

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6606511号

(P6606511)

(45) 発行日 令和1年11月13日 (2019. 11. 13)

(24) 登録日 令和1年10月25日 (2019. 10. 25)

(51) Int. Cl. F I
C O 1 B 32/205 (2017. 01)
B 8 2 B 1/00 (2006. 01)
 C O 1 B 32/205
 B 8 2 B 1/00 Z N M

請求項の数 37 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2016-560424 (P2016-560424)	(73) 特許権者	516291321
(86) (22) 出願日	平成27年3月27日 (2015. 3. 27)		ベルベトゥウス リサーチ アンド ディ ヴェロップメント リミテッド
(65) 公表番号	特表2017-512741 (P2017-512741A)		Perpetuus Research & Development Limit ed
(43) 公表日	平成29年5月25日 (2017. 5. 25)		英国 イーシー4エム 7アールディー ロンドン フリート プレイス 5
(86) 国際出願番号	PCT/GB2015/050935		
(87) 国際公開番号	W02015/145172	(74) 代理人	100073184
(87) 国際公開日	平成27年10月1日 (2015. 10. 1)		弁理士 柳田 征史
審査請求日	平成30年3月27日 (2018. 3. 27)	(74) 代理人	100090468
(31) 優先権主張番号	1405614. 7		弁理士 佐久間 剛
(32) 優先日	平成26年3月28日 (2014. 3. 28)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	英国 (GB)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層されたグラフェン層を含む粒子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複数の積層されたサブ構造を含む粒子であって、各サブ構造がグラフェン層の積層体を含み、連続する積層された前記サブ構造間の分離が、各前記サブ構造内の連続する前記グラフェン層間の分離より大きく、

連続する積層された前記サブ構造間の分離が、2 ~ 100 nmの範囲内であり、

前記サブ構造が正味の負電荷を有する、

ことを特徴とする粒子。

【請求項 2】

連続する積層された前記サブ構造間の分離が、5 ~ 50 nmの範囲内である、請求項 1 10
記載の粒子。

【請求項 3】

連続する積層された前記サブ構造間の分離が、10 ~ 30 nmの範囲内である、請求項
2 記載の粒子。

【請求項 4】

連続する積層された前記サブ構造間の分離が、10 ~ 20 nmの範囲内である、請求項
3 記載の粒子。

【請求項 5】

前記サブ構造の各々が、0.7 ~ 15 nmの範囲内の積層厚さを有する、請求項 1 また
は 2 記載の粒子。

【請求項 6】

前記サブ構造の各々が、0.7 ~ 4 nmの範囲内の積層厚さを有する請求項 5 に記載の粒子。

【請求項 7】

前記サブ構造の各々が 2 ~ 12 層のグラフェン層の積層体を含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の粒子。

【請求項 8】

前記サブ構造の各々が積層厚さを有し、該積層厚さが、連続する積層された前記サブ構造間の分離より小さい、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の粒子。

【請求項 9】

0.7 ~ 5 マイクロメートルの範囲内の厚さを有する、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の粒子。

【請求項 10】

1 ~ 15 マイクロメートルの範囲内の幅を有する、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の粒子。

【請求項 11】

Stone-Wales欠陥を有する、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の粒子。

【請求項 12】

80 重量%を超える炭素含有量を有する、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の粒子。

【請求項 13】

10 重量%未満の酸素含有量を有する、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の粒子。

【請求項 14】

前記サブ構造内の前記グラフェン層の少なくとも一部が、ドーピングおよび/または表面修飾された、請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の粒子。

【請求項 15】

前記グラフェン層の少なくとも一部が、官能化によって表面修飾された、請求項 14 記載の粒子。

【請求項 16】

前記グラフェン層の少なくとも一部が、その上にカルボキシル、カルボニル、ヒドロキシル、アミン、アミド、またはハロゲン官能基を形成することによって表面修飾された、請求項 15 記載の粒子。

【請求項 17】

前記グラフェン層の少なくとも一部が、材料で修飾することによって表面修飾された、請求項 14 記載の粒子。

【請求項 18】

前記材料がケイ素である、請求項 17 記載の粒子。

【請求項 19】

前記材料が硫黄またはセレンである、請求項 17 記載の粒子。

【請求項 20】

前記材料が例えば遷移金属等の金属である、請求項 17 記載の粒子。

【請求項 21】

前記金属が、銀、金、白金、銅、および鉄のうち 1 以上である、請求項 20 記載の粒子。

【請求項 22】

前記グラフェン層の少なくとも一部がドーパント種でドーピングされ、該ドーパント種が、N、B、S、Se、およびハロゲン原子のうち 1 以上である、請求項 14 ~ 21 のいずれか一項に記載の粒子。

【請求項 23】

連続する積層された前記サブ構造間にインターカレートされたインターカレート物質を

10

20

30

40

50

更に含む、請求項 1 ~ 2 2 のいずれか一項に記載の粒子。

【請求項 2 4】

前記インターカレート物質が硫黄である、請求項 2 3 記載の粒子。

【請求項 2 5】

前記インターカレート物質が水素である、請求項 2 3 記載の粒子。

【請求項 2 6】

請求項 1 記載の粒子を複数含むことを特徴とする粒子状材料。

【請求項 2 7】

$1.5 \sim 7.0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ の範囲内の表面積を有する、請求項 2 6 記載の粒子状材料。

【請求項 2 8】

結晶質である、請求項 2 6 または 2 7 記載の粒子状材料。

【請求項 2 9】

請求項 2 6 記載の粒子状材料を製造する方法であって、開始材料にプラズマ処理を施す工程を含むことを特徴とする方法。

【請求項 3 0】

前記プラズマ処理が、該プラズマ処理中に前記開始材料および／または前記粒子状材料を攪拌するために移動される複数の電極を用いてプラズマを発生させることを含む、請求項 2 9 記載の方法。

【請求項 3 1】

前記プラズマ処理がクリーニングプラズマ工程を含む、請求項 2 9 または 3 0 記載の方法。

【請求項 3 2】

前記プラズマ処理が、前記開始材料を剥離する剥離プラズマ工程を含む、請求項 2 9 ~ 3 1 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 3 3】

マイクロ波による仕上げ処理を含む、請求項 2 9 ~ 3 2 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 3 4】

マトリックス材料中に分散された請求項 2 6 記載の粒子状材料を含むことを特徴とする複合材料。

【請求項 3 5】

前記マトリックス材料がポリマーである、請求項 3 4 記載の複合材料。

【請求項 3 6】

液状媒体中に分散された請求項 2 6 記載の粒子状材料を含むことを特徴とする粒子分散物。

【請求項 3 7】

請求項 2 6 記載の粒子状材料を含むことを特徴とする物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、粒子、それと関連づけられた粒子状材料、およびこの粒子状材料を製造する方法に関する。また、本発明は、上記粒子状材料を組み込んだ複合材料、粒子分散物、および物品にも関する。

【背景技術】

【0002】

この四半世紀、当該技術分野においては、炭素または炭素含有ナノ粒子を含むナノ粒子が目覚ましく進歩した。例えばカーボンナノチューブ (CNT) を含む様々なフラーレン等の、これまで未発見の炭素の同素体を参照。また、単層のグラファイトであるグラフェン、および例えばグラフェンナノ小板 (GNP) 等のグラフェン含有ナノ粒子も参照。グラフェンおよびグラファイト系材料は、それらの優れた電氣的、熱的、機械的、および物理的特性から、非常に注目されている。これらの材料の開発および注目すべき特性の利用

10

20

30

40

50

には、既に非常に多くの努力および費用が注ぎ込まれている。しかし、特に大規模な工業用途でのCNTおよびグラフェン系材料の製造には、幾つかの課題がある。更に、これらの材料の取扱いにも課題がある。これらの課題は、これまでのところ、例えばCNTおよびグラフェン系材料等の材料の商業レベルでの利用に対する障壁となっている。

【0003】

より具体的には、CNTおよび例えばGNP等のグラフェン含有材料を、例えばアーク放電および触媒CVD(CCCVD)等の方法を用いて、低温で合成することがよく知られている。グラファイトの酸インターカレーションを用いること、および、熱的アニール還元、化学的還元、光触媒還元、およびプラズマ還元によって、酸化グラフェンからグラフェンを作ることにも知られている。これらの方法は全て、多かれ少なかれ、比較的大規模な製造の可能性を提供する。しかし、これらの方法は全て、CNTおよびグラフェン含有生成物に、製造後の触媒残渣を除去するためおよび個々の構造を遊離させるために用いられる材料合成後処理(例えば酸化および剥離等)によって生じた多くの欠陥および障害を生じる。一旦合成された後も、これらの問題は、グラフェンおよびCNTを実用的な有用な材料にするために用いられる従来の操作および官能化方法が、激しく強い機械的および化学的処理を含む際には、更に悪化される。この更なる処理も、更なる欠陥部位を生じることにより、材料の表面を劣化させる。これは、製造される材料がシート状、管状(例えばCNT等)、他の構造的形状(例えばバッキーボール、ナノオニオン等)、または他のグラフェン含有構造のいずれであるかに関わらず、共通して生じる現象である。これらの従来技術によって生じる欠陥および障害は、例えば、材料強化フィラーとしての使用、または、検知、触媒反応、または他の高価値の最終用途のための広範囲の装置のいずれかにおける機能を促進する成分としての使用等の、想定され得る広範囲の最終用途のいずれかにおける材料の有用性を深刻に劣化させる。

【0004】

更に、例えばCNTおよびGNP等の粒子の多くは、ファンデルワールス力の影響下における非常に顕著な集塊または凝集傾向に起因して、許容可能な状態での取扱いおよび製造が困難である。ナノ粒子の本質的に高い「比表面積」は、(例えばCNT等の構造の)高いアスペクト比と共に、この傾向を悪化させる。改善された破碎性を示すナノ粒子を提供する必要性がある。

【0005】

更に、望ましいおよび/または改善された特性および特徴を有するナノ粒子の新たなクラスを提供することに対して、非常に大きな科学的および商業的な興味が継続している。

【発明の概要】

【0006】

本発明は、その実施形態の少なくとも一部において、上記の課題、必要性、および要求の1以上を対象にしている。

【0007】

誤解を避けるために明記すると、本明細書において「含む(include)」および「含む(including)」という用語が用いられる場合には、本明細書は、その範囲内に、「含む(comprises)」、「含む(comprising)」、「から実質的になる(consists essentially of)」、「から実質的になる(consisting essentially of)」、「からなる(consists of)」および「からなる(consisting of)」という用語への参照も含む。即ち、「含む(include)」および「含む(including)」という用語は、これらの他の用語のいずれかに置き換えられ得ると理解される。本発明の第1の態様によれば、複数の積層されたサブ構造を含む粒子であって、各サブ構造がグラフェン層の積層体を含み、連続する積層されたサブ構造間の分離が、各サブ構造内の連続するグラフェン層間の分離より大きい粒子が提供される。

【0008】

本発明の粒子は、優れた破碎性を示すことができる。更なる長所は、連続する積層されたサブ構造間の比較的大きい間隙内に、物質をインターカレートできることである。更なる長所は、本発明の粒子を容易に表面修飾できることである。

【0009】

一般的に、ナノ粒子は、1000 nm未満の特徴的な寸法を有する粒子であると見なされる。本発明の粒子は、1000 nm未満の特徴的な寸法を有し得るが、一部の実施形態では、本発明の粒子は、全ての寸法が1000 nm以上の特徴的な寸法（例えば、厚さおよび幅）を有する。一般的に理解されると共に本明細書において用いられる「特徴的な寸法」という用語は、ひとまとまりの存在として見た粒子の全体的な寸法に関する。しかし、一般的に、連続するサブ構造間の分離、およびサブ構造の積層厚さは、1000 nm未満である。

【0010】

連続する積層されたサブ構造間の分離は、少なくとも2 nm、好ましくは少なくとも5 nm、より好ましくは少なくとも10 nmであり得る。連続する積層されたサブ構造間の分離は、100 nm以下、好ましくは50 nm以下、より好ましくは30 nm以下、最も好ましくは20 nm以下であり得る。連続する積層されたサブ構造間の分離は、上記に定義した下限のいずれかから上記に定義した上限のいずれかまでの範囲内であり得る。具体的には、連続する積層されたサブ構造間の分離は、2 ~ 100 nm、好ましくは5 ~ 50 nm、より好ましくは10 ~ 30 nm、最も好ましくは10 ~ 20 nmの範囲内であり得る。

10

【0011】

各サブ構造は、少なくとも0.7 nm、好ましくは少なくとも1 nmの積層厚さを有し得る。各サブ構造は、15 nm以下、好ましくは4 nm以下の積層厚さを有し得る。各サブ構造は、0.7 ~ 15 nm、好ましくは0.7 ~ 4 nmの範囲内の積層厚さを有する。各サブ構造は、1 ~ 15 nmの範囲内、または1 ~ 4 nmの範囲内の積層厚さを有し得る。

20

【0012】

各サブ構造は、2 ~ 12 層のグラフェン層の積層体を含み得る。各サブ構造は、2 ~ 4 層のグラフェン層、好ましくは3 層のグラフェン層の積層体を含み得る。粒子は単層のグラフェンを含むこともあり得る。

【0013】

基本的なサブ構造の単位はグラフェン層の積層体であるので、サブ構造は、グラフェンナノ小板との幾分の類似性を有すると見なされ得る。しかし、グラフェン層の数、層の分離、積層体の高さ、およびサブ構造の幅は、GNPと類似していても、または類似していてもよい。更に、サブ構造のトポグラフィーは、GNPと類似していても、または類似していてもよい。幾つかの実施形態において、サブ構造および粒子自体は、波状のまたは起伏のあるトポグラフィーを示す。

30

【0014】

各サブ構造は積層厚さを有する。積層厚さは、連続する積層されたサブ構造間の分離より小さいものであり得る。

【0015】

粒子は、0.7 ~ 5 マイクロメートル、好ましくは1 ~ 5 マイクロメートル、より好ましくは1.5 ~ 3 マイクロメートルの範囲内の厚さを有し得る。誤解を避けるために明記すると、「厚さ」という用語は、サブ構造の積層方向に沿った寸法に関する。

40

【0016】

粒子は、1 ~ 15 マイクロメートル、好ましくは1 ~ 8 マイクロメートル、より好ましくは2 ~ 5 マイクロメートルの範囲の幅を有し得る。誤解を避けるために明記すると、「幅」という用語は、粒子の厚さに対応する寸法に対して垂直または略垂直な方向の寸法に関する。

【0017】

サブ構造は、正味の負電荷を有し得る。いかなる特定の理論または推測にも縛られることを望まないが、正味の負電荷の存在は、各サブ構造内の連続するグラフェン層間の分離に対して比較的大きいサブ構造間の分離を生じるおよび/または保持するのを、少なくと

50

も補助し得ると考えられる。ここでも、いかなる特定の理論または推測にも縛られることを望まないが、正味の負電荷の存在は、破砕性を高めるのを少なくとも補助し得ると考えられる。

【0018】

粒子はStone-Wales欠陥を有し得る。各サブ構造はStone-Wales欠陥を有し得る。

【0019】

粒子は、80重量%を超える、好ましくは90重量%を超える炭素含有量を有し得る。

【0020】

粒子は、10重量%未満、好ましくは5重量%未満、最も好ましくは1重量%未満の酸素含有量を有し得る。

10

【0021】

サブ構造内のグラフェン層の少なくとも一部は、ドーピングおよび/または表面修飾され得る。

【0022】

グラフェン層の少なくとも一部は、官能化によって表面修飾され得る。官能化は、粒子の化学的および/または物理的特性を調整するために行われ得る。例えば、機械的特性および障壁特性が改善され得る。官能化の例としては、粒子表面におけるカルボキシル、カルボニル、ヒドロキシル、アミン、アミド、オキシ、酸化物、またはハロゲン官能性の形成が挙げられる。導電性を高めるために、アミン官能化または窒素を用いた官能化が用いられ得る。

20

【0023】

グラフェン層の少なくとも一部は、材料で修飾することによって表面修飾され得る。材料は、ケイ素、硫黄、セレン、または金属であり得る。金属は遷移金属であり得る。金属は、銀、金、白金、銅、および鉄のうち1以上であり得る。金属での修飾は、高められた導電性、高められた熱放散、触媒機能、磁性、および抗菌活性のうち1以上を提供し得る。「修飾」という用語は、粒子上に1以上の材料を付着させることを広く指すものと理解される。修飾は、材料のコーティングの形態であり得る。或いは、修飾は、粒子上の多くの異なる部位における、材料の複数の離散的な付着物の形態であり得る。これらの実施形態では、表面修飾は、材料の複数の離散的な構造、即ち「島」として現れ得る。ケイ素の複数の離散的な構造、即ち「島」で修飾された粒子が設けられ得る。これは、例えばケイ素構造体が互いに独立して膨張および収縮できる等の有用な特性を生じさせる。これは、材料が多数回の充電/放電サイクルに耐える可能性を提供する。

30

【0024】

グラフェン層の少なくとも一部は、ドーパント種でドーピングされ得る。ドーパント種は、N、B、S、Se、および好ましくはFであるハロゲン原子のうち1以上であり得る。

【0025】

Nドーピングは、導電性を改善できるN型の(負の)グラフェン状構造を設ける。窒素ドーピングは、微細構造および電気化学的特性の両方を改善するのに効果的な方法であることがわかっている。

40

【0026】

ホウ素ドーピングは、P型の(正の)グラフェン状構造を生じさせる。P型ドーピングされた構造は触媒活性を提供し得る。

【0027】

SおよびSeドーピングは触媒活性を提供し得る。

【0028】

フッ素ドーピングされた粒子は、高い疎水性および半導体特性を示し得る。10重量%前後のFドーピングで、かなりの疎水性を提供できる。50重量%前後のFドーピングで、優れた半導体を提供できる。

【0029】

50

粒子は、連続する積層されたサブ構造間にインターカレートされたインターカレート物質を更に含み得る。本発明の粒子は、連続する積層されたサブ構造間に、様々な有用な物質をインターカレートするのに都合がよい間隙を示し得る。

【0030】

インターカレート物質は硫黄であり得る。

【0031】

インターカレート物質は水素であり得る。

【0032】

本発明の第2の態様によれば、本発明の第1の態様の粒子を複数含む粒子状材料が提供される。

【0033】

粒子状材料は、 $15 \sim 70 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ の範囲内、好ましくは約 $25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ の表面積を有し得る。

【0034】

粒子状材料は結晶質であり得る。粒子状材料は非晶質ではないのが有利な場合があり、実際には、結晶化度が高い粒子状材料が製造され得る。

【0035】

粒子状材料は、開始材料にプラズマ処理を施すことによって製造され得る。粒子状材料は、本発明の第3の態様において記載される任意の方法に従って製造され得る。

【0036】

本発明の第3の態様によれば、本発明の第2の態様の粒子状材料を製造する方法が提供され、本方法は、開始材料にプラズマ処理を施す工程を含む。

【0037】

プラズマ処理は、プラズマ処理中に開始材料 および / または 粒子状材料を攪拌するために移動される複数の電極を用いてプラズマを発生させる工程を含み得る。本発明の粒子状材料の製造に適した装置は、本出願人の同時係属の2014年11月12日出願されたPCT国際出願第PCT/GB2014/053352号明細書、並びに、2013年12月22日出願された英国特許出願第1322764.0号明細書、および2013年11月12日出願された1319951.8号明細書に記載されており、全ての文献の内容の全体を参照して本明細書に組み込む。これらの文献は、本発明の粒子状材料を製造するよう適合され得る方法論も開示している。いかなる特定の理論または推測にも縛られることを望まないが、電極は、電極に近接した位置において、開始材料および / または粒子状材料と高密度の1以上の分子、原子、素粒子、および光子との密接な接触を提供すると考えられる。これにより、開始材料および / または粒子状材料内の原子が変位され、例えば、官能性および / または修飾のホストとなる固定点を設けるための、および / またはグラフェンシートを曲がらせて波状のトポグラフィーをとらせるための、および / またはサブ構造間に間隙を設けるための、欠陥（例えばStone-Wales欠陥等）が設けられる。Stone-Wales欠陥は、六方晶系における5員環または7員環の転位である。これは、2つの炭素原子が90度回転することによって生じ、グラフェンまたはCNTの表面工学を可能にする最も重要な欠陥構造の1つである。

【0038】

本発明は、開始材料および / または粒子が処理され得る多くの方法を提供する。これらについて以下に述べる。

【0039】

i) 剥離

プラズマ処理は、開始材料を剥離するための剥離プラズマ工程を含み得る。剥離プラズマ工程は、希ガスプラズマを用い得る。希ガスとは、周期表の第18族のガスであると理解される。剥離プラズマ工程は、アルゴンプラズマを用い得る。

【0040】

ii) クリーニング

プラズマ処理は、クリーニングプラズマ工程を含み得る。クリーニングプラズマ工程は、酸素含有ガス中のプラズマ（例えば酸素プラズマ等）を用い得る。不活性ガスとの混合物が用いられてもよい。

【0041】

クリーニング工程および剥離工程の順序は入れ替えることができる。しかし、剥離工程の前にクリーニング工程を行うことで良好な結果が得られている。

【0042】

iii) 官能化、インターカレーション、および ドーピング

本発明は、粒子の容易なプラズマ官能化を可能にする。サブ構造間へのインターカレーションが可能である。粒子のバルク構造内にドーパントを導入するために、ドーピングが行われ得る。粒子には、被検物質種がドーピングされ得る。適切な前駆体ガスまたは1または適切な前駆体ガスを含むガス状混合物を用いて、プラズマが発生され得る。適切な前駆体ガスとしては、酸素、水、過酸化水素、例えばメタノール等のアルコール、窒素、アンモニア、有機アミン、例えばフッ素および塩素等のハロゲン、並びに、例えば CF_4 等の過ハロゲン化炭化水素を含むハロゲン化炭化水素が挙げられる。水素キャリアガス中の B_2H_6 の蒸気を用いてBドーピングが行われ得る。プラズマを用いない官能化およびドーピング手順を用いることも、本発明の範囲内である。官能化は、例えばシラン化、アミド化、エステル化、置換、および付加環化等の適切な化学的反応を用いて進み得る。酸素を用いた最初の官能化工程は、後続の官能化反応のための部位として用いられ得る比較的反応性の高い酸素官能性が生じるので、有益であり得る。

【0043】

iv) 修飾

この処理は、粒子の表面を修飾材料で修飾するために行われ得る。修飾材料は金属であり得る。金属は、銀、白金、または金であり得る。金属修飾は、修飾物質金属で形成またはコーティングされた電極を用いてプラズマを発生させることによって行われ得る。或いは、公知のスパッタリング技術が用いられ得る。

【0044】

例えばシロキサン等の適切なケイ素含有前駆体ガスまたは蒸気を用いたプラズマ処理を用いて、ケイ素修飾が行われ得る。前駆体の一例はヘキサメチルジシロキサンである。

【0045】

v) 修復

本発明は、粒子を修復する工程を含み得る。修復は、粒子の構造から1以上の原子が失われたことによって形成された例えば単原子空孔または多原子空孔等の欠陥を修復することを含み得る。

【0046】

プラズマ修復処理はプラズマCVD (PECVD) 処理であり得る。

【0047】

目的が粒子の修復である場合には、プラズマは、炭素含有ガスまたは炭素含有ガスを含むガス状混合物中で発生され得る。炭素含有ガスは、炭化水素、アルコール、またはハロカーボンであり得る。適切なガスの例としては、メタン、メタノール、および四塩化炭素が挙げられる。更なる候補としては、一酸化炭素および二酸化炭素が挙げられる。好ましい実施形態では、プラズマは、純粋なメタンまたはメタンで実質的に構成されるガス状混合物中で発生される。

【0048】

誤解を避けるために明記すると、本明細書において用いられる「ガス」という用語は、気体の形態のプラズマに導入される任意の物質（例えばシロキサン等の揮発性の液体の気体成分を含む）を含む。

【0049】

vi) Stone-Wales欠陥の生成

Stone-Wales欠陥は、サブ構造を更に押し広げて、破碎性を高め得る。Stone-Wales欠陥

10

20

30

40

50

は、官能化、修飾、およびドーピングのための固定点として作用し得る。

【0050】

本方法は、仕上げ処理を含み得る。仕上げ処理は、所望の効果または特性を生じるために行われ得る。仕上げ処理は、高温処理および/またはプラズマ処理を含み得る。

【0051】

仕上げ処理は、マイクロ波による仕上げ処理を含み得る。好ましくは、マイクロ波による仕上げ処理は、マイクロ波によるプラズマ処理である。粒子状材料は、マイクロ波の放射に直接露出され得る。粒子状材料をマイクロ波放射に直接露出するために、マイクロ波オープンが用いられ得る。ケイ素の複数の離散的な構造、即ち「島」を有する粒子を設けるために、ケイ素でコーティングされた粒子を変質させるために、マイクロ波による仕上げ処理が用いられ得る。

10

【0052】

プラズマ処理は、グロー放電プラズマを用い得る。このタイプのプラズマは実施しやすく、良好な結果を生じることが見出されている。

【0053】

一般的に、グロー放電プラズマは低圧プラズマである。グロー放電プラズマを発生させるのに用いられる圧力は、典型的には10 Torr (約1333.22Pa) 以下である。好ましくは、用いられる圧力は5 Torr (約666.612Pa) 以下、より好ましくは1 Torr (約133.322Pa) 以下、更により好ましくは0.5 Torr (約66.6612Pa) 以下、最も好ましくは0.1 Torr (約13.3322Pa) 以下である。用いられる圧力は、典型的には0.001 Torr (約0.133322Pa) 以上であり、しばしば0.01 Torr (約1.33322Pa) 以上である。誤解を避けるために明記すると、これらの圧力の上限および下限の全ての可能な組合せに対応する圧力の範囲が、本発明の範囲内である。

20

【0054】

一般的に、グロー放電プラズマは、低圧ガス中を電流が通ることによって形成される。グロー放電プラズマは、DC電圧、AC電圧、またはRF電圧を用いて形成され得る。

【0055】

グロー放電プラズマを用いるのが好ましいが、他のタイプのプラズマを発生させることも可能である。例えば、大気圧プラズマ、近大気圧プラズマ、または高々数気圧までの圧力を用いたプラズマが用いられてもよい。或いは、他の形態の低圧プラズマが用いられてもよい。

30

【0056】

プラズマは、各作用電極の周囲の局所的な領域内において形成される。この特徴は、プラズマ処理中に粒子を攪拌するための複数の電極の使用との組合せにおいて、プラズマと粒子との相互作用が良好に制御されるのを可能にする。また、この特徴は、有利な処理条件を生じて制御することも可能にし得る。

【0057】

開始材料はグラファイトカーボン材料を含み得る。グラファイトカーボン材料は、例えばGNP等のグラフェン積層体、例えばバッキーボールおよびCNT等のフラーレン、またはそれらの混合物を含有する材料であり得る。

40

【0058】

或いは、開始材料は、クレーまたは他の炭素含有鉱物を含み得る。

【0059】

本発明の第4の態様によれば、マトリックス材料中に分散された本発明の第2の態様の粒子状材料を含む複合材料が提供される。マトリックス材料はポリマーであり得る。ポリマーは、熱硬化性ポリマーまたは熱可塑性物質であり得る。ポリマーは、合成ポリマー、または例えばバイオポリマー等の天然ポリマーであり得る。ポリマーは、エポキシ系ポリマー、例えばポリエチレンもしくはポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、アクリルポリマー、またはメタクリルポリマーであってもよい。ポリマーは、適切なタイプのホモポリマーまたはコポリマーであってもよい。

50

【 0 0 6 0 】

複合材料の製品中に本粒子を用いることで、機械的特性が高まる。本発明の複合材料が示し得る他の有利な特性としては、改善した T_g 、改善した難燃性、改善した障壁特性（例えば液体および／またはガスの侵入に対する耐性）、電磁干渉（例えば RF 干渉等）に対する遮蔽、および静電気の放散のうち少なくとも１つが挙げられる。

【 0 0 6 1 】

本発明の第５の態様によれば、液状媒体中に分散された本発明の第２の態様の粒子状材料を含む粒子分散物が提供される。

【 0 0 6 2 】

本発明の第６の態様によれば、本発明の第２の態様の粒子状材料を含む物品が提供される。本物品はデバイスであり得る。

10

【 0 0 6 3 】

上記に本発明を記載したが、本発明は、上述の、または以下の説明、図面、もしくは特許請求の範囲に記載される特徴の任意の発明的組合せにまで及ぶ。例えば、本発明のいずれか１つの態様に関して記載された任意の特徴は、本発明の他の任意の態様に関して開示されたものとして理解される。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 6 4 】

【図１】グラファイト開始材料の SEM （走査型電子顕微鏡）画像

【図２】粒子の SEM 画像

20

【図３】図２より高い解像度での粒子の SEM 画像

【図４】ケイ素ナノポッドで修飾された粒子の SEM 画像

【図５】金属で修飾された粒子の SEM 画像

【図６】本発明の装置の斜視図

【図７】回転ドラムの内部の分解図

【図８a】内部に複数の電極が配置されたエンドプレートの分解斜視図を示す

【図８b】内部に複数の電極が配置されたエンドプレートの側面図を示す

【発明を実施するための形態】

【 0 0 6 5 】

以下、本発明による粒子およびこの粒子を製造する方法の実施形態について、添付の図面を参照して説明する。

30

【 0 0 6 6 】

図１は、本発明の粒子を製造するための開始材料として用いられ得るグラファイトの SEM 画像である。図２および図３は、本発明の粒子の SEM である。大きな剥離が生じて、材料が除去されている。これらの粒子は、複数のサブ構造の積層体の形態である。図２は、連続するサブ構造間の間隙の測定値を示す。 12.5 nm 、 14.3 nm 、および 15.9 nm の間隙が測定されたことがわかる。図３は、連続するサブ構造間の間隙をより詳細に示す。幾つかの例では、連続するサブ構造の縁部は多かれ少なかれ位置合わせされていることがわかる。通常、略位置合わせされた縁部を有する第１の複数の連続するサブ構造が観察され、それに続き、略位置合わせされた縁部であるが第１の複数のサブ構造とは必ずしも位置合わせされていない縁部を有する第２の群の連続するサブ構造等が観察される。各サブ構造は、幾つかのグラフェン層を含むことが示された。典型的には、各サブ構造内には高々約１０層までのグラフェン層が存在する。しばしば、約３層のグラフェン層を有し、約 2.1 nm のサブ構造厚さを有するサブ構造が観察される。各サブ構造におけるグラフェンの連続する層間の間隙は、連続するサブ構造間の間隙よりもかなり小さい。サブ構造内の連続するグラフェン層間の典型的な間隙は $0.5 \sim 0.8\text{ nm}$ である。なお、個々のグラフェン層は図２および図３の解像度では見えず、その代わりに、サブ構造は、見かけ上個別の特徴として見えている。

40

【 0 0 6 7 】

XRD 分析で、例えば図２および図３に示されるもの等の本発明の粒子は、観察された

50

α グラファイトの形態（六方晶系）および β グラファイトの形態（菱面体晶系）の両方で、高い結晶化度を示すことが明らかにされている。

【 0 0 6 8 】

いかなる特定の理論または推測にも縛られることを望まないが、サブ構造は、サブ構造を互いから離れた状態に保持するよう作用する正味の負電荷を有すると考えられる。これにより、サブ構造間の比較的大きい分離が生じる。このサブ構造間の比較的大きい間隙は、幾つかの非常に有利な特性を生じると考えられる。第 1 に、これらの比較的大きい間隙は、破碎性を向上させ、例えば、せん断型の力またはソニケーションによる容易な分散を可能にすると考えられる。これにより、パッケージング、取扱い、および、例えば複合材料を製造するための液状媒体またはマトリックス材料への導入が改善される。これとは対照的に、例えば CNT、GNP、およびグラフェンの単層薄片等の従来技術のナノ粒子は、取扱いが非常に困難であり、通常、非常に絡み合った状態と、低い破碎性を示す。

【 0 0 6 9 】

連続するサブ構造間の比較的大きい間隙と関連づけられる更なる長所は、本発明の粒子内に、広範囲の材料をインターカレートできることである。このようにしてインターカレートされ得る材料の例としては、硫黄および水素分子が挙げられる。粒子は他の方法で修飾されてもよい。これは、インターカレーションの代わりに、またはインターカレーションに加えて行われてもよい。例えば、粒子は所望の方法で官能化され得る。本発明の粒子は、容易に広範囲の材料で修飾できる。ケイ素での修飾が行われ得る。粒子は、ケイ素で実質的にコーティングされ得る。しかし、本発明は、ケイ素修飾が複数の離散的な構造、即ち「島」として存在する、ケイ素で修飾された粒子の形態も提供する。図 4 は、このようにしてケイ素で修飾された本発明の粒子の SEM である。ケイ素は、500 nm 未満、およびしばしば 100 nm 未満の寸法を有する複数の離散的な「ナノポッド」として存在することがわかる。これは、例えばケイ素ナノポッドが互いに独立して膨張および収縮できる等の有用な特性を生じさせる。これは、材料が多数回の充電 / 放電サイクルに耐える可能性を提供する。

【 0 0 7 0 】

粒子は金属で修飾されてもよい。図 5 は、銀で修飾された本発明の粒子を示す SEM である。表 1 は、銀で修飾された本発明の粒子の元素分析を示す。

【 0 0 7 1 】

【表 1】

元素	重量%	原子%	化合物%	式
C K	70.90	93.77	0.00	O A g ₂
O K	1.97	1.95	28.46	
Ag K	0.63	0.37	0.00	
Ag	26.50	3.90		
合計	100.00			

銀で修飾された粒子の元素分析

【 0 0 7 2 】

以下、本発明の粒子の製造に適した装置について説明する。図 6 は、連結部 14、16 を介して台 12 上に配置された適切な処理チャンバー 10 を示す。連結部 16 は、ハウジング 18 内に配置された適切なモータまたはアクチュエータと動作的に接続されている。モータまたはアクチュエータは処理チャンバー 10 に連結されており、動作中は、処理チャンバー 10 は所望の回転速度で回転され得ようになっている。

【 0 0 7 3 】

処理チャンバー 10 は、中心ドラム 20 と第 1 および第 2 の円錐台形の部分 22、24 とを含む 3 つの部分からなるモジュール式の構成である。処理チャンバー 10 の回転を可能にするように、第 1 の円錐台形の部分 22 は受容部 16 と接触しており、第 2 の円錐台形の部分 24 は受容部 14 と接触している。ドラム 20、並びに第 1 および第 2 の円錐台形の部分 22、24 は、例えばステンレス鋼等の任意の適切な材料で形成され得る。

【 0 0 7 4 】

図 7 は、ドラム 20 の内部構成をより詳細に示す。具体的には、ドラム 20 は、円筒形の部分 26 と、第 1 の円形のエンドプレート 28 とを含む。第 1 のエンドプレート 28 は第 1 の円錐台形の部分 22 と連通している。円筒形の部分 26 の第 1 のエンドプレート 28 とは反対側の端部には、第 2 の円形のエンドプレート（図示せず）が配置されており、第 2 の円錐台形の部分 24 と連通している。第 1 のエンドプレート 28 からは、複数の電極 32 が、ドラム 20 の内部へと突出している。電極 28 は、ドラム 20 の縦軸の周囲に半径方向に円形のパターンに配置されている。図 7 に示されるように、電極は等間隔に離間されているが、それは重要ではない。電極 28 は、第 1 のエンドプレート 28 の周縁部に向かって配置されている。以下により詳細に説明するように、この構成は、プラズマ処理を受けるために処理チャンバー内に配置された粒子の攪拌を提供するために好ましい。図示されている実施形態では、12 個の電極の構成が、処理チャンバー内へと突出している。しかし、用いられる電極の数はこれより多くてもまたは少なくともよい。図示されている実施形態では、電極 32 は、例えばステンレス鋼等の導電性材料で形成されている。各電極 32 の両端部には、例えばセラミック等の電気絶縁性の材料で形成されたアイソレータスリーブ 34 が配設されている。スリーブは、電極上のコーティングであり得る。電極は、一般的に、チャンバー内へとかなり突出するよう配置されるべきである。電極の活性プラズマ発生領域は、例えばホウケイ酸ガラス等の導電性セラミックコーティングでコーティングされ得る。これは、望ましくないスパッタリングを低減するよう作用し得る。

【 0 0 7 5 】

ここで、特に図 8 を参照し、処理チャンバー 10 へのガスの供給および除去について説明する。図 8 は、ガスを通すよう複数のガス導入ライン 40 と接続したガス導入モジュール 38（図 7 にも示されている）を示す。各ガス導入ライン 40 は電極 32 に接続されている。各電極 32 は中空であり、各電極 32（図示せず）の遠位端部にあるガス排出開口部までつながった、ガスを通す内部導管（図示せず）を有する。ガス導入モジュール 38 は第 1 の円錐台形の部分 22 内に収容されており、ガス導入モジュール 38 には、外部の 1 以上のガス供給源（図示せず）から、プラズマ処理中に用いられるガスが供給される。ガスの供給は、例えば質量流量コントローラ等の公知の手段を用いて制御できる。

【 0 0 7 6 】

第 1 のエンドプレート 28 の内部には排気ポート 42 が形成されている。図 8（b）に示されるように、排気ポート 42 内にはフィルタ 44 が配置されている。排気ポート 42 は、当業者よく知られている方法で処理チャンバー内に真空を生じるため、および処理ガスをポンプで除去するために用いられるポンプ構成（図示せず）と接続されている。

【 0 0 7 7 】

回転ドラムチャンバーは市販されており、本発明の装置を製造するために適合され得る。例えば、独国エプハウゼン D - 7 2 2 2 4 に所在する Diener Electroic GmbH & Co. KG によって、「Tetra 500」（登録商標）という商品名を有する回転ドラム式プラズマ反応器が商業的に製造されている。この装置は、本発明に従って、例えば上述の複数の電極を設けることによって適合され得る。

【 0 0 7 8 】

使用においては、ドラム 20 の床面に 1 回分の開始材料が配置される。チャンバーは、所望のベースライン圧力になるまで空気を抜かれ、電極 32 を通して 1 または複数の処理ガスが処理チャンバー 10 内へと導入される。処理チャンバー 10 は所望の回転速度で回転される。粒子の処理を開始するために、各電極 32 においてプラズマが発生される。粒

10

20

30

40

50

子の処理中、電極 3 2 は回転しており、これは、処理チャンバー内の 1 回分の粒子を連続的に攪拌するよう作用する。この攪拌によって、粒子は物理的に（例えば粒子の横方向への変位によって、またはチャンバーの内部で粒子が投げ上げられることによって）移動され得る。スクープ 3 6 が、この処理をかなり補助し得る。

【 0 0 7 9 】

図 6 ~ 図 8 に示されている実施形態では、各電極 3 2 においてグロー放電プラズマが生じる。電極 3 2 には R F 電力が印加される。例えば 1 3 . 5 6 M H z 等の都合のよい R F 周波数が用いられ得る。これにより、電極 3 2 はグロー放電系の作用電極として作用する。対電極が設けられ、これは、例えばホウケイ酸ガラス等の導電性セラミックでコーティングされ得るドラム 2 0 の内面とすることができ、都合がよい。R F 電力は、電極 3 2 上に負の D C バイアス電圧を確立し、それにより、電極 3 2 はグロー放電系のカソードとして作用する。グロー放電プラズマを得るために、例えば電極 3 2 に D C 電圧を印加する等の他の方法を用いることも可能である。代わりに、他の形態のプラズマが用いられてもよい。

【 0 0 8 0 】

各電極 3 2 の周囲に局所的なプラズマが発生されるが、これらのプラズマは離散的に互いから分離されるよう処理条件が選択される。このようにして、各電極は、高エネルギー電子、U V 光子、イオン、および典型的には反応性中性種の雲を含むプラズマハローで囲まれる。このリッチプラズマを用いて粒子を製造する。多数の電極を用いることで、電子雲およびプラズマと関連づけられる他の有用な種の数が増え、これは、処理効率に対して有益な効果を有する。更に、処理される粒子を攪拌するために電極を用いることも、処理効率および達成される結果の改善に対して有益な効果を有する。

【 0 0 8 1 】

この装置は、グラファイト開始材料を剥離するために用いられ得る。典型的には、少なくとも処理の初期段階においては、ターゲット材料のイオン照射およびイオンインターカレーションを促進するために、高いプラズマ出力が用いられる。例えば、高々 2 0 0 0 W までの出力が用いられ得る。効果的な照射およびインターカレーションは、開始材料（例えばグラファイト等）の層を剥離させる。特定の理論または推測によって限定されることを望まないが、この結果、剥離された層に正味の負電荷が付与され、互いから離れる方向に押し合うようになると考えられる。この電荷は、引きつけ合うファンデルワース力を凌駕し、それにより、剥離によって生じた粒子が再凝集する通常の傾向を妨げる。アルゴンまたは酸素中で生じるプラズマは、剥離を生じさせるのに効果的である。

【 0 0 8 2 】

剥離工程の前、最中、または後に、クリーニング工程が設けられ得る。酸素プラズマが有利なクリーニング手段である。代表的な処理条件は、1 0 0 より低い温度で、1 2 0 W のプラズマ出力で、3 0 分程度にわたって、1 . 5 T o r r （約 199.984 Pa）の圧力であるが、これらに限定されない。より高い出力が用いられてもよい。

【 0 0 8 3 】

更なる可能性は、真空供給または他の適切な手段を用いて、粒子を多電極処理チャンバーから除去して最終段階処理チャンバーへと移動することである。最終処理チャンバーは、例えば粒子を所望の材料で修飾する等の、更なる処理の選択肢を提供する高温処理を容易にするために用いられ得る。最終段階処理は、マイクロ波によるプラズマ処理であり得る。これらの実施形態では、最終処理チャンバーは、ガラス窓と、セラミックまたはガラスでコーティングされた内面とを有し得る。適切な導波路を用いて、マイクロ波エネルギーが窓を通してチャンバー内へとカップリングされる。最終処理チャンバーは、粒子を攪拌するために回転するよう構成され得る。この目的で、上述の T e t r a 5 0 0 製品の改造版を用いることができる。別の代替例として、例えば上記のような最終処理工程が、元の処理チャンバー内で行われてもよい。これらの実施形態では、元の処理チャンバーに、マイクロ波によるプラズマを発生するためのマイクロ波手段が設けられる。この目的のために、電極が例えば導電性ガラス（例えばホウケイ酸）等の適切な材料でできている場合

には、多電極アレイを用いることができる。

【 0 0 8 4 】

処理中の潜在的な問題は、電極の電氣的短絡である。これは、処理が続く際にプラズマ出力を下げることによって、少なくとも改善できる。処理中に材料の体積が増えると（これは、脱集塊および／または脱凝集が生じた場合に生じやすい）、短絡が生じる可能性が高まる。採用され得る１つの手法は、ナノ粒子の体積が増加した際にプラズマ出力を下げることである。例えば、ナノ粒子の体積と適用されるプラズマ出力との間の反比例関係、またはルーチン調査によって決定される他の関係に従ってもよい。

【実施例】

【 0 0 8 5 】

10

実施例 1

粒子の製造

図 6 ～ 図 8 に関して説明した装置を用いた。粉碎したグラファイトを反応器に入れた。例えばグラフェン積層体、CNT、フラーレン（例えばバッキーボール等）、またはそれらの混合物等の他のグラファイト材料が用いられてもよい。処理は、最小 10 分～最大 60 分にわたって、酸素プラズマを用いて、反応器のバレルを 30 rpm を超える速度で回転させながら行われた。これに続き、類似の処理条件下でアルゴン剥離処理を行った。高々 2000 W までの出力を用いた。0.4 ～ 1.5 mBar の範囲内の反応器圧力、および高々 1500 sccm までのガス流量を用いた。これにより、図 2 および図 3 に示されるような粒子が形成された。この酸素サイクル中、UV 光子および／またはイオンが表面を照射して、酸素基のための場所を提供する単原子空孔、二原子空孔、および三原子空孔を生じた。アルゴン剥離サイクルは、酸素基を除去して、更なる処理段階において表面に所望の基を結合させるための場所を残す効果も有する。

20

【 0 0 8 6 】

実施例 2

ケイ素修飾

実施例 1 に従って粒子を製造した。アルゴン剥離工程の後、アルゴンキャリアガス中のヘキサメチルジシロキサンが、気泡形成システムを介してチャンパー内に導入された。処理中、10 ～ 60 分にわたってプラズマを発生させた。粒子をプラズマに均等に露出しつつ、UV 光子への過剰な露出を回避するために、反応器を 1 rpm で回転させるのが有利であることが見出された。

30

【 0 0 8 7 】

得られた材料は、ケイ素で実質的にコーティングされた粒子を含む。

【 0 0 8 8 】

実施例 3

ケイ素ナノポッドで修飾された粒子

実施例 2 のケイ素でコーティングされた粒子は、マイクロ波処理を用いた更なる処理工程を受ける。最も具体的には、材料は、マイクロ波によるプラズマを受けた。この結果、図 4 に示されるように、粒子の表面にケイ素のナノポッドが形成された。

40

【 0 0 8 9 】

実施例 4

金属修飾

実施例 1 で製造した粒子に更なる処理工程を施した。図 6 ～ 図 8 に関して説明した装置を用いた。電極アレイは、選択された 1 または複数の金属でコーティングされた複数の電極で構成した。適切な金属の例としては、Au、Pt、Ag、Cu、および Fe が挙げられる。10 ～ 180 分の処理時間が用いられ得る。バレルは 1 rpm で回転され得る。アルゴン雰囲気中でプラズマを維持した。これにより、図 5 に示されるように、金属でコーティングされた粒子が形成された。

【 0 0 9 0 】

実施例 5

50

金属修飾および官能化

窒素官能基または酸素官能基を用いた官能化に加えて、金属修飾を行った。アルゴン中でプラズマを維持する代わりに、窒素ガスまたは酸素ガス中でプラズマを維持して、実施例 4 に記載した方法を行った。

【 0 0 9 1 】

実施例 6硫黄インターカレーション

実施例 1 に記載した方法を行ったが、但し、開始材料はグラファイト開始材料だけでなく乾燥硫黄粉末も含んだ。20 重量 % の硫黄 / 80 重量 % のグラファイト開始材料の混合物が良好な結果を生じたが、50 重量 % 前後の硫黄 / 50 重量 % 前後のグラファイト開始材料までの割合が用いられ得る。

10

【 0 0 9 2 】

本発明の粒子は、非常に広範囲の工業用途で用いられることが当業者には理解されよう。例としては、触媒反応、センサ、医療用装置、エネルギー貯蔵装置、先端材料、および光学デバイスが挙げられる。

【符号の説明】

【 0 0 9 3 】

- 10 処理チャンバー
- 32 電極

【 図 1 】

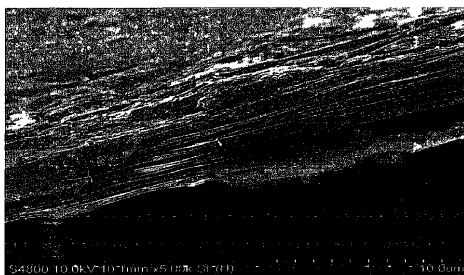


Fig. 1

【 図 2 】



Fig. 2

【 図 3 】



Fig. 3

【 図 4 】



Fig. 4

【図 5】

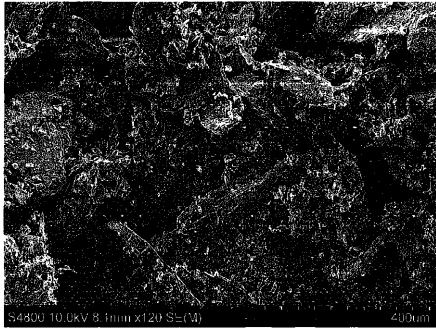


Fig. 5

【図 6】

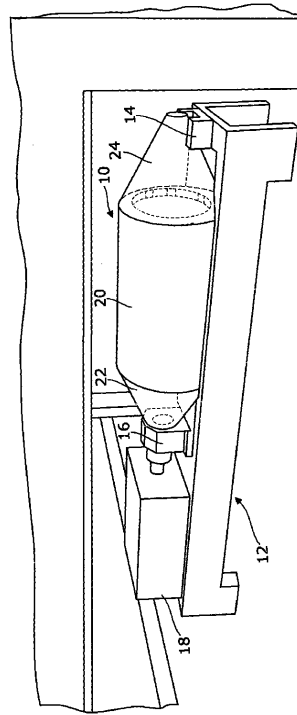


Fig. 6

【図 7】

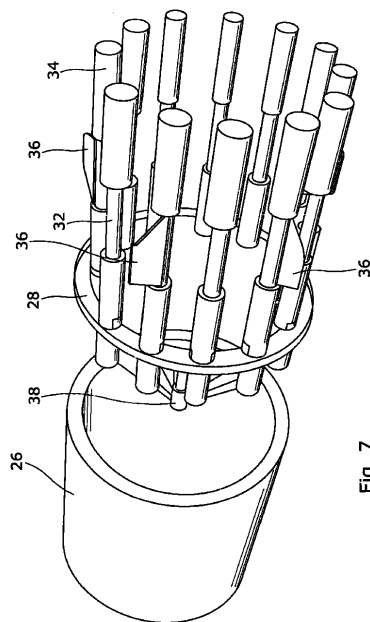


Fig. 7

【図 8 (a)】

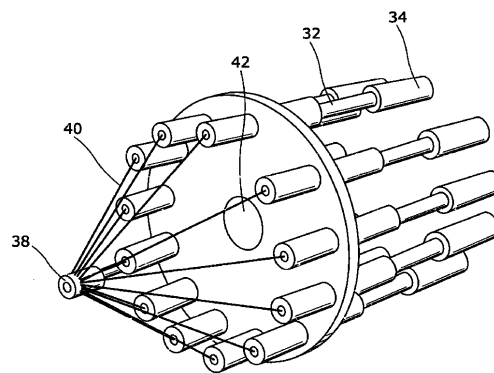


Fig. 8(a)

【図 8 (b) 】

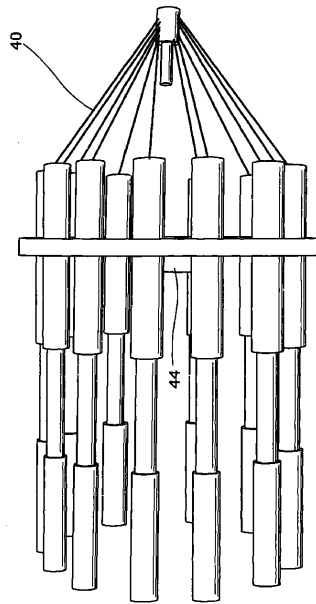


Fig. 8(b)

フロントページの続き

(72)発明者 ウォルターズ, イアン

英国 エスエー１８ ３エヌエイチ アンマンフォード ティクロイス フォリッド ワイ デリ
１

(72)発明者 ウォルターズ, ディラン

英国 エスエー１８ ３ピージー アンマンフォード アイセネン ロード ２２

審査官 森坂 英昭

(56)参考文献 国際公開第２０１１／１０２４７３(WO, A1)

特表２０１４－５０４３１６(JP, A)

特開２０１３－１１２６０４(JP, A)

特開２０１２－１５３５５５(JP, A)

特表２０１２－５１６８２６(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 32/00 - 32/991

B82B 1/00