

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5011521号
(P5011521)

(45) 発行日 平成24年8月29日(2012.8.29)

(24) 登録日 平成24年6月15日(2012.6.15)

(51) Int.Cl.	F 1	
C O 4 B 38/00	(2006.01)	C O 4 B 38/00 3 O 3 Z
C O 4 B 35/52	(2006.01)	C O 4 B 38/00 3 O 4 Z
C O 1 B 31/02	(2006.01)	C O 4 B 35/52 D
C O 1 B 31/04	(2006.01)	C O 1 B 31/02 1 O 1 F
		C O 1 B 31/04 1 O 1 A

請求項の数 6 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2005-330396 (P2005-330396)	(73) 特許権者	504180239
(22) 出願日	平成17年11月15日(2005.11.15)		国立大学法人信州大学
(65) 公開番号	特開2007-137691 (P2007-137691A)		長野県松本市旭三丁目1番1号
(43) 公開日	平成19年6月7日(2007.6.7)	(74) 代理人	100077621
審査請求日	平成20年10月8日(2008.10.8)		弁理士 綿貫 隆夫
特許法第30条第1項適用	平成17年5月21日、22日 社団法人日本材料学会主催の「第54期 学術講演会」において文書をもって発表	(74) 代理人	100092819
			弁理士 堀米 和春
		(72) 発明者	宋 星武
			長野県長野市若里4-17-1 国立大学法人信州大学工学部内
		(72) 発明者	杉本 公一
			長野県長野市若里4-17-1 国立大学法人信州大学工学部内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

メソフェーズピッチとカーボンナノファイバーとを混合する混合工程と、
メソフェーズピッチを固化する時のガス発生量を抑制するために、該混合工程で混合された材料を不活性ガス下370 ~ 470 の温度で加熱し、メソフェーズピッチを溶融してガスを発生させ、余分なガスを除去する前加熱工程と、
該前加熱工程で加熱処理された材料を冷却する冷却工程と、
該冷却工程で冷却された材料を不活性ガスによる加圧下で加温してメソフェーズピッチを発泡させ、固化させる後加熱工程とを含むことを特徴とする多孔質体の製造方法。

【請求項2】

前記冷却工程の後、冷却により固形化した材料を粉砕する工程を含むことを特徴とする請求項1記載の多孔質体の製造方法。

【請求項3】

メソフェーズピッチに縮合多環式炭化水素またはこれを含有する物質をフッ化水素・三フッ化ホウ素の存在下で重合させて得られたメソフェーズピッチを用いることを特徴とする請求項1または2記載の多孔質体の製造方法。

【請求項4】

前記後加熱工程で、前記メソフェーズピッチが溶融する温度で所要時間加熱し、引き続いて、メソフェーズピッチが固化する温度まで昇温して所用時間加熱する2段階熱処理を行うことを特徴とする請求項1~3いずれか1項記載の多孔質体の製造方法。

【請求項 5】

メソフェーズピッチに、カーボンナノファイバーを 20 wt % 以下混入させることを特徴とする請求項 1 ~ 4 いずれか 1 項記載の多孔質体の製造方法。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 いずれか 1 項記載の多孔質体の製造方法によって得られた多孔質体を不活性ガス下 1000 ~ 3000 の温度で加熱してメソフェーズピッチを炭化または黒鉛化させる工程を含むことを特徴とする多孔質体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、発泡性樹脂を用いた多孔質体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

カーボンナノファイバー（カーボンナノチューブ等のナノファイバー：以下 CNF という）は優れた機械的特性、熱伝導性、および電気伝導性を有するため、ナノテクノロジーを代表する新機能材料として、エレクトロニクスや医療など、様々な分野での利用が期待されている。複合材料のフィラーとしての利用は従来の炭素繊維と比較して少量の添加で諸特性を改善するため、種々の母材（樹脂、ゴム、金属、セラミックス、炭素など）に CNF を添加した先進複合材料の開発が進められている。

【0003】

樹脂材料として、ナフタレン等の縮合多環式炭化水素またはこれ含有する物質をフッ化水素・三フッ化ホウ素の存在下で重合させて得られたメソフェーズピッチ（三菱瓦斯化学株式会社製：製品名 AR：以下 AR という）が知られている（特開 2003 - 286019）。AR（Aromatic Resin）は、組成変動の多い石油タール、石炭タールを原料とする従来のメソフェーズピッチでは混入が避け難い不純物も極めて少なく、易黒鉛化性炭素材料の理想的な前駆体である。また、ある温度域（600 程度）に加熱するとガスが発生し、同時に粘度が上昇し、固化することで連続多孔質構造体となる。このフォームは非常に黒鉛化性が高く、優れた熱伝導性が期待できる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

発明者らは先に、上記化学合成されたメソフェーズピッチ（AR）中に CNF を添加し、黒鉛化処理を施すことで、熱伝導性に優れた炭素または黒鉛により CNF を結合させた C/CNF フォーム（多孔質体）を検討した。このフォームにおいて、CNF 添加量が 10 wt % までの範囲では CNF は均一に分散され、連続的な気孔構造を形成した。しかしながら、CNF の添加により、メソフェーズの粘度が部分的に高くなったり低くなったりして不均一になり、その結果生じる気孔の大きさが揃いになり、圧縮強度が低下するという課題がある。

そこで本発明は上記課題を解決すべくなされたもので、その目的とするところは、CNF が混入すると共に孔径のほぼ揃った連続多孔質構造体をなす多孔質体の製造方法を提供するにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明に係る多孔質体の製造方法は、メソフェーズピッチとカーボンナノファイバーとを混合する混合工程と、メソフェーズピッチを固化する時のガス発生量を抑制するために、該混合工程で混合された材料を不活性ガス下 370 ~ 470 の温度で加熱し、メソフェーズピッチを溶解してガスを発生させ、余分なガスを除去する前加熱工程と、該前加熱工程で加熱処理された材料を冷却する冷却工程と、該冷却工程で冷却された材料を不活性ガスによる加圧下で加温してメソフェーズピッチを発泡させ、固化させる後加熱工程とを含むことを特徴とする。

10

20

30

40

50

前記冷却工程の後、冷却により固形化した材料を粉砕する工程を含むことを特徴とする。

前記メソフェーズピッチに縮合多環式炭化水素またはこれを含有する物質をフッ化水素・三フッ化ホウ素の存在下で重合させて得られたメソフェーズピッチを用いることができる。

【0006】

また前記後加熱工程で、前記メソフェーズピッチが溶融する温度で所要時間加熱し、引き続き、メソフェーズピッチが固化する温度まで昇温して所用時間加熱する2段階熱処理を行うようにすると好適である。

また、メソフェーズピッチに、カーボンナノファイバーを20wt%以下混入させることを特徴とする。

また、上記製造方法によって得られた多孔質体を不活性ガス下1000～3000の温度で加熱してメソフェーズピッチを炭化または黒鉛化させる工程を含むことを特徴とする。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、気孔径の揃った、嵩密度が大きく圧縮強度に優れ、また熱伝導性に優れた多孔質体の製造方法を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

以下本発明における最良の実施の形態を詳細に説明する。

本発明の多孔質体の製造方法により得られた多孔質体は、上記のように、メソフェーズピッチにカーボンナノファイバー(CNF)が混入され、メソフェーズピッチが孔径のほぼ揃った連続多孔質構造体に形成され、メソフェーズピッチの壁の厚み内に、壁表面に突出することなく前記カーボンナノファイバーが封止込められていることを特徴とする。

【0009】

また、本発明の多孔質体の製造方法におけるメソフェーズピッチへのCNFの混入量は20wt%以下が好適である。通常、樹脂マトリックスへのCNFの混入量は、40wt%程度まで可能であるが、本発明では、ARが発泡して、CNFが収縮したARの壁の厚み内に封止込まれるものであるため、20wt%が限界である。CNF含量がこれ以上になると、AR樹脂の発泡性が著しく低下してしまい、好ましくない。CNFの最適の混入量は10wt%以下である。

【0010】

本発明の多孔質体の製造方法は、メソフェーズピッチとカーボンナノファイバーとを混合する混合工程と、メソフェーズピッチを固化する時のガス発生量を抑制するために、該混合工程で混合された材料を不活性ガス下370～470の温度で加熱し、メソフェーズピッチを溶融してガスを発生させ、余分なガスを除去する前加熱工程と、該前加熱工程で加熱処理された材料を冷却する冷却工程と、該冷却工程で冷却された材料を不活性ガスによる加圧下で加温してメソフェーズピッチを発泡させ、固化させる後加熱工程とを含むことを特徴とする。

前記冷却工程の後、冷却により固形化した材料を粉砕する工程を含むことを特徴とする。

【0011】

上記メソフェーズピッチは、縮合多環式炭化水素またはこれを含有する物質をフッ化水素・三フッ化ホウ素の存在下で重合させて得られる、三菱瓦斯化学株式会社製の市販のもの(商品名AR)を好適に用いることができる。以下ではこのメソフェーズピッチとして、ARで説明する。

なお、CNFは、昭和電工株式会社製のVGCf(商品名)(平均直径150nm、平均長さ10～20μm)を好適に用いることができる。

【0012】

10

20

30

40

50

A RとC N Fの混合は、二軸押出機を用いて行うと好適である。A Rは常温では固形物であるが、二軸押出機で200 程度に加温しながら混合することによって、A Rはペースト状化し、これにより混合が可能となる。

二軸押出機で混合された材料は、冷えてペレット状に固形化する。

【0013】

この固形化した材料を、炉中、不活性ガス下で370 ~ 470 の温度で、20分~30分程度加温する前加熱処理を行う。

この前加熱処理を行うことによって、A Rは再溶融し、ガス成分が一部気化して材料中から抜け出る。370 ~ 470 の温度範囲は、ガスが発生し、余分なガスを除去するに好適な温度である。なお、最適には460 前後がよい。

この前加熱処理を行った材料を粉碎して粉状にし、炉中で不活性ガス下で加圧しながら加熱し(後加熱処理)、発泡、固化させる。

加圧の程度により、気孔の大きさを調整することができる。加圧を強くすれば、気孔は小さくなる。加圧力は特に限定されるものではないが、0.25~5.0MPa程度が良好である。

【0014】

後加熱処理は、A Rが溶融するが固化はしない300 前後の温度で加熱し、この温度で20~30分程度保持する1次加熱と、次いでA Rが固化する600 程度の温度まで昇温し、この温度で20~30分程度維持する2次加熱との2段階の加熱処理を行うのが好ましい。

【0015】

前加熱処理を行っているので、後加熱処理における1次加熱の段階ではほとんど発泡しないが、この溶融状態をしばらく維持することで、粘度が均一化し、2次加熱での発泡状態をさらに均一に行わせることができ、気孔の孔径をより揃ったものにすることができる。

なお、例えば600 の温度までゆっくり加熱するなど、熱が確実に伝わるようにすれば、必ずしも後加熱処理で2段階加熱を行わなくともよい。

【0016】

上記のようにして得られた多孔質体を、不活性ガス下1000 ~ 3000 の温度で加熱することによってメソフェーズピッチを炭化または黒鉛化させた炭化多孔質体を得ることができる。この焼成工程により、A Rは熱収縮して嵩密度が高くなり、圧縮強度が高くなる。また黒鉛化するので、熱伝導度が向上する。

【実施例】

【0017】

マトリクス樹脂として、メソフェーズピッチであるA R (Aromatic Resin)を用い、このA Rにフィラーとして気相成長炭素繊維のV G C F (平均直径150nm、平均長さ10~20μm:昭和電工株式会社製)を10wt%添加し、二軸押出機により混練りした。

固化成形時のガス発生量を抑制するため、上記混合材料を炉中、不活性ガス(アルゴン)雰囲気中、460 で30分間、前加熱処理を行った。図1は一連の温度プロファイルを示す。この前加熱処理により、A Rはその温度域までに発生するガスを出しながら溶融した。

【0018】

冷却後、固形化した材料を粉碎機により粉碎した。

この粉碎した材料12を、図2に示す加熱炉10に収容し、後加熱処理を行った。加熱炉10内にはA rガスを導入し、加熱炉10内を3MPaのアルゴンガス雰囲気とした。ヒーター14により加熱炉10内を、図1に示す温度プロファイルにより加熱した。すなわち、炉内温度が290 となる1次加熱により20分間加熱し、次いで炉内温度が600 となる2次加熱により20分間加熱し、冷却して多孔質体を得た。なお、図2において、16は圧力計、18は圧力逃がし弁である。1次加熱の際には加熱炉10内の圧力は

10

20

30

40

50

わずかしか上昇しないが、2次加熱の際にはARが発泡してガスが発生することにより炉内圧力は上昇する。その際、ガスが圧力逃がし弁18から放出されるので、加熱炉10内は一定の圧力に維持される。

なお、比較例として、ARにVGCFを混入しなかったものとVGCFを10wt%混入したものを共に前加熱処理を行わず後加熱処理のみで作製した多孔質体とARにVGCFを混入しないで前加熱処理と後加熱処理を行った多孔質体のサンプルを作製した。

【0019】

図3は、ARとVGCF(10wt%)とを二軸押出機で混練りした後の混合材料の表面のSEM写真である。図3から明らかなように、VGCFはほぼ均一にAR中に混入されている。VGCFの端部はAR表面から露出している。

10

【0020】

図4は、AR中にVGCFを10wt%混入し、図1に示す温度プロファイルで、460の前加熱処理、290の1次加熱、600の2次加熱を行い、さらに1000で焼成処理を行い、一部を破断して破断面を露出させたサンプルのSEM写真を示す。図4から明らかに、VGCFは、破断面において露出しているが、サンプルの表面には露出しておらず、気孔の壁の厚み内に封止込められている。

【0021】

図5は、VGCFの混入の有り、無し、前加熱処理の有り、無しで、600の後加熱処理により作製したサンプルの表面のSEM写真である。

図5(a)、(b)に示すように、VGCFが混入されていないものは、前加熱処理(460)の有無によって、気孔の大きさにそれほど変化はなく、また大きさもほぼ揃っている。なお、SEM写真で、白いリング状の部位は気孔の縁部、灰色の部分は気孔内の壁表面、黒い部分は連続孔部分となっている。

20

【0022】

一方、ARにVGCFを混入(10wt%)すると、前加熱処理の無いものは、図5(c)に明らかなように、気孔が大きく、またその大きさが不揃いであるが、前加熱処理(460)を行ったものは、図5(d)に示すように、気孔径は小さく、かつその径はほぼ一様となった。これは、前加熱処理によりフォーム作製時にその温度域(460)までのガス発生が抑制され、かつ熱重合によってARが高分子量化し、固化が低温側で生じたためと考えられる。

30

【0023】

図6は、図5に示すサンプルをさらに3000の温度で不活性ガス雰囲気中、大気圧下で焼成処理し、ARの部位を黒鉛化させたサンプルの表面のSEM写真である。

図6(a)、(b)に示すように、VGCFを含まないものは前加熱処理の有無によっても気孔の大きさにそれほどの変化はなく、また大きさも揃っている。また、3000で黒鉛化処理を施すことによってC/VGCFフォームは熱収縮に伴い架橋部(壁部)が細く、気孔率が高いものとなっている。

【0024】

一方、ARにVGCFを混入(10wt%)したものは、図5に示すと同様に、前加熱処理の無いものは、図6(c)に明らかなように、気孔が大きく、またその大きさが不揃いであるが、前加熱処理(460)を行ったものは、図6(d)に示すように、気孔径は小さく、かつその径はほぼ一様となった。また、3000で黒鉛化処理を施すことによってC/VGCFフォームは熱収縮に伴い架橋部(壁部)が細く、気孔率が高いものとなっている。

40

【0025】

図7は、架橋部(壁部)の状態を示すSEM写真で、図8は図7の拡大SEM写真である。

図7(a)、図8(a)は、VGCF0wt%、すなわち、ARのみのもので、460前加熱処理、600後加熱処理、次いで3000で黒鉛化処理を施したものであり、SEM写真から明らかなように、壁部に大きな亀裂が存在する。一方、図7(b)、図

50

8 (b) は、 A R に V G C F を 1 0 w t % 混入、 4 6 0 前加熱処理、 6 0 0 後加熱処理、次いで 3 0 0 0 で炭素化処理を施したものであり、 S E M 写真から明らかなように、壁部の亀裂は小さく、かつ数も少なくなっている。これは V G C F が混入されたことにより、壁部の強度が増したからと考えられる。

【 0 0 2 6 】

図 9 は、 V G C F 混入の有り無し、前加熱処理 (4 6 0) の有無により A R / V G C F フォーム (共に圧力 3 M P a、後加熱処理温度 6 0 0) のサンプル、およびこれらを 1 0 0 0 で炭素化処理を施した C / V G C F フォームの圧縮強さと嵩密度を示す。嵩密度は各棒グラフの上に示されている。

図 9 から明らかなように、 4 6 0 で前加熱処理を施すことによって、嵩密度および圧縮強さが高くなること、また 1 0 0 0 で炭素化処理を施すことによってその圧縮強度はさらに 2 倍程度高くなることわかる。これは前加熱処理によるフォームの高密度化、および炭素化処理 (焼成) を施すことでフォームが熱収縮により高密度化したためと考えられる。また、 V G C F 混入のもので前加熱処理を施したものは、嵩密度および圧縮強度ともにさらに高くなっている。

なお、 V G C F 混入のもので前加熱処理を施したものは、熱伝導性も向上した。これは、フォームが高密度化し、 V G C F がその壁の厚み内に高密度に凝集しているからと考えられる。

【 0 0 2 7 】

図 1 0 に、 1 0 0 0 で炭素化、 3 0 0 0 で黒鉛化処理を施した各 C / V G C F フォームのラマンスペクトルと、ラマンスペクトルから計算された R 値を示す。 C (A R) - 1 0 0 0 とは、 A R のみの 6 0 0 発泡処理、次いで 1 0 0 0 で炭化処理を施したものの、 C (A R) / V G C F 1 0 w t % - 1 0 0 0 とは、 A R に 1 0 w t % の V G C F を混入し、 6 0 0 で発泡処理、次いで 1 0 0 0 で炭化処理を施したものである。 C (A R) - 3 0 0 0 とは、 A R のみの 6 0 0 発泡処理、次いで 3 0 0 0 で黒鉛化処理を施したものの、 C (A R) / V G C F 1 0 w t % - 3 0 0 0 とは、 A R に 1 0 w t % の V G C F を混入し、 6 0 0 で発泡処理、次いで 3 0 0 0 で黒鉛化処理を施したものである。また、 R 値は D バンド $1 3 6 0 \text{ cm}^{-1}$ の G バンド $1 5 8 0 \text{ cm}^{-1}$ に対する比から計算される。

【 0 0 2 8 】

図 1 0 より、熱処理温度の上昇、および V G C F が添加されたことにより黒鉛化が促進されたことがわかる (R 値が小さくなる)。このような結果は、線膨張率の異なる A R と V G C F が混ざって黒鉛化されることによりフォーム内部にストレスが発生したことからもたらされたと考えられる。

なお、 X 線回折の結果、 2 0 0 0 以上の熱処理によりフォームの d_{002} は急激に減少し、 3 0 0 0 の黒鉛化処理により非常に高い黒鉛化構造に変化し、黒鉛に準ずる高い熱伝導率が得られる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 9 】

【 図 1 】 本発明における熱処理の温度プロファイルを示す説明図である。

【 図 2 】 加熱炉の説明図である。

【 図 3 】 A R と V G C F を混合した材料の表面の S E M 写真である。

【 図 4 】 1 0 0 0 で炭素化処理したサンプルの破断面を示す S E M 写真である。

【 図 5 】 6 0 0 で発泡処理した各サンプルの表面の S E M 写真である。

【 図 6 】 3 0 0 0 で黒鉛化処理した各サンプルの表面の S E M 写真である。

【 図 7 】 架橋部 (壁部) の状態を示す S E M 写真である。

【 図 8 】 図 7 の拡大写真である。

【 図 9 】 6 0 0 で発泡処理した各サンプル、および 1 0 0 0 で炭素化処理した各サンプルの圧縮強さと嵩密度を示すグラフである。

【 図 1 0 】 各サンプルのラマンスペクトル図である。

10

20

30

40

50

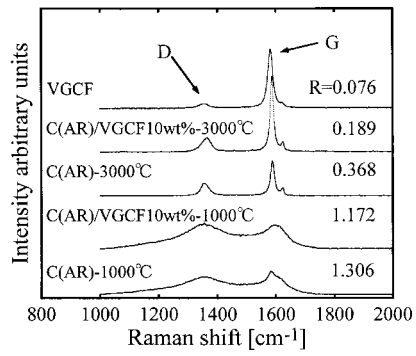
【符号の説明】

【0030】

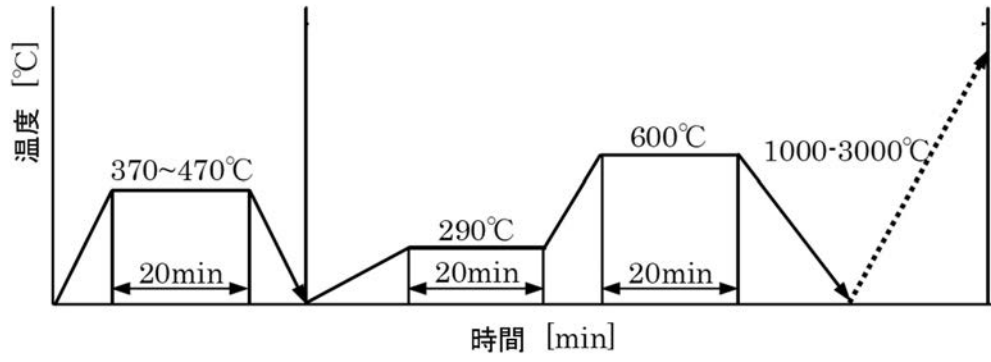
- 10 加熱炉
- 12 材料
- 14 ヒーター
- 16 圧力計
- 18 圧力逃がし弁

【図10】

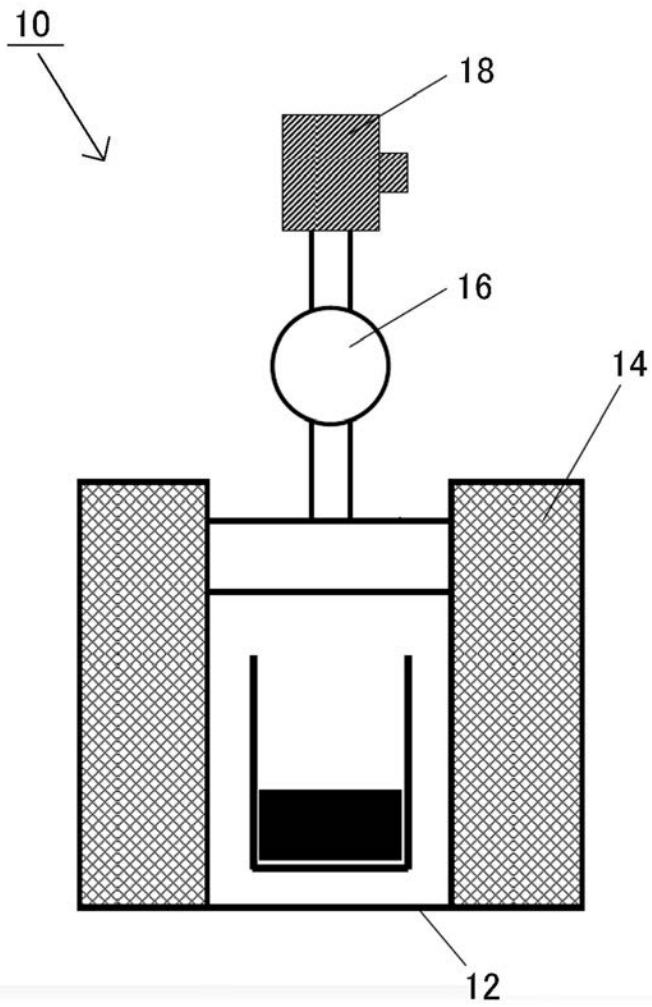
ラマン
 $R=I_D/I_G$



【 図 1 】

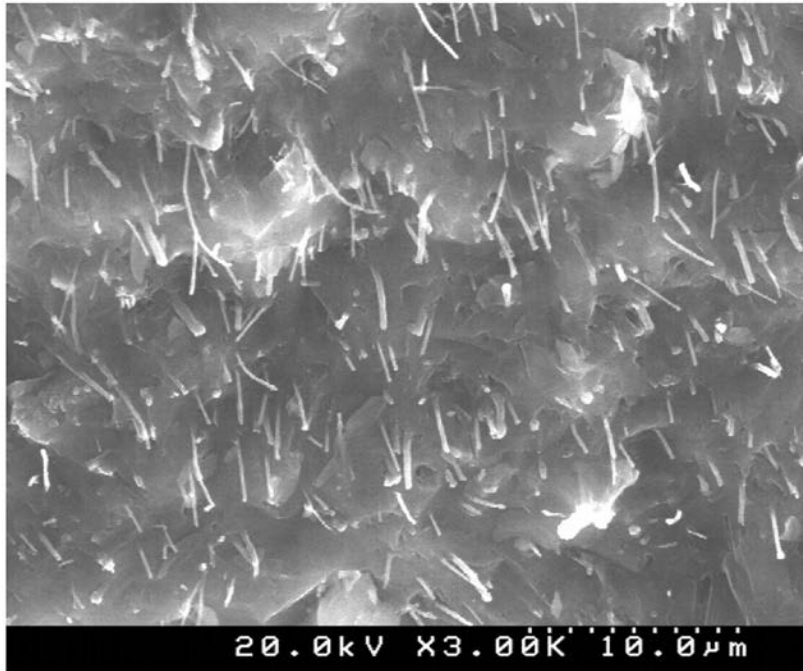


【 図 2 】



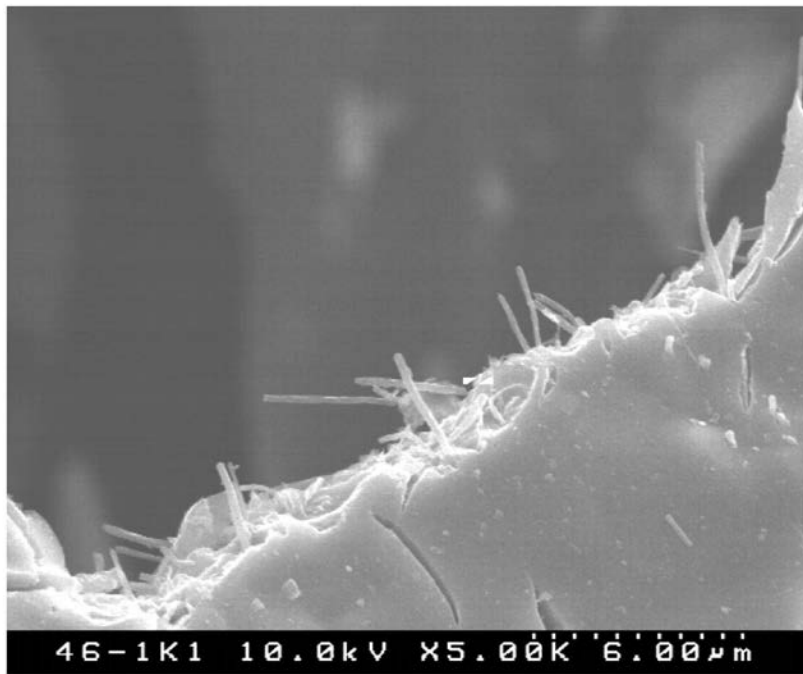
【図3】

AR/VGCF10wt% 2軸混練ペレット



【図4】

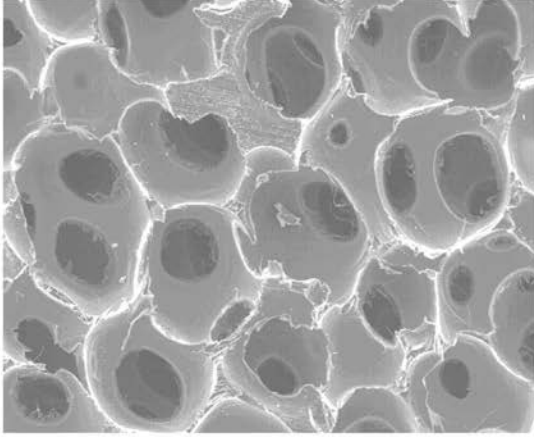
AR/VGCF10wt% preHTT-460°C 1000°C熱処理



【 図 5 】

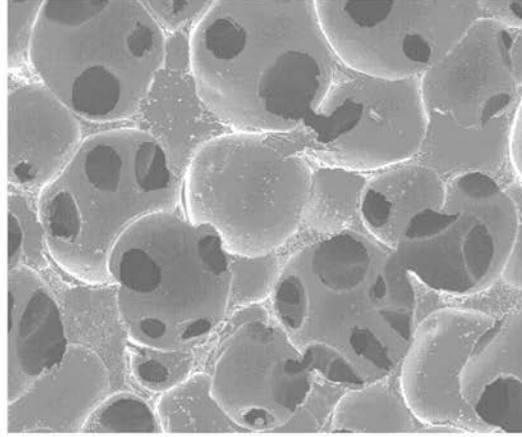
600°C成形

(a)



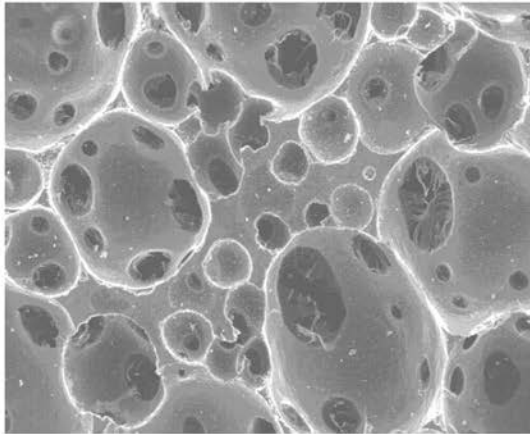
VGCF0wt% 前熱処理無し

(b)



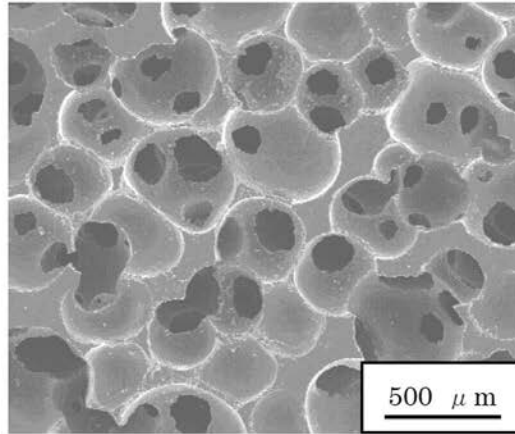
VGCF0wt% 前熱処理有り

(c)



VGCF10wt% 前熱処理無し

(d)

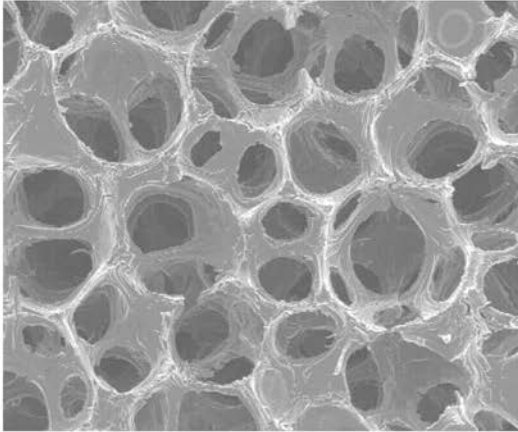


VGCF10wt% 前熱処理有り

【図6】

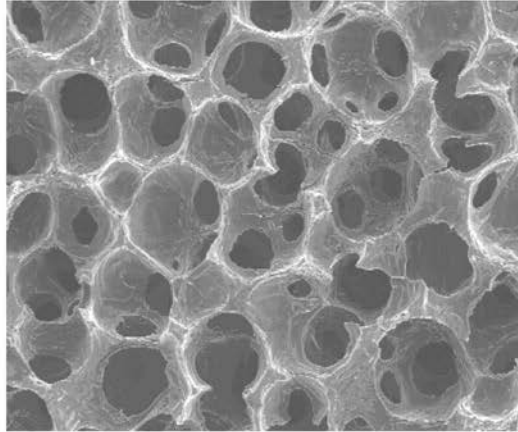
3000℃熱処理

(a)



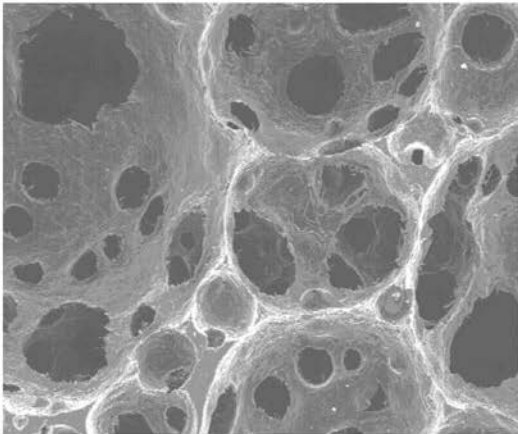
VGCF0wt% 前熱処理無し

(b)



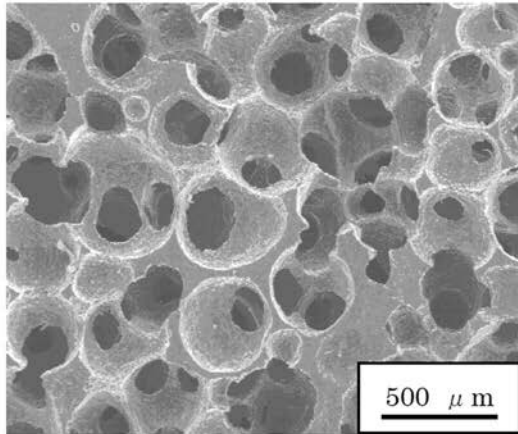
VGCF0wt% 前熱処理有り

(c)



VGCF10wt% 前熱処理無し

(d)



VGCF10wt% 前熱処理有り

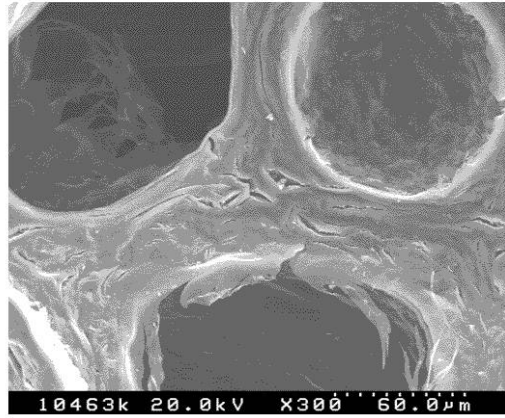
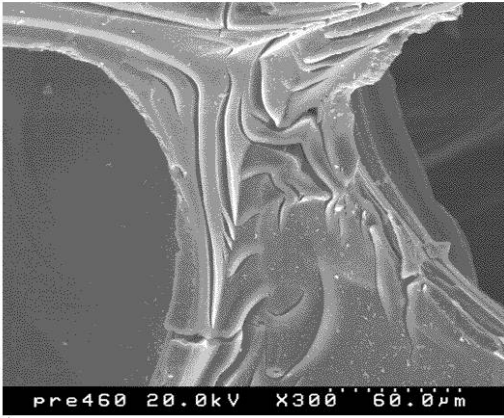
【図7】

3000℃焼成

(a)

(b)

低倍率、架橋部



VGCF0wt% 460℃熱処理

VGCF10wt% 460℃熱処理

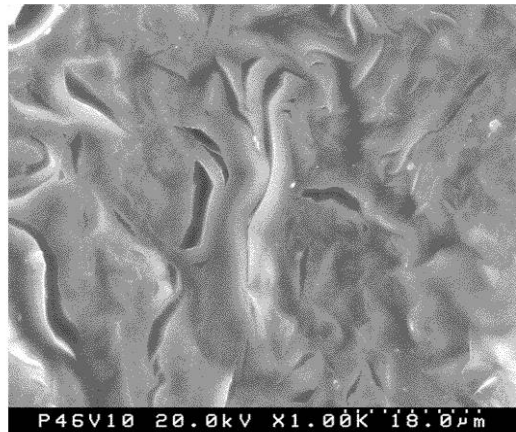
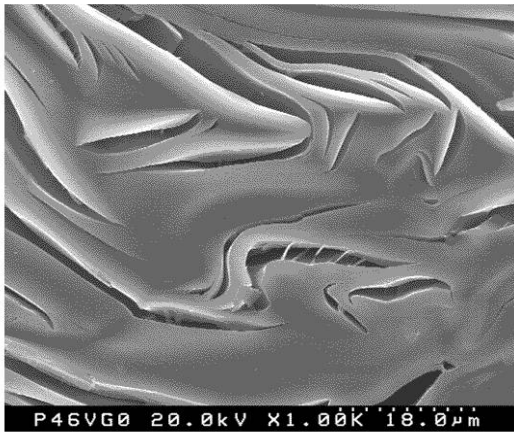
【図8】

3000℃焼成

(a)

(b)

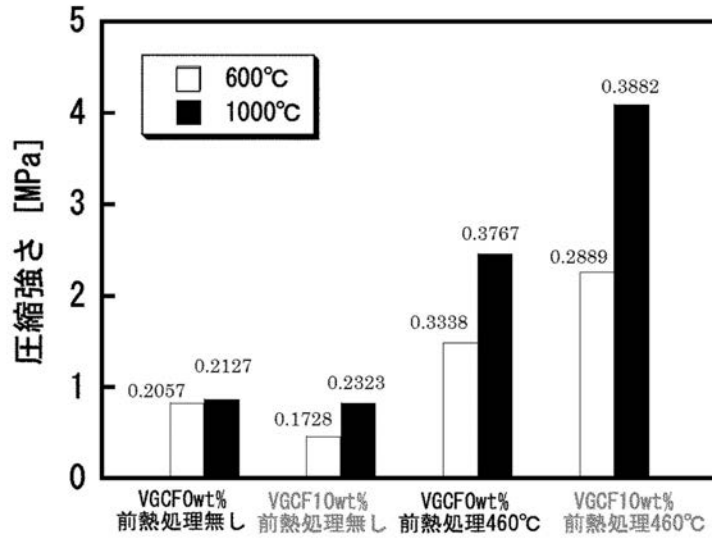
フォーム壁面



VGCF0wt% 460℃前熱処理

VGCF10wt% 460℃前熱処理

【 図 9 】



フロントページの続き

- (72)発明者 遠藤 守信
長野県長野市若里4 - 17 - 1 国立大学法人信州大学工学部内
- (72)発明者 二タ村 朝比古
長野県長野市若里4 - 17 - 1 国立大学法人信州大学工学部内
- (72)発明者 山内 壮太郎
神奈川県座間市相武台3 - 4688 - 1 日産相模寮C413
- (72)発明者 小澤 啓太
長野県長野市若里4 - 17 - 1 国立大学法人信州大学工学部内

審査官 村上 騎見高

- (56)参考文献 特表2003 - 509329 (JP, A)
小澤啓太他, 連続多孔質構造を有する高熱伝導性C / CNTプリフォームの開発, 日本機械学会
北陸信越支部第42期総会・講演会論文集, 2005年 3月 9日, Vol. 42nd, P.
27 - 28

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C04B 38/00 - 38/10