

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4910332号
(P4910332)

(45) 発行日 平成24年4月4日(2012.4.4)

(24) 登録日 平成24年1月27日(2012.1.27)

(51) Int.Cl.

C01B 31/02 (2006.01)

F 1

C01B 31/02 101F

請求項の数 7 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2005-236314 (P2005-236314)
 (22) 出願日 平成17年8月17日 (2005.8.17)
 (65) 公開番号 特開2007-51018 (P2007-51018A)
 (43) 公開日 平成19年3月1日 (2007.3.1)
 審査請求日 平成20年7月28日 (2008.7.28)

(出願人による申告) 平成16年度独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「ナノカーボン応用製品創製プロジェクト」に関する委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの

(73) 特許権者 000004385
 NOK株式会社
 東京都港区芝大門1丁目12番15号
 (74) 代理人 100066005
 弁理士 吉田 俊夫
 (74) 代理人 100114351
 弁理士 吉田 和子
 (72) 発明者 前田 義明
 神奈川県藤沢市辻堂新町4-3-1 NOK株式会社内
 審査官 若土 雅之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】炭素材料薄膜の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

炭素材料を、塩基性高分子型分散剤を添加した非プロトン性溶媒中に分散させ、この溶媒中で被覆材を陽極として電圧を印加し、陽極材表面上に炭素材料薄膜を形成させるに際し、非プロトン性溶媒中への分散を対向衝突分散処理によって行うことを特徴とする炭素材料薄膜の製造方法。

【請求項2】

対向衝突分散処理が噴流衝合装置を用いて行われる請求項1記載の炭素材料薄膜の製造方法。

【請求項3】

炭素材料がカーボンナノチューブ、カーボンブラックまたは黒鉛である請求項1記載の炭素材料薄膜の製膜方法。

10

【請求項4】

塩基性高分子型分散剤が、ポリエステル酸アマイ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5】

非プロトン性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6】

塩基性高分子型分散剤を添加した非プロトン性溶媒中に分散させた炭素材料が100~100

20

0nm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7】

炭素材料がカーボンナノチューブである請求項6記載の炭素材料薄膜の製膜方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭素材料薄膜の製造方法に関する。さらに詳しくは、炭素材料を塩基性高分子型分散剤を添加した非プロトン性溶媒中に分散させ、この溶媒中で被覆材を陽極として電圧を印加し、陽極材表面上に炭素材料薄膜を形成させて炭素材料薄膜を製造する方法に関する。

10

【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、さらには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、スピンドルコート法、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、電着塗料中に被塗物を浸漬し、被塗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、被塗物表面は電着塗料と炭素材料の複合膜となるため、被塗物表面の炭素密度が低くなるといった欠点がある。

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

40

【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。しかるに、この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】

50

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、また薄膜化の際破断し易いため、満足される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求められているのが現状である。

【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といった解決すべき課題が残されている。10

【0009】

カーボンナノチューブの薄膜化については、電場を利用してカーボンナノチューブを製膜する方法では、溶媒中にカーボンナノチューブを分散させる必要があるが、分散に際してボールミル、ビーズミル等の分散装置を用いた場合には、カーボンナノチューブの破断が生じ、好ましくない。また、分散装置としてホモジナイザ、超音波等を用いた場合には、1回に処理できる量が少なく、分散に要する時間も長いという欠点がみられる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、炭素材料の溶媒中における分散性を向上させて、炭素材料としてカーボンナノチューブを用いた場合にあってもその破断がみられず、かつ大容量、短時間で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】

【0011】

かかる本発明の目的は、炭素材料を、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、陽極材表面上に炭素材料薄膜を形成する際、非プロトン溶媒中への分散を対向衝突分散処理によって行うことによって達成される。対向衝突分散処理は、噴流衝合装置を用いて行われる。30

【発明の効果】

【0012】

被覆材を陽極として電圧を印加し、陽極材の表面上に炭素材料を付着させるに際して、炭素材料を塩基性高分子型分散剤を添加した非プロトン性溶媒中に対向衝突分散処理によって分散させることにより、炭素材料がカーボンナノチューブであってもその溶媒中における分散性を向上させて、カーボンナノチューブを破断させることなく、吸着性が良好な、換言すれば吸着量を増加させた炭素材料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。

【0013】

また、塩基性高分子型分散剤を添加した非プロトン性溶媒、好ましくは芳香族炭化水素溶媒中に分散させた炭素材料、特に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、吸着量および吸着層中の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、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】

【0014】

炭素材料としては、カーボンナノチューブ、カーボンブラック、黒鉛、カーボンファイ50

バー、フラー・レンなどが挙げられるが、好ましくは、優れた電気伝導性と熱伝導性の観点からカーボンナノチューブが、電気特性および嵩密度の観点からカーボンブラックまたは黒鉛が用いられる。これらは、溶液分散するものであれば特に制限なく使用することができ、カーボンナノチューブとしては単層カーボンナノチューブまたは多層カーボンナノチューブなどが、カーボンブラックとしては、ケッテンブラック、アセチレンブラックなどが、また黒鉛としては、人造黒鉛、天然黒鉛のいずれかが用いられる。

【0015】

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マイ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。この他、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、非プロトン性溶媒、好ましくは炭化水素系溶媒中に添加されて用いられる。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。

10

【0016】

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炭素材料、好ましくは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、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、カーボンナノチューブの破断などがみられることがある。

20

【0017】

非プロトン性溶媒としては、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、炭素材料に対して一般に約100～1000倍量程度用いられる。

【0018】

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ー基材、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。

30

【0019】

本発明の原理は、例えばカーボンナノチューブにあっては次の通りである。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、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、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、カーボンナノチューブを分散させた溶液に電場をかけば、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付着(吸着)し、また付着した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。

40

【0020】

炭素材料、好ましくはカーボンナノチューブの塩基性高分子型分散剤を添加した非プロトン性溶媒、好ましくは芳香族炭化水素溶媒中への分散を、ボールミル、超音波ホモジナイザなどを用いて行うと、元来凝集塊の形状となっているカーボンナノチューブに破断がみられる。このようなカーボンナノチューブの分散時における破断は、噴流衝合装置などを用いて行われる対向衝突分散処理によって有効に防止される。

【0021】

50

噴流衝合装置は、カーボンナノチューブ溶液を超高压まで加圧、噴射し、双方向から互いに衝突させることにより、カーボンナノチューブの凝集塊を解碎するものであり、このような分散手法を用いることにより、短時間にしてかつ大容量のカーボンナノチューブ分散処理液を調製することが可能であり、しかも電着によって作製された薄膜中のカーボンナノチューブに破断は観測されない(走査型電子顕微鏡観察による)。

【特許文献1】特開2002-177809号公報

【0022】

対向衝突の概念は、流体(本発明にあっては上記カーボンナノチューブの塩基性高分子型分散剤添加非プロトン性溶媒への分散液)に圧力エネルギーを与え、途中で2流路に分岐させ、再度合流する部分で対向衝突させて超微粒子化し、乳化、分散を行う湿式粉碎システムである。 10

【0023】

より具体的には、筒状体中央部の2個所に径を小さくした括れ部を設け、その括れ部、すなわち左右の流入口の設けられたダイヤモンドノズルから、途中で2流路に分岐された超高压流体をさらに加速された状態で、実際には最大で音速の4倍程度の加速された状態で、ダイヤモンドブロックで構成されたアルティマイザ用(上記筒状体中央部)に左右より導入し、この中央部で対向衝突させて微粒子化し、例えば筒状体中央部に設けられた排出孔より超微粒子化した流体として排出される。

【0024】

このような湿式超微粒子化、乳化、分散させる噴流衝合装置を用いたシステム、例えば(株)スギノマシンによるアルティマイザーシステムを用いることにより、次のような効果が奏せられる。 20

(1)粉碎媒体を一切使用していないため、不純物や汚染物が殆どない。

(2)エネルギー密度が高いため、短時間でサブミクロン単位の微粒子化を可能とする。

(3)連続処理タイプのため、前工程および後工程のインライン化が可能である。

(4)メディア式(粉碎媒体使用)よりも、均一でシャープな粒度分布が得られる。

(5)オリフィスの径を大きくしても微粒子化の効果が変わらないため、大流量処理が可能となる。より具体的には、固形分濃度が50重量%のものあるいは高粘性(例えば、2000cps)のもの迄処理が可能である。 30

(6)シール部の精緻構造により、硬質スラリーの処理が可能である。

(7)メディア式に比べ、金属等の粒子形状を変えずに分散させることができ、破断し易いカーボンナノチューブにあっても、このような分散処理により破断することなく、電着によって作製される薄膜中に吸着層を形成せしめることができる。

【0025】

このような対向衝突分散処理には、噴流衝合装置が用いられ、かかる噴流衝合装置としては市販の、例えばスギノマシン製アルティマイザーシステムHJPシリーズのもの等を用いることができる。このような噴流衝合装置を用いての分散処理は、一回約1~5分間程度で複数回必要に応じて行われる。

【0026】

炭素材料薄膜の形成は、炭素材料を塩基性高分子型分散剤を添加した非プロトン性溶媒中で、上記陽極に電圧を印加することにより陽極材上に付着(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、炭素材料の付着量が少なくなってしまい、一方これより大きい場合には、炭素材料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、炭素材料の沈降を防ぐべく、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

【0027】

表面に炭素材料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

された炭素材料以外を取除くように洗浄され、乾燥される。

【0028】

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炭素材料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、製膜される炭素材料の膜厚を所望の厚み、例えば約1~50μm程度の厚みに制御することが可能となる。

【実施例】

【0029】

次に、実施例について本発明を説明する。

【0030】

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重量%キシレン溶液)100mlを加え、さらにキシレンを加えて全体を1Lとしたキシレン溶液に、多層カーボンナノチューブ5gを添加した。この添加液を、予備分散としてホモジナイザで30分間攪拌した後、噴流衝合装置(スギノマシン製マルティマイザーシステムH JP-20005)を用いて、約3分間の対向衝突分散処理を5回くり返して行い、多層カーボンナノチューブ分散液を得た。

【0031】

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2cm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(製膜面積12cm²)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30μmのカーボンナノチューブの吸着層が確認された。なお、吸着層中のカーボンナノチューブの破断は観測されなかった。

【0032】

実施例2

実施例1において、約3分間の対向衝突分散処理を10回くり返して行い、約31μmのカーボンナノチューブの吸着層が確認された。なお、吸着層中のカーボンナノチューブの破断は観測されなかった。

【0033】

実施例3

実施例1において、約3分間の対向衝突分散処理を15回くり返して行い、約30μmのカーボンナノチューブの吸着層が確認された。なお、吸着層中のカーボンナノチューブの破断は観測されなかった。

【0034】

比較例1

実施例1において、キシレン溶液量を100mlとし、対向衝突分散処理の代りにポット型ボールミル(ニッカトー製DHボールミル)を用い、回転数60rpmで72時間攪拌処理を行った。ITO電極断面の走査型電子顕微鏡観察を行うと、カーボンナノチューブは破断した状態で吸着していた。

【0035】

比較例2

実施例1において、キシレン溶液量を100mlとし、対向衝突分散処理の代りに超音波ホモジナイザ(BRANSON SONIFIER 450)を用い、300Wの照射を1時間行った。製膜を行った結果、膜むらが発生し、均一な薄膜は得られなかった。

【0036】

比較例3

比較例2において、超音波ホモジナイザによる照射時間を12時間に変更した。均一な製膜が得られ、カーボンナノチューブの破断は観測されなかつたが、分散処理は少量宛しか行えず、長時間を要した。

10

20

30

40

フロントページの続き

(56)参考文献 特表2005-519201(JP,A)
特開2002-255528(JP,A)
特開2002-063894(JP,A)
特開平08-040712(JP,A)
特開2007-039623(JP,A)
特開2003-121892(JP,A)
特開2006-063436(JP,A)
国際公開第2006/132254(WO,A1)
特開2005-154630(JP,A)
特開2005-035810(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 31/00 - 31/36