

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7201683号

(P7201683)

(45)発行日 令和5年1月10日(2023.1.10)

(24)登録日 令和4年12月26日(2022.12.26)

(51)国際特許分類

F I

C 0 1 B 32/162 (2017.01)

C 0 1 B 32/162

C 0 1 B 32/174 (2017.01)

C 0 1 B 32/174

B 0 1 J 35/02 (2006.01)

B 0 1 J 35/02 3 1 1

B 0 1 J 23/755 (2006.01)

B 0 1 J 23/755 M

B 0 1 J 23/883 (2006.01)

B 0 1 J 23/883 M

請求項の数 9 (全13頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2020-529098(P2020-529098)

(86)(22)出願日 平成30年7月31日(2018.7.31)

(65)公表番号 特表2020-529963(P2020-529963
A)

(43)公表日 令和2年10月15日(2020.10.15)

(86)国際出願番号 PCT/US2018/044621

(87)国際公開番号 WO2019/028036

(87)国際公開日 平成31年2月7日(2019.2.7)

審査請求日 令和3年7月28日(2021.7.28)

(31)優先権主張番号 62/539,055

(32)優先日 平成29年7月31日(2017.7.31)

(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

(73)特許権者 520038781

チャンスー シーナノ テクノロジー カ
ンパニー リミテッドJ I A N G S U C N A N O T E C H N
O L O G Y C O . , L T D .中華人民共和国 2 1 2 0 0 0 チャンス
ー ジェンジャン ニュー ディストリクト
チンロンシャン ロード ナンバー1 1 1

(74)代理人 100207837

弁理士 小松原 寿美

(74)代理人 100214640

弁理士 立山 千晶

(72)発明者

マオ、オウ

中華人民共和国 2 1 2 0 0 0 チャンス
ー ジェンジャン ニュー ディストリクト
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高さが制御されたカーボンナノチューブアレイを成長させる方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

カーボンナノチューブアレイを成長させる方法であって、前記方法は、

層状鉱物を酸化して剥離した層状鉱物を生成することと、

鉄塩、コバルト塩、およびニッケル塩を含む金属イオン水溶液に前記剥離した層状鉱物を浸漬して含浸層状鉱物を生成することと、

前記含浸層状鉱物をか焼して、担持触媒を生成することと、

前記担持触媒上でカーボンナノチューブアレイを成長させることと、

を含む方法。

【請求項2】

前記金属イオン水溶液中の鉄とコバルトとのモル比は約200：1～約1：5であり、前記金属イオン水溶液中の鉄とニッケルとのモル比は約200：1～約1：5であり、前記金属イオン水溶液中のコバルトとニッケルとのモル比は約10：1～約1：10である、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記金属イオン水溶液が、Mo、W、Al、Mgおよびそれらの組み合わせのうちの1つ以上の塩をさらに含む、請求項1または請求項2に記載の方法。

【請求項4】

金属イオン水溶液が、(i) MoもしくはWの塩またはそれらの組み合わせ、および(i) AlもしくはMgの塩またはそれらの組み合わせをさらに含む、請求項1または請求

項 2 に記載の方法。

【請求項 5】

前記鉄塩が、硝酸鉄（ⅠⅠ）、硝酸鉄（ⅠⅠⅠ）、塩化鉄（ⅠⅠ）、塩化鉄（ⅠⅠⅠ）、臭化鉄（ⅠⅠ）、臭化鉄（ⅠⅠⅠ）、フッ化鉄（ⅠⅠ）、フッ化鉄（ⅠⅠⅠ）、硫酸鉄（ⅠⅠ）、硫酸鉄（ⅠⅠⅠ）、およびそれらの任意の組み合わせ、からなる群から選択される少なくとも 1 つを含む、請求項 1 または請求項 2 に記載の方法。

【請求項 6】

前記コバルト塩が、硝酸コバルト（ⅠⅠ）、塩化コバルト（ⅠⅠ）、臭化コバルト（ⅠⅠ）、フッ化コバルト（ⅠⅠ）、硫酸コバルト（ⅠⅠ）、硫酸コバルト（ⅠⅠ）、およびそれらの任意の組み合わせ、からなる群から選択される少なくとも 1 つを含む、請求項 1 または請求項 2 に記載の方法。

10

【請求項 7】

前記ニッケル塩が、硝酸ニッケル（ⅠⅠ）、塩化ニッケル（ⅠⅠ）、臭化ニッケル（ⅠⅠ）、フッ化ニッケル（ⅠⅠ）、硫酸ニッケル（ⅠⅠ）、硫酸ニッケル（ⅠⅠ）、およびそれらの任意の組み合わせ、からなる群から選択される少なくとも 1 つを含む、請求項 1 または請求項 2 に記載の方法。

【請求項 8】

Mo、W、Al、Mg の 1 つ以上の塩が、Mo、W、Al、Mg の硝酸塩、塩化物塩、臭化物塩、フッ化物塩、硫酸塩、またはそれらの任意の組み合わせ、から選択される、請求項 3 に記載の方法。

20

【請求項 9】

請求項 1 または請求項 2 に記載の方法は、

担持触媒からナノチューブアレイを分離することをさらに含む、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、カーボンナノチューブアレイに関する。

【背景技術】

【0002】

カーボンナノチューブは、炭素からなる円筒形のナノ構造体である。円筒形のナノ構造体は、単一の壁を有していてもよいし、または複数の同軸壁を有していてもよい。

30

カーボンナノチューブは、シリコンウエハまたはガラスなどの基板上に堆積された金属触媒を使用して、炭素リッチガス流中にて化学蒸着を含むいくつかの方法で調製できる。通常、触媒の密度が低いいため、カーボンナノチューブは基板の表面に沿って成長する。カーボンナノチューブの合成のための触媒組成物が報告されている。特許文献 1 を参照されたい。しかしながら、ナノチューブの長さでカーボンナノチューブの整列は、基板全体にわたり大幅に異なる場合がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

40

【文献】米国特許出願公開第 2014 / 0054513 号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

したがって、長く均一な高さの高度に整列したカーボンナノチューブアレイを大量に形成する方法が必要である。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本開示の利点は、カーボンナノチューブアレイを製造するプロセスであって、担持触媒（supported catalyst）上でそのようなカーボンナノチューブアレイ

50

を製造することを含むプロセスであり、同プロセスは、約5ミクロン（5 μm ）を超える長さおよび約100ナノメートル未満の直径を有するカーボンナノチューブを形成することができる。

【0006】

これらの利点および他の利点は、少なくとも部分的に、カーボンナノチューブアレイを成長させる方法により達成できる。同方法は、剥離した層状鉱物を金属イオン水溶液に浸漬して、含浸した層状鉱物を生成することを含む。溶液は、鉄塩、コバルト塩、およびニッケル塩を含むことができ、そして、含浸した層状鉱物を焼して、カーボンナノチューブアレイの成長に使用できる担持触媒を生成することができる。有利なことに、そのようなカーボンナノチューブアレイは長く、均一な高さであり、かつカーボンナノチューブは高度に整列されている。

10

【0007】

本開示の実施形態は、金属イオン水溶液中の鉄とコバルトとのモル比が約200：1～約1：5であり、金属イオン水溶液中の鉄とニッケルとのモル比が約200：1～約1：5であり、金属イオン水溶液中のコバルトとニッケルとのモル比が約10：1～約1：10である、ものを含む。いくつかの実施形態において、鉄塩、コバルト塩および／またはニッケル塩は、硝酸塩、塩化物、臭化物、フッ化物、硫酸塩、またはそれらの任意の組み合わせのうちの少なくとも1つを含むことができる。他の実施形態は、例えば、金属イオン水溶液が（i）MoもしくはWの塩、またはそれらの組み合わせと、（ii）AlもしくはMgの塩、またはそれらの組み合わせと、をさらに含むような、金属イオン水溶液がMo、W、Al、Mgおよびそれらの組み合わせの1つ以上の塩をさらに含む場合を含む。いくつかの実施形態において、Mo、W、Al、および／またはMgの塩は、Mo、W、Al、Mgの硝酸塩、塩化物塩、臭化物塩、フッ化物塩、硫酸塩またはそれらの任意の組み合わせから選択される。

20

【0008】

本発明の方法の特定の態様を実施する際、同方法は、層状鉱物を酸化して剥離した層状鉱物を生成すること、および／または担持触媒からナノチューブアレイを分離すること、をさらに含む得る。いくつかの実施形態において、生成されたナノチューブアレイを分離することは、HClおよび／またはHFなどの酸で洗浄して、それらを小板および触媒粒子から分離することを含む担持触媒からそれらを除去することにより達成できる。

30

【0009】

本発明のさらなる利点は、本発明の好ましい実施形態のみが本発明の実施を企図する最良の形態の単なる例示として、示されかつ説明される、以下の詳細な説明から当業者には容易に明らかになるであろう。理解されるように、本発明は、他の異なる実施形態が可能であり、そのいくつかの詳細は、本発明から逸脱することなく、様々な明白な点で修正が可能である。したがって、図面および説明は、本質的に例示と見なされるべきであり、限定と見なされるべきではない。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本開示の少なくとも1つの実施形態の説明図である。

40

【図2】本開示の様々な実施形態に従う担持触媒118を使用して生成されたカーボンナノチューブアレイの走査型電子顕微鏡写真である。

【図3】本開示の様々な実施形態に従う担持触媒118を使用して生成されたカーボンナノチューブアレイの走査型電子顕微鏡写真である。

【図4】本開示の様々な実施形態に従う担持触媒118を使用して生成されたカーボンナノチューブアレイの走査型電子顕微鏡写真である。

【図5】本開示の様々な実施形態に従う担持触媒118を使用して生成されたカーボンナノチューブアレイの走査型電子顕微鏡写真である。

【図6】本開示の様々な実施形態に従う担持触媒118を使用して生成されたカーボンナノチューブアレイの走査型電子顕微鏡写真である。

50

【図 7】本開示の様々な実施形態に従う担持触媒 118 を使用して生成されたカーボンナノチューブアレイの走査型電子顕微鏡写真である。

【図 8】実施例 12 から得られた平均直径 8 nm の生成したカーボンナノチューブの粒径分布分析を示すプロットである。

【図 9】NCM 粒子上の CNT コーティングによって形成された導電性ネットワークを示す走査型電子顕微鏡写真である。

【図 10】異なるレートでの放電容量維持率 (discharge capacity retention) のプロットである。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下の図は、実施形態の特定の態様を示すために含まれており、排他的な実施形態と見なされるべきではない。開示された主題は、本開示の利益を享受する当業者が想起するように、形態および機能において考慮すべき修正、変更、組み合わせ、および等価物が可能である。

【0012】

本出願は、触媒を含む高さが制御されたカーボンナノチューブアレイおよびそれに関連する合成方法に関する。より具体的には、本開示の実施形態は、剥離した層状鉱物に含浸された Fe : Co : Ni の触媒粒子を使用して、カーボンナノチューブアレイを成長させる。触媒の Fe : Co : Ni モル比を使用して、アレイの高さ（つまり長さ）を制御できる。Mo および／または W のイオン、および Al および／または Mg のイオン、またはそれらの組み合わせの金属イオン水溶液を介した触媒への添加は、カーボンナノチューブアレイの成長、長さおよび収率を促進することができる。

【0013】

図 1 は、本開示の少なくとも 1 つの実施形態の説明図である。支持されたカーボンナノチューブアレイ 126 を生成する方法 100 は、層状鉱物 102 を剥離すること 104 から始めて、剥離した層状鉱物 106 を生成することができる。本明細書で使用される場合、「層状鉱物 (layered mineral)」という用語は、層状小板 (layers platelets) 108 の微細構造を有する鉱物を指す。例示的な層状鉱物 102 には、限定されるものではないが、パーミキュライト、ハイドロタルサイト、アルミナ、モンモリロナイト、カオリナイト、マイカなど、およびそれらの任意の組み合わせが含まれる。本明細書で使用される場合、層状鉱物に関連する「剥離する (exfoliate)」という用語および関連する用語は、例えば酸化または水和によって達成され得る小板 108 の間の間隔の拡大を指す。

【0014】

いくつかの実施形態において、方法は、他の供給源から購入または入手できる場合、剥離した層状鉱物 106 から開始することができる。

剥離した層状鉱物 106 を金属イオン 114 とともに含浸することは、剥離した層状鉱物 106 を金属イオン水溶液に浸漬 110 して金属イオン含浸層状鉱物 112 を生成することにより達成することができる。金属イオン水溶液は、鉄、ニッケル、コバルトの金属塩を含むことができ、それぞれの相対モル比を調整することができる。例示的な金属塩は、限定されるものではないが、硝酸鉄 (II)、硝酸鉄 (III)、塩化鉄 (II)、塩化鉄 (III)、臭化鉄 (II)、臭化鉄 (III)、フッ化鉄 (II)、フッ化鉄 (III)、硫酸鉄 (II)、硫酸鉄 (III)、硝酸コバルト (II)、塩化コバルト (II)、臭化コバルト (II)、フッ化コバルト (II)、硫酸コバルト (II)、硫酸コバルト (III)、硝酸ニッケル (II)、塩化ニッケル (II)、臭化ニッケル (II)、フッ化ニッケル (II)、硫酸ニッケル (II)、硫酸ニッケル (III) など、およびそれらの組み合わせを含み得る。

【0015】

Fe : Co : Ni のモル比は、鉄が最高のモル濃度（例えば、Co または Ni の最大 200 倍である）になるようなものであることが好ましいが、場合によっては、Co および

10

20

30

40

50

／またはNiは、Feモル濃度の5倍までになる場合がある。したがって、Fe：CoまたはFe：Niのモル比は、それぞれ独立して約200：1～約1：5の範囲であり得る。Niに対するCoのモル濃度は、より類似していることが好ましく、約10：1～1：10の範囲のモル比を有することができる。本プロセスの特定の態様の実施において、金属イオン水溶液中の鉄の濃度は27%～94%の範囲であり、コバルトおよび／またはニッケルの濃度は2%～73%の範囲である。

【0016】

加えて、MoもしくはWの塩およびAlもしくはMgの塩あるいはそれらの組み合わせを含む他の金属イオンを金属イオン水溶液に含めることができる。Mo、W、Mgおよび／またはAlの塩の添加は、カーボンナノチューブアレイの成長、長さおよび収量を大いに促進すると思われる。そのような塩を使用すると、高さ（即ち、長さ）が10ミクロン（10 μm）を超える、すなわち高さが約20ミクロン（20 μm）、30ミクロン（30 μm）、40ミクロン（40 μm）および50ミクロン（50 μm）を超えるカーボンナノチューブアレイの成長が生成され得ることが、促進され得る。加えて、本開示の触媒システムは、小径カーボンナノチューブを有利に形成することができ、例えば、ナノチューブアレイは、0.5 nm～約30 nmの間、および約0.5 nm～約20 nmの間の直径のような、約50 nm未満、30 nmおよび約20 nm未満の直径を有するカーボンナノチューブを有することができる。

【0017】

MoもしくはWのイオンは、より小さな触媒粒子および粒径の形成を促進し、活性部位の分布を改善し、それは、鉄、コバルト、およびニッケルの凝集を回避すると考えられている。したがって、本開示の一態様において、金属イオン水溶液は、鉄塩、コバルト塩、および／またはニッケル塩を含むことができ、さらに、(i) MoもしくはWの塩またはそれらの組み合わせ、および(ii) AlもしくはMgの塩またはそれらの組み合わせ、をさらに含み得る。

【0018】

例示的なMo、W、Al、およびMgの塩には、限定されるものではないが、Mo、W、Al、Mgの硝酸塩、塩化物塩、臭化物塩、フッ化物塩、硫酸塩あるいはそれらの任意の組み合わせ、が含まれる。Mn、Y、Laの塩も同様に使用できる。特定の実施形態において、MoもしくはWのイオンは、最終触媒組成物中の重量パーセントとして、0.5～10%の範囲であり得、MgもしくはAlのイオンは、2～20%の範囲であり得る。

【0019】

金属イオン含浸層状鉱物112が生成されると、方法は、金属イオン含浸層状鉱物112をか焼すること116に進み、担持触媒(supported catalyst)118を生成することができる。担持触媒は、小板108上の触媒粒子120を含む。いくつかの実施形態において、か焼すること116は、例えば、約400℃～約600℃の酸素含有環境で数時間まで行うことができる。

【0020】

金属イオン水溶液中の金属イオン、例えば、鉄、コバルト、ニッケルのイオン、および存在する場合はMo、W、Al、Mgのイオンのモル比は、一般に、触媒粒子120のモル比に変換される(translates)。

【0021】

次に、カーボンナノチューブアレイ126を成長させること122は、炭素含有ガス中で起こり、支持されたカーボンナノチューブアレイ124を生成することができる。一般に、カーボンナノチューブ128は、高さが5～100 μmの範囲であり、かつ直径が約50 nm未満であり、小板108に対して非常に整列して垂直に成長する。

【0022】

担持触媒118は顕微鏡スケールでの微粒子であるため、カーボンナノチューブアレイ126を成長させること122は、固定床反応器、移動固定床反応器(moving fixed bed reactor)、流動床反応器などで起こり得る。さらに、担持触媒

10

20

30

40

50

118の粒子状の性質により、方法100をスケールアップして、担持カーボンナノチューブアレイ124のトン量産のための大量生産を可能にする。

【0023】

例示的な炭素含有ガスには、限定されるものではないが、メタン、エチレン、アセチレンなど、およびそれらの任意の組み合わせが含まれる。

成長122中の反応温度は、約650℃～約750℃の範囲であり得る。

【0024】

いくつかの実施形態において、成長122の前および／または後に、ガス環境は不活性であり得る（例えば、窒素、アルゴン、ヘリウムなど）。場合によっては、成長122中に、不活性ガスを炭素含有ガスと組み合わせて使用することができる。いくつかの実施形態において、成長122中および／または成長122前に、水素ガスを使用して、酸化物から金属に触媒を還元することができる。成長122中に使用される場合、ガス中の炭素と水素のモル比は1:0.1～1:0.01であり得る。成長122の前に水素が使用される場合、不活性ガスはキャリアガスとして使用されてもよい。

【0025】

カーボンナノチューブアレイ126は、担持触媒120から分離することができる。生成したナノチューブアレイを分離することは、HClおよび／またはHFなどの酸で洗浄して小板108からそれらを除去し、ナノチューブ128から触媒120を除去することにより達成することができる。酸洗浄液を加熱して、担持触媒の除去をさらに促進することができる。次に、得られたカーボンナノチューブを水で洗浄し、乾燥させることができる。本開示の方法に従って生成されたカーボンナノチューブは、電池、燃料電池、スーパーキャパシタ、導電性プラスチック、電界放出トランジスタ、太陽電池、および生物医学デバイスに及ぶ用途に使用することができる。

【0026】

特に明記しない限り、本明細書および関連する請求項で使用される成分の量、分子量などの特性、反応条件などを表すすべての数字は、「約」という用語によってすべての場合に変更されると理解されるべきである。したがって、そうでないことが示されない限り、以下の明細書および添付の特許請求の範囲に記載される数値パラメータは、本発明の実施形態によって得られることが求められる所望の特性に応じて変更し得る近似値である。少なくとも、均等論の適用を請求項の範囲に限定する試みではなく、各数値パラメータは、報告された有効数字の数を考慮して、通常の丸め手法（rounding techniques）を適用することにより、少なくとも解釈されるべきである。

【0027】

本明細書に開示される本発明の実施形態を組み込む1つ以上の例示的な実施形態が本明細書に提示される。本願において、明確にする目的にて、物理的な実装のすべての機能が説明または表示されてはいない。本発明の実施形態を組み込む物理的な実施形態の開発において、システム関連、ビジネス関連、政府関連およびその他の制約事項などの開発者の目標（そして、それらは実装によって、そしてまた時々変化するものである）を達成するために、多くの実装固有の決定を行わなければならないことが理解される。開発者の努力は時間のかかるものであるかもしれないが、それでも、そのような努力は、当業者にとって本開示の恩恵を受ける日常的な仕事であろう。

【0028】

組成物および方法は、様々な構成要素またはステップを「含む（comprising）」という観点から本明細書に記載されているが、同組成物および方法は、様々な構成要素およびステップから「本質的になる（consist essentially of）」または「のみからなる（consist of）」こともできる。

【0029】

本発明の実施形態のより良好な理解を促進するために、好ましいまたは代表的な実施形態の以下の実施例が与えられる。本発明の範囲を制限または定義するものとして、決して以下の実施例を読むべきではない。

【実施例】

【0030】

実施例1、層状鉱物を剥離すること：バーミキュライト50gを、攪拌しながら30%を超える(over)過酸化水素にて60℃で2時間処理した。次に、0.5M硫酸の10mLをサンプルに加え、1時間還流して、酸化された剥離バーミキュライトを生成した。完了すると、バーミキュライトを、中性の濾液が生成されるまで蒸留水で繰り返し洗浄した。次に、バーミキュライトを蒸留水に懸濁し、2500rpmで10分間遠心分離した。上清を静かに移し(decanted)、酸化された剥離バーミキュライトを乾燥させた。

【0031】

実施例2、担持触媒の調製。39.6g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、0.29g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.29g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、および5.13g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を40mLの脱イオン水に溶解し、Fe:Co:Niのモル比が100:1:1の硝酸塩水溶液を生成した。次に、100gの酸化剥離バーミキュライトを硝酸塩水溶液に添加し、120℃で10時間浸漬して含浸バーミキュライトを生成した。次いで、含浸バーミキュライトを400℃で2時間焼して、本開示の担持触媒を生成した。

【0032】

実施例3、カーボンナノチューブアレイの合成。実施例2で生成した担持触媒1gを固定床反応器に加えた。窒素と水素の混合物中で、反応器を700℃の反応温度に加熱した。次に、担持触媒を反応温度で1時間エチレンに暴露し、最後に窒素雰囲気下で室温まで冷却した。得られたカーボンナノチューブアレイは、高さが約10ミクロン(10μm)であった。図2は、得られたカーボンナノチューブアレイの走査型電子顕微鏡写真である。

【0033】

実施例4、担持触媒の調製。39.6g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、0.29g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.29g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、10.2g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、および5.13g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を40mLの脱イオン水に溶解して、Fe:Co:Niのモル比が100:1:1の硝酸塩水溶液を生成した。100gの酸化剥離バーミキュライトを硝酸塩水溶液に添加し、120℃で10時間浸漬して含浸バーミキュライトを生成した。次いで、含浸バーミキュライトを400℃で2時間焼して、本開示の担持触媒を生成した。

【0034】

実施例5、カーボンナノチューブアレイの合成。実施例4で生成した担持触媒1gを固定床反応器に加えた。窒素と水素の混合物中で、反応器を700℃の反応温度に加熱した。次に、担持触媒を反応温度で1時間エチレンに暴露し、最後に窒素雰囲気下で室温まで冷却した。得られたカーボンナノチューブアレイは、高さが約30ミクロン(30μm)であった。図3は、得られたカーボンナノチューブアレイの走査型電子顕微鏡写真である。

【0035】

実施例6、担持触媒の調製。24.2g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、8.73g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、2.91g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、37.7g $(\text{NH}_4)_6\text{W}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、および5.13g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を40mLの脱イオン水に溶解し、Fe:Co:Niモル比が6:3:1の硝酸塩水溶液を生成した。100gの酸化剥離バーミキュライトを硝酸塩水溶液に添加し、120℃で10時間浸漬して含浸バーミキュライトを生成した。次いで、含浸バーミキュライトを400℃で2時間焼して、本開示の担持触媒を生成した。

【0036】

実施例7、カーボンナノチューブアレイの合成。実施例6で生成した担持触媒1gを移動床反応器に加えた。窒素と水素の混合物中で、反応器を700℃の反応温度に加熱した。次に、担持触媒を反応温度で1時間エチレンに暴露し、最後に窒素雰囲気下で室温まで冷却した。得られたカーボンナノチューブアレイは、高さが約40ミクロン(40μm)

10

20

30

40

50

であった。図4は、得られたカーボンナノチューブアレイの走査型電子顕微鏡写真である。
【0037】

実施例8、担持触媒の調製。24.2g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、2.91g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、8.73g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、37.7g $(\text{NH}_4)_6\text{W}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ および7.5g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を40mLの脱イオン水に溶解して、 $\text{Fe}:\text{Co}:\text{Ni}$ のモル比が2:1:4.3の硝酸塩水溶液を生成した。100gの酸化剥離パーミキュライトを硝酸塩水溶液に添加し、120℃で10時間浸漬して含浸パーミキュライトを生成した。次いで、含浸パーミキュライトを450℃で2時間焼して、本開示の担持触媒を生成した。

【0038】

実施例9、カーボンナノチューブアレイの合成。実施例8で生成した担持触媒1gを移動床反応器に加えた。窒素と水素の混合物中で、反応器を700℃の反応温度に加熱した。次に、担持触媒を反応温度で1時間エチレンに暴露し、最後に窒素雰囲気下で室温まで冷却した。得られたカーボンナノチューブアレイは、高さが約50ミクロン(50μm)であった。図5は、得られたカーボンナノチューブアレイの走査型電子顕微鏡写真である。

【0039】

実施例10、担持触媒の調製。32.3g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、2.91g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、2.91g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、10.2g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ および7.5g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を40mLの脱イオン水に溶解して、 $\text{Fe}:\text{Co}:\text{Ni}$ のモル比が8:1:1の硝酸塩水溶液を生成した。100gの酸化剥離パーミキュライトを硝酸塩水溶液に添加し、120℃で10時間浸漬して含浸パーミキュライトを生成した。次いで、含浸パーミキュライトを450℃で2時間焼して、本開示の担持触媒を生成した。

【0040】

実施例11、カーボンナノチューブアレイの合成。実施例10で生成した担持触媒1gを移動床反応器に加えた。窒素と水素の混合物中で、反応器を700℃の反応温度に加熱した。次に、担持触媒を反応温度で1時間エチレンに暴露し、最後に窒素雰囲気下で室温まで冷却した。得られたカーボンナノチューブアレイは、高さが約60ミクロン(60μm)であった。図6は、得られたカーボンナノチューブアレイの走査型電子顕微鏡写真である。

【0041】

実施例12、支持小板および触媒を除去するための酸洗浄。実施例5のカーボンナノチューブアレイの20gを、ポリプロピレン容器中で10%HFおよび10%HClを含む300gの酸溶液に加え、80℃に加熱した。2時間浸漬した後に、溶液のpHが6を超えるまでアレイを精製水で洗浄した。次に、遠心分離によって大部分の水分を除去し、次いで、120℃のオーブンで8時間乾燥させた。得られたカーボンナノチューブ粉末を調べて、1.35%の灰分を有することがわかったが、実施例5のカーボンナノチューブアレイは10.1%の灰分を有していた。図7は、得られたカーボンナノチューブの透過型電子顕微鏡写真である。図8は、得られたカーボンナノチューブの粒径分布分析であり、8nmの平均径を備えていた。

【0042】

実施例13、カーボンナノチューブの分散。1リットルのビーカー内で、5グラムのポリ(ビニルピロリドン)(PVP)を500グラムのn-メチルピロリドン(NMP)に溶解し、実施例12のカーボンナノチューブ(CNT)の20グラムを溶液に入れた。最終的なナノチューブ含有量は4%で、CNT/PVPの比率は4/1であった。1時間攪拌した後、混合物をコロイドミルに移し、3000RPMの速度で粉碎した。評価のために、30分ごとにテストサンプルを取り出した。粘度は各サンプルについてブルックフィールド粘度計を使用して25℃で測定した。ヘグマンスケールの読み取り値を同時に取得し、図示した。180分間粉碎した後に最大の分散が観察された。このペーストの細かさ(fineness)は、120分間の粉碎後に10マイクロメートルより良好に(b

10

20

30

40

50

etter than) 達した。

【0043】

実施例14、リチウムイオン電池カソードへの導電性添加剤。実施例13の分散したカーボンナノチューブペーストを使用して、リチウムイオンカソード電極を作製した。Li(NiCoMn)O₂混合金属酸化物(NCM)をカソード材料として使用した。NCM、カーボンナノチューブ、PVP、およびポリフッ化ビニリデン(PVDF)を含むカソードスラリーは、高速ミキサーで適切な量のNCM、カーボンナノチューブペーストおよびPVDFをn-メチルピロリドンと混合することにより調製した。そのようなスラリーのコーティングは、ドクターブレードを使用してAl箔上に行われ、その後乾燥および圧縮された。図9は、走査型電子顕微鏡(SEM)で観察されたNCM粒子上のCNTコーティングによって形成された導電性ネットワークを示している。

10

【0044】

比較として、CNTに代えて、Super-Pカーボンブラック(CB)を使用して前述と同様の方法で電極を調製した。2つの電池電極の組成とバルク抵抗率を次の表にまとめた。明らかに、CNT添加電極は、同じ濃度のカーボンブラック改質サンプルよりもはるかに低いバルク抵抗率を有している。表1に、カーボンナノチューブとカーボンブラックの両方の組成と電極体積抵抗率(electrode volume resistivity)を示す。

【0045】

【表1】

20

表1：導電性添加剤としてのカーボンナノチューブおよびカーボンブラックのカソード電極

内容物	カーボンナノチューブ	カーボンブラック	FT9100 カーボンナノチューブ
NCM	98.5%	96%	98.1%
カーボン添加剤	0.4%	2%	0.75
PVP	0.1%		0.15
PVDF	1%	2%	1%
体積抵抗率	19 Ω-cm	18 Ω-cm	24.8

30

【0046】

実施例15、カーボンナノチューブ含有Liイオン電池の性能。実施例14のカーボンナノチューブ含有カソード電極およびアノードとしてのリチウム箔を使用して、リチウムイオンコイン電池を作製した。比較として、別のグレードのカーボンナノチューブであるFT9100を、実施例13で記載した方法と同様の方法で分散させた。表1に、両方のグレードのカーボンナノチューブの組成と電極体積抵抗率とを示す。容量とサイクル寿命は25℃で評価した。異なるレートでの充電と放電のサイクルを図10に示した。CNT改質電池は、充電容量と安定性の点で優れた性能を示した。

40

【0047】

したがって、本発明は、言及された目的および利点、ならびに本発明に固有の目的および利点を達成するようにうまく適合されている。本発明は、本明細書の教示の利益を享受する当業者にとって明らかのように、異なるが同等の方法で修正および実施することができるので、上記に開示された特定の実施形態は例示にすぎない。さらに、以下の特許請求の範囲に記載されている場合以外に、本明細書に示されている構造または設計の詳細に対する制限は意図されていない。したがって、上記で開示された特定の例示的な実施形態は、変更する、組み合わせる、または修正することができ、そのような変形例の全ては本発明の範囲および精神内にあると見なされることは明らかである。本明細書に例示的に開示

50

される本発明は、本明細書に具体的に開示されない要素および／または本明細書に開示される任意の要素が存在しなくても適切に実施され得る。組成物および方法は、さまざまな構成要素またはステップを「含む (comprising)」、「含有する (containing)」、または「含む (including)」という用語で説明されているが、組成物および方法はさまざまな構成要素およびステップ「から本質的になる (consist essentially of)」または「のみからなる (consist of)」こともできる。上記で開示されたすべての数値と範囲は、幾分変更されてもよい。下限と上限のある数値範囲が開示される場合はいつでも、その範囲内に入る任意の数および任意の含まれる範囲が具体的に開示されている。特に、本明細書に開示される値の全ての範囲（「約 a から約 b まで」または同等に「約 a から b まで」または同等に「約 a ～ b から」の形式）は、より広い範囲の値内に包含される全ての数および範囲を示すものと理解されるべきである。また、特許請求の範囲の用語は、特許権者によって明示的かつ明確に定義されていない限り、それらの単純で通常の意味を有している。さらに、特許請求の範囲で使用される不定冠詞「a」または「an」は、本明細書では、それが導入する要素の 1 つまたは複数を意味するものと定義される。

【図面】

【図 1】

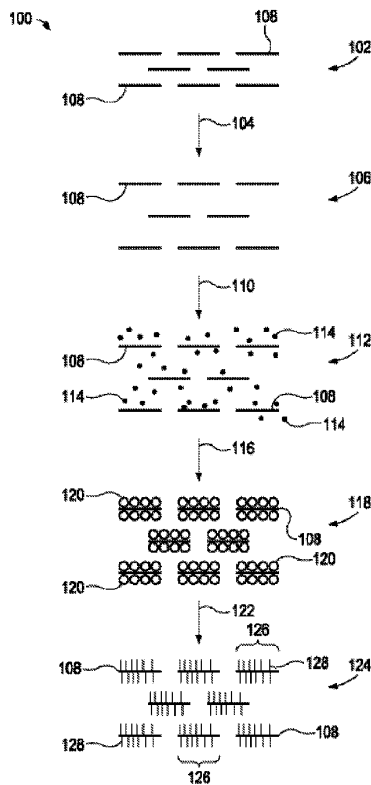


FIG. 1

【図 2】

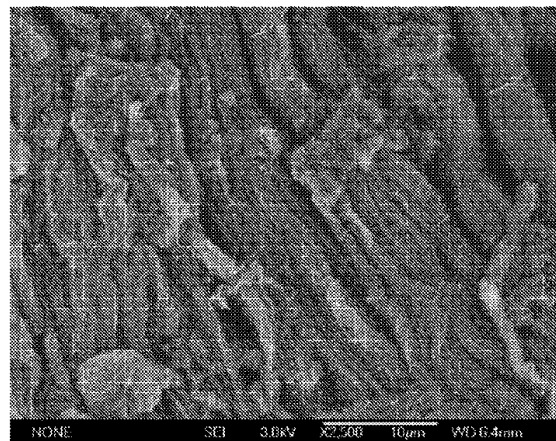


FIG. 2

【図 3】

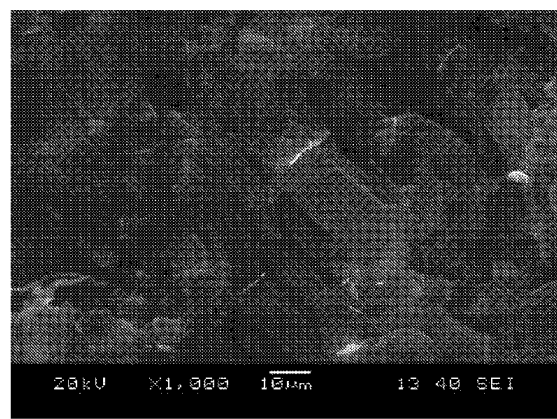


FIG. 3

【図 4】

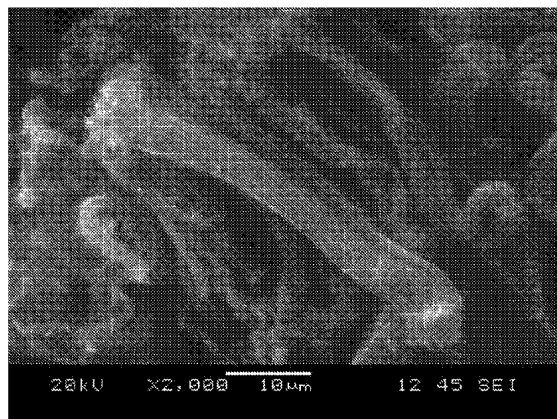


FIG. 4

【図 5】

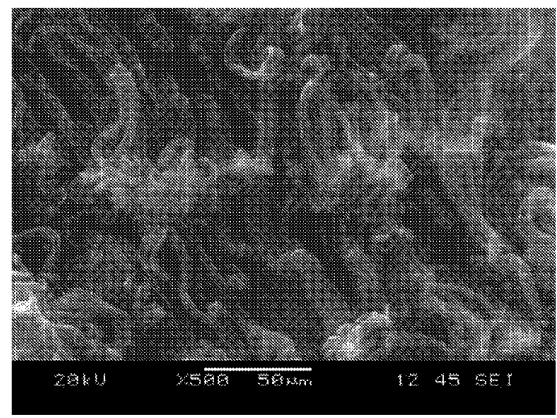


FIG. 5

【図 6】

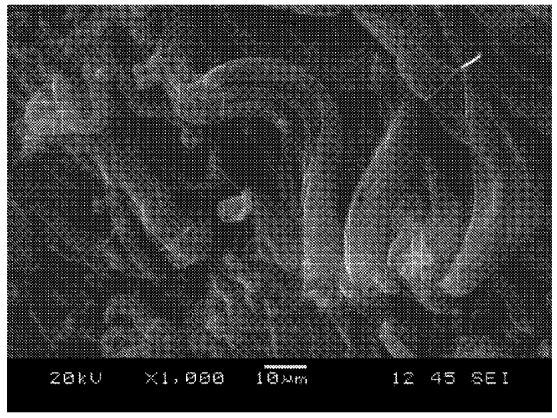


FIG. 6

10

20

30

40

50

【図 7】

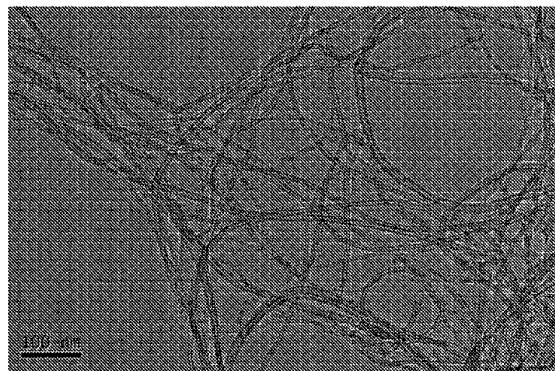
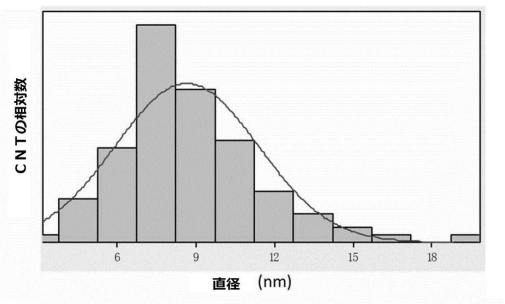


FIG. 7

【図 8】



10

【図 9】

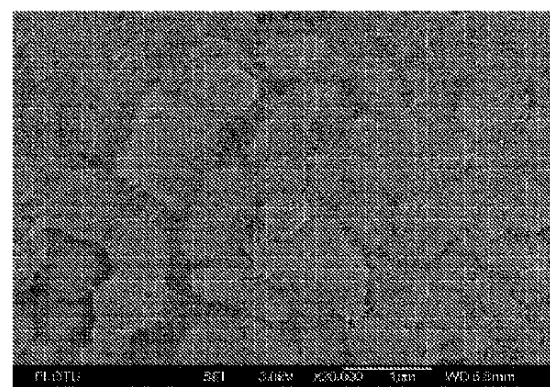
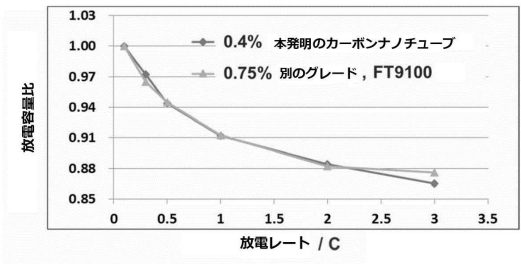


FIG. 9

【図 10】



20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

B 0 1 J 23/888 (2006.01)

F I

B 0 1 J

23/888

M

チンロンシャン ロード ナンバー 1 1 1 チャンスー シーナノ テクノロジー カンパニー リミテッド内

(72)発明者

チャオ、アンキ

中華人民共和国 2 1 2 0 0 0 チャンスー ジェンジャン ニュー ディストリクト チンロンシャン
ロード ナンバー 1 1 1 チャンスー シーナノ テクノロジー カンパニー リミテッド内

(72)発明者

ウェイ、チャオジー

中華人民共和国 2 1 2 0 0 0 チャンスー ジェンジャン ニュー ディストリクト チンロンシャン
ロード ナンバー 1 1 1 チャンスー シーナノ テクノロジー カンパニー リミテッド内

(72)発明者

チャン、メイジー

中華人民共和国 2 1 2 0 0 0 チャンスー ジェンジャン ニュー ディストリクト チンロンシャン
ロード ナンバー 1 1 1 チャンスー シーナノ テクノロジー カンパニー リミテッド内

(72)発明者

ツェン、タオ

アメリカ合衆国 0 2 4 6 7 マサチューセッツ州 ブルックライン クリーブランド ロード 6 2

審査官

森坂 英昭

(56)参考文献

特表 2 0 1 4 - 5 1 1 7 5 4 (J P, A)

特表 2 0 0 9 - 5 0 8 6 6 7 (J P, A)

特開 2 0 1 5 - 0 6 3 4 6 2 (J P, A)

特開 2 0 0 9 - 0 6 7 6 7 5 (J P, A)

(58)調査した分野

(Int.Cl., D B名)

C 0 1 B 3 2 / 0 0 - 3 2 / 9 9 1

B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4