

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5912109号
(P5912109)

(45) 発行日 平成28年4月27日 (2016. 4. 27)

(24) 登録日 平成28年4月8日 (2016. 4. 8)

(51) Int. Cl.	F I
CO1B 31/02 (2006.01)	CO1B 31/02 I O I F
CO8L 15/00 (2006.01)	CO8L 15/00
CO8L 63/00 (2006.01)	CO8L 63/00
CO8K 9/04 (2006.01)	CO8K 9/04

請求項の数 16 (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2013-516655 (P2013-516655)	(73) 特許権者	514148801
(86) (22) 出願日	平成23年6月20日 (2011. 6. 20)		モレキュラー レバー デザイン エルエ
(65) 公表番号	特表2013-534897 (P2013-534897A)		ルシー
(43) 公表日	平成25年9月9日 (2013. 9. 9)		アメリカ合衆国 テキサス州 78736
(86) 国際出願番号	PCT/US2011/041078		, オースティン, フィッツフュー ロード
(87) 国際公開番号	W02011/163129		13477
(87) 国際公開日	平成23年12月29日 (2011. 12. 29)	(74) 代理人	100092783
審査請求日	平成26年6月17日 (2014. 6. 17)		弁理士 小林 浩
(31) 優先権主張番号	61/357, 420	(74) 代理人	100120134
(32) 優先日	平成22年6月22日 (2010. 6. 22)		弁理士 大森 規雄
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100114409
			弁理士 古橋 伸茂
		(74) 代理人	100104282
			弁理士 鈴木 康仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブ組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

6 nm ~ 12 nm の平均直径及び 400 nm ~ 1200 nm の長さを有し、3 重量% ~ 15 重量% の酸化レベルを有する、塊として絡まっていない複数の離散カーボンナノチューブを含み、ここで、前記酸化レベルは前記カーボンナノチューブに対して共有結合する含酸素種の重量の総量として定義され、前記離散カーボンナノチューブは多層カーボンナノチューブである、カーボンナノチューブ組成物。

【請求項 2】

前記含酸素種がカルボン酸またはカルボキシレート基誘導体を含む、請求項 1 に記載のカーボンナノチューブ組成物。

【請求項 3】

6 nm ~ 12 nm の平均直径及び 400 nm ~ 1200 nm の長さを有し、3 重量% ~ 15 重量% の酸化レベルを有する、塊として絡まっていない複数の離散カーボンナノチューブを含むカーボンナノチューブ組成物であって、

前記カーボンナノチューブ組成物が、少なくとも 1 種のエポキシ樹脂と混合され、ブレンドされ、超音波処理され、またはそれらの工程の組合せを施され、エポキシ/ナノチューブ複合材料が形成される、ここで、前記酸化レベルは前記カーボンナノチューブに対して共有結合する含酸素種の重量の総量として定義され、前記離散カーボンナノチューブは多層カーボンナノチューブである、カーボンナノチューブ組成物。

【請求項 4】

6 nm ~ 12 nmの平均直径及び400 nm ~ 1200 nmの長さを有し、3重量% ~ 15重量%の酸化レベルを有する、塊として絡まっていない複数の分散カーボンナノチューブを含むカーボンナノチューブ組成物であって、

前記カーボンナノチューブ組成物が、少なくとも1種のゴム化合物と混合され、ブレンドされ、超音波処理され、またはそれらの工程の組合せを施され、ゴム/ナノチューブ複合材料が形成される、ここで、前記酸化レベルは前記カーボンナノチューブに対して共有結合する含酸素種の重量の総量として定義され、前記分散カーボンナノチューブは多層カーボンナノチューブである、カーボンナノチューブ組成物。

【請求項5】

前記分散カーボンナノチューブは、1000 ppm未満の残留金属濃度を有する、請求項1に記載のカーボンナノチューブ組成物。

10

【請求項6】

前記分散カーボンナノチューブが、界面活性剤及び修飾剤のうちの少なくとも1種で少なくとも部分的に表面修飾されるか被覆されている、請求項1に記載のカーボンナノチューブ組成物。

【請求項7】

前記界面活性剤及び修飾剤のうちの少なくとも1種が、前記分散カーボンナノチューブに水素結合、共有結合またはイオン結合している、請求項6に記載のカーボンナノチューブ組成物。

【請求項8】

20

請求項6に記載のカーボンナノチューブ組成物と少なくとも1種のエラストマーとのブレンドを含むエラストマー/ナノチューブ組成物。

【請求項9】

前記エラストマーが、天然ゴム、合成ゴム、または炭素もしくはケイ素化合物の充填剤を含有するゴム化合物を含有し、および前記表面修飾剤または界面活性剤が、化学的、物理的またはその両方で前記エラストマーに結合している、請求項8に記載のエラストマー/ナノチューブ組成物。

【請求項10】

前記修飾剤または界面活性剤が、前記エラストマー、前記分散カーボンナノチューブ、またはその両方に対して化学的に結合している、請求項8に記載のエラストマー/ナノチューブ組成物。

30

【請求項11】

請求項6に記載のカーボンナノチューブ組成物と少なくとも1種のエポキシとのブレンドを含むエポキシ/ナノチューブ組成物。

【請求項12】

前記修飾剤または界面活性剤が、エポキシ、前記カーボンナノチューブまたはその両方に対して化学的に結合している、請求項11に記載のエポキシ/ナノチューブ組成物。

【請求項13】

請求項6に記載のカーボンナノチューブ組成物と、少なくとも1種のエラストマーと、無機ナノプレートとのブレンドを含むエラストマー/ナノプレート/ナノチューブ組成物

40

。

【請求項14】

前記分散カーボンナノチューブが、前記エラストマーに対して化学的に結合されている、請求項13に記載のエラストマー/ナノプレート/ナノチューブ組成物。

【請求項15】

基板に接合された請求項6に記載の分散カーボンナノチューブを含有するシアノ - アクリレート含有材料であって、

前記シアノ - アクリレート含有材料が、同様に試験されたカーボンナノチューブを用いないシアノ - アクリレート含有材料の接着強度もしくは粘着強度よりも少なくとも2倍大きい接着強度もしくは粘着強度を有する、シアノ - アクリレート含有材料。

50

【請求項 16】

前記離散カーボンナノチューブは、開口したカーボンナノチューブを含む、請求項 1 ～ 9、13、及び14のいずれか 1 項に記載のカーボンナノチューブ組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、修飾カーボンナノチューブ、それらの製造方法およびそれらから得られる製品として表題がつけられた、2010年6月22日に出願された、米国仮出願第61/357420に基づく権利を主張し、該出願の全体を参照することにより、本願明細書に包含される。また、以下の出願のそれぞれにおける全ての内容を参照することにより、本出願に包含される：2008年12月18日に出願された米国仮出願61/138551および2008年12月19日に出願された同61/139050に基づく権利を主張する、2009年12月18日に出願されたPCT特許出願PCT/US09/68781。

10

【0002】

本発明は、高いアスペクト比をもたらすカーボンナノチューブの剥離および分散に関し、表面修飾カーボンナノチューブは種々の媒体中に直ちに分散する。また、本発明は、このようなカーボンナノチューブを高い収率で製造するための方法にも関連する。これらのカーボンナノチューブは、界面活性剤または変性剤により更に修飾される。本発明はまた、エラストマー、熱硬化性樹脂および熱可塑性物質などの材料との複合材料としてのカーボンナノチューブにも関する。

20

【背景技術】

【0003】

それらの固体状態のカーボンナノチューブは、現在のところ、キラルまたは非キラル形態の混合状態で凝集したナノチューブ塊として製造されている。種々の方法は、溶液中でカーボンナノチューブのもつれを解くまたは塊を除去することについて研究されている。例えば、カーボンナノチューブは、攻撃的な酸化手段により大々的に短縮され、次いで、希薄溶液中に個々のナノチューブとして分散される。これらのチューブは低いアスペクト比を有し、高強度複合材料に対して適当でない。カーボンナノチューブは、界面活性剤の存在下、超音波処理による固体として極めて希薄な溶液中に分散され得る。溶液中にカーボンナノチューブを分散させるのに使用される実例的な界面活性剤は、例えば、ドデシル硫酸ナトリウムおよびPLURONICSを含む。ある場合において、個別化されたカーボンナノチューブの溶液は、ポリマー被覆されたカーボンナノチューブから調製できる。また、個別化された単層カーボンナノチューブ溶液は、多糖類、ポリペプチド、水溶性高分子、核酸、DNA、ポリヌクレオチド、ポリイミド、およびポリビニルピロリドンを用いる極めて希薄な溶液中で調製される。

30

【0004】

カーボンナノチューブに関する種々の使用が提案されており、例えば、エネルギー貯蔵デバイス（例えば、ウルトラキャパシタ、スーパーキャパシタおよびバッテリー）、フィールドエミッタ、導電性フィルム、導電性ワイヤおよびメンブレンフィルターなどを含む。ポリマー複合材料における強化剤としてのカーボンナノチューブの使用は、カーボンナノチューブが顕著な実用性を有すると予測できるもう1つ分野である。しかしながら、これらの用途におけるカーボンナノチューブの利用は、個別化されたカーボンナノチューブを確実に製造することが一般的に不能であることに起因して阻まれている。例えば、ポリマー複合材料中のカーボンナノチューブへの荷重伝達は、通常、カーボンナノチューブが個別のナノチューブとして完全に剥離される場合よりも低いと预期されるであろう。

40

【0005】

同様に、電気導電を含む用途において、個々に分散することとは対照的にカーボンナノチューブが凝集する場合、カーボンナノチューブ表面への接近が減少することに起因して

50

、導電率は期待された物よりも低くい。上述のように、剥離カーボンナノチューブを製造するための現行の手法は、通常、著しい短絡および/またはカーボンナノチューブの官能化をもたらす。カーボンナノチューブの適切な個々の分離を行うことなく、チューブ表面の不均一な官能化も生じ得る。このような短絡、官能化または不均一な官能化もまた、一般に減少した導電性をもたらす、このことは、高い電気導電性が有益な用途に対して不利である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

前述の観点において、固体の剥離したカーボンナノチューブおよび効果的にカーボンナノチューブを剥離するための方法は、当該技術分野において相当興味深い。このような剥離したカーボンナノチューブは、例えば、エネルギー貯蔵デバイスおよびポリマー複合材料を含む用途において大幅に改良された特性を示すであろう。材料または取り付け電気活性材料への向上した結合のためのチューブの更なる表面修飾は、剥離により促進される。これらの更なる表面修飾カーボンナノチューブは、エネルギー用途、例えばバッテリーおよびキャパシタならびに光電池、複合材料用途、例えばタイヤ、接着剤および風用プロペラなどのエンジニアリング複合材に対して有利であると考えられる。

【課題を解決するための手段】

【0007】

概要

種々の実施態様において、大多数のカーボンナノチューブは、約25～約500、好ましくは約60～約250のアスペクト比（ナノチューブの直径に対するナノチューブの長さの比）を有し、約3重量%～約15重量%、好ましくは約5重量%～約12重量%、および最も好ましくは6重量%～約10重量%（重量%は、総重量によって割られる成分の重量比であり、パーセンテージで表される）の酸化レベルを有する、単層、二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繊維を含む物が開示される。好ましくは、繊維の中和水処理は、約4～約9、より好ましくは約6～約8のpHをもたらす。繊維は、カルボン酸または誘導カルボキシレート基を含有する酸化種を有することができ、また、本質的に分散した個々の繊維は分離し、塊のようにもつれない。

【0008】

別の実施態様において、繊維は、約1000ppm（百万分の一）未満、および好ましくは約100ppm未満の残留金属を含む。繊維は、開口であってもよく、無光沢繊維は、少なくとも0.1ジーンズ/cmおよび100ジーンズ/cmまでの電気導電率を有する。

【0009】

別の実施態様において、繊維は、材料、例えば、エラストマーまたは熱可塑性もしくは熱硬化性樹脂など（ただし、これらに限定されない）と混合され、材料-カーボンナノチューブ複合材料を形成できる。

【0010】

別の実施態様において、繊維は、約0.6ナノメートル～約30ナノメートル、好ましくは約2nm～約15nmおよび最も好ましくは6～12nmの平均直径を有する。繊維は、約50ナノメートル～約10000ナノメートル、好ましくは約400nm～約1200nmの平均分布長さを有する。

【0011】

別の実施態様において、カーボンナノチューブ繊維を調製するための方法が開示され、該方法は、酸性溶液中で、からまった非分離の多層カーボンナノチューブ繊維を懸濁させ、所望により該組成物を攪拌し、該懸濁したナノチューブ繊維組成物を音波処理して、分離したカーボンナノチューブ繊維を形成し、更なる処理の前に、例えば濾過または遠心分離などの固相-液相法を用いて、組成物から、生じた分離カーボンナノチューブ繊維を単離することを含む。

【 0 0 1 2 】

別の実施態様において、カーボンナノチューブ繊維を製造するための方法は、硫酸および硝酸の溶液を含有する酸溶液を含み、この場合において、硝酸は、約 1 0 重量 % ~ 約 5 0 重量 %、好ましくは約 1 5 重量 % ~ 約 3 0 重量の無水ベースで存在する。

【 0 0 1 3 】

別の実施態様において、カーボンナノチューブ繊維を製造するための方法は、カーボンナノチューブ繊維が、懸濁ナノチューブ繊維組成物において 0 よりも多く、約 4 重量パーセントよりも少ない濃度で存在することを含む。

【 0 0 1 4 】

別の実施態様において、カーボンナノチューブ繊維を製造するための方法は、音波処理が懸濁組成物において約 2 0 0 ~ 約 6 0 0 ジュール / グラムのエネルギー入力、好ましくは懸濁組成物において約 2 5 0 ~ 約 3 5 0 ジュール / グラムのエネルギー入力で行われることを含む。

10

【 0 0 1 5 】

他の種々の実施態様において、カーボンナノチューブ繊維を製造するための方法は、酸性溶液中の懸濁離散ナノチューブ組成物が約 1 5 ~ 約 6 5 、好ましくは約 2 5 ~ 約 3 5 の特定温度環境にて管理されることを含む。

【 0 0 1 6 】

別の実施態様において、カーボンナノチューブ繊維を製造するための方法は、バッチ、セミ - バッチまたは連続法を含む。

20

【 0 0 1 7 】

別の実施態様において、カーボンナノチューブ繊維を製造するための方法は、組成物が酸性溶液と約 1 時間 ~ 約 5 時間、好ましくは約 2 . 5 時間 ~ 約 3 . 5 時間接触することを含む。

【 0 0 1 8 】

別の実施態様において、カーボンナノチューブ繊維を製造するための方法は、更なる処理に付される前に組成物から単離され得られる離散したカーボンナノチューブ繊維が、少なくとも約 1 0 重量 % の水を含有することを含む。

【 0 0 1 9 】

別の実施態様において、離散カーボンナノチューブ繊維は、与えられた離散していないナノチューブの初期チャージから少なくとも 3 0 % の収率で製造され、好ましい収率は > 8 0 % である。

30

【 0 0 2 0 】

ある実施態様において、繊維は、少なくとも 1 種の修飾剤または少なくとも 1 種の界面活性剤を用いて、少なくとも部分的 (> 5 %) に表面修飾されるか、または被覆される。

【 0 0 2 1 】

ある実施態様において、繊維は、完全 (> 8 0 %) に表面修飾されるか被覆される。

【 0 0 2 2 】

ある実施態様において、繊維は、繊維は少なくとも部分的に表面修飾されるか被覆され、この場合において、界面活性剤または修飾剤は、カーボンナノチューブ繊維と、水素結合、共有結合またはイオン結合する。

40

【 0 0 2 3 】

ある実施態様において、十分な表面修飾された繊維または被覆された繊維は、該表面修飾または被覆が十分に均一であることを含む。

【 0 0 2 4 】

別の実施態様において、少なくとも部分的、または完全に表面修飾された繊維は、少なくとも 1 種の有機または無機材料と更に混合またはブレンドされ、材料 - ナノチューブ繊維組成物を形成する。

【 0 0 2 5 】

別の実施態様において、材料 - ナノチューブ繊維組成物は、繊維表面修飾剤または界面

50

活性剤が材料および／または繊維に化学的に結合することを含む。

【0026】

別の実施態様において、少なくとも部分的、または完全に表面修飾された繊維は、少なくとも1種のエラストマーと混合またはブレンドされ、エラストマーナノチューブ繊維組成物を形成する。

【0027】

別の実施態様において、エラストマーナノチューブ繊維組成物は、繊維表面修飾剤または界面活性剤がエラストマーおよび／または繊維へ化学的に結合することを含む。

【0028】

別の実施態様において、炭素化合物またはケイ素化合物などの充填剤を含有できる、エラストマーナノチューブ繊維組成物、一般に天然もしくは合成ゴムまたはゴム化合物と称される特にエラストマー製の材料は、表面修飾剤または界面活性剤が、エラストマーおよび／または単離された繊維および／または任意に存在する充填剤へ、化学的もしくは物理的（または化学的および物理的）に結合することを含む。

10

【0029】

別の実施態様において、少なくとも部分的、または完全に表面修飾された繊維は、少なくとも1種のエポキシと更に混合またはブレンドされ、エポキシナノチューブ繊維組成物を形成する。

【0030】

別の実施態様において、エポキシナノチューブ繊維組成物は、繊維表面修飾剤または界面活性剤が、エポキシおよび／または繊維へ化学的に結合することを含む。

20

【0031】

更なる実施態様において、エラストマーナノチューブ繊維組成物は、カーボンナノチューブを用いずに試験されるエラストマーの疲労割れ故障耐性の少なくとも2倍～約20倍の疲労割れ故障耐性を有する。

【0032】

別の実施態様において、エポキシナノチューブ繊維組成物は、カーボンナノチューブを用いずに試験されるエポキシの疲労割れ故障耐性の少なくとも2倍～約20倍の疲労割れ故障耐性を有する。

【0033】

別の実施態様において、エポキシ／ナノチューブ繊維組成物は、同じ次元のカーボンナノチューブを用いずに試験されたエポキシの少なくとも2/3～1/3の少なくとも1次元において膨張係数を有する。

30

【0034】

別の実施態様において、材料-ナノチューブ繊維組成物は、同様に試験されるナノチューブを用いない同じ材料と比較して、少なくとも2倍の基板に対する優れた接着または結合力を示す。

【0035】

別の実施態様において、ナノチューブ繊維は、少なくとも1種のエラストマーおよび無機ナノプレートと更に混合またはブレンドおよび／または超音波処理され、エラストマーナノチューブ繊維およびナノプレート組成物を形成する。

40

【0036】

前述のことは、以下の詳細な記載をより良好に理解するために、本開示の様々な特徴を幅広く概説する。開示の更なる特徴および利点は以下に記載され、それらは請求の範囲の主題を形成する。

【0037】

種々の実施態様において、十分に高いアスペクト比の剥離カーボンナノチューブの組成物がここに開示される。剥離カーボンナノチューブは、固体状態、例えば、分散したカーボンナノチューブのもつれた塊状で分散される。剥離カーボンナノチューブは、連続マトリックス、例えば、ポリマーマトリックス分散剤または溶液などに分散させることなく、

50

分散状態で保持される。

【0038】

別の種々の実施態様において、剥離カーボンナノチューブを製造するための方法がここに開示される。

【0039】

ある実施態様において、剥離カーボンナノチューブを製造するための方法は、第1に多量のナノ結晶性材料を含有する溶液中にカーボンナノチューブを懸濁させ、溶液から第1に多量の剥離カーボンナノチューブを沈殿させ、および第1に多量の剥離カーボンナノチューブを単離することを含む。

【0040】

ある実施態様において、剥離カーボンナノチューブを製造するための方法は、ヒドロキシアパタイトを含有する溶液中にカーボンナノチューブを懸濁させ、溶液から剥離カーボンナノチューブを沈殿させ、および剥離したカーボンナノチューブを単離することを含む。

【0041】

ある実施態様において、剥離カーボンナノチューブを製造するための方法は、ナノロッド材料を含有する溶液中にカーボンナノチューブを懸濁させ、溶液から剥離カーボンナノチューブを沈殿させ、および剥離したカーボンナノチューブを単離することを含む。

【0042】

ある実施態様において、剥離カーボンナノチューブを製造するための方法は、超酸でカーボンナノチューブの溶液を調製し、フィルターを介して溶液を濾過し、フィルター上に剥離カーボンナノチューブを集めることを含む。

【0043】

別の種々の実施態様において、剥離したカーボンナノチューブを含むエネルギー貯蔵デバイスがここに開示される。ある実施態様において、エネルギー貯蔵デバイスは、少なくとも2つの電極と、該少なくとも2つの電極と接触する電解質とを含有するバッテリーである。電極のうちの少なくとも1つは、剥離カーボンナノチューブを含む。

【0044】

本開示およびそれらの長所をより完全に理解するために、文献は、開示における具体的な実施態様を記述する添付の図面と併用される以下の記述により構成される。

【図面の簡単な説明】

【0045】

【図1】図1はファラデーキャパシタの基本的要素の説明を例示する配置を示す。

【図2】図2は電気二重層キャパシタの基本的要素の説明を例示する配置を示す。

【図3】図3はバッテリーの基本的要素の説明を例示する配置を示す。

【図4】図4は3～15 μmの直径を有するヒドロキシアパタイトプレート为例示する電子顕微鏡写真を示す。

【図5】図5は100～200 nmの長さを有するヒドロキシアパタイトナノロッド为例示する電子顕微鏡写真を示す。

【図6】図6Aは未処理の多層カーボンナノチューブ为例示する電子顕微鏡写真を示す；図6Bは、ヒドロキシアパタイトナノロッドを用いて剥離した多層カーボンナノチューブ为例示する電子顕微鏡写真を示す。

【図7】図7Aは沈殿した剥離多層カーボンナノチューブの例示的なEDXスペクトルを示す；図7Bは酸洗浄後の沈殿した剥離多層カーボンナノチューブの例示的なEDXスペクトルを示す。

【図8】図8は沈殿および洗浄後の剥離多層カーボンナノチューブの例示的な電子顕微鏡写真を示す。

【図9】図9は、3：1のH₂SO₄：HNO₃から得られた剥離カーボンナノチューブの例示的な電子顕微鏡写真を示す。

【図10】例10は酸剥離およびドデシル硫酸ナトリウムで洗浄した後の、剥離した2層

10

20

30

40

50

カーボンナノチューブの例示的な電子顕微鏡写真を示す。

【図 1 1】図 1 1 は酸化銅ナノ粒子で装飾した剥離カーボンナノチューブの例示的な電子顕微鏡写真を示す。

【図 1 2】図 1 2 は種々の濃度の酸化種を用いる本発明のカーボンナノチューブの熱重量プロットを示す。

【図 1 3】図 1 3 は $2300 \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ の波数範囲における、未処理のカーボンナノチューブと、本発明における酸化カーボンナノチューブとの、例示的なフーリエ変換赤外分光スペクトルを示す。

【図 1 4】図 1 4 は未充填および繊維充填 S B R に関する、エンジニアリング応力歪み曲線を表し、および、

【図 1 5】図 1 5 は本発明におけるカーボンナノチューブ 1 w t % を有するポリプロピレン - エチレンコポリマーと、カーボンナノチューブを用いないものに関するエンジニアリング応力 - エンジニアリング歪み曲線である。

【発明を実施するための形態】

【0046】

詳細な説明

以下の説明において、ここに記載された本願の実施態様の理解をもたらすために、いくつかの詳細は、具体的な量、サイズなどを説明する。しかしながら、当業者がこのような具体的な詳細を用いずに本開示を実施でき得ることは明確であろう。多くの場合において、このような結果などに関する詳細は、関連技術分野における当業者のスキルの範囲内であり、詳細により本開示の完全な理解をもたらす必要がないので省略されている。

【0047】

ここで使用される表現の多くは、当業者により認識できるが、しかし、明確に定義されない場合、表現は当業者により現在受け入れられている意味を採用ものとして解釈される。表現の構文の意味が理解できないか、どうしても理解できない場合、定義は Webster's Dictionary, 第3版, 2009年を参照にすべきである。定義および/または説明は、妥当性を保つために取り込むことが必要な場合または、この明細書において特に記載のない限り、関連しようがなかつと、他の特許出願、特許、または公報から取り込まれるべきではない。

【0048】

以下に示された種々の実施態様において、カーボンナノチューブについて言及する。特に、種々の実施態様において、束状または絡まったカーボンナノチューブは、ここに記載された方法に従い束が解かれるか、絡まりが解かれることができ、剥離したカーボンナノチューブ固形物が製造される。束が解かれるか、絡まりが解かれるカーボンナノチューブは、既知の手段、例えば、化学的蒸着、レーザーアブレーションおよび高圧一酸化炭素合成 (H i P c o) から製造できる。束状または絡まったカーボンナノチューブは、例えば、すす、粉末、繊維およびパッキーペーパーを含む種々の形態で存在できる。更に、束状または絡まったカーボンナノチューブは、任意の長さ、直径またはキラリティーを有し得る。カーボンナノチューブは、それらのキラリティーおよび層の数に基づきセミメタリック、半導体または非金属であってもよい。種々の実施態様において、束状および/または絡まったカーボンナノチューブは、例えば、単層カーボンナノチューブ (S W N T)、二層カーボンナノチューブ (D W N T)、多層カーボンナノチューブ (M W N T)、短縮カーボンナノチューブ、酸化カーボンナノチューブ、官能化カーボンナノチューブおよびそれらの組合せを含み得る。当業者は、特定の種類のカーボンナノチューブを用いる以下に参照される具体的な実施態様の多くは、他の種類のカーボンナノチューブを用いる開示の精神及び範囲内で同等に実践され得ることを認識するであろう。

【0049】

本開示における官能化カーボンナノチューブは、一般に、上述した任意のカーボンナノチューブ種の化学修飾に言及する。このような修飾は、ナノチューブ末端、側壁または両方を含むことができる。化学修飾は、これらに限定されないが、共有結合、イオン結合、

10

20

30

40

50

化学吸着、インターカレーション、界面活性剤相互作用、ポリマーラッピング、切断、溶媒和およびそれらの組合せを含み得る。ある実施態様において、カーボンナノチューブは、剥離前、剥離の間および剥離後に官能化され得る。

【0050】

種々の実施態様において、多数のカーボンナノチューブは、約25～約500、好ましくは約60～約200のアスペクト比を有し、約3重量%～約15重量%、好ましくは約5重量%～約10重量%の酸化レベルを有する、単層、二層、または多層カーボンナノチューブ繊維からなるものを開示する。酸化レベルは、カーボンナノチューブに対して共有結合する含酸素種の重量による総量として定義される。図12は、カーボンナノチューブにおける酸化種の重量%の決定方法を説明する熱重量プロットの例である。熱重量分析法は、約5mgの乾燥させた酸化カーボンナノチューブを取り、乾燥室素雰囲気中で室温から1000℃まで5℃/分にて加熱することを含む。200℃～600℃の重量損失%を、含酸素種の重量損失%として判断する。含酸素種は、フーリエ変換赤外分光、FTIR、図13およびエネルギー分散型X線(EDX)分析を用いて定量化できる。

10

【0051】

好ましくは、繊維の中和水処理は、約4～約9、より好ましくは約6～約8のpHをもたらす。酸化されたカーボンナノチューブのマットのpHは、アルカリ溶液、例えば含水水酸化アンモニウムなどを用いて都合良く調整できる。いくつかの残留時間は、酸またはアルカリ分子がカーボンナノチューブの内部領域から外部または内部に拡散するまでの時間を考慮に入れる。繊維は、カルボン酸またはガルボニル含有種の誘導体を含む酸化種を有することができ、および、本質的に離散した個々の繊維であり、塊のように絡まらない。カルボニル種誘導体は、ケトン、4級アミン、アミド、エステル、アシルハロゲン、金属塩などを含む。

20

【0052】

金属触媒、例えば鉄、アルミニウムまたはコバルトを用いる、出来上がった状態のカーボンナノチューブは、カーボンナノチューブ内で結合したまたは封入された触媒を、5重量%と同程度の量で、多量に保有できる。これらの残留金属は、腐食を強めるので電気装置などの用途において有害となり得る。別の実施態様において、酸化繊維は、約1000ppm(百万分の1)未満、および好ましくは約100ppm未満の残留金属濃度を含有する。金属は、EDXを用いて好都合に測定される。

30

【0053】

別の実施態様において、繊維は、エタンまたはプロパンなどの小分子を搬送または貯蔵できるように開口していてもよい。

【0054】

別の実施態様において、繊維のマットは、少なくとも0.1ジーメンス/cmおよび100ジーメンス/cmまでの電気導電率を有する。導電率の好都合測定は、2枚のポリスチレンディスク間を手で押圧して圧縮した繊維マット上に1cmの間隔で銅ストリップを設けるデジタルオーム計を用いて行われる。

【0055】

別の実施態様において、繊維は有機または無機材料と混合され、材料-カーボンナノチューブ複合材料を形成する。有機材料は、エラストマー、熱可塑性物質もしくは熱硬化性物質、またはそれらの組合せなどを含むことができる(ただし、これらに限定されない)。エラストマーは、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリスチレン-ブタジエン、シリコーン、ポリウレタン、ポリオレフィンおよびポリエーテル-エステルを含むが、これらに限定されない。熱可塑性物質の例は、アモルファス熱可塑性プラスチック、例えば、ポリスチレン系、ポリアクリレートおよびポリカーボネートなど、ならびに半結晶熱可塑性物質、例えばポリオレフィン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアミド、ポリエステルなどを含む。本発明における剥離カーボンナノチューブ繊維は、低い荷重であっても材料に対して著しい強度と剛性をもたらす。これらの新たなエラストマーナノチューブ充填材料は、摩擦、接着性、粘着性、音および振動、転がり抵抗、引き裂き、すり切れ、疲労

40

50

および亀裂抵抗、ヒステリシス、大歪み効果（マリンス効果）、小歪み効果（ペイン効果）および振動もしくは周波数特性、ならびにエラストマーおよびエラストマーコンパウンドのオイルに対する耐膨張性を、改良できるか影響を及ぼすことができる。性能におけるこの変化は、タイヤ、または他の加工されたゴムもしくはゴム配合部品などの用途に対して有益である。

【0056】

別の実施態様において、カーボンナノチューブ繊維は、約0.6ナノメートルから約30ナノメートル、好ましくは約2nm～約15nm、および最も好ましくは6～12nmの平均直径を有する。単層カーボンナノチューブは可能な限り低い0.6nmの直径を有し、内壁寸法は約0.34nmである。繊維は、約50ナノメートルから約10000ナノメートル、好ましくは約400nm～約1200nmの長さを有する。

10

【0057】

別の実施態様において、カーボンナノチューブ繊維を調製するための方法は、長い時間をかけて、酸性溶液中で絡まった非分散の多層カーボンナノチューブ繊維を懸濁させ、所望により該組成物を攪拌し、懸濁したナノチューブ繊維組成物を音波処理に付しながら分散カーボンナノチューブ繊維を生成し、更なる処理に付す前に、固体/液体分離、例えば濾過などを用いるか遠心分離を用いて、得られた分散カーボンナノチューブ繊維を組成物から単離することを開示する。酸性溶液は硫酸および硝酸の混合物を含有し、この場合において、硝酸は、約10wt%～約50wt%、好ましくは約15wt%～約30wt%の無水ベースで存在する。方法はまた、カーボンナノチューブ繊維が、懸濁したナノチューブ繊維組成物においてゼロよりも大きく約4重量%未満の濃度で存在し、好ましくは1～2%の濃度で存在することを含む。約2重量%を超えると、カーボンナノチューブは相互に作用し、粘度が急激に上昇し、攪拌および音波処理が不均一となり、このことは、繊維の不均一な酸化をもたらす得る。

20

【0058】

別の実施態様において、カーボンナノチューブ繊維を調製する方法は、音波処理が懸濁組成物において約200～約600ジュール/グラム、好ましくは、懸濁組成物において約250～約350ジュール/グラムのエネルギー入力で行われることを含む。懸濁組成物において、約600ジュール/グラムよりも大きい音波エネルギーの大きな超過がある場合、この過剰なエネルギーは、繊維に損傷をもたらす可能性があり、材料-繊維複合材料などの用途における最適な性能に関して、長さが極めて短くなる可能性がある。

30

【0059】

別の種々の実施態様において、カーボンナノチューブ繊維を製造する方法は、酸性溶液中の懸濁したナノチューブ繊維組成物が、約15～約65、好ましくは約25～約35の特定の温度環境にて管理されることを含む。酸媒体において約65よりも高い場合、酸化の速度は極めて急速となり、チューブ長さの激しい低下がもたらされることを上手く制御できず、繊維の濾過が極めて困難になる。約15よりも低い場合、繊維を経済的に生産するための酸化速度が極めて遅くなる。

【0060】

別の実施態様において、カーボンナノチューブ繊維を調製する方法は、バッチ、セミ-バッチまたは連続法を含む。連続法は、剥離されたカーボンナノチューブ製品を濾過および洗浄するための遠心分離器および異なるエネルギー入力を備える循環ポンプと併用される温度制御された超音波発生セルを用いることを含む。

40

【0061】

別の実施態様において、カーボンナノチューブ繊維を調製する方法は、組成物が約1時間～約5時間、好ましくは約2.5～約3.5時間、酸性溶液と接触することを含む。時間および温度間隔の選択は、最終用途について要求される剥離カーボンナノチューブの酸化度によりもたらされる。更なる処理の前に、酸組成物から、得られる分散カーボンナノチューブを単離した後、マットは少なくとも10重量%の水を含有し得る。この方法は、他の材料における後剥離を促進する。分散カーボンナノチューブ繊維は、導入されたナノ

50

チューブの初期充填から少なくとも30%の収率で製造され、好ましい収率は>80%である。

【実施例】

【0062】

例1

酸化されたカーボンナノチューブを製造するための実例となる方法は以下の通りである：97%の硫酸と3%の水を含有する3リットルの硫酸、および70%の硝酸と30%の水を含有する1リットルの濃硝酸を、超音波発生装置と攪拌器を装着する10リットルの、温度制御された反応槽内へ添加する。25 に保持された温度と酸混合物を攪拌しながら、400gの非分散カーボンナノチューブ（グレードFlow tube 9000、CNa 10 n o社製）を反応槽内へ投入する。超音波発生装置の出力を130~150ワットに設定し、反応を3時間連続させる。3時間後、粘性溶液を、5ミクロンのフィルターメッシュを備えるフィルターへ移動させ、100psiの圧力を用いる濾過によって酸混合物の多くを除去する。濾過ケーキを4リットルの脱イオン水で1回洗浄し、続いて、pH>9で4リットルの水酸化アンモニウム溶液を用いて1回洗浄し、次いで、4リットルの脱イオン水であと2回洗浄する。最終洗浄において結果として得られるpHは>4.5である。フィラーケーキの小サンプルを、4時間100 にて真空中で乾燥させ、前述のようにして熱重量分析を行う。繊維上における酸化種の量は、8重量%である。

【0063】

例2

異なるカーボンナノチューブグレード（Flow tube 20000）に関するカーボンナノチューブ酸化の対照例は図12に示され、該図は、25 にて酸混合物と複数回接触し、その後、酸混合物から分離され、脱イオン水で洗浄され乾燥される、Flow tube 20000の重量損失を示す。

【0064】

ある実施態様において、繊維は、少なくとも1種の修飾剤または少なくとも1種の界面活性剤で、少なくとも部分的にまたは十分に表面修飾されるか被覆される。表面修飾剤もしくはコーティングもしくは界面活性剤は、カーボンナノチューブ繊維に対して、水素結合、共有結合、またはイオン結合する。これらに限定されないが、適当な界面活性剤は、イオンおよび非イオン界面活性剤、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、およびPLURONICSを含む。カチオン界面活性剤は、非極性媒体、例えばクロロホルムおよびトルエンなどにおける分散に主に使用される。他の種類の分子、例えば、シクロデキストリン、ポリサッカライド、ポリペプチド、水溶性ポリマー、DNA、核酸、ポリヌクレオチド、およびポリマー、例えばポリイミドおよびポリビニルピロリドンなどは、酸化カーボンナノチューブを再分散させるのに使用できる。更に、表面改質またはコーティングは実質的に均一であってもよい。

【0065】

別の実施態様において、少なくとも部分的または完全に表面修飾された繊維は、少なくとも1種の有機もしくは無機材料で更に混合もしくはブレンドおよび/または超音波分解され、材料-ナノチューブ繊維組成物を形成する。説明に役立つ例として、カーボンナノチューブは8重量%のレベルまで酸化され、12nmの平均チューブ径と600nmの平均長さを備え、種々の材料内へ混合される。1実施態様において、1重量%の繊維は、商業的に入手できるグッドイヤー製のスチレン-ブタジエン（SBR）ポリマーと混合される。これは、表1においてSBR 1% MWNTと付されたものである。別のアプローチにおいて、マスターバッチ（MB）は、SBRと10重量%繊維の濃縮物から製造され、のちに更なるSBRと熔融混合して1重量%の繊維含有量がもたらされる。これは、表1および図14におけるSBR 1% MWNT MBと付されている。繊維を有さないSBRのコントロールは、正確に同じ熱履歴の下で製造され、同じ硬化パッケージを有する。硬化パッケージは、酸化亜鉛、ステアリン酸、硫黄およびt-ブチルベンゾチアゾールスルホンアミドを含有する。

【 0 0 6 6 】

硬化後、 25 で $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ の初期歪み速度を有する引張試験機を用いて、フィルムを 25 にて引張試験に付した。引張弾性率は、引張試験初期おける歪みに対する工学応力の比である。工学応力は、荷重を試験片の初期断面積で除したものである。歪みは、装置のクロスヘッドによって横断した距離をグリップ間の初期間隔で除されたものとして定義される。

【 0 0 6 7 】

【表 1】

表 1 硬化 SBR および MWNT を有する SBR の引張特性

材料	平均弾性率 (MPa)	平均強度(MPa)	破断までの平均ひずみ
SBR	1.22	0.64	2.8
SBR+1% MWNT	1.58	0.94	2.4
SBR+1% MWNT MB	1.63	0.97	1.7

10

【 0 0 6 8 】

引張弾性率の値における 30% の増加、および引張強度における 50% の増加が、本発明による酸化カーボンナノチューブを 1 重量%用いることで得られる。これらの特性は、改良された摩耗をもたらすのに重要な要素である。

20

【 0 0 6 9 】

別のエラストマー（この場合、半結晶性プロピレン - エチレンコポリマー（ダウケミカル社製の Versify 樹脂））を使用して、溶融混合および固化の後、 1 重量%変性チューブを含有するエラストマーは、約 50% の強度における向上をもたらした（図 15 参照）。

【 0 0 7 0 】

別の実施態様において、エラストマーナノチューブ繊維組成物、特に、一般に天然または合成ゴムと称されるエラストマー、あるいはゴム化合物（例えば、カーボンまたはケイ素などの充填剤の添加を伴う）から製造される材料は、表面修飾剤または界面活性剤が、配合物中のエラストマーおよび/または単離した繊維あるいは充填剤に対して、化学的または物理的（または化学的および物理的に）結合することを含む。

30

【 0 0 7 1 】

別の実施態様において、材料 - ナノチューブ繊維組成物は、繊維表面修飾剤または界面活性剤が、材料および/または繊維に化学的に結合することを含む。例として、オレイルアミン（1 - アミノ - 9 - オクタデセン）は、カルボン酸基を含有するカーボンナノチューブと反応してアミドを形成できる。ビニル含有ポリマー材料、例えばスチレン - ブタジエンに対して、アミド修飾カーボンナノチューブ繊維を添加し、それに続いて、過酸化物または硫黄などを含有する架橋剤を添加することで、ビニル含有ポリマーは、カーボンナノチューブのアミド官能基に共有的に結合できる。

【 0 0 7 2 】

別の実施態様において、少なくとも部分的、または十分に表面修飾された繊維は、少なくとも 1 種のエポキシと混合またはブレンドされ、エポキシナノチューブ繊維組成物を形成できる。この例において、酸化カーボンナノチューブを、超音波発生装置および機械的混合器を用い、高温にて、ビスフェノール F エポキシ中に分散させる。エポキシは、テトラエチレンテトラアミンを用い 2 時間 110 にて硬化する。引張試験の結果を、表 2 に示す。

40

【 0 0 7 3 】

【表 2】

表 2

サンプル	%CNT	弾性率 psi	応力 bk	伸び Bk %
ビスフェノールF	0	152330	10040	10.7
ビスフェノールF + 0.4%wt 繊維	0.4	194190	12275	12

【0074】

10

本発明における材料 - カーボン繊維複合材料の疲労特性は、カーボンナノチューブを用いずに試験された材料の疲労亀裂破損耐性の少なくとも2倍から約20倍までの疲労亀裂破損耐性を示す。疲労亀裂破損耐性に関する通例の試験方法は、犬の骨型の試験片を用いおよび、該試験片の長さの中央に試験片の1/10幅で、刃物を用いてノッチを付して行う。試験片は、破断するまでの単調荷重の下で決定される降伏応力よりも低い最大応力で振動に付される。与えられた荷重履歴の下、破損するまでのサイクル数を記録する。

【0075】

別の実施態様において、エポキシ/ナノチューブ繊維組成物は、同じ次元におけるカーボンナノチューブを用いずに試験されたエポキシの少なくとも2/3 ~ 1/3の少なくとも1次元において膨張係数を有する。実例は以下のように説明される：

20

E R L 4 2 2 1 (脂環式エポキシ樹脂、ダウケミカル社)を、本発明における酸化繊維の1重量%と混合する。その後、それを180℃にて2時間、無水E C A 1 0 0 (ダウケミカル社)と混合させ硬化させた。8.4 × 10⁻⁵ m/m/ の値をもたらす、カーボンナノチューブを用いずに同様に硬化させた対象物と比べて、ブランクは、4.5 × 10⁻⁵ m/m/ の厚さ方向線熱膨張係数をもたらす。

【0076】

別の実施態様において、ナノチューブ繊維は、少なくとも1種の材料および無機ナノプレートとさらに混合またはブレンドおよび/または超音波処理に付され、材料ナノチューブ繊維およびナノプレート組成物を形成する。材料はエラストマー、熱可塑性物質および熱硬化物質であることができる。ナノプレートは、例えば、クレー、リン酸塩含有遷移金属またはグラフェン構造であってもよい。ナノプレートは、20nm未満の個々のプレート厚さを有する。本発明におけるナノチューブ繊維は、個々のナノプレート間に分散できる。

30

【0077】

本開示における酸化および剥離カーボンナノチューブは、カーボンナノチューブが束内に凝集する場合には明かにされない、個々のカーボンナノチューブにより提供される物理的特性の利点を有する。例えば、種々の実施態様において、酸化および剥離カーボンナノチューブは、キャパシタ、バッテリー、光電池、センサ、膜、静電デシペータ、電磁シールド、ビデオディスプレイ、医薬および医療機器、ポリマー複合材料、種々の接着剤およびガス貯蔵容器を含む用途の幅広い範囲で有利に使用され得る。種々の実施態様において、酸化および剥離カーボンナノチューブは、例えば、インクジェット印刷、噴霧、コーティング、溶融押出、熱成形、ブロー成形、フィルム発泡、発泡および射出成形を含む製造及び組立技術においても使用できる。

40

【0078】

更なる例

以下に記載される種々の実施態様は、カーボンナノチューブについて言及する。特に、種々の実施態様において、束状カーボンナノチューブは、ここに記載された方法に従い束が解かれ、剥離されたカーボンナノチューブ固形物を製造できる。束が解かれたカーボンナノチューブは、任意の既知の方法、例えば、化学的蒸着、レーザーアブレーションおよび高圧一酸化炭素合成 (H i P c o) から製造できる。束状カーボンナノチューブは、例

50

えば、すす、粉末、繊維およびバッキーペーパーを含む種々の形態で存在できる。更に、束状カーボンナノチューブは、任意の長さ、直径またはキラリティーを有し得る。カーボンナノチューブは、それらのキラリティーおよび層の数に基づきセミメタリック、半導体または非金属であってもよい。種々の実施態様において、束状および/または剥離カーボンナノチューブは、例えば、単層カーボンナノチューブ(SWNT)、二層カーボンナノチューブ(DWNT)、多層カーボンナノチューブ(MWNT)、短縮カーボンナノチューブ、酸化カーボンナノチューブ、官能化カーボンナノチューブおよびそれらの組合せを含み得る。当業者は、特定の種類のカーボンナノチューブを用いる以下に参照される具体的な実施態様の多くは、他の種類のカーボンナノチューブを用いる開示の精神及び範囲内で同等に実践され得ることを認識するであろう。

10

【0079】

本開示における官能化カーボンナノチューブは、一般に、上述された任意のカーボンナノチューブ種の化学的な修飾に言及する。このような修飾は、ナノチューブ末端、側壁または両方を含むことができる。これらに限定されないが、化学修飾は、共有結合、イオン結合、化学吸着、インターカレーション、界面活性剤相互作用、ポリマーラッピング、切断、溶媒和およびそれらの組合せを含み得る。ある実施態様において、カーボンナノチューブは、剥離される前に官能化されてもよい。別の実施態様において、カーボンナノチューブは剥離された後に官能化されてもよい。

【0080】

ある実施態様において、カーボンナノチューブは、電気活性材料と更に会合してもよく官能化されてもよい。ある実施態様において、電気活性材料は、遷移金属、例えばRu、Ir、W、Mo、Mn、Ni、およびCo等の酸化物であってもよい。ある実施態様において、電気活性材料は、導電性ポリマー、例えばポリアニリン、ポリビニルピロールまたはポリアセチレンである。ある実施態様において、電気活性材料は、カーボンナノチューブに結合する複数のナノ粒子群またはナノ粒子であってもよい。例えば、ある実施態様において、電気活性ナノ粒子は、材料、例えば SnO_2 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、ケイ素ナノチューブ、ケイ素ナノ粒子およびそれらの種々の組合せを含む。電気活性材料と会合するまたは電気活性材料で官能化されるカーボンナノチューブは電気導電性を含む用途に対して特に有効である。

20

【0081】

ここに参照するカーボンナノチューブのあらゆる実施態様は、開示の精神及び範囲内で改良され、例えば、無機または好物ナノチューブを含む他のチューブ状のナノ構造に置き換えても良い。無機または鉱物ナノチューブは、例えば、ケイ素ナノチューブ、窒化ホウ素ナノチューブおよびナノチューブ構造においてヘテロ原子置換を有するカーボンナノチューブを含む。種々の実施態様において、ナノチューブは、成分、例えば、炭素、ケイ素、ホウ素および窒素を含み得る。更なる実施態様において、無機または鉱物ナノチューブは、また、金属および非金属成分を含み得る。例えば、ある実施態様において、無機または鉱物ナノチューブは、金属、有機化合物および無機化合物と会合できる。会合は、無機または鉱物ナノチューブの内部または外部で行われ得る。外部会合は、物理的会合、例えばファンデルワールス会合であることができる。これらの材料の外部会合は、ナノチューブ外部へのイオン結合または共有結合も含み得る。

30

40

【0082】

種々の実施態様において、本開示は剥離カーボンナノチューブを含有する組成物を開示する。剥離カーボンナノチューブは、剥離状態で該カーボンナノチューブを保持する連続的なマトリックス中では分散しない。説明に役立つ連続的なマトリックスは、例えば、カーボンナノチューブを少なくとも部分的または十分な剥離状態で保持する溶液またはポリマーマトリックスを含む。種々の実施態様において、剥離カーボンナノチューブは、カーボンナノチューブマットを含有する。同様に、本開示における剥離カーボンナノチューブは、溶液から一度取り出されると再び凝集し得る当該技術分野において現在既知の剥離したカーボンナノチューブとは区別される。

50

【 0 0 8 3 】

本開示における剥離カーボンナノチューブは、カーボンナノチューブが束の内部で凝集する際には明白でない個々のカーボンナノチューブによりもたらされる物理的特性を活用する。例えば、種々の実施態様において、剥離カーボンナノチューブは、キャパシタ、バッテリー、光電池、センサ、膜、静電デシベータ、電磁シールド、ビデオディスプレイ、医薬および医療機器、ポリマー複合材料およびガス貯蔵容器を含む用途の幅広い範囲で有利に使用され得る。種々の実施態様において、剥離カーボンナノチューブは、例えば、インクジェット印刷、噴霧、コーティング、溶融押出、熱成形、ブロー成形および射出成形を含む製造及び組立技術においても使用できる。

【 0 0 8 4 】

種々の実施態様において、剥離カーボンナノチューブは単層カーボンナノチューブ、二層カーボンナノチューブ、多層カーボンナノチューブおよびそれらの組合せであってもよい。ある実施態様において、カーボンナノチューブは完全長カーボンナノチューブである。

【 0 0 8 5 】

ある実施態様において、カーボンナノチューブは、触媒残基、ナノチューブでないカーボン、およびそれらの種々の組合せを実質的に有さない。ある実施態様において、カーボンナノチューブは精製されて触媒残基およびナノチューブでないカーボンを除去される。このような精製は、カーボンナノチューブの剥離を行う前または後に行われ得る。

【 0 0 8 6 】

種々の実施態様において、剥離カーボンナノチューブは、一般に、約 0.7 nm ~ 約 20 nm の直径を有する。ある実施態様において、単層カーボンナノチューブは、一般に、約 0.7 nm ~ 約 10 nm の直径であり、一方で、多層ナノチューブは、一般に、約 10 nm よりも大きな直径であり、約 100 nm 以下の直径である。ある実施態様において、剥離カーボンナノチューブは、約 1 nm ~ 約 10 nm の直径を有する。ある実施態様において、剥離カーボンナノチューブは、約 10 nm ~ 約 100 nm の直径を有する。

【 0 0 8 7 】

カーボンナノチューブの長さは、ある実施態様において、約 500 nm ~ 約 10 mm と幅があり、ある実施態様においては約 500 nm ~ 1 mm と幅があり、ある実施態様においては約 500 nm ~ 500 μ m と幅があり、ある実施態様においては約 500 nm ~ 1 μ m と幅があり、およびそれらの部分的な範囲でもある。ある実施態様において、剥離カーボンナノチューブは、該カーボンナノチューブが製造される束状カーボンナノチューブの平均長さとは本質的に変わらない平均長さを有する。すなわち、ある実施態様において、カーボンナノチューブは、剥離の間に短くならない完全長カーボンナノチューブである。ある実施態様において、剥離カーボンナノチューブは束状カーボンナノチューブから調製され、剥離カーボンナノチューブは、束状カーボンナノチューブが有するよりもより狭い長さの分布を有する。すなわち、剥離カーボンナノチューブ長の部分的な範囲は、長さの分布を有する束状カーボンナノチューブの集団から得ることができる。

【 0 0 8 8 】

カーボンナノチューブは、ある実施態様において、少なくとも約 60 の直径に対する長さの比（アスペクト比）を有し、別の実施態様において少なくとも 100 の比を揺する。ある実施態様において、剥離カーボンナノチューブは、束状カーボンナノチューブから調製され、剥離カーボンナノチューブは、束状カーボンナノチューブが有する直径よりもより狭い直径の分布を有する。すなわち、剥離カーボンナノチューブ直径の部分的な範囲は、直径の分布を有する束状カーボンナノチューブの集団から得ることができる。

【 0 0 8 9 】

種々の実施態様において、剥離カーボンナノチューブは、キラリティーにより更に分離される。例えば、束状カーボンナノチューブを剥離する工程において、特定のキラリティーまたは様々なキラリ型の剥離カーボンナノチューブが製造され得る。例えば、ある実施態様において、製造される剥離カーボンナノチューブは、メタリック、セミ - メタリック

10

20

30

40

50

または半導体であってもよい。

【0090】

ある実施態様において、剥離カーボンナノチューブは更に官能化される。官能化は、剥離前または剥離後に行われ得る。しかしながら、出願人は、それらの束状の同等の物と比べて剥離されたカーボンナノチューブにおいて得ることができるより大きな表面積を利用することで、剥離後の官能化が有利であることを予想する。ある実施態様において、剥離カーボンナノチューブは、上記詳細のように、カーボンナノチューブに結合する電気活性材料を含むように官能化される。

【0091】

ある実施態様において、剥離カーボンナノチューブを調製するための方法は、ナノ結晶性材料の初期量を含有する溶液中にカーボンナノチューブを懸濁させ、溶液から剥離カーボンナノチューブの初期量を沈殿させ、剥離カーボンナノチューブの初期量を単離することを含む。

10

【0092】

ある実施態様において、剥離カーボンナノチューブを調製するための方法は、ヒドロキシアパタイトを含有する溶液中にカーボンナノチューブを懸濁させ、溶液から剥離カーボンナノチューブを沈殿させ、剥離カーボンナノチューブを単離することを含む。

【0093】

ある実施態様において、剥離カーボンナノチューブを調製するための方法は、ナノロッド材料を含有する溶液中にカーボンナノチューブを懸濁させ、溶液から剥離カーボンナノチューブを沈殿させ、剥離カーボンナノチューブを単離することを含む。

20

【0094】

方法のある実施態様において、カーボンナノチューブは、剥離カーボンナノチューブの単離後の調製工程においてさらに配向されてもよい。ある実施態様において、剥離カーボンナノチューブは、例えばマット、フィルム、繊維、布、不織布またはフェルトなどの形態に成形される。

【0095】

剥離カーボンナノチューブに関する説明に役立つ工程は以下に記載される。カーボンナノチューブは、 ϵ -ブチルアンモニウムヒドロキシドなどの界面活性剤で処理したリン酸ジルコニウムのナノプレートを用いて効果的に剥離できる。カーボンナノチューブおよびナノプレートは、短時間音波処理に付され、水性媒体中でカーボンナノチューブの完全な剥離が得られる。音波処理後の混合物のイオン強度を制御することにより、剥離カーボンナノチューブは、例えば遠心分離などの簡単な分離技術により得ることができる。遠心および分離後のカーボンナノチューブは、無秩序で存在するが、塊状の状態ではなく、および、別の界面活性剤の添加により容易に再懸濁できる。再懸濁に関して適当な界面活性剤は、例えば、イオン性界面活性剤および非イオン性界面活性剤、例えば、ポリビニルピロリドン、ドデシル硫酸ナトリウムおよびPLURONICSが含まれる。カチオン界面活性剤は、非極性媒体、例えばクロロホルムおよびトルエンなどに分散させるのに使用され得る。懸濁液に電位を施すことは、イオン強度を調整することと共に使用されるか、イオン強度の調整の代わりに使用され得る。

30

40

【0096】

上記方法は単層カーボンナノチューブをきれいに分離するのに使用できるが、多層カーボンナノチューブおよび特に酸化された多層カーボンナノチューブは、それらのイオン電位のより広い範囲に起因して、きれいに分離できないかもしれない。その結果、多層カーボンナノチューブが使用される場合、剥離カーボンナノチューブからリン酸ジルコニウムの分離を行うことは困難である。さらに、リン酸ジルコニウムは特に酸中に溶解することが困難であり（溶解度 = 0.12 mg/L、6 M HCl中）、および剥離カーボンナノチューブを単離した後であっても単純に酸洗浄することにより一般的に除去できない。

【0097】

種々の実施態様において、剥離カーボンナノチューブを調製するための方法は、若干の

50

ナノ結晶性材料と界面活性剤を共に含有する溶液を用いることを更に含む。界面活性剤は、可溶化に役立つものとしてカーボンナノチューブ技術においてよく知られている。学説またはメカニズムにとらわれずに、出願人は、界面活性剤が剥離カーボンナノチューブの調製に使用される場合、界面活性剤がカーボンナノチューブの初期の可溶化または懸濁において有用であり得ることを信じる。その後、剥離カーボンナノチューブの沈殿が行われる。本開示における種々の実施態様において、界面活性剤は、例えば、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、または水酸化テトラアルキルアンモニウムを含む。ある実施態様において、界面活性剤は、カーボンナノチューブを剥離するのに使用されるナノ結晶性材料の表面も修飾し得る。

【0098】

10

一般に、剥離カーボンナノチューブは、ナノ結晶性材料を含有する溶液から剥離カーボンナノチューブを沈殿させることによる本開示の実施態様に従い調製される。ある実施態様において、溶液のイオン強度は、剥離カーボンナノチューブの沈殿を誘発するまで調整される。ある実施態様において、溶液の電位は、剥離カーボンナノチューブの沈殿を誘発するまで調整される。ある実施態様において、溶液のpHは、剥離カーボンナノチューブの沈殿を誘発するまで調整される。

【0099】

ある実施態様において、カーボンナノチューブを剥離する方法は、カーボンナノチューブ懸濁液にリリース種(release species)を添加し、イオン強度を調整し、剥離カーボンナノチューブを沈殿させることを含む。ある実施態様において、イオン強度は、イオン種、例えばKCl溶液などを用いて調整できる。当業者は、イオン強度の調整にイオン種を用いることの利点を認識できるが、非イオン種、例えば有機化合物は同様にイオン強度の調整に使用できる。ある実施態様において、電磁場は、リリース種を用いるイオン強度の調整と併用してあるいはその代わりに、剥離カーボンナノチューブの懸濁液に施され、剥離カーボンナノチューブの沈殿を誘発させる。リリース種は有機または無機化合物であることができる。

20

【0100】

沈殿後、剥離カーボンナノチューブは、例えば、遠心分離、濾過または沈殿のような単純な分離技術によって単離できる。分離した、剥離カーボンナノチューブは無秩序で存在するが、非凝集状態であり、例えば、液体またはポリマー溶融体などの種々の媒体中に容易に再分散できる。ある形態において、再分散は、界面活性剤の添加によって促進され得る。好適な界面活性剤には、限定されるものではないが、イオン性および非-イオン性界面活性剤の両方、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムおよびPLURONICSが含まれる。カチオン性界面活性剤は、例えば、クロロホルムおよびトルエンのような非-極性媒体中の分散に主に使用される。上述したように、他の種類の分子、例えば、シクロデキストリン、ポリサッカライド、ポリペプチド、水溶性ポリマー、DNA、核酸、ポリヌクレオチド、ならびにポリマー、例えばポリイミドおよびポリビニルピロリドンなどを用いて、ある態様における剥離カーボンナノチューブを再分散するのに使用できる。

30

【0101】

40

ある態様において、第2の量の剥離カーボンナノチューブをカーボンナノチューブの懸濁液から沈殿し得る。例えば、ある形態において、第2の量のナノ結晶性材料を懸濁液に添加すると、第2の量の剥離カーボンナノチューブの沈殿が生じる。ある態様において、第1の量のカーボンナノチューブおよび第2の量のカーボンナノチューブは、例えば、異なる平均長、直径またはキラリティーなどの、互いに異なる特性を有する。カーボンナノチューブ画分の繰り返される沈殿は、必要に応じて何回でも繰り返し得る。

【0102】

ある形態において、方法は剥離カーボンナノチューブから残余のナノ結晶性材料を除去することを更に含む。ある形態において、カーボンナノチューブは、ナノ結晶性材料を除去した後にも剥離したままである。したがって、カーボンナノチューブを完全に剥離する

50

と、それはもはや束になるような傾向はない。ある実施態様において、ナノ結晶性材料は、剥離カーボンナノチューブを洗浄することによって除去され得る。ある実施態様において、カーボンナノチューブは酸で洗浄され、ナノ結晶性材料を除去し得る。

【0103】

ナノ結晶性材料の除去後のカーボンナノチューブの再分散性は、界面活性剤濃度およびリリース種の添加速度を変化させることによって制御し得る。したがって、再分散性は、剥離カーボンナノチューブの沈殿速度を変化させることによって制御し得る。換言すれば、ある実施態様において、カーボンナノチューブ沈殿の動力学速度はナノ結晶性材料の除去に続くその再溶解の速度に影響を与える。

【0104】

本開示における種々の実施態様において、カーボンナノチューブは、音波処理などのエネルギーを加えて個々のカーボンナノチューブ間に散在させる、例えばナノロッド、ナノプレートまたはナノウィスカーなどの結晶形態を有するナノ結晶性材料を用いてカーボンチューブの束から剥離される。ナノロッドは、ロッド様結晶性形態での結晶化を誘導し得る任意の無機または有機化合物を含む。ナノウィスカーは、ウィスカー様結晶性形態での結晶化を誘導し得る任意の無機または有機化合物を含む。種々の実施態様において、ナノ結晶性材料は、例えば、クレー、グラファイト、無機結晶性材料、有機結晶性材料およびそれらの種々の組合せを含み得る。

【0105】

ある実施態様において、剥離カーボンナノチューブを調製する方法は、ヒドロキシアパタイトを含有する溶液にカーボンナノチューブを懸濁させ、溶液から剥離カーボンナノチューブを沈殿させ、次の処理で剥離したカーボンナノチューブを単離することを含む。

【0106】

種々の実施態様において、ナノ結晶性材料は、例えば、ヒドロキシアパタイトおよびヒドロキシアパタイト誘導体であってもよい。ヒドロキシアパタイト誘導体には、例えば、フルオロアパタイトが含まれる。ある形態において、ヒドロキシアパタイトは、例えば、ナノロッド、ナノプレートおよびナノウィスカーのような結晶性形態を有する。ある形態において、方法は、剥離カーボンナノチューブからヒドロキシアパタイトを除去することを更に含む。ある実施態様において、除去することは、例えば、単離した後に酸を用いて剥離カーボンナノチューブを洗浄することを介して行い得る。

【0107】

種々のサイズのナノ結晶性材料は、カーボンナノチューブを剥離するのに使用できる。ある実施態様において、ナノ結晶性材料は、剥離前の試料に存在する最長のカーボンナノチューブよりもサイズにおいて等しいかまたは大きいものであり得る。かかる形態において、剥離カーボンナノチューブは、例えば、KClのようなリリース種の添加後に分離した画分中に得ることができる。他の形態において、ナノ結晶性材料は、剥離前の試料中に存在する最長のカーボンナノチューブ以下のサイズを有する。この場合において、ナノ結晶性材料のサイズ以下のカーボンナノチューブは、カーボンナノチューブ懸濁液から分離できる。種々の形態において、より大きいまたはより小さいサイズのナノ結晶性材料は、カーボンナノチューブ懸濁液に添加され、種々のカーボンナノチューブサイズを有するカーボンナノチューブ画分を剥離できる。

【0108】

種々の実施態様において、剥離カーボンナノチューブは、さらに精製され、例えば、残余の金属触媒および非-ナノチューブカーボン残余のような不純物を除去する。さらなる精製は、剥離カーボンナノチューブを用いれば、該剥離カーボンナノチューブに存在する比較的大きな表面積に起因して、束状のカーボンナノチューブに対して行う精製よりもより簡単に行われる。精製技術は、例えば、高温（例えば、約200～約400）での酸化または酸抽出により金属不純物を除去する常套の技術を含む。剥離カーボンナノチューブから金属不純物を抽出するために使用し得る例示的な酸には、例えば、種々の濃度の塩酸、臭化水素酸、硝酸、クロロスルホン酸およびリン酸ならびにそれらの種々の組合

10

20

30

40

50

せが含まれる。一般的に、酸および不純物は、水、有機溶媒またはそれらの組合せを用いた濯ぎによって、剥離カーボンナノチューブから除去される。ある実施態様において、超臨界流体、例えば高圧CO₂など、または炭化水素、例えば、プロパンまたはブタンなどを、剥離カーボンナノチューブから不純物を除去するのに使用してもよい。

【0109】

種々の実施態様において、剥離カーボンナノチューブを製造する方法は、少なくとも1つの官能基を有する剥離カーボンナノチューブの誘導化を更に含む。誘導化は、剥離が生じる前か後に生じ得る。カーボンナノチューブを誘導化する膨大な数の方法が当業者に知られている。例えば、ジアゾニウム化学は、カーボンナノチューブ上に、そのうちのいずれかはさらなる官能化を有し得るアルキルまたはアリール基を導入するのに使用できる。さらなる形態において、アンモニア液中のリチウムでナノチューブを処理し、続いて、ハロゲン化アルキルと反応させることは、カーボンナノチューブをアルキル化させるのに使用できる。例えば、ピリジンのような触媒存在下、フッ化カーボンナノチューブとアンモニアまたはアミンの反応は、アミン含有官能基を介してナノチューブを官能化させるのに使用できる。同様に、フッ化カーボンナノチューブは、エーテル結合OR（式中、Rはアルキル、アリール、アシルおよびアリールアシル基のいずれかの組合せ）を有するように官能化できるヒドロキシル-含有基で官能化されてもよい。さらに、Rは、例えば、ハロゲン、チオール、アミノ基および他の常套の有機官能基を用いて、さらに官能化されてもよい。さらに、カーボンナノチューブは、チオール、アルキル置換チオール、アリール置換チオールおよびハロゲンを用いて直接的に官能化されてもよい。

【0110】

ある実施態様において、第1の量または第2の量の剥離カーボンナノチューブは、例えば、キラリティー、直径または全長のような物理学的特性によって選択的に沈殿させられる。種々の形態において、カーボンナノチューブは、ナノプレートの形態のナノ結晶性材料を用いて剥離され、その後、キラリティー、ナノチューブ全長またはナノチューブ直径によってさらに分離される。種々の形態において、カーボンナノチューブは、ナノロッドの形態のナノ結晶性材料を用いて剥離され、その後、キラリティー、ナノチューブ全長またはナノチューブ直径によってさらに分離される。種々の形態において、カーボンナノチューブは、ナノウィスカーの形態のナノ結晶性材料を用いて剥離され、その後、キラリティー、ナノチューブ全長またはナノチューブ直径によってさらに分離される。剥離カーボンナノチューブがどのように調製されたかに関係なく、キラリティー、全長または直径による分離は、カーボンナノチューブを単離した後により容易となり得る。

【0111】

ある実施態様において、キラリティー、全長または直径によるカーボンナノチューブの直接的分離は、さらなる剤と組み合わせたナノ結晶性材料の選択によって行われ得る。例えば、単独またはキラルな界面活性剤および/またはポリマーと組み合わせたナノ結晶性材料を用いることにより、全長、直径、キラリティー、型、および例えば酸化状態および/または欠陥構造のような機能性に基づいて、剥離カーボンナノチューブを分離することが許容され得る。

【0112】

ある実施態様において、カーボンナノチューブの懸濁液は、キラリティーによって剥離カーボンナノチューブの選択的な沈殿を生させるキラル剤をさらに含む。キラル剤は、例えば、界面活性剤、ポリマーおよびそれらの組合せを含む。キラル剤は、動電クロマトグラフィーにおけるエナンチオマーの分離に有用とされている、例えばR,R-酒石酸、およびポリ乳酸のエナンチオマーのような分子を含む。ある実施態様において、キラル剤は、単一キラリティーまたは限られた数のキラル配置の剥離カーボンナノチューブを、多くのカーボンナノチューブキラリティーを含有するカーボンナノチューブの混合物から分離するのに使用され得る。ある実施態様において、キラル剤は、カーボンナノチューブの分散を助け、かつキラル分離を促進する界面活性剤であってもよい。キラル剤は、カーボンナノチューブ表面に会合するかまたは化学的に結合し得る。ある実施態様において、キ

ラリティーによって分離されたカーボンナノチューブは、電子型（すなわち、金属性、半 - 金属性および半 - 電導性）によっても分離される。

【 0 1 1 3 】

決まったキラリティーを有するポリマーおよび/または界面活性剤を用いることによって、剥離した金属性、半 - 金属性または半 - 電導性カーボンナノチューブの分離した集合を得ることができる。メカニズムまたは理論によって拘束されることなく、出願人は、決まったキラリティーのポリマーおよび/または界面活性剤が、相補的なキラリティー型のカーボンナノチューブを優先的に包むと考えている。本明細書中で前記した選択的なカーボンナノチューブの沈殿によって、カーボンナノチューブをキラリティーによって選択的に分離し得る。選択的なカーボンナノチューブの沈殿は、ナノ結晶性材料の存在下または不存在下のいずれかで起こり得る。分離技術、例えば、溶媒/非 - 溶媒添加 (solvent/non-solvent addition)、同時 - 界面活性剤添加 (co-surfactant addition)、および温度差勾配 (differential temperature gradient) などは、カーボンナノチューブのキラル集合を選択的に沈殿させるのに使用できる。種々の実施態様において、キラルポリマーおよび/または界面活性剤は、タクチック分子の混合物であってもよい。低温分解温度を有するタクチックポリマー、例えば、ポリプロピレンカーボネートなどを使用することにより、単離した、剥離カーボンナノチューブは、ポリマーの熱分解により容易に回収できる。例えば、ポリプロピレンカーボネートは、カーボンナノチューブに損傷を与えることなく約 300 未満で熱的に分解できる。更なる実施態様において、タクチック分子は炭化水素溶媒、例えばトルエンまたはデカリン中に溶解した混合物であってもよい。例示的なタクチックポリマーは、例えば、アタクチックポリスチレン、イソタクチックポリスチレン、シンジオタクチックポリスチレン、d および l ポリ乳酸、d および l ポリプロピレンカーボネートなどを含む。さらに、ポリマー中のカーボンナノチューブは、当業者に既知の種々の方法により配向および整列できる。

【 0 1 1 4 】

キラルポリマーを用いることによるキラリティーによってカーボンナノチューブを分離する技術は、連続分離用のクロマトグラフィーカラムまで更に拡張できる。例えば、キラルポリマーに包まれたカーボンナノチューブは、クロマトグラフィーカラムに適用され、ついで、キラリティーによって分離され得る。あるいは、キラル剤を欠く剥離カーボンナノチューブの懸濁液は、キラル固定相を有するクロマトグラフィーカラムに適用され得る。別の実施態様において、キラリティーによる分離は、キラル固定相と種々のカーボンナノチューブキラリティーとの選択的相互作用に基づく。

【 0 1 1 5 】

更なる実施態様において、キラルポリマーおよび/または界面活性剤の包みを有するかまたは有さない剥離カーボンナノチューブは、剥離カーボンナノチューブの溶液に電位を加えることによって電子型により分離され得る。例えば、剥離した金属性カーボンナノチューブは、収集および分離するための電位に向けて移動するであろう。

【 0 1 1 6 】

本開示におけるある実施態様において、ナノ結晶性材料を利用しない剥離カーボンナノチューブを製造する別法が開示される。ある実施態様において、剥離カーボンナノチューブを製造する方法は、超酸中にカーボンナノチューブの溶液を調製し、フィルターを介して溶液を濾過して該フィルター上に剥離カーボンナノチューブを収集することを含む。ある実施態様において、超酸はクロロスルホン酸またはニトロ系である。

【 0 1 1 7 】

剥離カーボンナノチューブの超酸溶液の濾過は、フィルター上に剥離カーボンナノチューブのマットを製造する。剥離カーボンナノチューブのマットは、本開示のある実施態様におけるフィルター上で更に修飾されてもよい。例えば、剥離カーボンナノチューブのマットは、フィルター上で官能化されるか界面活性剤で処理されることにより、剥離状態でのカーボンナノチューブを保持してもよい。さらに、剥離カーボンナノチューブは、剥離カーボンナノチューブを更に処理するために上記の方法のうちの任意の方法に従い加工さ

れてもよい。

【0118】

上述の技術により調製される剥離カーボンナノチューブは、現存する技術を用いて剥離したカーボンナノチューブよりも典型的に長い。例えば、先に記載したように、他の分離技術では、カーボンナノチューブ損傷を生じ、短いカーボンナノチューブの長さとなる場合がある。ある種の適用、特に導電性または機械的強化を含む適用においては、短いカーボンナノチューブでは十分な導電性または構造強化を提供し得ない。例えば、エネルギー貯蔵デバイスなどの電気デバイスを伴う長いカーボンナノチューブを少なくとも一部を有することにより、カーボンナノチューブ体積画分でのより高い持続性の度合いがもたらされ得る。さらに、長いカーボンナノチューブ長は、短いカーボンナノチューブから作られるポリマー複合材料よりも、ポリマー複合材料の靱性を増加させ得る。

10

【0119】

本明細書の開示は、改良されたエネルギー貯蔵デバイス、および特に、剥離カーボンナノチューブを含む組成物を有するウルトラキャパシタおよびバッテリーに関する。改良されたエネルギー貯蔵デバイスは、剥離カーボンナノチューブを含有する、例えば電流コレクタ、電極、絶縁体、電解質および隔離板などのコンポーネントを含む。改良されたエネルギー貯蔵デバイスは、高いエネルギー密度と電力密度、および良好な放電と帯電能力を有する。改良されたエネルギー貯蔵デバイスは、剥離カーボンナノチューブを含有する少なくとも2つの電極のうちの少なくとも1を有する。改良されたエネルギー貯蔵デバイスも、誘電体媒質または電解質を含み、それぞれ所望により剥離カーボンナノチューブを含む。

20

【0120】

図1は、ファラデーキャパシタの基本要素の例示的な配置を示す。図1に示すように、電流コレクタ1および5は、電解質3により分離された電極2および4と接触する。本明細書に開示する形態において、電極2および4のうちの少なくとも1つは剥離カーボンナノチューブを含む。種々の形態において、電流コレクタ1および5は、例えば銅および他の高導電性金属のような金属であることができる。ある実施態様において、電流コレクタは、導電性の剥離カーボンナノチューブを含み得る。例えば、ある形態において、カーボンナノチューブは完全長の剥離カーボンナノチューブであってもよい。ある実施態様において、カーボンナノチューブは、分離した金属性カーボンナノチューブであってもよい。種々の実施態様において、電極2および4のうちの少なくとも1つは剥離カーボンナノチューブを含む。

30

【0121】

図2は、電気二重層キャパシタの基本要素の例示的な配置を示す。図2に示すように、電流コレクタ11および17は電極12および16と接触し、電解質13および15は電極12および16と接触している。非導電性セパレーター14は電解質13および15を分離し、電極12および16の間のイオン流動に浸透性である。ある実施態様において、電流コレクタ11および17は、例えば銅などの導電性金属のような金属であることができる。ある実施態様において、電流コレクタ11および17は、剥離カーボンナノチューブを含む。ある実施態様において、カーボンナノチューブは分離した金属性カーボンナノチューブであってもよい。電極12および16の少なくとも1つは、剥離カーボンナノチューブを含有する。電解質13および15は電極12および16と完全に混合されてもよく、あるいはそれらは、表面、例えば平面そって接触してもよい。種々の実施態様において、非導電性セパレーター4は非導電性カーボンナノチューブを含んでもよい。種々の実施態様において、セパレーター4は、多孔質ポリエチレンまたはガラス繊維マットから製造されてもよい。種々の実施態様において、電解質13および15は、ある実施態様における剥離した導電性カーボンナノチューブであってもよい、剥離カーボンナノチューブを含有できる。種々の実施態様における導電性ナノチューブ。

40

【0122】

図3はバッテリーの基本要素の例示的な配置を示す。図3に示すように、電極21およ

50

び23は電解質22に接触している。電解質22は電極21および23の間でイオンを運搬する。ある実施態様において、イオンは、金属イオン、例えば、リチウムイオンなどである。したがって、本明細書の開示は、剥離カーボンナノチューブを含むリチウムバッテリーを記載する。ある実施態様において、電極のうちの少なくとも1つは、剥離カーボンナノチューブを含有する。ある実施態様において、電解質は、剥離カーボンナノチューブを含有する。

【0123】

本開示における種々の実施態様において、剥離カーボンナノチューブを含有するエネルギー貯蔵デバイスは、少なくとも2の電極および該少なくとも2の電極と接触した電解質を含むバッテリーである。電極のうちの少なくとも1つは、剥離カーボンナノチューブを含む。

10

【0124】

エネルギー貯蔵デバイスのある実施態様において、剥離カーボンナノチューブは多層カーボンナノチューブである。ある実施態様において、剥離カーボンナノチューブを含有する少なくとも1つの電極はアノードである。

【0125】

エネルギー貯蔵デバイスの種々の形態において、電極は、ポリマーまたは粘性液体中に分散した剥離カーボンナノチューブを含有し得る。種々の実施態様において、電極の形成後、それは他の媒体、例えば絶縁体または電解質などに積層され得る。

【0126】

種々の実施態様において、エネルギー貯蔵デバイスの電解質は、固体または液体であってもよい。一般的に、電解質を選択して内部電気抵抗を最小限化する。水酸化カリウムまたは硫酸のような水性電解質が常套のバッテリーおよびキャパシタに一般的に使用される。

20

1.24ボルトという水の低い電気化学的分解に起因して、エネルギー密度は、これらの型の電解質で制限される。有機電解質、例えば、有機炭酸およびテトラアルキルアンモニウム塩などは、良好な溶解性および妥当な導電率をもたらす。一般的に、有機電解質は水性電解質よりも低い導電率を有するが、それは、例えば、約5ボルトにのぼる高電位において作動し得る。他の電解質は、ポリマーゲル型、例えば、ポリウレタン-過塩素酸リチウム、ポリビニルアルコール-KOH-H₂Oおよび関連する系などのものであることができる。有機電解質、例えばテトラフルオロホウ酸テトラエチルアンモニウムおよびテトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウムなどは、カーボンナノチューブが電解質に含まれる形態においてカーボンナノチューブを分散および剥離するための電解質および界面活性剤として同時に作用できる。電解質塩は、カーボンナノチューブを分散し、または、剥離したカーボンナノチューブを剥離した状態で維持するためにも使用できる。

30

【0127】

エネルギー貯蔵デバイスのある実施態様において、剥離カーボンナノチューブは電気活性材料で修飾される。ある実施態様において、電気活性材料は、遷移金属または遷移金属酸化物である。電気活性遷移金属は、例えば、Ru、Ir、W、Mo、Mn、NiおよびCoを含む。ある実施態様において、電気活性材料は、導電性ポリマー、例えば、ポリアニリン、ポリアセチレンおよびポリビニルピロールなどであってもよい。ある実施態様において、電気活性材料は剥離カーボンナノチューブに結合したナノ材料である。ある実施態様において、ナノ材料は、例えば、SnO₂、Li₄Ti₅O₁₂、ケイ素ナノチューブ、ケイ素ナノ粒子およびそれらの種々の組合せであることができる。

40

【0128】

別の種々の実施態様において、本開示は、エネルギー貯蔵デバイスにおける使用に適する剥離カーボンナノチューブを含有する。層構造を記載する。例えば、多層ダイまたは多層ジェネレータを介する剥離カーボンナノチューブを含む液体または融解物の共押出は、本明細書の開示におけるエネルギー貯蔵を製造するのに使用され得る。得られる層構造は連続して積み重ねおよび連結して、エネルギー貯蔵デバイスにおいてより高い電圧をもたらすことができる。別の実施態様において、エネルギー貯蔵デバイスのコンポーネントは

50

、溶媒キャストリング、噴霧、ペースト拡散、圧縮伸長またはそれらの組合せによって、剥離カーボンナノチューブの溶液から加工され得る。

【0129】

ある実施態様において、本開示は、電気二重層キャパシタのイオン拡散セパレーターにも関する。種々の実施態様において、セパレーターは非-金属性の単層カーボンナノチューブを含む。ある実施態様において、エネルギー貯蔵デバイスの絶縁体は、非金属性の単層カーボンナノチューブを含む。ある実施態様において、絶縁体がカーボンナノチューブを含む場合、絶縁体/カーボンナノチューブ混合物の誘電率は、単独の絶縁体の誘電率よりも大きい。

【0130】

種々の実施態様において、剥離カーボンナノチューブは、エネルギー貯蔵デバイスにおける使用のために形成する電極に配列させることができる。ある実施態様において、配列は溶融押出を介して行うことができる。

【0131】

ある実施態様において、本発明に係るエネルギー貯蔵デバイスにおける電極、電解質または絶縁体に剥離したカーボンナノチューブを組み込むことは、デバイスに対して改良された耐久性と強度をもたらす。これらの特徴は、高い振動または極度の温度サイクリング環境のような過酷な環境下で機能するためのデバイスの形成をさらに許容する。

【0132】

実験例

以下の実験例は、本開示の具体的な態様を説明するために含まれる。例に記載された方法が本明細書に開示された例示的な実施態様を単に代表するものであることは当業者によって理解されるべきである。当業者であれば、本明細書の開示に鑑みて、記載された特定の形態に多くの変化を付けることができ、本明細書に開示した意図および範囲から逸脱することなく類似または同様の結果を得ることができることを理解すべきである。

【0133】

例A：Zr(HPO₄)₂・H₂Oナノプレートおよびt-ブチルアンモニウムヒドロキシド界面活性剤を用いるカーボンナノチューブの剥離

カーボンナノチューブの分散溶液は、Zr(HPO₄)₂・H₂Oナノプレートおよびt-ブチルアンモニウムヒドロキシド(5重量%Zr(HPO₄)₂・H₂O；Zr(HPO₄)₂・H₂O：t-ブチルアンモニウムヒドロキシドの比1：0.8)の溶液2 mL中に導入した10 mgの多層カーボンナノチューブから調製した。その後、溶液を30 mLに希釈し、ついで2時間超音波処理した。溶液は、少なくとも24時間安定であった。0.01 M KClのアリコットを加え、一定量の剥離した多層カーボンナノチューブの沈殿を得た。沈殿した画分を遠心分離により取り出した。単離したナノチューブの量は、元々懸濁したカーボンナノチューブのほぼ1/10の塊であった。濾液は0.01 M KClの他のアリコットで処理して、多層カーボンナノチューブの第2沈殿が生じた。懸濁液から実質的に全てのナノチューブが沈殿するまで、沈殿/遠心分離工程を繰り返した。

【0134】

例B：様々なサイズのZr(HPO₄)₂・H₂Oナノプレートを用いるカーボンナノチューブの剥離

ナノプレートサイズが、試料中に存在する最長のカーボンナノチューブの長さの約1/10であることを除き、実施例Aに記載された実験方法を繰り返した。0.01 M KClを添加した後に第1の沈殿画分を取り出した後、種々のサイズの第2の量のナノプレートを添加した。第2の量のナノプレートは、0.01 M KClを添加した後に第2の量のナノチューブを分画した。ナノチューブの第2の沈殿画分は、第1の沈殿画分よりも異なる長さの分布を有した。懸濁液から実質的に全てのナノチューブが沈殿するまで、次第により大きなナノプレートをを用いて沈殿/遠心分離工程を繰り返した。

【0135】

例C：ヒドロキシアパタイト・ナノプレートの合成

室温にて400 mLの希硝酸 ($\text{pH} = 2$) 中に10 gのヒドロキシアパタイト (Sigma Aldrich 試薬等級) を溶解し、つづいて48 mLの1% (v/v) 水酸化アンモニウムを非常にゆっくりと添加することによって、管理されたサイズのヒドロキシアパタイト・ナノプレートを作成した。 $\text{pH} = 4$ および $\text{pH} = 5$ で収集した結晶は、約7~8のアスペクト比および3~15 μm の範囲の直径を有するプレートであることが顕微鏡観察によって判明した。図4は、直径3~15 μm のヒドロキシアパタイトプレートの例示的な電子顕微鏡写真を示す。1% (v/v) 水酸化アンモニウムの添加速度が増加すると平均HAプレートサイズが減少した。

【0136】

例D：ヒドロキシアパタイトナノロッドの合成

最初に、2 gのヒドロキシアパタイトを、エタノール：水を3：1の比で含有する40 mLの希硝酸 ($\text{pH} = 2$) に溶解した。ついで、その混合物を、エタノール：水の比はまた3：1の状態、80 mLの5体積%の水酸化アンモニウム内で急冷した。生じた pH は8.5であった。乳白色ゼリー状の沈殿を生じた。ついで、沈殿を含む得られた混合物を、24時間、マグネティックスターラー付きホットプレート上で70~80 にて加熱した。その後、ヒドロキシアパタイト結晶を濾過し、脱イオン水で洗浄し、乾燥させた。電子顕微鏡は、約25のアスペクト比および100~200 nmの長さを有するヒドロキシアパタイトナノロッドが形成したことを示した。図5は、100~200 nmの長さを有するヒドロキシアパタイトナノロッドの例示的な電子顕微鏡写真を示す。

【0137】

例E：ヒドロキシアパタイトを用いるカーボンナノチューブの剥離

0.5142 gのヒドロキシアパタイトナノロッドを50 mLの水および0.8280 gのt-ブチルアンモニウムヒドロキシド (Sigma Aldrich 試薬等級; TBAH; ヒドロキシアパタイト：TBAHのモル比は1：1) に添加した。得られた混合物を25 にて1時間超音波処理し、次いで、脱イオン水で希釈してヒドロキシアパタイト含量に基づいて0.2重量%の溶液を得た。多層カーボンナノチューブ (CNano社) を、直径1~10 μm の粒子サイズを有する非常に絡まった束状物を含有する粉末として受け取った。個々の多層カーボンナノチューブの長さは、1 μm を超過することが見いだされ、直径は10~20 nmであることが判明した。

【0138】

1 gの多層カーボンナノチューブを、3：1の体積比の濃硫酸および硝酸の混合物50 mLに添加した。その混合物を超音波バス (Branson sonicator, model 250) に入れ、25~35 の温度で超音波処理しながら2時間かけて酸化させた。次いで、その混合物を、フッ化ポリビニリデン微孔フィルター (5 μm 孔径) を用いて濾過し、次いで、濾液の pH が4.5になるまで得られた固形物を脱イオン水で洗浄した。次いで、酸化した多層カーボンナノチューブを、真空下、80 にて2時間にて乾燥させた。

【0139】

乾燥させた多層カーボンナノチューブを、上で調製したヒドロキシアパタイト/TBAH溶液へ添加して、1：1、1：2、1：3、1：4および1：5のカーボンナノチューブ：ヒドロキシアパタイト重量比をもたらすことにより試料を調製した。混合物を室温にて2時間超音波処理し、次いで、24時間放置した。1：1の重量比にて、多層カーボンナノチューブの一部が塊になった粒子として沈殿した。1：2の重量比においては、溶液は24時間後に存在するわずかな多層カーボンナノチューブ粒子を有した。試験をおこなった全てのより高い重量比は、少なくとも24時間安定した分散液をもたらした。ヒドロキシアパタイトが存在しない1：3の重量比の多層カーボンナノチューブ：TBAHの対照実験では、24時間後に沈殿する大部分が塊状のカーボンナノチューブであることを示した。図6Aは、未処理の多層カーボンナノチューブの電子顕微鏡写真を示し、および図6Bは、ヒドロキシアパタイトナノロッドを用いて剥離した多層カーボンナノチューブの電子顕微鏡写真を示す。

【 0 1 4 0 】

沈殿し剥離した多層カーボンナノチューブは、エネルギー分散型 X - 線分光法によって証明されるように残余ヒドロキシアパタイトを含んでいた。図 7 A は、沈殿し剥離した多層カーボンナノチューブの E D X スペクトルを示す。E D X スペクトルによって示されるように、強力な C a および P シグナルがヒドロキシアパタイトの存在を示した。沈殿した多層カーボンナノチューブを、つづいて、5 0 m L の 1 N 硝酸に続けて 2 5 0 m L の脱イオン水で洗浄し、それによって E D X によって証明されるように実質的に全てのヒドロキシアパタイトが除去された。図 7 B は酸洗浄後の沈殿し、剥離した多層カーボンナノチューブの E D X スペクトルを示す。反対に、例 1 における剥離した多層カーボンナノチューブは残余 $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ を含んでおり、それは、硝酸、塩酸または硫酸のよう

10

【 0 1 4 1 】

剥離、沈殿および洗浄後に、絡まっていない多層カーボンナノチューブが得られた。図 8 は、沈殿および洗浄後の剥離した多層カーボンナノチューブの電子顕微鏡写真を示す。多層カーボンナノチューブの剥離は、ヒドロキシアパタイトプレートを用いて同等に行うことができた。

【 0 1 4 2 】

例 F :

濃酸溶液を用いたカーボンナノチューブの剥離

4 0 m g の多層カーボンナノチューブを、3 : 1 の硫酸 : 硝酸混合物 4 0 m L に加え、2 5 にて 6 0 分間超音波処理した。その混合物の液滴を P V D F フィルター上に置き、乾燥させた。図 9 は、は 3 : 1 の $H_2SO_4 : HNO_3$ から得られた剥離したカーボンナノチューブの電子顕微鏡写真を示す。図 9 に示すように、剥離は乾燥により酸を除去した後にも維持された。

20

【 0 1 4 3 】

例 G :

濃酸溶液につづいて界面活性剤添加を用いたカーボンナノチューブの剥離

3 : 1 の硫酸 : 硝酸中の 1 重量 % の 2 層カーボンナノチューブ溶液を、先に記載したようにして 2 時間酸化した。濃酸溶液を濾過した後に 2 層カーボンナノチューブを固定し、固定されたカーボンナノチューブを洗液が p H = 4 . 5 になるまで脱イオン水で洗浄した。湿潤している間に、P V D F フィルター紙および 2 層カーボンナノチューブを、ドデシル硫酸ナトリウム (S D S) に対する 2 層カーボンナノチューブの重量が 1 : 3 になるように、脱イオン水中の 0 . 2 重量 % の S D S 溶液で 3 0 分間超音波処理した。混合物は少なくとも 2 4 時間安定であった。その混合物の液滴をカーボンテープ上に置き、電子顕微鏡観察によって調べるために乾燥させ、それは剥離したカーボンナノチューブを示した。図 1 0 は、酸剥離およびドデシル硫酸ナトリウムを用いて処理した後の剥離した二層カーボンナノチューブの電子顕微鏡写真を示す。

30

【 0 1 4 4 】

例 H : 剥離したカーボンナノチューブを含むエポキシ複合材料

5 m g の酸化した多層カーボンナノチューブを 1 0 m L のテトラエチレンテトラアミン (T E T A) に導入し、S D S に対する多層カーボンナノチューブの重量比が 1 に対して 5、2 . 5、1 および 0 . 3 3 となるようにドデシル硫酸ナトリウム (S D S) の種々の付加物を添加した。その混合物を 3 0 にて 3 0 分間超音波処理し、放置した。7 日後、1 : 1 および 1 : 0 . 3 3 比のものは沈殿に向けて安定であることが示された。

40

【 0 1 4 5 】

4 9 g のビスフェノール F エポキシを 0 . 2 4 2 g の酸化した多層カーボンナノチューブと混合し、6 0 にて 1 0 分間超音波処理した。その混合物を 2 5 まで冷却し、ついで 2 5 インチ H g にて 1 0 分間脱気した。0 . 5 重量 % の酸化多層カーボンナノチューブおよび 0 . 5 重量 % の S D S を含有する 7 g の T E T A を上述のようにして別々に超音波処理および脱気した。次いで、2 の脱気した混合物を注意深く混合し、型に注入した。型

50

を 100 にて 2 時間かけて硬化させた。コントロールを、カーボンナノチューブを用いないもの（コントロール 1）、および未処理の(as-received)多層カーボンナノチューブを用いて（コントロール 2）上述のようにして調製した

【 0 1 4 6 】

表 3 は、剥離した多層カーボンナノチューブを含むエポキシ複合材料における機械強度の改良を示す。Kq は、0.01 / 分の初期歪み速度にてノッチ付き試験片の引張り試験において破断する前の最大応力である。相対疲労寿命（relative fatigue lifetime）の改良は、0.1 の応力振幅（応力最小 / 応力最大）を用いる約 16.7 MPa の最大引張応力にて 1 Hz での破断までのサイクル数としてカウントしたノッチ付き試験片の寿命である。

【 0 1 4 7 】

【表 3】

表 3：カーボンナノチューブ複合材の機械的特性

材料	関連する Kq 改良	関連する疲労寿命の改良
コントロール 1	1	1
コントロール 2	1.2	1.1
例 1	1.5	4.7

【 0 1 4 8 】

例 I：多層カーボンナノチューブを含むキャパシタ

コントロール 1：10 g のポリ（エチレンオキシド）（PEO；分子量 1500）を溶解し、1 mL の 4 N 水酸化カリウムを添加して電解質を作製した。1 重量 % の未処理の多層カーボンナノチューブを、電解質混合物に加え、超音波バス中で 15 分間超音波処理した。ほぼ 2.1 g の混合物を、電流コレクタとして銅線を接着した 6 cm 径のポリスチレン製ペトリ皿の一部分に注入した。次いで、きれいな筆記用紙片を、溶解した液体電解質上に配置し、端部を垂らさないように 2 g の電解質を紙に注いだ。次いで、接着した銅線を備えるペトリ皿の他の側を挿入してコンデンサを製造した。15 分間、室温に冷却した後、HP 4282 A キャパシタンス計を用いてキャパシタンスを測定した。測定したキャパシタンスは 0.0645 マイクロファラドであった。

コントロール 2：多層カーボンナノチューブを未処理のグラフェン（Rice University）に置き換える以外はコントロール 1 と同様にコントロール 2 を調製した。測定したキャパシタンスは 0.176 マイクロファラドであった。

剥離したカーボンナノチューブキャパシタ：未処理の多層カーボンナノチューブの代わりに、酸化した多層カーボンナノチューブを用いる以外は、コントロール 1 と同様にキャパシタを調製した。測定したキャパシタンスは 0.904 マイクロファラドであり、コントロール 1 の 14 倍およびコントロール 2 の 5.1 倍の改善であった。

【 0 1 4 9 】

例 J：銅ナノ粒子で修飾した剥離したカーボンナノチューブ

102 mg の酸化した多層カーボンナノチューブを、100 mg の硫酸銅、640 mg EDTA ナトリウム、15 mg のポリエチレングリコール、568 mg の硫酸ナトリウムおよび 60 mL の脱イオン水に加えた。その混合物を 10 分間超音波処理し、次いで、40 まで加熱した。3 mL のホルムアルデヒド（37 % 溶液）および 500 mg の水酸化ナトリウムを添加して pH を 12.2 とした。その混合物を 85 にて 30 分間攪拌し、次いで、5 ミクロン PVDF フィルターを用いて濾過し、200 mL の脱イオン水で洗浄した。図 11 は、混合物から得られた酸化銅ナノ粒子で修飾した剥離したカーボンナノチューブの電子顕微鏡写真を示す。

【 0 1 5 0 】

当業者であれば、前記した記載から本明細書の開示の必須の特徴を容易に確認し得、その意図および範囲から逸脱することなく種々の変形および改良を開示に適用して種々の利

10

20

30

40

50

用および条件とすることができる。前記した形態は説明の目的のためだけのものであって、以下の特許請求の範囲に規定する、本明細書の開示の範囲を限定するものと解釈してはならない。

なお、本発明には以下の態様も含まれる。

[項 1] 約 2 5 ~ 約 5 0 0 のアスペクト比を有し、約 3 重量 % ~ 約 1 5 重量 % の酸化レベルを有するカーボンナノチューブ繊維を含有する複数のカーボンナノチューブ。

[項 2] 繊維の中和水処理が、約 3 ~ 約 9、好ましくは約 4 ~ 約 8 の p H をもたらす、[項 1] に記載の繊維。

[項 3] 酸化種がカルボン酸またはカルボキシレート基誘導体を含む、[項 1] に記載の繊維。

[項 4] 繊維が個々に離散した繊維であり、塊として絡まったものではない、[項 1] に記載の繊維。

[項 5] 約 2 5 ~ 約 2 5 0 のアスペクト比を有し、約 3 重量 % ~ 約 1 5 重量 % の酸化レベルを有する離散カーボンナノチューブ繊維を含有する複数のカーボンナノチューブであって、該繊維が、少なくとも 1 のエポキシ樹脂と混合され、ブレンドされ、超音波処理され、またはそれらの工程の組合せを施され、エポキシノナノチューブ複合材料を形成する該カーボンナノチューブ。

[項 6] 約 2 5 ~ 約 2 5 0 のアスペクト比を有し、約 3 重量 % ~ 約 1 5 重量 % の酸化レベルを有する離散カーボンナノチューブ繊維を含有する複数のカーボンナノチューブであって、該繊維が、少なくとも 1 のゴム化合物と混合され、ブレンドされ、超音波処理され、またはそれらの工程の組合せを施され、ゴムノナノチューブ複合材料を形成する該カーボンナノチューブ。

[項 7] 約 1 0 0 0 p p m 未満の残留金属濃度を有する [項 1] に記載の繊維。

[項 8] 約 1 0 0 p p m 未満の残留金属濃度を有する [項 1] に記載の繊維。

[項 9] 開口カーボンナノチューブ繊維を有する [項 1] に記載の繊維。

[項 1 0] 繊維のマットが導電性である [項 1] に記載の繊維。

[項 1 1] マットが、少なくとも 0 . 1 ジーメンズ / c m および約 1 0 0 ジーメンズ / c m までの導電性を有する [項 1 0] に記載の繊維。

[項 1 2] 繊維が約 0 . 6 ナノメートルから約 3 0 ナノメートルの平均直径を有する、[項 1] に記載の繊維。

[項 1 3] 繊維が約 5 0 ナノメートルから約 1 0 0 0 0 ナノメートルの平均長さを有する、[項 1] に記載の繊維。

[項 1 4] カーボンナノチューブ繊維を調製する方法であって、

a) 一定期間、酸性溶液中に絡まった非離散の多層カーボンナノチューブを懸濁させ、

b) 所望により該組成物を攪拌し、

c) 該懸濁したナノチューブ繊維組成物を音波的に処理して離散カーボンナノチューブ繊維を形成し、および

d) 固体 / 液体分離を用いて更なる処理の前に組成物から得られた離散カーボンナノチューブ繊維を単離し、該分離が濾過および遠心分離を含むこと、を含む該方法。

[項 1 5] 酸性溶液が硫酸および硝酸の溶液を含む、[項 1 4] に記載の方法。

[項 1 6] 硝酸が約 1 0 重量 % ~ 約 5 0 重量 %、好ましくは約 1 5 重量 % ~ 約 3 0 重量 % の無水ベースで存在する、[項 1 6] に記載の方法。

[項 1 7] 音波処理が、懸濁組成物において約 2 0 0 ~ 約 6 0 0 ジュール / グラムのエネルギー入力で行われる、[項 1 4] に記載の方法。

[項 1 8] 非離散カーボンナノチューブ繊維が、懸濁ナノチューブ繊維組成物のゼロ重量パーセントよりも多く、約 4 重量パーセント未満の濃度で存在する、[項 1 4] に記載の方法。

[項 1 9] 酸性溶液中の懸濁した離散ナノチューブ繊維組成物が特定の温度環境で管理される、[項 1 4] に記載の方法。

10

20

30

40

50

[項 2 0] 特定の温度環境が約 1 5 ~ 6 5 、好ましくは約 2 5 ~ 3 5 である、[項 1 9] に記載の方法。

[項 2 1] 方法がバッチ、セミ - バッチ、または連続法を含む、[項 1 4] に記載の方法。

[項 2 2] 組成物が酸性溶液と約 1 時間 ~ 約 5 時間接触する [項 1 4] に記載の方法。

[項 2 3] 更なる処理前の組成物から単離され得られた離散カーボンナノチューブ繊維が、少なくとも約 1 0 重量パーセントの水を含有する、[項 1 4] に記載の方法。

[項 2 4] 繊維が、少なくとも 1 種の界面活性剤で少なくとも部分的に表面修飾されるか被覆される [項 1] に記載の繊維。

[項 2 5] 繊維が完全に表面修飾されるか被覆される、[項 1] に記載の繊維。

[項 2 6] 繊維が、少なくとも 1 種の修飾剤で少なくとも部分的に表面修飾されるか被覆される、[項 1] に記載の繊維。

[項 2 7] 繊維が、完全に表面修飾されるか被覆される、[項 1] に記載の繊維。

[項 2 8] 界面活性剤または修飾剤が、カーボンナノチューブ繊維に水素結合、共有結合またはイオン結合する、[項 2 4] に記載の繊維。

[項 2 9] コーティングが実質的に均一な、[項 2 4] に記載の繊維。

[項 3 0] 繊維が、少なくとも 1 種のエラストマーと混合され、ブレンドされ、超音波処理され、またはそれらの方法の組合せを施され、エラストマーナノチューブ繊維組成物を形成する、[項 2 4] に記載の繊維。

[項 3 1] エラストマーが、天然ゴム、合成ゴム、または炭素もしくはケイ素化合物の充填剤を含有するゴム化合物を含有し、および繊維表面修飾剤または界面活性剤が、化学的、物理的またはその両方でエラストマー、単離繊維または存在する任意の充填剤に結合する、[項 3 0] に記載の繊維。

[項 3 2] 修飾剤または界面活性剤がエラストマー、ナノチューブ繊維または両方に対して化学的に結合する、[項 3 0] に記載のエラストマーナノチューブ繊維組成物。

[項 3 3] 繊維が、少なくとも 1 種の他の材料と混合され、ブレンドされ、超音波処理され、またはそれらの方法の組合せを施され、材料 / ナノチューブ繊維組成物を形成する [項 2 4] に記載の繊維。

[項 3 4] 修飾剤または界面活性剤が、材料またはナノチューブ繊維に対して化学的に結合する [項 3 2] に記載の材料ナノチューブ繊維組成物。

[項 3 5] 繊維が、少なくとも 1 種のエポキシと更に混合され、ブレンドされ、超音波処理され、またはそれらの方法の組合せを施され、エポキシ / ナノチューブ繊維組成物を形成する [項 2 4] に記載の繊維。

[項 3 6] 修飾剤または界面活性剤が、エポキシ、ナノチューブ繊維または両方に対して化学的に結合する、[項 3 5] に記載のエポキシ / ナノチューブ繊維組成物。

[項 3 7] 組成物が、カーボンナノチューブを用いずに試験されたエポキシの疲労割れ故障耐性の、少なくとも 2 倍 ~ 約 2 0 倍の疲労割れ故障耐性を有する、[項 3 5] に記載のエポキシ / ナノチューブ繊維組成物。

[項 3 8] 組成物が、同じ次元において、カーボンナノチューブを用いずに試験したエポキシの少なくとも 2 / 3 ~ 1 / 3 の少なくとも 1 次元において膨張係数を有する、[項 3 5] に記載のエポキシ / ナノチューブ繊維組成物。

[項 3 9] 組成物が、カーボンナノチューブを用いずに試験されたエポキシの疲労割れ故障耐性の、少なくとも 2 倍 ~ 約 2 0 倍の疲労割れ故障耐性を有する、[項 3 0] に記載のエラストマー / ナノチューブ繊維組成物。

[項 4 0] 組成物が、同様に試験されたカーボンナノチューブを用いない材料の接着強度もしくは粘着強度よりも少なくとも 2 倍大きい接着強度もしくは粘着強度を有する、基板に接合される [項 3 2] に記載の材料 - ナノ複合材料繊維組成物。

[項 4 1] 組成物が、同様に試験されたカーボンナノチューブを用いないエラストマーの接着強度もしくは粘着強度よりも少なくとも 2 倍大きい接着強度もしくは粘着強度を有する、基板に接合される [項 3 0] に記載のエラストマー - ナノ複合材料繊維組成物。

10

20

30

40

50

〔項 4 2〕 組成物が、同様に試験されたカーボンナノチューブを用いないエポキシの接着強度もしくは粘着強度よりも少なくとも 2 倍大きい接着強度もしくは粘着強度を有する、基板に接合される〔項 3 5〕に記載のエポキシ・ナノ複合材料繊維組成物。

〔項 4 3〕 組成物が、同様に試験されたカーボンナノチューブを用いないエポキシの接着強度もしくは粘着強度よりも少なくとも 2 倍大きい接着強度もしくは粘着強度を有する、基板に接合される〔項 3 5〕に記載のエポキシ・ナノ複合材料繊維組成物。

〔項 4 4〕 繊維が、少なくとも 1 種のエラストマーおよび無機ナノプレートと更に混合され、ブレンドされ、超音波処理され、またはそれらの方法の組合せを施され、エラストマーナノチューブ繊維およびナノプレート組成物を形成する、〔項 2 4〕に記載の繊維。

〔項 4 5〕 カーボンナノチューブおよび/またはナノプレートが、エラストマーに対して化学的に結合される、〔項 3 0〕に記載のエラストマーナノチューブ繊維およびナノプレート組成物。

〔項 4 6〕 組成物が、同様に試験されたカーボンナノチューブを用いない材料を含有するシアノ・アクリレートの接着強度もしくは粘着強度よりも少なくとも 2 倍大きい接着強度もしくは粘着強度を有する、基板に接合される〔項 2 4〕に記載の繊維を含有する材料を含有するシアノ・アクリレート。

〔項 4 7〕 単層、二層、または多層繊維を含有する〔項 1〕に記載のカーボンナノチューブ繊維。

【符号の説明】

【0 1 5 1】

- 1 電流コレクタ
- 2 電極
- 3 電解質
- 4 電極

【図 1】

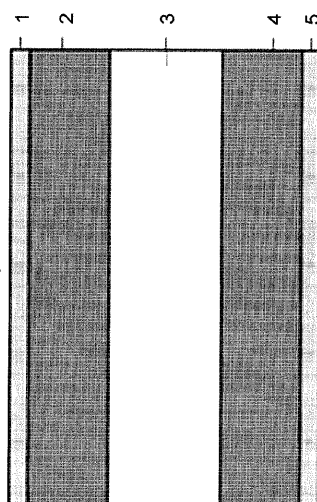


Figure 1

【図 2】

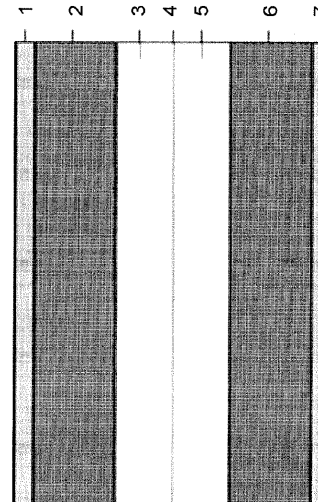


Figure 2

【図 3】

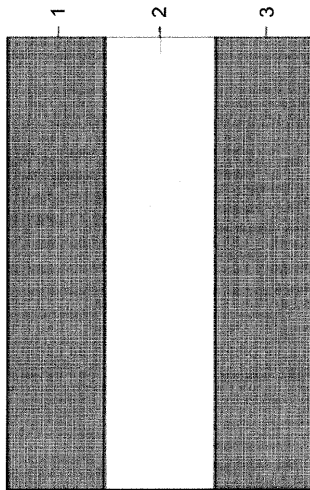


Figure 3

【図 4】



Figure 4

【図 5】

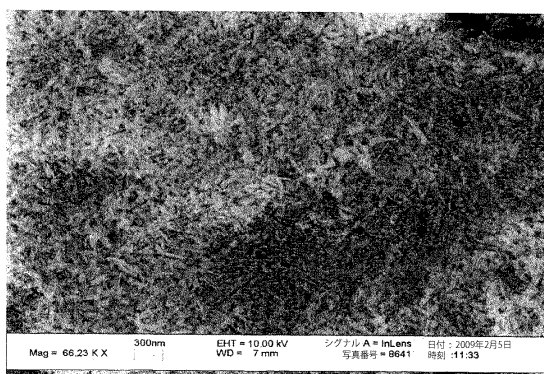


Figure 5

【図 6 A】

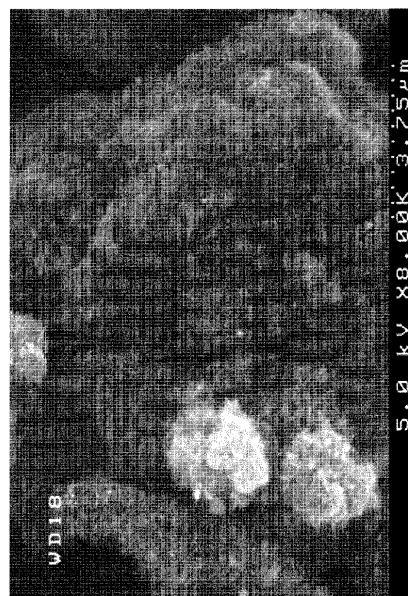


Figure 6A

【図 6 B】

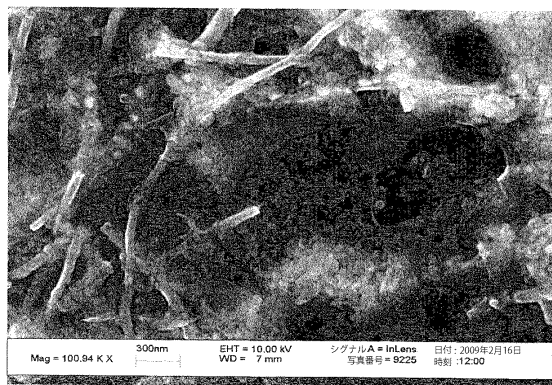


Figure 6B

【図 7 A】

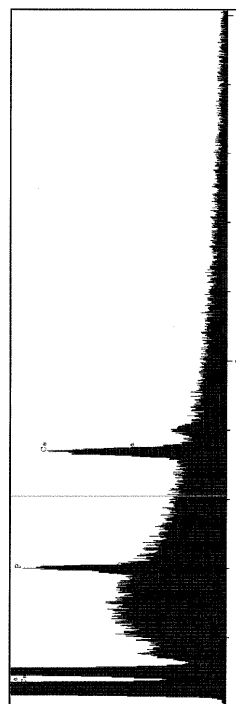


Figure 7A

【図 7 B】

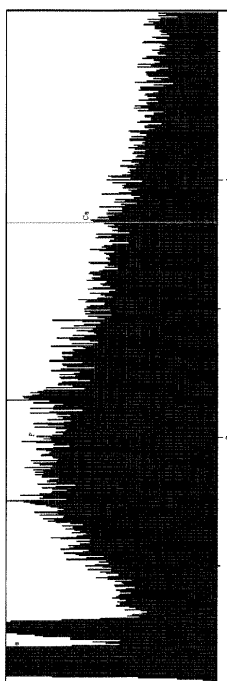


Figure 7B

【図 8】

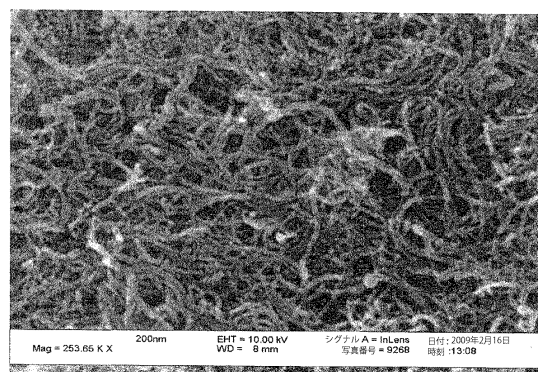


Figure 8

【図 9】

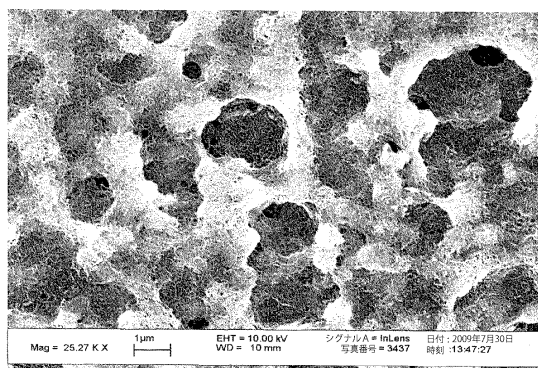


Figure 9

【図 10】

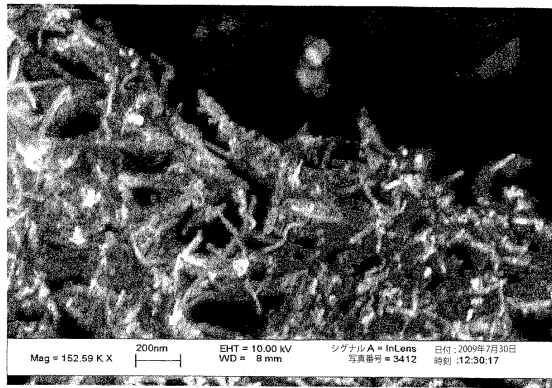


Figure 10

【図 11】

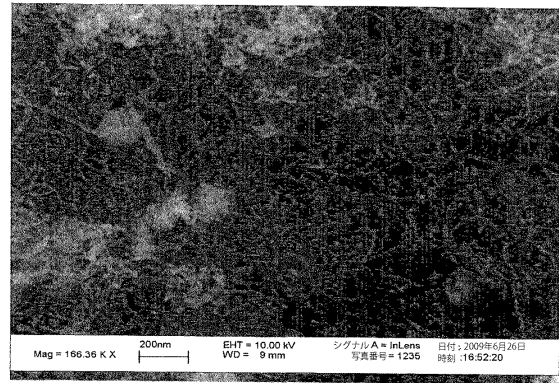


Figure 11

【図 12】

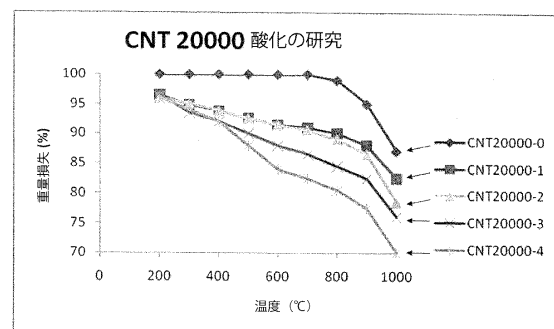


Figure 12

【図 13】

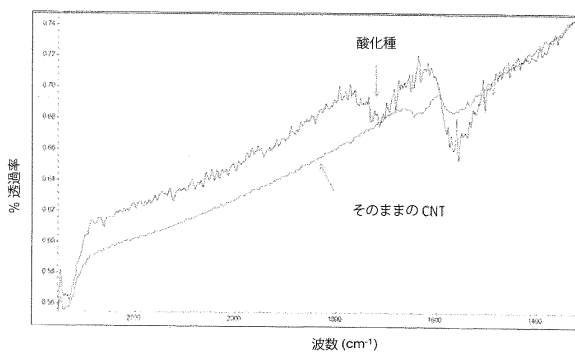


Figure 13

【図 15】

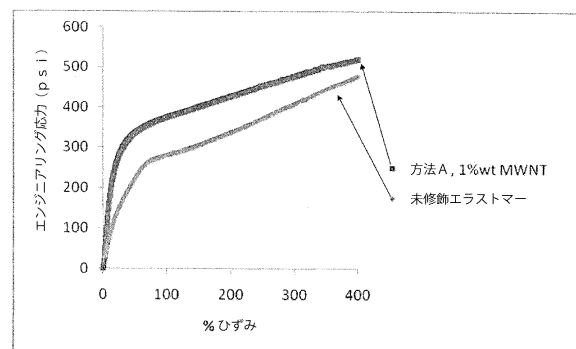


Figure 15

【図 14】

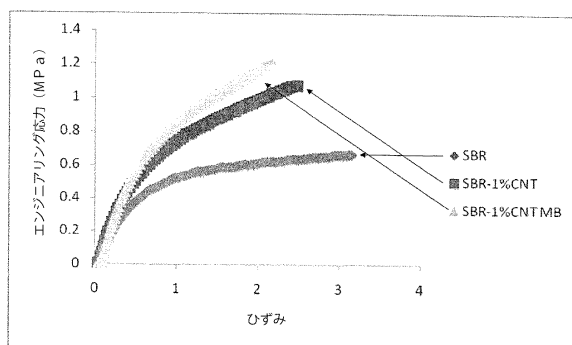


Figure 14

フロントページの続き

(72)発明者 クライブ・ビー・ボスニャク
アメリカ合衆国 7 8 6 2 0 テキサス州ドリッピング・スプリングス、セトラーズ・トレイル 1 2 0
0 1 番

(72)発明者 カート・ダブリュー・スウォッガー
アメリカ合衆国 7 8 7 3 1 テキサス州オースティン、ウォーターズ・エッジ・コーブ 4 2 1 1 番

審査官 山口 俊樹

(56)参考文献 特表 2 0 0 7 - 5 2 4 7 2 7 (J P , A)
特表 2 0 0 9 - 5 3 4 2 8 4 (J P , A)
特表 2 0 0 7 - 5 1 6 3 1 4 (J P , A)
M. N. TCHOUL et al. , Effect of Mild Nitric Acid Oxidation on Dispersability, Size, and
Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes , Chem. Mater. , 2 0 0 7 年 , 19 , 5765-5772.
Y. XING et al. , Sonochemical Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes , Langmuir , 2 0
0 5 年 , 21 , 4185-4190.
F. LAMBERTI et al. , Nanotubes Oxidation Temperature Controls the Height of Single-Wall
ed Carbon Nanotube Forests on Gold Micropatterned Thin Layers , Langmuir , 2010 , 26 , 113
44-11348. , Published on Web: 17 May 2010. See also Supporting Information.
高橋裕ら , In situ重合によるMWCNT/ナイロン6複合体の作製と評価 , 高分子論文集 , 2 0 0 8 年
, 65 , 679-687.

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 1 B 3 1 / 0 0 - 3 1 / 3 6

C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 6

J S T P l u s (J D r e a m I I I)

J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)

J S T C h i n a (J D r e a m I I I)