と同様に、吸着量および吸着層中の多層カーボンナノチューブ重量割合をいずれも増加させることができる。このことは、吸着中に同時に吸着される塩基性高分子型分散剤の重量割合が減少し、その結果として多層カーボンナノチューブの重量割合が増加することを意味し、多層カーボンナノチューブ吸着層の機能として求められる導電性が十分に得られ、電気抵抗を減少させるという効果を奏する。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

塩基性高分子型分散剤としては、分子量が数千～数万であり、エステルを有する構造のものであれば特に制限なく使用することができ、脂肪酸エステルなど、好ましくはポリエステル酸アミドアミン塩が用いられる。実際には、市販品、例えば楠本化成製品ディスパロンDA-703-50、DA-705、DA-725、DA-234等が用いられる。その他、ポリエーテルリン酸エステルのアミン塩である同社製品ディスパロンDA-325等も用いられる。これらは、1～20重量%、好ましくは3～10重量%の割合で、炭化水素系溶媒中に添加されて用いられ

50

る。この使用割合がこれ以下では、本発明の目的が達成されず、一方これ以上の割合で用いられると、形成した薄膜中に塩基性高分子型分散剤が多量に付着することとなり、好ましくない。

【0020】

塩基性高分子型分散剤を添加した炭化水素溶媒中に分散させた多層カーボンナノチューブの平均粒子径(湿式でのレーザー散乱法による50%粒子径)は、100~1000nm、好ましくは500~800nmに設定されることが好ましい。このような平均粒子径への調整は、ボールミルなどを用いても行われるが、好ましくは超音波ホモジナイザを用いて行われる。超音波ホモジナイザの代りに、超音波洗浄器を用いると、分散液中の多層カーボンナノチューブ凝集塊の平均粒子径は1000nm以上となり、またポット型ボールミルを用いると、多層カー

10

【0021】

炭化水素系溶媒としては、芳香族炭化水素溶媒などが挙げられるが、好ましくはキシレンまたはトルエンが用いられる。これらの炭化水素溶媒は、多層カーボンナノチューブに対して一般に約100~1000倍量程度用いられる。

【0022】

被被覆材陽極としては、導電性のものであれば特に制限なく、また導通のない基材でも無電解メッキを施したのもを使用することができ、例えば樹脂と黒鉛などからなる燃料電池用の電極のガス拡散体基材またはセパレータ基材、帯電防止基材、電磁波シールド基材、リチウム電池電極基材、電界放出ディスプレイ基材、放熱基材などが用いられるが、好ましくはカーボンペーパー、カーボン不織布、カーボン織布などの多孔質炭素体であるカーボンシート基材が用いられる。

20

【0023】

本発明の原理は、次の通りである。多層カーボンナノチューブは製造時に用いる金属触媒の除去のため、加熱、酸処理等の精製が行われるが、この際、多層カーボンナノチューブに存在する欠陥箇所が酸化され、カルボニル基、水酸基等の官能性基が発生し、多層カーボンナノチューブは水中でアニオン電荷をもつと考えられる。そこで、多層カーボンナノチューブを分散させた溶液に電場をかければ、多層カーボンナノチューブは陽極である燃料電池セパレータ基材に移動して付着(吸着)し、また付着した多層カーボンナノチューブは凝集のし易さから繋がったネットワークを形成することとなる。

30

【0024】

そのため、炭素材料薄膜の形成は、多層カーボンナノチューブを塩基性高分子型分散剤を添加した炭化水素系溶媒中で、上記陽極に電圧を印加して陽極材上に付着(吸着)することにより行われる。ここで、印加される電圧は、1~1000V、好ましくは5~500Vであり、印加電圧がこれより低い場合には、多層カーボンナノチューブの付着量が少なくなってしまう、一方これより大きい場合には、多層カーボンナノチューブの付着膜が不均一となり、かつ電力効率が悪化するため好ましくない。また、印加時間は必要とする製膜量により異なるが、例えば1~3000秒、好ましくは30~1000秒あるいは周期的に印加することも可能である。このとき、多層カーボンナノチューブの沈降を防ぐべく、分散溶液を攪拌しながら製膜することも行われる。また、製膜時にマスキングを行うことで、導電性が必要な部分にのみ炭素材料を付着させることができる。

40

【0025】

表面に多層カーボンナノチューブ薄膜が製膜された陽極材は、分散溶液中から取り出した後、表面に製膜された多層カーボンナノチューブ以外を取除くように洗浄され、乾燥される。

【0026】

以上の工程を繰り返し行うことで、陽極材表面上に製膜される多層カーボンナノチューブの膜厚を厚くしていくことができる。すなわち、上記工程の繰り返し回数を設定することによって、製膜される多層カーボンナノチューブの膜厚を所望の厚み、例えば約1~50 μm 程度の厚みに制御することが可能となる。

50

【実施例】

【0027】

次に、実施例について本発明を説明する。

【0028】

実施例 1

キシレン90mlに、ポリエステル酸アマイドアミン塩(楠本化成製品ディスパロンDA-703-50; 50%キシレン溶液)10mlを加え、この溶液に気相成長法多層カーボンナノチューブ(日機装製品; 繊維径10~30nm、平均繊維長1~100 μ m)100mgを添加し、ボールミルを用いて12時間の分散処理を行い、多層カーボンナノチューブ分散液を得た。

【0029】

次に電極としてITO電極を用い、ミニクランプを用いて電極間が3cmとなるように設置し、200Vの電圧を10分間印加することにより、陽極材への製膜処理を行った。製膜後、ITO電極断面の走査型電子顕微鏡観察を行ったところ、約10 μ mの多層カーボンナノチューブの吸着層が確認された。吸着層中の多層カーボンナノチューブの重量割合を熱重量測定法により調べたところ、82%と高い値であった。

【0030】

比較例 1

実施例 1 において、キシレン量が95mlに変更され、またポリエステル酸アマイドアミン塩の代わりに、トリエチルアミン(低分子量アミン)5mlが用いられた。製膜処理後のITO電極は透明のままであり、陽極材への多層カーボンナノチューブの吸着はみられなかった。

【0031】

比較例 2

実施例 1 において、キシレン量が95mlに変更され、またポリエステル酸アマイドアミン塩の代わりに、オレイルアミン5mlが用いられた。製膜処理後のITO電極は透明のままであり、陽極材への多層カーボンナノチューブの吸着はみられなかった。

【0032】

比較例 3

実施例 1 において、キシレン量が95mlに変更され、またポリエステル酸アマイドアミン塩の代わりに、ポリエステル酸(味の素ファインテクノ製品アジスパーPN-411) 5mlが用いられた。製膜処理後のITO電極は透明のままであり、陽極材への多層カーボンナノチューブの吸着はみられなかった。

【0033】

比較例 4

実施例 1 において、キシレンの代わりにアセトンが同量用いられた。製膜処理後のITO電極は透明のままであり、陽極材への多層カーボンナノチューブの吸着はみられなかった。

【0034】

比較例 5

実施例 1 において、キシレンの代わりにジメチルホルムアミドが同量用いられた。製膜処理後のITO電極は透明のままであり、陽極材への多層カーボンナノチューブの吸着はみられなかった。

【0035】

比較例 6

実施例 1 において、キシレンの代わりにジメチルホルムアミドが同量用いられ、またポリエステル酸アマイドアミン塩が用いられなかった。製膜後、ITO電極断面の走査型電子顕微鏡観察を行ったところ、多層カーボンナノチューブの吸着層が確認されたものの、その厚みは、約1 μ mと薄いものであった。

【0036】

実施例 2

キシレン90mlに、ポリエステル酸アマイドアミン塩(ディスパロンDA-703-50)10mlを加

10

20

30

40

50

え、この溶液に気相成長法多層カーボンナノチューブ(前記日機装製品)500mgを添加し、超音波ホモジナイザ(BRANSON SONIFIER 450)による出力300Wでの照射を12時間行い、多層カーボンナノチューブ分散液を得た。この分散液中の多層カーボンナノチューブの湿式でのレーザー散乱による平均粒子径は、600nmであった。

【0037】

次に、電極としてカーボン不織布(フロイデンベルグFCCT製品)を用い、ミニクランプを用いて電極間が3cmとなるように設置し、100Vの電圧を10分間印加することにより、陽極材への製膜処理を行った。製膜面積12cm²当りの多層カーボンナノチューブの吸着量は6.7mgで、吸着層中の多層カーボンナノチューブの重量割合は、熱重量測定法で85%と高い値であった。

10

【0038】

さらに、多層カーボンナノチューブ製膜前後の電子顕微鏡観察を行ったところ、その表面付近に多層カーボンナノチューブの吸着が観察された。図1は製膜前のカーボン不織布表面(倍率80倍)の、図2は製膜後のカーボン不織布表面(同倍率)の、また図3は製膜後のカーボン不織布表面の多層カーボンナノチューブ吸着層(倍率10000倍)の、それぞれ電子顕微鏡写真である。

【0039】

比較例 7

実施例2において、ポリエステル酸アミドアミン塩を用いしないで製膜を行ったところ、カーボン不織布表面に対して多層カーボンナノチューブの吸着はみられたものの、吸着層として形成するには至らず、その吸着量も微小であったため測定不可能であった。

20

【0040】

実施例 3

実施例2において、超音波ホモジナイザを用いて得られた平均粒子径600nmの多層カーボンナノチューブ分散液について、電極としてITO電極を用い、ミニクランプを用いて電極間が3cmになるように設置し、20Vの電圧を10分間印加することにより、陽極材への製膜処理を行った。製膜面積12cm²の多層カーボンナノチューブ膜について、ITO電極断面の走査型電子顕微鏡観察を行い、約30μmの多層カーボンナノチューブ吸着層の存在を確認した。また、多層カーボンナノチューブの吸着量および吸着層中の多層カーボンナノチューブの重量割合が、同様に測定された。

30

【0041】

実施例 4

実施例3において、印加電圧が20Vから50Vに変更された。

【0042】

実施例 5

実施例3において、印加電圧が20Vから100Vに変更された。

【0043】

実施例 6

実施例3において、印加電圧が20Vから200Vに変更された。

【0044】

実施例 7

実施例3において、印加電圧が20Vから400Vに変更された。

【0045】

実施例 8

実施例3において、超音波ホモジナイザの代りに超音波洗浄器を用い、90Wの出力での照射を12時間実施すると、多層カーボンナノチューブ分散液中の多層カーボンナノチューブ凝集塊の平均粒子径は1270nmであった。以下、同様に製膜処理が行われた。

【0046】

実施例 9

実施例8において、製膜時の印加電圧が20Vから50Vに変更された。

50

【 0 0 4 7 】

実施例 1 0

実施例8において、製膜時の印加電圧が20Vから100Vに変更された。

【 0 0 4 8 】

実施例 1 1

実施例8において、製膜時の印加電圧が20Vから200Vに変更された。

【 0 0 4 9 】

実施例 1 2

実施例8において、製膜時の印加電圧が20Vから400Vに変更された。

【 0 0 5 0 】

実施例 1 3

実施例3において、超音波ホモジナイザの代りにポット型ボールミルを用い、回転数60rpmで72時間攪拌を実施すると、多層カーボンナノチューブ分散液中の多層カーボンナノチューブ凝集塊の平均粒子径は8nmであった。走査型電子顕微鏡で膜を観察すると、多層カーボンナノチューブは破断した状態で吸着していた。以下、同様に製膜処理が行われた。

【 0 0 5 1 】

実施例 1 4

実施例13において、製膜時の印加電圧が20Vから50Vに変更された。

【 0 0 5 2 】

実施例 1 5

実施例13において、製膜時の印加電圧が20Vから100Vに変更された。

【 0 0 5 3 】

実施例 1 6

実施例13において、製膜時の印加電圧が20Vから200Vに変更された。

【 0 0 5 4 】

実施例 1 7

実施例13において、製膜時の印加電圧が20Vから400Vに変更された。

【 0 0 5 5 】

以上の実施例3～7および実施例8～17で得られた測定結果は、次の表に示される。

表

例	平均粒子径 (nm)	印加電圧 (V)	吸着量 (mg)	吸着層中のCNT	
				重量割合 (%)	
実施例 3	600	20	1.0	80	
" 4	"	50	2.1	83	
" 5	"	100	4.5	85	
" 6	"	200	5.6	86	
" 7	"	400	6.4	87	
実施例 8	1270	20	3.5	69	
" 9	"	50	3.2	68	
" 10	"	100	1.6	69	
" 11	"	200	1.5	68	
" 12	"	400	1.1	68	
" 13	8	20	0.4	56	
" 14	"	50	3.7	55	
" 15	"	100	4.7	57	
" 16	"	200	1.9	57	
" 17	"	400	0.2	56	

【 0 0 5 6 】

これらの結果から、次のようなことがいえる。

(1) 実施例3～7では、印加電圧の増加と共に吸着量が増加し、また吸着層中のCNT(多層

10

20

30

40

50

カーボンナノチューブ)重量割合も、他の平均粒子径のものよりも高い。これは、CNT分散液中でのCNT濃度が高く、凝集するよりはむしろ製膜の方が優位にあるためと推定される。

(2) CNT分散液中のCNT粒子の平均粒子径が大きい実施例8~12では、電場をかけると容易にCNTが凝集を起して沈降し、分散液中のCNT濃度が低下することが、CNTの吸着層中の重量割合に影響しているものと考えられる。なお、印加電圧が高くなるに従ってCNT吸着量は減少しているが、これは高電圧時には粒子径のより小さいCNTも凝集沈殿し、吸着と沈殿との競争関係が逆転するためであると考えられる。

(3) 逆に、平均粒子径の小さい実施例13~17では、分散液中のCNT濃度は高いものの、吸着層中のCNT重量割合は低い。これは、微粒子径のもの程比表面積が増大し、分散剤の吸着が生じ易いためと考えられる。また、CNT吸着量には極大値が示されているが、これも吸着と凝集沈殿との競争関係が電圧により変化し、吸着量が極大となる条件があるものと推測されるが、その詳細は不明である。

【産業上の利用可能性】

【0057】

本発明方法に係る炭素材料薄膜の製膜方法を用いて得られた多層カーボンナノチューブ薄膜は、樹脂と黒鉛などからなる燃料電池用セパレータ、帯電防止材、電磁波シールド材、リチウム電池電極、電界放出ディスプレイなどに有効に用いられる。また、多層カーボンナノチューブにあっては熱伝導性にもすぐれているため、放熱材としても有効に使用される。

【0058】

特に、樹脂と黒鉛からなるセパレータ基材にあっては、導電性フィラーに樹脂を加えて成形(賦型)されるが、表面側に樹脂が多く含まれるスキン層が形成され、導電性を有する黒鉛が表面に現れる箇所が点在するだけで少なくなってしまうため、燃料電池セパレータの表面で必要とされる導電性を十分に得ることができず、接触抵抗が大きくなることが問題となるが、本発明方法により得られる炭素材料薄膜をセパレーター表面に適用することにより、セパレーター表面に導電ネットワークが形成され、表面上の導電性を向上することができる。

【図面の簡単な説明】

【0059】

【図1】製膜前のカーボン不織布表面(倍率80倍)の電子顕微鏡写真である。

【図2】製膜後のカーボン不織布表面(倍率80倍)の電子顕微鏡写真である。

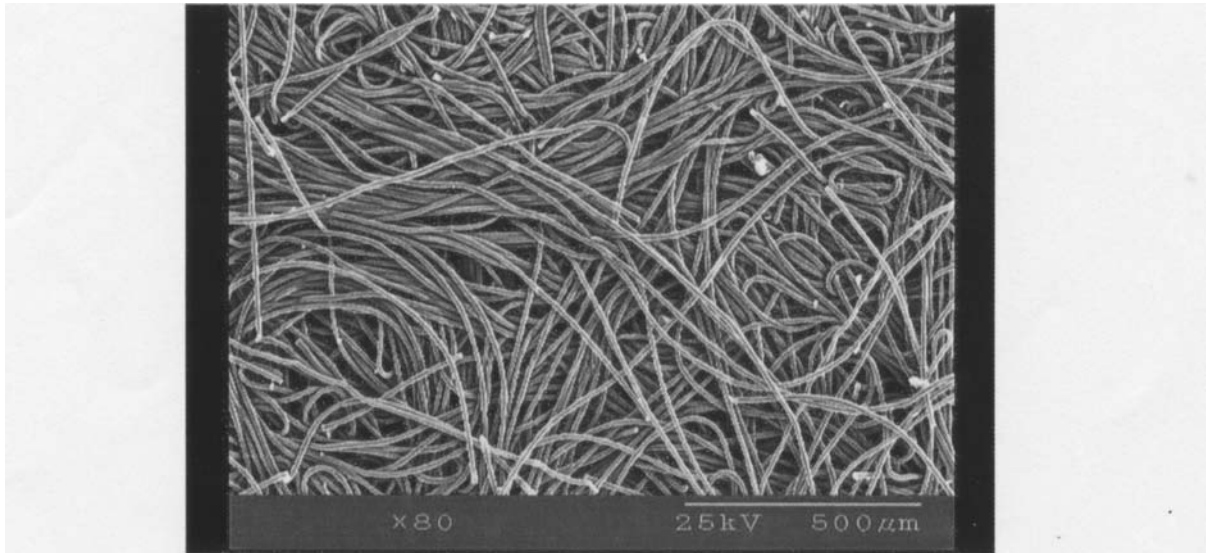
【図3】製膜後のカーボン不織布表面の多層カーボンナノチューブ吸着層(倍率10000倍)の電子顕微鏡写真である。

10

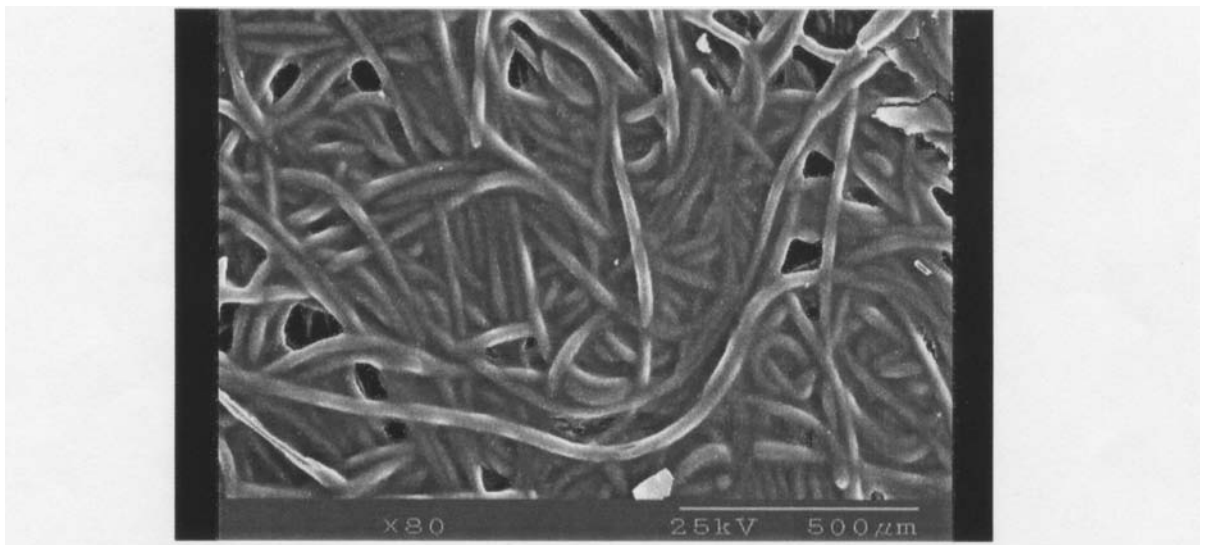
20

30

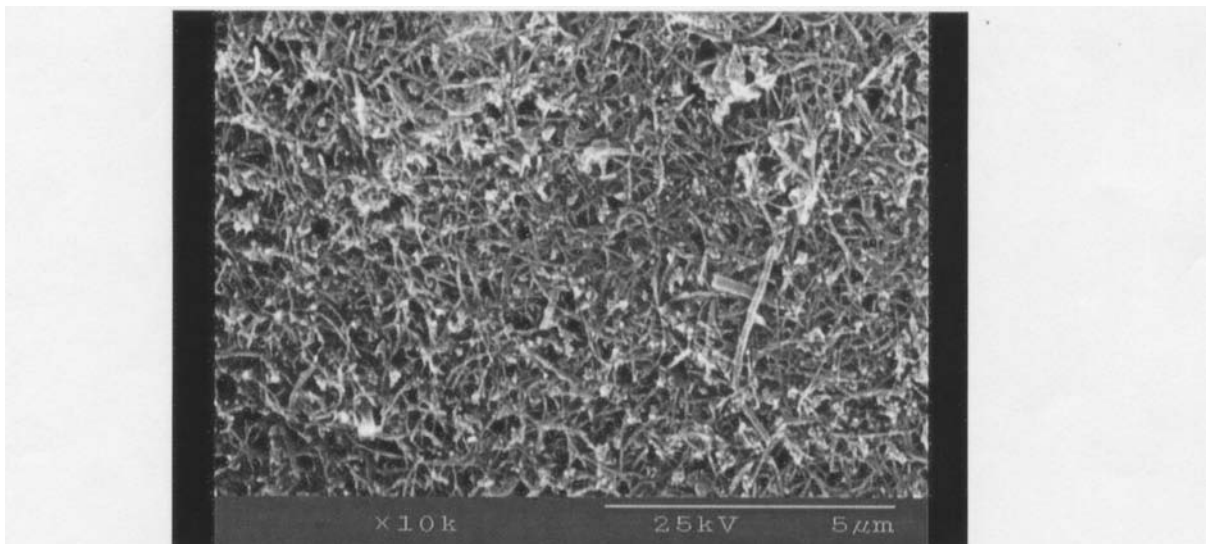
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
H 0 1 M	4/583 (2010.01)	H 0 1 M	4/58 1 0 2
H 0 1 M	4/88 (2006.01)	H 0 1 M	4/88 C
H 0 1 M	8/02 (2006.01)	H 0 1 M	8/02 B

(72)発明者 幸田 穰
 神奈川県藤沢市辻堂新町4 - 3 - 1 NOK株式会社内

(72)発明者 宮嶋 慶一
 神奈川県藤沢市辻堂新町4 - 3 - 1 NOK株式会社内

(72)発明者 簗島 建司
 神奈川県藤沢市辻堂新町4 - 3 - 1 NOK株式会社内

審査官 市枝 信之

(56)参考文献 特開平11 - 071537 (JP, A)
 特開2004 - 010988 (JP, A)
 特開2002 - 105315 (JP, A)
 特開2001 - 066827 (JP, A)
 特開平06 - 025896 (JP, A)
 特表2005 - 530667 (JP, A)
 特開2003 - 257304 (JP, A)
 特表2006 - 513965 (JP, A)
 特開2004 - 002156 (JP, A)
 特開2005 - 527455 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 2 5 D	1 3 / 0 0 ~ 2 1 / 2 2
C 2 5 D	5 / 0 0 ~ 7 / 1 2
C 0 1 B	3 1 / 0 2
H 0 1 M	4 / 0 4
H 0 1 M	4 / 1 3 9 3
H 0 1 M	4 / 5 8 3
H 0 1 M	4 / 8 8
H 0 1 M	8 / 0 2