

DOCUMENT MADE AVAILABLE UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

International application number:	PCT/JP2018/036117
International filing date:	27 September 2018 (27.09.2018)
Document type:	Certified copy of priority document
Document details:	Country/Office: JP
	Number: 2017-189154
	Filing date: 28 September 2017 (28.09.2017)
Date of receipt at the International Bureau:	11 October 2018 (11.10.2018)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a),(b) or (b-bis)

CERTIFICATE OF AVAILABILITY OF A CERTIFIED PATENT DOCUMENT IN A DIGITAL LIBRARY

The International Bureau certifies that a copy of the patent application indicated below has been available to the WIPO Digital Access Service since the date of availability indicated, and that the patent application has been available to the indicated Office(s) as of the date specified following the relevant Office code:

Document details: Country/Office: JP

Filing date: 28 Sep 2017 (28.09.2017)

Application number: 2017-189154

Date of availability of document: 29 Sep 2017 (29.09.2017)

The following Offices can retrieve this document by using the access code:

JP, US, SE, NZ, KR, EA, IN, BR, GB, AU, ES, NL, IB, EE, CN, MA,
FI, DK

Date of issue of this certificate: 11 Oct 2018 (11.10.2018)

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2017年 9月28日

出 願 番 号
Application Number: 特願2017-189154

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

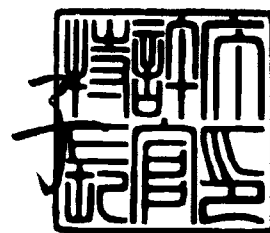
J P 2 0 1 7 - 1 8 9 1 5 4

出 願 人
Applicant(s): 日本ゼオン株式会社

2018年10月11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

宗 像 直



【書類名】 特許願
【整理番号】 K2170106
【提出日】 平成29年 9月28日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 D06M101/40
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内
 【氏名】 山岸 智子
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内
 【氏名】 上島 貢
【特許出願人】
 【識別番号】 000229117
 【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100147485
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 杉村 憲司
【選任した代理人】
 【識別番号】 230118913
 【弁護士】
 【氏名又は名称】 杉村 光嗣
【選任した代理人】
 【識別番号】 100150360
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 寺嶋 勇太
【選任した代理人】
 【識別番号】 100209679
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 廣 昇
 【電話番号】 03-3581-7723
 【連絡先】 担当
【手数料の表示】
 【振替番号】 00002451
 【納付金額】 14,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 1705445

【書類名】明細書

【発明の名称】炭素シート

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭素シートおよび炭素シートの製造方法に関するものである。具体的には、本発明は、カーボンナノチューブを含む炭素シートおよびその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、軽量であるとともに導電性、熱伝導性および機械的特性に優れる材料としてカーボンナノチューブ（以下、「CNT」と称することがある。）が注目されている。

【0003】

ここで、CNTは表面積が大きいいため、CNTの表面に異種材料を担持することで、CNTを触媒活性等の他の機能を付与したCNT複合材料として利用することが提案されている（例えば、特許文献1参照）。

【0004】

一方、CNTは直径がナノメートルサイズの微細な構造体であるため、単体では取り扱い性や加工性が悪い。そこで、例えば、CNTを分散させた溶液を調製し、この溶液を抄紙成形することで、複数本のCNTを膜状に集合させて、「バッキーペーパー」と称されるカーボンナノチューブ膜として用いること等も提案されている（例えば、特許文献2参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】国際公開第2016/013245号

【特許文献2】特開2010-105909号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

ここで、本発明者が検討を行ったところ、取り扱い性および加工性に優れるCNT複合材料を得る観点からバッキーペーパーに異種材料を担持させたい場合には、バッキーペーパーが緻密であるため、異種材料をバッキーペーパーの内部まで入り込ませることができないことが明らかとなった。

【0007】

そこで、本発明は、取り扱い性および加工性に優れると共に、異種材料の担体として使用した際に異種材料を内部まで担持することが可能な材料を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、上記課題を解決することを目的として鋭意検討を行った。そして、本発明者は、カーボンナノチューブを含み、且つ、空隙率が所定の範囲内である炭素シートが、取り扱い性および加工性に優れると共に、異種材料の担体として使用した際に異種材料を内部まで担持することが可能であることを見出し、本発明を完成させた。

【0009】

即ち、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の炭素シートは、カーボンナノチューブを含み、空隙率が5%以上90%以下であることを特徴とする。このように、カーボンナノチューブを含み、空隙率が上述した値の範囲内である炭素シートは、取り扱い性および加工性に優れると共に、異種材料の担体として使用した際に異種材料を内部まで担持することが可能である。

なお、本発明において、空隙率は水銀圧入法によって測定することができる。

【0010】

ここで、本発明の炭素シートにおいて、前記カーボンナノチューブは単層カーボンナノチューブであることが好ましい。単層カーボンナノチューブを用いることで、さらに多量の異種材料をカーボンナノチューブ表面に担持することが可能となる。

【0011】

また、本発明の炭素シートにおいて、前記カーボンナノチューブの窒素吸着比表面積は $600\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。窒素吸着比表面積が $600\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であるカーボンナノチューブを用いることで、さらに多量の異種材料をカーボンナノチューブ表面に担持することが可能となる。

なお、本発明において、カーボンナノチューブの窒素吸着比表面積は、BET (Brunauer-Emmett-Teller) 法に従って、全自動比表面積測定装置 (株) マウンテック製、製品名「Mac sorb (登録商標) HM model-1210」を用いて測定することができる。

【0012】

また、本発明の炭素シートは、炭素製の多孔質基材と、前記多孔質基材に付着した前記カーボンナノチューブとを備えることが好ましい。炭素製の多孔質基材と、前記多孔質基材に付着したカーボンナノチューブとを備えることで、炭素シート内部の空隙率が高まるため、さらに多量の異種材料を炭素シートの内部まで担持することが可能となる。さらに、炭素シートの機械強度を高めることができるため、優れた加工性を付与することが可能となる。

【0013】

また、本発明の炭素シートは、前記カーボンナノチューブのみで構成されていることが好ましい。炭素シートがカーボンナノチューブのみで構成されていれば、炭素シートをより軽量化できる。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、取り扱い性および加工性に優れると共に、異種材料の担体として使用した際に異種材料を内部まで担持することが可能な炭素シートを提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

本発明の炭素シートは、カーボンナノチューブを含み、空隙率が5%以上90%以下である炭素シートである。そして、本発明の炭素シートは、特に限定されることなく、例えば、錫、白金、金、パラジウム等の金属、酸化シリコン、酸化リチウム、チタン酸リチウム等の金属酸化物などの異種材料の担体として好適に使用することができる。これらの異種材料は、例えば、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子状とすることができる。

【0016】

(炭素シート)

本発明の炭素シートは、カーボンナノチューブを含み、空隙率が5%以上90%以下であり、任意に炭素製の多孔質基材を含み得る。本発明の炭素シートは、取り扱い性および加工性に優れ、異種材料の担体として使用することで、異種材料を内部まで担持することができる。

なお、本発明における炭素シートは炭素のみを含むシートである。ここで、上記説明における「炭素のみ」とは、炭素以外に少量の不純物等の成分が混入していることを排除するものではない。

【0017】

<炭素シートの構造>

具体的には本発明の炭素シートは、例えば、(1)空隙率が5%以上90%以下となるように複数本のカーボンナノチューブのみを絡み合わせてなる構造、或いは、(2)空隙率が5%以上90%以下となるように炭素製の多孔質基材にカーボンナノチューブを付着させた構造、などの構造を有している。なお、上記(1)の構造を有する炭素シートは、

軽量であり、取り扱い易い。さらに、異種材料の担体として好適に使用することができる。一方、上記(2)の構造を有するシートは、多孔質基材の使用により炭素シート内部の空隙率を容易に高めることができると共に、炭素シート機械強度を高めて炭素シートに優れた加工性を付与することができる。

【0018】

＜炭素シートの性状＞

また、炭素シートは、所定の空隙率を有することを必要とする。そして、炭素シートは、更に以下の性状を有していることが好ましい。

【0019】

[空隙率]

本発明の炭素シートにおける空隙率は5%以上であることが必要であり、40%以上であることが好ましく、70%以上であることがより好ましい。また、当該空隙率は90%以下である必要がある。炭素シートの空隙率が5%以上であれば、炭素シート内部の空間を十分に確保することができるため、異種材料の担体として使用した際に、異種材料を炭素シート内部まで良好に担持することができる。また、当該空隙率が90%以下であれば、炭素シートの自立性を十分に保つことができるため、取り扱い性および加工性が良好な炭素シートを提供することができる。

【0020】

[厚さ]

炭素シートの厚みは、2 μ m以上であることが好ましく、5 μ m以上であることがより好ましく、10 μ m以上であることが更に好ましく、200 μ m以下であることが好ましく、160 μ m以下であることがより好ましく、120 μ m以下であることが更に好ましい。炭素シートの厚みが2 μ m以上であれば、得られる炭素シートの強度を確保することができる。その結果、炭素シートの加工性を高めることができる。一方、炭素シートの厚みが200 μ m以下であれば、得られる炭素シートの取り扱い性を良好に保つことができる。

【0021】

[密度]

また、炭素シートの密度は、0.01g/cm³以上であることが好ましく、0.1g/cm³以上であることがより好ましく、0.50g/cm³以上であることが更に好ましく、また、1.80g/cm³以下であることが好ましく、1.50g/cm³以下であることがより好ましく、1.20g/cm³以下であることが更に好ましい。炭素シートの密度が0.01g/cm³以上であれば、得られる炭素シートの強度を確保することができる。その結果、炭素シートの加工性を高めることができる。一方、炭素シートの密度が1.80g/cm³以下であれば、さらに多量の異種材料を炭素シートの内部まで担持することが可能となる。

なお、本発明において、「炭素シートの密度」は、炭素シートの質量、面積および厚みを測定し、炭素シートの質量を体積(面積×厚み)で除して求めることができる。

【0022】

＜カーボンナノチューブ＞

本発明の炭素シートに含まれるカーボンナノチューブとしては、特に限定されることはなく、単層カーボンナノチューブおよび/または多層カーボンナノチューブを用いることができるが、CNTは単層から5層までのCNTであることが好ましく、単層CNTがより好ましい。単層CNTを使用すれば、多層CNTを使用した場合と比較して、さらに多量の異種材料をカーボンナノチューブ表面に担持することが可能となる。

【0023】

なお、CNTの平均直径は、0.5nm以上であることが好ましく、1nm以上であることがより好ましく、15nm以下であることが好ましく、10nm以下であることがより好ましい。CNTの平均直径が0.5nm以上であれば、炭素シートを調製する際、複数のCNT間に空間が十分に確保される。そのため、炭素シートを異種材料の担体として

使用した際に、CNTに異種材料を良好に担持することができる。また、CNTの平均直径が15 nm以下であれば、炭素シートの導電性などの物性を高めることができる。

なお、「CNTの平均直径」は、透過型電子顕微鏡を用いて無作為に選択したCNT100本の直径（外径）を測定して求めることができる。そして、CNTの平均直径は、CNTの製造方法や製造条件を変更することにより調整してもよいし、異なる製法で得られたCNTを複数種類組み合わせることにより調整してもよい。

【0024】

そして、CNTのアスペクト比（長さ／直径）は、10を超えることが好ましい。なお、CNTのアスペクト比は、透過型電子顕微鏡を用いて無作為に選択したCNT100本の直径および長さを測定し、直径と長さとの比（長さ／直径）の平均値を算出することにより求めることができる。

【0025】

ここで、CNTの窒素吸着比表面積は、600 m²/g以上であることが好ましく、800 m²/g以上であることがより好ましく、2500 m²/g以下であることが好ましく、1200 m²/g以下であることがより好ましい。CNTの窒素吸着比表面積が600 m²/g以上であれば、炭素シートにおいてさらに多量の異種材料をカーボンナノチューブ表面に担持することが可能となる。また、CNTの窒素吸着比表面積が2500 m²/g以下であれば、CNTの過度な密集を抑制して、炭素シートを異種材料の担体として使用した際に、CNTに異種材料を良好に担持することができる。

【0026】

そして、上述した性状を有するCNTは、例えば、カーボンナノチューブ製造用の触媒層を表面に有する基材上に、原料化合物およびキャリアガスを供給して、化学的気相成長法（CVD法）によりCNTを合成する際に、系内に微量の酸化剤（触媒賦活物質）を存在させることで、触媒層の触媒活性を飛躍的に向上させるという方法（スーパーグロース法；国際公開第2006/011655号参照）に準じて、効率的に製造することができる。なお、以下では、スーパーグロース法により得られるカーボンナノチューブを「SGCNT」と称することがある。

【0027】

<炭素製の多孔質基材>

炭素製の多孔質基材は、炭素材料のみで構成されている。

なお、上記説明における「のみ」とは、炭素材料以外に少量の不純物等の成分が混入していることを排除するものではない。

炭素製の多孔質基材としては、特に限定されることはなく、例えば、黒鉛、炭素繊維の織布または不織布、並びに、カーボンペーパーなどが挙げられる。

これらは1種類のみを単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0028】

炭素製の多孔質基材の空隙率は、特に限定されることはないが、製造される炭素シートの空隙率を高める観点からは、5%以上であることが好ましく、40%以上であることがより好ましく、70%以上であることが更に好ましい。また、当該空隙率は90%以下であることが好ましい。

【0029】

（炭素シートの製造方法）

上述した本発明の炭素シートの製造方法は、特に限定はされないが、例えば、上記（1）の構造を有する炭素シートの製造方法としては以下の方法1）が挙げられ、上記（2）の構造を有する炭素シートの製造方法としては以下の方法2）が挙げられる。

1）CNTと、スペーサー粒子と、溶媒とを含む分散液から溶媒を除去して一次シートを取得し、次いで、前記一次シートから前記スペーサー粒子を除去する方法；

2）CNTと溶媒を含む分散液を炭素製の多孔質基材に含浸させた後、溶媒を除去する方法；

炭素シートの軽量化の観点からは、CNTのみで構成されている炭素シートが得られる

前記1)の方法を用いることが好ましい。

一方、より多量の異種材料を炭素シートの内部まで担持する観点からは、炭素製の多孔質基材と、当該多孔質基材に付着したCNTを有することにより、さらに高い空隙率の炭素シートが得られる前記2)の方法を用いることが好ましい。

【0030】

〈炭素シート製造方法1〉

炭素シート製造方法1)は、詳細には、CNTと、スパーサー粒子と、溶媒とを含む分散液から溶媒を除去して、CNTと、スパーサー粒子とを含む一次シートを取得する工程(一次シート調製工程)、および、前記一次シートからスパーサー粒子を除去する工程(スパーサー粒子除去工程)を備える。

【0031】

[一次シート調製工程]

一次シート調製工程では、カーボンナノチューブと、スパーサー粒子と、溶媒とを含む分散液から溶媒を除去することで、前記カーボンナノチューブおよび前記スパーサー粒子を含む一次シートが得られる。

【0032】

—分散液—

一次シートの調製に用いる分散液としては、特に限定されることなく、既知の分散処理方法を用いてCNTの集合体およびスパーサー粒子を溶媒に分散させてなる分散液を用いることができる。具体的には、分散液としては、CNTと、スパーサー粒子と、溶媒とを含み、任意に分散剤などの分散液用添加剤を更に含有する分散液を用いることができる。

【0033】

—分散液中の成分

CNTとしては、「炭素シート」の項で上述したCNTを用いることができる。

【0034】

スパーサー粒子としては、分散液中で良好に分散し、スパーサー粒子除去工程で効率良く除去されるものであれば、特に限定されることはない。

スパーサー粒子の種類としては、カーボンブラック、ガラス粒子、酸化チタン粒子、酸化アルミニウム粒子、樹脂粒子などが挙げられる。スパーサー粒子除去工程が加熱処理によるものである場合、スパーサー粒子を加熱により効率良く除去する観点から、樹脂粒子を用いることが好ましく、中空の樹脂粒子を用いることが更に好ましい。

さらに、樹脂粒子に用いられる樹脂の具体例としては、プラスチック(ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ABS樹脂、メタクリル樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリブチレンテレフタラート、ポリエチレンテレフタラート、ポリフェニレンオキシド、ポリアミドイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレン・スルフィド、ポリテトラフルオロエチレン、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂など)、合成ゴム(イソプレンゴム、ブタジエンゴム、スチレン・ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、ニトリルゴム、ポリイソブチレンゴム、エチレンプロピレンゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、アクリルゴム、フッ素ゴム、エピクロルヒドリンゴム、ウレタンゴム、シリコーンゴムなど)、および天然ゴムなどが挙げられる。

これらは1種類のみを単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0035】

また、スパーサー粒子の粒子径は、一次シートおよび炭素シートがシート形状になるのを妨げなければ、特に限定されないが、5nm以上であることが好ましく、10nm以上であることがより好ましく、100nm以上であることが更に好ましく、1000nm以下であることが好ましく、800nm以下であることがより好ましく、600nm以下であることが更に好ましい。

【0036】

また、分散液の溶媒(CNTおよびスパーサー粒子の分散媒)としては、特に限定され

ることなく、例えば、水；メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*t*-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、アミルアルコールなどのアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類；N，N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド系極性有機溶媒；トルエン、キシレン、クロロベンゼン、オルトジクロロベンゼン、パラジクロロベンゼンなどの芳香族炭化水素類；などが挙げられる。これらは1種類のみを単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0037】

更に、分散液に任意に配合される分散液用添加剤としては、特に限定されることなく、分散剤などの分散液の調製に一般に使用される添加剤が挙げられる。

なお、例えばろ過により分散液から溶媒を除去する際にろ紙が目詰まりするのを防止する観点、および、得られる炭素シートの物性（例えば、導電性）の低下を抑制する観点からは、分散剤などの分散液用添加剤の添加量は少量であることが好ましい。

【0038】

そして、分散液の調製に用いる分散剤としては、CNTおよびスパーサー粒子を分散可能であり、前述した溶媒に溶解可能であれば、特に限定されることなく、界面活性剤、合成高分子または天然高分子を用いることができる。

【0039】

ここで、界面活性剤としては、ドデシルスルホン酸ナトリウム、デオキシコール酸ナトリウム、コール酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどが挙げられる。

また、合成高分子としては、例えば、ポリエーテルジオール、ポリエステルジオール、ポリカーボネートジオール、ポリビニルアルコール、部分けん化ポリビニルアルコール、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール、アセタール基変性ポリビニルアルコール、ブチラール基変性ポリビニルアルコール、シラノール基変性ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体、エチレン-ビニルアルコール-酢酸ビニル共重合樹脂、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、アクリル系樹脂、エポキシ樹脂、変性エポキシ系樹脂、フェノキシ樹脂、変性フェノキシ系樹脂、フェノキシエーテル樹脂、フェノキシエステル樹脂、フッ素系樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、フェノール樹脂、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドンなどが挙げられる。

更に、天然高分子としては、例えば、多糖類であるデンプン、プルラン、デキストラン、デキストリン、グアーガム、キサントガム、アミロース、アミロペクチン、アルギン酸、アラビアガム、カラギーナン、コンドロイチン硫酸、ヒアルロン酸、カードラン、キチン、キトサン、セルロース、並びに、その塩または誘導体が挙げられる。

そして、これらの分散剤は、1種または2種以上を混合して用いることができる。

【0040】

一分散液の性状

分散液のCNTの濃度は、CNTの種類にもよるが、0.001質量%以上5質量%以下が好ましい。CNTの濃度が0.001質量%未満の場合、溶媒およびスパーサー粒子を除去して得られる炭素シートの量が少なくなり、製造効率を十分に高めることができない虞がある。また、CNTの濃度が5質量%超の場合、分散液中でのCNTの分散性が低下する虞があると共に、分散液の粘度が増加し、流動性が低下する。

【0041】

一分散液の調製

分散液は、超音波による分散処理、ジェットミルによる分散処理および高剪断攪拌による分散処理、製品名「BERYU SYSTEM PRO」（株式会社美粒製）を用いた分散処理等の既知の分散処理方法を用いて調製することができる。

【0042】

なお、分散液へのスパーサー粒子の添加は、所望の効果を得られる範囲内であれば、特に限定されることなく、任意のタイミングで行うことができる。例えば、溶媒中にCNTを添加して粗分散液を調製する際にスパーサー粒子も添加することができる。

【0043】

—溶媒の除去—

分散液から溶媒を除去する方法としては、特に限定されることなく、乾燥やろ過などの既知の溶媒除去方法を用いることができる。中でも、効率的に溶媒を除去する観点からは、溶媒除去方法としては、減圧乾燥、真空乾燥またはろ過を用いることが好ましい。更に、容易かつ迅速に溶媒を除去する観点からは、溶媒除去方法としては、ろ過を用いることが好ましく、減圧ろ過を用いることが更に好ましい。迅速かつ効率的に溶媒を除去すれば、一度分散させたCNTおよびスパーサー粒子が再び凝集するのを抑制し、得られる炭素シートの密度むらを抑制することができる。

ここで、分散液中の溶媒は完全に除去する必要はなく、溶媒の除去後に残ったCNTおよびスパーサー粒子が集合体（一次シート）としてハンドリング可能な状態であれば、多少の溶媒が残留していても問題はない。

【0044】

[スパーサー粒子除去工程]

スパーサー粒子除去工程では、上述した一次シート調製工程により得られた一次シートからスパーサー粒子を除去することで、炭素シートが得られる。

上述した一次シートからスパーサー粒子を除去する方法は、特に限定されることはなく、基材からスパーサー粒子を除去するための既知の方法を用いることができる。

具体例としては、一次シートに物理的衝撃を与え、スパーサー粒子を脱離させる方法や、加熱処理によりスパーサー粒子を蒸発除去する方法などが挙げられる。中でも、より効率的にスパーサー粒子を除去し、炭素シートの内部の空隙率を高める観点から、加熱処理によりスパーサー粒子を蒸発除去する方法が好ましい。

なお、当該加熱処理による方法を用いる場合、使用するスパーサー粒子は、中空樹脂粒子等の加熱処理により容易に除去される材質であることが好ましい。

【0045】

なお、一次シート中のスパーサー粒子は完全に除去する必要はなく、スパーサー粒子の除去後に得られた炭素シートの性能に影響が無ければ、少量のスパーサー粒子が残留していても問題はない。

【0046】

<炭素シート製造方法2>

炭素シート製造方法2)は、詳細には、CNTと溶媒とを含む分散液を炭素製の多孔質基材に含浸させる工程（分散液含浸工程）、および、前記分散液含浸多孔質基材から溶媒を除去する工程（溶媒除去工程）を備える。また、当該製造方法2)は、前記溶媒除去工程の前および／または後に、洗浄工程を任意で1回または複数回備えていてもよい。そして、前記溶媒除去工程の後に洗浄工程を実施する場合は、前記洗浄工程後に再び溶媒除去工程を実施してもよい。さらに、炭素シート製造方法2)では、洗浄工程と溶媒除去工程とを複数回繰り返して実施することもできる。

【0047】

[分散液含浸工程]

分散液含浸工程では、CNTと溶媒とを含む分散液を炭素製の多孔質基材に含浸させることで、前記分散液含浸多孔質基材が得られる。

【0048】

—分散液—

分散液含浸工程に用いる分散液としては、特に限定されることなく、既知の分散処理方法を用いてCNTの集合体を溶媒に分散させてなる分散液を用いることができる。具体的には、分散液としては、CNTと溶媒とを含み、任意に分散剤などの分散液用添加剤を更

に含有する分散液を用いることができる。

【0049】

—分散液の成分

分散液に用いるCNT、溶媒および分散液用添加剤としては、上記炭素シートの製造方法1)で用いる分散液に使用し得るものと同じものが挙げられる。また、分散液の性状および調製方法も上記炭素シートの製造方法1)で用いる分散液と同じものが挙げられる。

【0050】

—炭素製の多孔質基材—

分散液含浸工程に用いる炭素製の多孔質基材としては、「炭素シート」の項で上述した炭素製の多孔質基材を用いることができる。

【0051】

—分散液を炭素製の多孔質基材に含浸させる方法—

分散液を炭素製の多孔質基材に含浸させる方法としては、分散液を当該多孔質基材に均一に含浸させることができれば、特に限定はされず、既知の方法を用いることができる。具体的には、分散液を当該多孔質基材上に塗布する方法、分散液を当該多孔質基材に噴霧する方法、および分散液中に当該多孔質基材を浸漬させる方法などが挙げられる。

【0052】

[溶媒除去工程]

溶媒除去工程では、上述した分散液含浸多孔質基材から溶媒を除去することで、炭素シートが得られる。

当該分散液含浸多孔質基材から溶媒を除去する方法としては、特に限定されることなく、乾燥などの既知の溶媒除去方法を用いることができる。中でも、効率的に溶媒を除去する観点から、溶媒除去方法としては、減圧乾燥または真空乾燥を用いることが好ましい。効率的に溶媒を除去すれば、一度分散させたCNTが再び凝集するのを抑制し、得られる炭素シートの密度むらを抑制することができる。

【0053】

[洗浄工程]

炭素シート製造方法2)は、上述した溶媒除去工程の前および／または後に、洗浄工程を任意で1回または複数回備えていてもよい。

洗浄工程では、上記分散液含浸工程で得られた分散液含浸多孔質基材、または、上記溶媒除去工程で得られた炭素シートを洗浄することで、前記分散液含浸多孔質基材または炭素シートから分散液由来の分散剤が除去される。

【0054】

具体的な洗浄方法としては、前記分散液含浸多孔質基材または炭素シートから分散剤を適切に除去することができ、且つ、炭素製多孔質基材に付着したCNTを脱離させることがなければ、特に限定されることはなく、既知の洗浄方法を用いることができる。具体的には、分散液含浸多孔質基材または炭素シートを洗浄液で濯ぐ方法、および分散液含浸多孔質基材または炭素シートを洗浄液に浸漬させる方法などが挙げられる。

【0055】

上述した洗浄工程に用いられる洗浄液としては、特に限定されることはなく、例えば、上述した分散液の溶媒を洗浄液として用いることができる。

なお、前記分散液含浸多孔質基材または炭素シートに含まれる分散剤は完全に除去する必要はなく、所望の効果をえられる範囲内であれば、分散剤が残留していても問題はない。

【実施例】

【0056】

以下、本発明について実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

なお、実施例および比較例において、シートの自立性、導電率、空隙率、および通気度は以下の方法を用いて評価した。

【0057】

<シートの自立性>

作製した炭素シートについて、単独で膜の状態を維持しているかどうかを目視にて確認し、以下の基準で自立性を評価した。

A：単膜で膜の状態を維持している（自立性あり）。

B：単膜で膜の状態を維持していない（自立性なし）。

【0058】

<導電率>

作製した炭素シートについて、導電率を四深針法で測定（三菱ケミカルアナリテック製、製品名「ロレスターGX」）した。

【0059】

<空隙率>

作製した炭素シートについて、空隙率を水銀圧入法で測定（島津製作所製、オートポアIV9510）した。

【0060】

<通気度>

作製した炭素シートについて、フラジール法通気度を測定し、以下の基準で評価した。通気度が $5\text{ cc/cm}^2/\text{s}$ 以上 $60\text{ cc/cm}^2/\text{s}$ 以下であれば、炭素シートを異種材料の担体として使用した際に、異種材料を炭素シートの内部まで良好に担持することができる。一方、通気度が $5\text{ cc/cm}^2/\text{s}$ 未満であると、異種材料を炭素シート内部まで担持することができず、通気度が $60\text{ cc/cm}^2/\text{s}$ を超えると、炭素シートの機械強度が低下する。

A：通気度が $5\text{ cc/cm}^2/\text{s}$ 以上 $60\text{ cc/cm}^2/\text{s}$ 以下である。

B：通気度が $5\text{ cc/cm}^2/\text{s}$ 未満または $60\text{ cc/cm}^2/\text{s}$ 超である。

【0061】

（実施例1）

<炭素シートの調製>

CNT（ゼオンナノテクノロジー社製、製品名「ZEONNANO（登録商標）SG101」、窒素吸着比表面積： $1,000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上）を 400 mg 、およびスパーサー粒子として中空ラテックス（日本ゼオン社製、「Nipol MH5055」、平均粒子径： 500 nm ）を固形分が 100 mg になるように量り取り、溶媒としてのメチルエチルケトン 2 L 中に混ぜ、ホモジナイザーにより2分間攪拌し、粗分散液を得た。湿式ジェットミル（株式会社常光製、JN-20）を使用し、得られた粗分散液を湿式ジェットミルの 0.5 mm の流路に 100 MPa の圧力で2サイクル通過させて、CNTをメチルエチルケトンに分散させ、分散液Aを得た。得られた分散液Aをキリヤマろ紙（No. 5A）を用いて減圧ろ過し、一次シートを得た。

取得した一次シートを 350°C で12時間加熱処理し、中空ラテックス粒子を除去し、厚みが $100\text{ }\mu\text{m}$ 、密度が 1.15 g/cm^3 である炭素シートを得た。

得られた炭素シートを用いて、シートの自立性、導電率、空隙率、および通気度を評価した。結果を表1に示す。

【0062】

<金属酸化物担持シートの作製>

チタン(IV)ブトキシド（和光純薬工業製） 2 g 、イソプロピルアルコール 20 g の溶液を準備し、作製した炭素シート 20 mm 角を当該溶液に浸漬させ、遊星ミル（シンキー製あわとり練太郎AR-100）にて10分間処理した。その後、酢酸リチウム（東京化成工業製） 0.5 g 、酢酸 1 g 、純水 1 g 、イソプロピルアルコール 3 g の溶液を加え、さらに10分間処理した後、作製した炭素シートを取りだし、 80°C 、10時間減圧乾燥後、窒素雰囲気下 400°C で熱処理することにより金属酸化物を担持した炭素シート（金属酸化物担持シート）を得た。作製した金属酸化物担持シートをクライオマイクロトームで断面を切り出し、その断面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、平均直径 27 nm の金属

酸化物がシート表面に担持されていることが確認された。

【0063】

(実施例2、3)

スパーサー粒子の添加量を変更して炭素シートの空隙率を表1に示す値にした以外は実施例1と同様にして、炭素シートを作製し、同様の項目について評価をした。結果を表1に示す。

さらに、実施例1と同様の処理を行い、金属酸化物担持シートを作製し、金属酸化物の平均直径を測定した。結果を表1に示す。

【0064】

(実施例4)

CNT(ゼオンナノテクノロジー社製、製品名「ZEONNANO(登録商標)SG101」、窒素吸着比表面積:1,000m²/g以上)を1.0g量り取り、分散剤を含む溶媒としてのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(SDBS)1質量%水溶液500mL中に混ぜ、粗分散液を得た。

得られた粗分散液を、分散時に背圧を負荷する多段圧力制御装置(多段降圧器)を有する高圧ホモジナイザー(株式会社美粒製、製品名「BERYU SYSTEM PRO」)に充填し、100MPaの圧力で粗分散液への分散処理を行った。

具体的には、背圧を負荷しつつ、粗分散液にせん断力を与えてCNTを分散させた。なお、分散処理は、高圧ホモジナイザーから流出した分散液を再び高圧ホモジナイザーに返送しつつ、10分間実施した。上述した分散処理により、分散液Bを得た。

得られた分散液Bをカーボンペーパー(東レ製、製品名「TGPH-090」)に含浸させた後に、当該分散液B含浸カーボンペーパーをイソプロピルアルコール(IPA)および純水の順で洗浄し、分散剤であるSDBSを除去した。その後、80℃、24時間真空乾燥を実施し、炭素シートを得た。

得られた炭素シートを用いて、同様の項目を評価した。結果を表1に示す。

さらに、実施例1と同様の処理を行い、金属酸化物担持シートを作製し、金属酸化物の平均直径を測定した。結果を表1に示す。

【0065】

(比較例1)

スパーサー粒子を添加しなかったこと以外は実施例1と同様にして、炭素シートを作製し、同様の項目について評価をした。結果を表1に示す。

さらに、実施例1と同様の処理を行い、金属酸化物担持シートを作製し、金属酸化物の観察を行ったが、シート内部には金属酸化物が形成されていなかった。

【0066】

【表1】

	シート構造	空隙率 (%)	シート自立性	導電率 (S/cm)	通気度	担持粒子平均直径 (nm)
実施例1	CNTのみ	8	A	150	A	27
実施例2	CNTのみ	48	A	88	A	19
実施例3	CNTのみ	70	A	33	A	15
実施例4	CNT+ 炭素製多孔質基材	88	A	53	A	11
比較例1	CNTのみ	0	A	240	B	-

【0067】

表1より、カーボンナノチューブを含み、空隙率が5%以上90%以下である実施例1~4の炭素シートは、自立性を有し、通気度が5cc/cm²/s以上60cc/cm²/s以下の範囲にあり、さらに、金属酸化物を担持させると、当該シート内部に担持粒子が観察されることから、取り扱い性および加工性に優れると共に、異種材料の担体として

使用した際に異種材料を内部まで担持することができる材料であることがわかる。

【0068】

また、空隙率が所定の範囲に満たない比較例1では、実施例1～4に比して、通気度が上述した範囲になく、さらに、炭素シートに金属酸化物を担持させたときに、当該シート内部に担持粒子が観察されないため、異種材料を炭素シート内部まで担持する性能において劣ることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0069】

本発明の炭素シートによれば、取り扱い性および加工性に優れると共に、異種材料の担体として使用した際に異種材料を内部まで担持することができる材料を提供することができる。

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

カーボンナノチューブを含み、空隙率が5%以上90%以下である、炭素シート。

【請求項 2】

前記カーボンナノチューブが単層カーボンナノチューブである、請求項 1 に記載の炭素シート。

【請求項 3】

前記カーボンナノチューブの窒素吸着比表面積が $600\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である、請求項 1 または 2 に記載の炭素シート。

【請求項 4】

炭素製の多孔質基材と、前記多孔質基材に付着した前記カーボンナノチューブとを備える、請求項 1～3 の何れかに記載の炭素シート。

【請求項 5】

前記カーボンナノチューブのみで構成されている、請求項 1～3 の何れかに記載の炭素シート。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】取り扱い性および加工性に優れると共に、異種材料の担体として使用した際に異種材料を内部まで担持することができる材料を提供する。

【解決手段】カーボンナノチューブを含み、空隙率が5%以上90%以下である、炭素シート。炭素シートに含まれるカーボンナノチューブは、単層カーボンナノチューブであることが好ましい。また、炭素シートに含まれるカーボンナノチューブは、窒素吸着比表面積が $600\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。

【選択図】なし

出願人履歴

0 0 0 2 2 9 1 1 7

20050401

住所変更

東京都千代田区丸の内一丁目6番2号

日本ゼオン株式会社