

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5377850号
(P5377850)

(45) 発行日 平成25年12月25日 (2013.12.25)

(24) 登録日 平成25年10月4日 (2013.10.4)

(51) Int. Cl.

F I

CO1B	31/02	(2006.01)	CO1B	31/02	101Z
CO9C	1/44	(2006.01)	CO9C	1/44	
CO9C	3/08	(2006.01)	CO9C	3/08	
BO1J	31/24	(2006.01)	BO1J	31/24	Z
BO1J	32/00	(2006.01)	BO1J	32/00	

請求項の数 5 (全 31 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-504048 (P2007-504048)
 (86) (22) 出願日 平成17年3月15日 (2005.3.15)
 (65) 公表番号 特表2007-529404 (P2007-529404A)
 (43) 公表日 平成19年10月25日 (2007.10.25)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2005/008666
 (87) 国際公開番号 W02005/090486
 (87) 国際公開日 平成17年9月29日 (2005.9.29)
 審査請求日 平成20年3月11日 (2008.3.11)
 (31) 優先権主張番号 60/553,612
 (32) 優先日 平成16年3月15日 (2004.3.15)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 60/553,413
 (32) 優先日 平成16年3月15日 (2004.3.15)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 391010758
 キャボット コーポレイション
 CABOT CORPORATION
 アメリカ合衆国, マサチューセッツ 02
 210-2019, ボストン, トゥー シ
 ーポート レーン, スイート 1300
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100146466
 弁理士 高橋 正俊

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 修飾炭素生成物及びその用途

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭素表面を有する炭素担体と、環状部分及び官能基を有し該炭素表面に結合した有機基と、該官能基に共有結合した金属基を含む修飾炭素生成物であって、該金属基が、銀、銅、ニッケル、ユーロピウム、鉄、アルミニウム、ロジウム、コバルト、ルテニウム、マグネシウム、カルシウム又は白金である金属源であり、該官能基がキレート性配位子を含む、修飾炭素生成物。

【請求項 2】

電気透析、電気導体、イオン導体、免疫測定、エレクトロルミネッセンス、発光、熱伝導性流体、水素貯蔵、触媒反応、キャパシタ及びセンサーからなる群から選択される用途に使用される、請求項 1 に記載の修飾炭素生成物。

【請求項 3】

水素貯蔵、触媒反応、キャパシタ、熱伝導性流体、発光及び電気透析からなる群から選択される用途に使用される、請求項 1 に記載の修飾炭素生成物。

【請求項 4】

a) 炭素担体を用意する工程、

b) 該炭素担体の存在下でジアゾニウム塩を反応させることによって該炭素担体を修飾して、該炭素担体の炭素表面に結合した有機基を提供する工程であって、該有機基が環状部分及び官能基を有し、該官能基がキレート性配位子を含み、該炭素担体を含む前駆体溶液をスプレー処理する工程を含む、工程、及び

c) 金属基を該官能基に結合させる工程であって、該金属基が、銀、銅、ニッケル、ユーロピウム、鉄、アルミニウム、ロジウム、コバルト、ルテニウム、マグネシウム、カルシウム又は白金である金属源であり、該金属基が該官能基に共有結合している、工程、を含む、修飾炭素生成物の製造方法。

【請求項 5】

前記炭素担体がカーボンブラックを含む、請求項 4 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、数多くの用途における修飾炭素生成物の使用に関する。より詳細には、本発明は、触媒反応、電子及びイオン伝導、吸着、熱伝導及び発光のような用途における、修飾炭素生成物及び金属機能化した修飾炭素生成物の使用に関する。

10

【背景技術】

【0002】

炭素は、その固有の特性が利用される幅広い工業用途で使用されている。これらの特性には、良好な電気伝導性、高表面積、黒色であること、耐摩耗性及びインターカレーションが含まれる。アモルファス炭素と比べてより伝導性であるグラファイト材料を用いると、電気伝導性が制御可能である。このことは、炭素が電極材料として使用される電池産業及び燃料電池産業における数多くの用途へとつながっている。一般に、いくらか制御可能な多孔性を備えた高表面積であることが、触媒及び電解触媒担体のような用途に炭素が使われる原因であって、高表面積であることが高度に分散し担持されている触媒及び吸着剤を生み出している。電解触媒の場合、高表面積及び電気伝導性という特性を組み合わせ

20

【0003】

また、炭素は濃い黒色であり、比較的少量の炭素を用いれば対象物に濃い黒色を付与できる。その結果、炭素は、黒色のプラスチックを作るためにポリマーに充填するのに使用され、加えて新聞印刷又は小規模事業所の印刷物のような、文字及び画像を作り出す印刷インクにも使用される。この特性の拡張として、フィラーを含ませることは、ポリマーすなわちプラスチックを強化して機械的強度及び耐摩耗性が改良されるため、このことは例えば自動車のタイヤに炭素が広く使用されることをもたらしている。

30

【0004】

加えて、炭素グラファイトの多形体の層状構造には、様々な材料をインターカレートすることが可能である。一例はリチウムイオン電池の中のリチウムである。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

炭素材料の表面は、前述の用途のほとんどにおいて積極的に作用しない。表面が何らかの作用（例えば空気亜鉛電池における電解触媒作用）をする場合、それは特定の炭素表面組成に限られる非常に特別な作用である。実際に、炭素材料の多くの用途では、水系、非水系又はポリマービヒクルのような他の媒体への炭素の分散特性を強化するために、炭素表面が界面活性剤で被覆されている。しかしながら多くの用途において、バルク材料の特性が無関係である多くの場合、表面化学はその用途での材料の機能を決定づける。例えば、センサー、吸着剤、触媒作用、電源、ディスプレイ、電気透析、イオン輸送及び分離のような応用のために、イオン又は分子が表面に可逆的かつ特異的に結合することを必要とする用途では、バルク材料の組成は無関係なことが多い。従って、表面に幅広い種類の機能を作るための多様な方法を有していることは、非常に有益であると思われる。機能化される表面が、その表面の機能化をさらに強化する特性を有するバルク材料の一部である場合、そのことはさらに有益だと思われる。

40

【0006】

炭素生成物を機能化する方法は、Belmontらの米国特許第 5 9 0 0 0 2 9 号に記載され

50

ており、参照することによってその内容全部を本明細書の一部とする。そこに記載されている方法を、ここではBelmont法と呼ぶことにする。Belmontらが示すのは、ジアゾニウム塩の化学を用いて、ほとんど全ての形態の炭素表面に幅広い種類の有機官能基を化学的に結合できることである。今日では、これら「表面修飾炭素」又は「修飾炭素生成物」の応用は、インク、ペースト及びポリマーのような他の媒体中での、その炭素生成物の分散特性を改良することに集中している。

【 0 0 0 7 】

Belmontらは、修飾カーボンブラック生成物及び修飾カーボンブラック生成物の製造方法を開示している。修飾カーボンブラックは、ジアゾニウム塩を減少させるのに十分な外部印加電流が存在しない状態で、少なくとも1種のジアゾニウム塩をカーボンブラックと反応させて形成する。修飾カーボンブラック生成物は、プラスチック組成物、ゴム組成物、紙組成物及び繊維組成物に使用できることが開示されている。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

本発明の1つの実施態様にて表面修飾炭素の金属機能化が提供され、この場合、有機官能基を用いて金属種を結合したことで、炭素生成物表面に結合した金属種の存在に基づく幅広い種類の機能がもたらされる。1つの実施態様においては、電気透析、電解触媒及び電気的なスイング吸着のような応用向けに、金属をバルク炭素材料に結合させる。他の実施態様においては、材料のバルク特性が炭素の存在によってあまり影響を受けないように、他の相の表面のみに炭素が存在するか、さもなければ炭素は他の相と結合している。

【 0 0 0 9 】

本発明の1つの実施態様にて修飾炭素生成物が提供される。その修飾炭素生成物には、炭素表面に共有結合した官能基と、その官能基に結合した金属基が含まれている。

【 0 0 1 0 】

金属基はイオン結合又は共有結合のいずれかで官能基と結合していてよい。図1には、配位した金属種及びイオン交換可能な金属種について、本発明の修飾炭素生成物の様々な応用が図示されている。ある態様では修飾炭素生成物は電気透析に使用されている。他の態様では修飾炭素生成物は電気導体に使用されている。他の態様では修飾炭素生成物はイオン導体に使用されている。さらに他の態様では修飾炭素生成物は免疫測定に使用されている。他の態様では修飾炭素生成物はエレクトロルミネッセンスのような発光に使用されている。

【 0 0 1 1 】

他の態様では修飾炭素生成物は熱伝導性流体に使用されている。他の態様では修飾炭素生成物は水素貯蔵に使用されている。他の態様では修飾炭素生成物は触媒反応に使用されている。さらに他の態様では修飾炭素生成物はキャパシタに使用されている。さらに他の態様では修飾炭素生成物はセンサーに使用されている。

【 0 0 1 2 】

本発明の他の態様では、修飾炭素生成物の製造方法が提供される。この方法には、炭素担体を用意し、官能基でその炭素担体を修飾し、及び金属種をその官能基に結合させる工程が含まれてもよい。

【 0 0 1 3 】

ある態様では炭素担体はカーボンブラックを含んでいる。他の態様では官能基はイオンの電荷を帯びており配位性である。他の態様では金属種は官能基に共有結合している。

【 0 0 1 4 】

他の態様では、炭素表面に共有結合した官能基を含む修飾炭素生成物が提供され、その修飾炭素生成物は水素貯蔵に使用される。

【 0 0 1 5 】

他の実施態様では、炭素表面に共有結合した官能基を含む修飾炭素生成物が提供され、その修飾炭素生成物は触媒反応に使用される。

【 0 0 1 6 】

他の実施態様では、炭素表面に共有結合した官能基を含む修飾炭素生成物が提供され、その修飾炭素生成物はキャパシタに使用される。

【0017】

さらに他の態様では、炭素表面に共有結合した官能基を含む修飾炭素生成物が提供され、その修飾炭素生成物は熱伝導性流体に使用される。

【0018】

さらに他の実施態様では、炭素表面に共有結合した官能基を含む修飾炭素生成物が提供され、その修飾炭素生成物は発光に使用される。

【0019】

他の実施態様では、炭素表面に共有結合した官能基を含む修飾炭素生成物が提供され、その修飾炭素生成物は電気透析に使用される。

10

【0020】

本発明のこれら及び他の実施態様及び態様は、本発明の以下の記載から明らかとなる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

図1に図示するように、本発明は、イオン伝導膜からエレクトロニクスにわたる応用における修飾炭素生成物の使用に関する。ここで使うように、修飾炭素生成物とは炭素に結合した有機基を有する炭素材料を意味する。そのような修飾炭素生成物の製造方法は、Belmontらによる米国特許第5900029号に記載されており、参照することによりその内容全部を本明細書の一部とする。修飾炭素生成物の作製方法には、好ましくはジアゾニウム塩を減少させるのに十分な外部印加電流が存在しない状況で、少なくとも1種のジアゾニウム塩を炭素材料と反応させる段階が含まれる。他の方法には、少なくとも1種のジアゾニウム塩を炭素生成物とプロトン性反応媒体中で反応させる段階が含まれる。ジアゾニウム塩には炭素に結合している有機基が含まれてもよい。例えば、有機基は、脂肪族基、環状有機基、又は脂肪族部分と環状部分とを有する有機化合物であってよい。有機基は置換されていていなくてもよく、分岐していていなくてもよい。

20

【0022】

炭素材料は、例えば、カーボンフィルム又はカーボンフィルム含有材料を含む炭素被覆材料、炭素複合材料又は炭素含有材料が含まれる、カーボンブラック、活性カーボン、バルクカーボン、カーボンフレーク、カーボンファイバー、カーボンナノチューブなどのような粒子状炭素の形態であってよい。カーボンクロス及びカーボンペーパーもまた有用である。炭素の結晶性については、ガラス状炭素からグラファイト炭素に至る範囲であってよい。

30

【0023】

本発明の1つの実施態様によれば、修飾炭素生成物は修飾カーボンブラックである。カーボンブラックは、グラファイトと同族であって、数オングストロームずつ離れた多層のシート状炭素からなる。1次粒子の大きさは約9ナノメートルから150ナノメートルの範囲であり、表面積は通常約 $20\text{ m}^2/\text{g}$ ~ $1500\text{ m}^2/\text{g}$ である。加えて、炭素材料は複合炭素材料を含んでいてもよく、炭素系の物質は質量又は体積にしてその材料の一部のみを構成する。これらの複合材料の例には、金属酸化物、硫化物、カーバイド、窒化物などからなる材料が含まれ、第2の相の表面が影響を受けないように、炭素系の物質は表面全体又は表面の一部に分布していてもよく、あるいは粒子として組み込まれていてもよい。

40

【0024】

本来の（修飾されていない）炭素表面は、ほとんどの有機反応に対して比較的不活性であり、特定の有機基を高い被覆レベルで結合させることは従来困難であった。Belmontらの方法によって、そのような有機基を用いて炭素表面を修飾できる可能性が顕著に高まった。有機基は炭素表面に共有結合しており、非常に安定で脱離しない。

【0025】

一般に、炭素は以下の形態の官能基化剤によって修飾される。

50

X - R - Y

(Xは炭素表面と反応し、 Rは連結基であって、 Yは官能基である。)

【 0 0 2 6 】

図 2 には、Belmont法による炭素粒子の表面修飾が図示されている。

【 0 0 2 7 】

このようにして、炭素の表面エネルギー、分散性、凝集体の大きさ及びその分布、分散体、粘度及び化学反応性を変えるために、炭素を修飾することができる。本発明のカーボンブラック表面を修飾するのに使用できる官能性有機基の例には、スルホン及びホスホン酸のようなプロトン伝導性のものや、スルホン酸エステル、カルボキシレート及び3級アミン塩のような(静電的に)荷電した基が含まれる。加えて、アクリル、ポリスチレン、ポリエチレンオキサイド(PEO)、ポリプロピレンオキサイド(PPO)及びポリエチレングリコール(PEG)のような(立体的な)ポリマー基を官能基として使用でき、さらに脂肪族及び環状のアミンのような中性基も使用できる。本発明の1つの実施態様によれば、特に好ましいのは、炭素表面の疎水性もしくは親水性といった性質を変える官能基、又は金属イオンもしくは金属化合物と化学的に結合できる官能基、あるいはプロトン伝導性を付与する官能基である。そのような官能基の例を表1に列記する。

【 0 0 2 8 】

【表1】

表1

官能基の種類 (Y)	例 (RY)
プロトン伝導性	$(C_6H_4)CO_2H$ 又は $(C_{10}H_6)PO_3NaH$
疎水性／親水性	$(C_6H_4)CF_3$, $(C_6H_4)SO_3H$
金属配位性	$(C_{10}H_6)CO_2H$ 又は $(C_6H_4)NH_2$

【 0 0 2 9 】

特定の有機基については、他の例がBelmontらの米国特許第5900029号に列記されており、いくつかを図3に図示した。

【 0 0 3 0 】

他の好ましい官能基には、電子ドナー又は電子アクセプターが含まれる。本発明によって金属機能化される基として特に好ましい基には、 $-SO_3H$ ($-SO_3^-$)、 $-NR_3^+$ (R = アルキルもしくはアリール基、又は水素、あるいはこれらの組み合わせ)、 $-NR_2$ (R = アルキルもしくはアリール基、又は水素、あるいはこれらの組み合わせ)、 $-PR_2$ (R = アルキルもしくはアリール基、又は水素、あるいはこれらの組み合わせ)、 $-CO_2H$ ($-CO_2^-$)、 $-CONR_2$ 及び $-PO_3H_2$ のような、イオンの荷電しかつ配位性の両方であるものが含まれる。加えて、複数の機能を備えたキレート性配位子が、金属種をより強力に結合するために好ましい。好ましいキレート性配位子の例には、ポリアミン、ポリホスフィン、ポリカルボキシレート、及び光学活性な金属錯体(図3参照)を生成するためのアミノ酸、EDTA及びプロキラル配位子のような、複合した機能性を有する配位子が含まれる。

【 0 0 3 1 】

本発明は、触媒反応、エレクトロニクス、イオン伝導、吸着剤、熱伝導及び発光の応用を含む様々な用途における、修飾炭素生成物の使用に関する。これら用途の大半は、金属機能化を可能とする、すなわち金属、金属イオン又は金属含有種(ここでは総称して金属基とする)に配位又は結合することを可能にする修飾炭素生成物を利用する。本発明の文脈においては、金属機能化とは以下の状況をいう。

i) 修飾炭素生成物表面への金属含有分子の共有結合。

ii) 修飾炭素生成物表面への金属含有種のイオン結合。

iii) その金属種が、純粋な金属、金属酸化物、金属ハロゲン化物、金属硫化物、金属ホウ化物、金属窒化物、金属カーバイド又は他の無機金属含有化合物であってよい、修飾炭素生成物表面上の、又は修飾炭素生成物の表面に由来する、金属含有種の存在。

【0032】

本発明の修飾炭素生成物はBelmont法に従って製造できる。

【0033】

本発明の1つの実施態様によれば、本発明に有用な修飾炭素生成物を、ここではスプレー処理と総称する方法である、スプレー処理、スプレー変換又はスプレー熱分解を用いて製造できる。

【0034】

一般的にスプレー処理には、炭素及びジアゾニウム塩もしくはジアゾニウム塩の前駆体を含む液体の前駆懸濁物を用意し、分散した液体の前駆液滴を形成するためにその前駆体を噴霧し、及び分散した液体の前駆液滴から液体を除去して修飾カーボンブラック粒子を形成する段階が含まれる。

【0035】

好ましくは、スプレー処理法では、溶媒の除去と前駆体の変換の両方が本質的に同時に起こるように1段階で、(i)ジアゾニウム塩と炭素を含有する液滴を乾燥し、及び(ii)ジアゾニウム塩を連結基に変換して、官能基を炭素表面に共有結合することが組み合わされている。他の実施態様においては、スプレー処理法で液滴の乾燥と連結基への変換を行い、官能基は第2段階で生じさせてもよい。短い反応時間と組み合わせることにより、炭素生成物に結合する連結基及び官能基の特性を制御することが可能となる。反応時間、温度、炭素生成物の種類及び前駆体の種類を変えることで、改良された性能をもたらす形態及び構造を、スプレー法により作り出すことができる。

【0036】

好ましくは、スプレー処理法を用いて、ジアゾニウム塩相が炭素粒子の表面に密接に接触し、ジアゾニウム塩が炭素粒子の表面上で速やかに反応しながら、修飾炭素粒子が形成される。ジアゾニウム塩の反応は、好ましくは非常に短時間で行われる。好ましくは、修飾炭素生成物を形成するために、約600秒以下、より好ましくは約100秒以下、さらにより好ましくは約10秒以下、ジアゾニウム塩は昇温した反応温度にさらされる。

【0037】

好ましくは、スプレー処理法は、球状に凝集した修飾炭素粒子構造を同時に形成することができる。球状に凝集した粒子は、スプレー処理の最中に液滴が形成して乾燥される結果形成し、その構造特性は、粒径、粒径分布及び表面積のような炭素粒子の特性に影響を受ける。

【0038】

修飾炭素を生成するためのスプレー処理法は、この方法を行うのに使用される装置の、いくつかの異なる特徴を参照することにより分類できる。これらの特徴には、主気体流の方向(垂直又は水平)、噴霧器の種類(液中超音波、超音波ノズル、2流体ノズル、加圧した流体の単一ノズル)、気体流の種類(例えば混合のない層流、混合のない乱流、液滴と高温気体の並流、液滴と気体の向流又は混合流)、加熱の種類(例えば高温壁システム、高温気体の導入、高温気体と高温壁の組み合わせ、プラズマ又はフラーム)、及び粉体回収システムの種類(例えばサイクロン、バッグハウス、静電又は沈降)が含まれる。

【0039】

例えば、修飾炭素粒子は、コロイド状炭素及びジアゾニウム塩からなる水系前駆液体を用いて始めることによって調製できる。前駆液滴のプロセス温度は、ジアゾニウム塩が反応するように制御することができ、炭素は無傷のままだが表面は官能基化される。また、前駆液体はプロトン性反応媒体を含んでもよい。

【0040】

プロセスの第1段階には、液滴を加熱して溶媒(通常は水)を蒸発させることが含まれ

10

20

30

40

50

てもよく、乾燥した固体及び塩の粒子が生じる。粒子に熱を供給する多くの方法が可能であって、水平高温壁チューブ状反応器、スプレードライ機及び垂直チューブ状反応器が使用でき、これらに加えてプラズマ、フレイム及びレーザー反応器も使用できる。粒子がより高温に置かれるか、あるいは所定温度でより長時間置かれると、ジアゾニウム塩が反応する。スプレープロセス法について好ましくは、液滴／粒子の置かれる温度と時間が制御可能であって、それゆえ炭素表面上に生じる連結基及び官能基の特性もまた制御可能である。

【 0 0 4 1 】

液滴を生成する噴霧技術は、凝集粒径分布 (P S D) の広がりのような最終的な修飾炭素粒子の特性だけではなく、粉体の生成速度にも大きく影響する。極端な場合、いくつかの技術は、程々の炭素粒子を充填した流体さえも噴霧できず、あるいは高粘度の流体が噴霧できない。炭素のような懸濁粒子を含む前駆体組成物を噴霧するための手段がいくつか存在し、これらの手段には、超音波振動子 (通常は周波数 1 ~ 3 M H z)、超音波ノズル (通常は周波数 1 0 ~ 1 5 0 k H z)、ロータリーアトマイザー、2流体ノズル及び加圧噴霧器が含まれるが、これらに限定されない。

【 0 0 4 2 】

一般的に超音波振動子は液体の中に沈められ、超音波エネルギーにより液体表面に細くなった液滴が発生する。2種類の基本的な超音波振動子円盤の配置 - 平面源及び点状源 - を使用できる。深さがより深い流体は、振動子表面から上方のいくらか離れた点にエネルギーが集中するので、点状源の配置を用いて噴霧できる。投げ込み型超音波振動子の大型化は、多数の超音波振動子を一行に配置することによって実現可能となる。そのようなシステムは、Kodasらの米国特許第 6 1 0 3 3 9 3 号及びHampden-Smithらの米国特許第 6 3 3 8 8 0 9 号に説明されており、それぞれの開示を参照することによりこれら全体を本明細書の一部とする。

【 0 0 4 3 】

ノズルシステムの大型化は、より大容量のノズルを選択するか、同時に使用するノズル数を増やすことのいずれかによって実現可能となる。通常は、ノズルによって生成した液滴は、超音波振動子によって生成したものよりも大きい。粒径は気体流量にも左右される。液体流量を固定した場合、空気流量が増加すると平均液滴径は減少し、空気流量が減少すると平均液滴径は増大する。液体又は気体流量を変化させずに液滴の大きさを変えることは難しい。しかしながら、2流体ノズルは超音波振動子と比べて時間当たりより大量の液体を処理する能力を有する。

【 0 0 4 4 】

超音波スプレーノズルもまた、流体を噴霧するのに高周波数のエネルギーを使用する。超音波スプレーノズルは、単一の又は2流体ノズルに対して、ノズルから離れるスプレーが低速であることや同時に使う別の気体流が不要であることのような、いくつかの利点を有する。このノズルについては、システムを望ましい製造能力の規模にすることを可能にする、様々な大きさ及び直径のオリフィスを備えたものが入手できる。一般に、高周波ノズルは、低周波数で動作するノズルと比べて、物理的により小さく、より小さい液滴を生成し、及び流量能力がより低い。超音波ノズルシステムの欠点は、ノズルの大きさを大きくすることによるプロセスの大型化は、平均粒径を増大させることである。ある特定の粒径が必要であれば、そのことでノズル当たりの最大生産速度が決まる。もし所望の生産速度がノズルの最大生産速度を超える場合、所望の生産速度を達成するためには追加のノズル又は追加の完全な生産ユニットが必要となる。

【 0 0 4 5 】

霧化表面の形状はスプレーパターンの形状及び広がり決定する。円錐状、マイクロスプレー及び平面状の霧化表面形状が利用可能である。円錐状の霧化表面は、最大の霧化容量を提供し、大きいスプレーエンベロープ (envelope) を有している。平面状の霧化表面は、円錐状とほぼ同じ流量を提供するが、スプレーの全体の直径が制限される。マイクロスプレー霧化表面は、幅の狭いスプレーパターンが必要とされる非常に低流量の場合に向

10

20

30

40

50

いている。これらのノズルについては、液滴に関連して最小限の気体流量が要求される配置が好ましい。

【 0 0 4 6 】

粒子状炭素懸濁物は、霧化に関するいくつかの問題を提示することがある。例えば、投げ込み型超音波噴霧器は、生成室を通して懸濁物を再循環させ、その懸濁物は経時で濃縮される。さらに、液体のいくつかの画分は懸濁した炭素粒子を運ばずに霧化される。投げ込み型超音波振動子を使用する場合に遭遇する他の問題は、時間が経つと振動子の円盤が粒子で被覆されうることである。さらに、炭素懸濁物についての生成速度は、投げ込み型超音波振動子の円盤を使用した場合非常に低い。これは、懸濁した粒子によってエネルギーが吸収又は反射されることに一部起因する。

10

【 0 0 4 7 】

スプレードライについては、3つの基本的な方法を用いてエアロゾルを生成させることができる。これらの方法は、液体の塊を小さい液滴に壊すために使用されるエネルギーの種類が異なる。ロータリーアトマイザー（遠心力のエネルギーを利用）は、回転する車輪又は円盤から液滴が振り落とされることを利用している。ロータリーアトマイザーは、直径20～150 μm の範囲の液滴を並流式で生成するのに有用である。加圧ノズル（圧力のエネルギーを利用）は、液体を高圧下、オリフィスを通過させることによって液滴を生成する。これは、並流式及び混流式反応器構造の両方に使用することができ、通常50～300 μm の範囲の液滴を生成する。2流体ノズルのような多流体ノズル（速度エネルギーを利用）は、比較的遅く移動している流体の流れを比較的速く移動している気体流でせん断しながら、オリフィスを通してその遅く移動している流体を通過させることにより液滴を生成する。加圧ノズルの場合と同じく、多流体ノズルは、並流式及び混流式スプレードライヤー構造の両方に使用することができる。この種類のノズルは、通常5～200 μm の範囲の液滴を生成できる。

20

【 0 0 4 8 】

例えば、2流体ノズルは多くの商業的用途でエアロゾルスプレーを生成するのに使用され、通常スプレードライブプロセスと共に使用される。2流体ノズルの中では、低速度の液体流を高速の気体流とぶつけて、高いせん断力を生じさせて液体の霧化が行われる。この相互作用による直接的な結果は、エアロゾルの液滴径の特性が、液体前駆体の相対的な質量流量とノズルの気体流に依存することである。生成ゾーンから離れたときの液滴速度はかなり大きいことがあり、衝突を原因とする許容できない損失につながる場合がある。また、エアロゾルは特徴的なパターン、典型的には平らな扇形でノズルから離れるため、システムの壁への望ましくない損失を回避するのに、寸法が十分に大きい反応器を必要とする場合がある。

30

【 0 0 4 9 】

このように、修飾炭素を製造するためには、スプレープロセス法の様々な霧化技術が可能であり、異なる供給流及び生成物についてはそれぞれ変形することが好ましい。

【 0 0 5 0 】

霧化した懸濁物は、溶剤を除去しジアゾニウム塩と反応させるために加熱しなければならない。例えば、気体流を所望の温度に加熱するのに、水平チューブ状の高温壁反応器を使用できる。エネルギーは、反応器の壁にて一定の境界温度を維持することによってシステムに供給され、ガスの最高温度は壁の温度である。高温壁反応器中の熱移動はガスのバルクを通じて起こる。水平型の高温壁反応器中で自然に発生する浮力が、この移動を補助する。混合することもまた、気体流の半径方向の均一性を改善するのに役立つ。また、ガスを受動的に又は能動的に混合することにより、熱移動速度の増大が可能である。最高温度及び加熱レートは、注入流と独立して、滞留時間を少々変更することによって制御可能である。注入流の加熱レートもまた、多段ゾーン炉を用いて制御可能である。

40

【 0 0 5 1 】

本発明に従って水平型の高温壁反応器を用いることは、約5 μm 以下の大きさの粒子を生成させるための好ましい。約5 μm を超えると、粒子が沈んで大幅な材料損失を生じる

50

ことがある。このような反応器の欠点の1つは、投げ込み型の超音波を用いて霧化する場合、粒子状炭素を霧化する能力が低いことである。

【0052】

代わりに、液滴を霧化するのに2流体ノズルを備えた水平型の高温壁反応器を使用できる。この方法は比較的炭素を高水準で含む前駆体の供給流に好ましい。また、超音波ノズルによる霧化技術を用いた水平型の高温壁反応器も使用できる。この方法は、粒子状炭素を含む前駆体の霧化を可能とするが、液滴のサイズが大きいことが、反応壁及び他の表面上での材料損失へとつながり、そのため粉体製造には高価な方法となってしまう。

【0053】

水平型の高温壁反応器は本発明に有用である一方、スプレードライヤーを配置したスプレー処理システムは、一般に、修飾炭素粉体を大量に製造する好ましい方法であり、本発明に有用である。

【0054】

スプレードライは、前駆体を霧化して液滴を生成し、液体を蒸発させて乾燥エアロゾルを生成することによって粉体を製造する方法であり、粉体を製造するために1種以上の前駆体（例えばジアゾニウム塩）の熱分解が起こる場合もある。スプレードライヤー中の滞留時間は、プロセスガスが乾燥容器中で費やす平均時間であり、排気口でのガス条件を用いたプロセス気体流量で容器体積を割って計算される。スプレードライヤー中のピーク行程温度（excursion temperature）（すなわち反応温度）は、粒子が処理及び/又は乾燥されている最中の、粒径全体で平均したときの粒子の最高温度である。液滴はあらかじめ加熱したキャリアガスを供給することにより加熱される。

【0055】

3種類のスプレードライヤーシステムが、本発明の修飾炭素生成物を生成するためのスプレードライに有用である。開放系は、一般的なスプレードライに有用であり、エアロゾルのキャリアガスとして空気、前駆体として水性の供給溶液を用いて粉体を生成する。閉鎖系は、空気以外のエアロゾルキャリアガスを用いて粉体を生成するスプレードライに有用である。また、閉鎖系は前駆体として非水性、又は半非水性溶液を用いる場合にも有用である。自己不活性化システムを含む半閉鎖系は、不活性雰囲気、及び/又は潜在的に可燃性の前駆体を必要とする、修飾炭素粉体を生成するスプレードライに有用である。

【0056】

加えて、スプレードライヤーを2つ用いる設計は、修飾炭素生成物を製造するのに特に有用である。並流式スプレードライヤーは、高温行程（例えば約350より高温）に敏感である、あるいはエアロゾルを生成するためにロータリーアトマイザーを必要とする、修飾炭素生成物の製造に有用である。混流式スプレードライヤーは、比較的高温行程（例えば約350より高温）を必要とする、あるいは乱流の混合力を必要とする、修飾炭素粉体の製造に有用である。本発明によれば、並流式スプレードライが修飾カーボンブラック生成物の製造に好ましい。

【0057】

並流式スプレードライヤーでは、高温ガスをユニットの上部に導入し、そこで前述した任意の霧化技術を用いて液滴を生成させる。並流式スプレードライヤー中で液滴/粒子がさらされる最高温度は排気口温度である。より高い温度を許容する設計もいくつかあるが、典型的には排気口温度は約200に制限される。それに加えて、粒子は、時間-温度カーブの最初で最も低温になり、最後で最も高温となるため、前駆体の表面拡散及び凝集が起こる可能性が高い。

【0058】

これらの条件は、炭素上の表面官能基が最大で約 $5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ であるような、ジアゾニウム塩（表面官能基）の担持量が広い範囲である修飾炭素粒子の合成に有利である。並流式スプレードライヤーの場合、ジアゾニウム塩を反応させるために反応温度を十分高くできる（例えば25～100の間）。

【0059】

混流式スプレードライヤーでは、ユニットの上部に高温ガスを導入し、前駆体の液滴は底部近くに発生させて上方に向かわせる。液滴／粒子は強制的にユニットの上部に向かい、その後、元に戻る下方へのガスにより下方に戻って流れることで、スプレードライヤー中の滞留時間が長くなる。粒子が受ける温度も並流式スプレードライヤーと比べて高い。

【 0 0 6 0 】

このスプレードライヤー中の最高温度は、注入口温度（例えば 1 8 0 ）であり、排出口温度は 5 0 と低くすることができる。そのため、修飾炭素粒子は比較的短時間で最高温度に到達し、表面基の転移又は表面拡散は有利に減少する。この高温スパイクによりジアゾニウム塩を速やかに転換することができ、スプレードライヤー温度は最高温度に到達した後急速に低下するために、続いて穏やかにクエンチされる。そのため、このスパイク状の温度プロファイルは、炭素表面に高度に分散した修飾基を生成させるのに有利な場合がある。

10

【 0 0 6 1 】

修飾炭素生成物を製造するのに有用な滞留時間の範囲は、スプレードライヤーの設計の種類、使用する雰囲気、ノズルの構造配置、供給液の注入口温度及び残留水分量に左右される。一般に、修飾炭素粉体を製造するための滞留時間は、5 秒から最大で 5 分の範囲であってよい。

【 0 0 6 2 】

並流式スプレードライ構造について、修飾炭素生成物を製造するのに有用な注入口温度の範囲は、担持固体及び液滴のサイズ、使用する雰囲気、並びに乾燥及び／又はジアゾニウム塩の反応を行うのに必要なエネルギーを含む、多くの要因に左右される。有用な注入口温度は、性能低下につながる官能基の表面拡散を大幅に促進せずに、乾燥及び／又はジアゾニウム塩の反応を行うのに十分高くなければならない。

20

【 0 0 6 3 】

一般に、スプレードライヤーの排出口温度は粉体の残留水分量を決定する。例えば、本発明の実施態様の 1 つの、並流式スプレードライに有用な排出口温度は、約 5 0 ～ 約 8 0 の範囲である。本発明に有用な注入口温度は、約 1 3 0 ～ 1 8 0 の範囲である。担持固体炭素は最大で約 5 0 質量％であってよい。

【 0 0 6 4 】

スプレードライヤーを用いて修飾炭素生成物を製造するのに望ましい他の装置には、ガスヒーターと集塵システムが含まれる。燃料の燃焼、電氣的加熱、液相加熱又は蒸気加熱を含む、直接加熱又は間接加熱のいずれかによって、ガスを加熱することができる。多くの集塵方法が、スプレードライヤーで生成した修飾炭素粉体を収集するのに有用である。これらの方法には、サイクロン、バッグ／カートリッジフィルター、静電集塵装置、及び様々なウエット集塵技術を用いたものが含まれるが、これらに限定されない。

30

【 0 0 6 5 】

炭素系生成物を製造する特に好ましいスプレー処理は、Hampden-Smithらの米国特許第 6 6 6 0 6 8 0 号（公有されている）に開示されており、参照することによりその全体を本明細書の一部とする。

【 0 0 6 6 】

本発明の他の実施態様では、1 段階で金属機能化した修飾炭素生成物を製造するために、前述のスプレー処理に基づく処理を使用する。ここでは、金属含有種は、スプレー処理の前に、炭素／ジアゾニウム前駆媒体に添加される。関連した実施態様においては、修飾炭素生成物はスプレー処理に基づく処理によって金属機能化され、ここでは前駆体は修飾炭素生成物（事前に生成させたもの）及び金属含有種を含んでいる。

40

【 0 0 6 7 】

本発明は、表面修飾炭素生成物の金属機能化に基づいている。炭素生成物は、幅広い範囲の化学的及び物理的特性を示す、共有結合した表面有機部位を含むようにその表面を修飾することができる。これらの有機部位は、金属機能化炭素生成物を形成するために金属含有種との反応によってさらに機能化でき、金属種はイオン結合又は共有結合のいずれか

50

で表面有機基に結合している。

【0068】

炭素生成物の表面に作った有機部位は、金属種と相互作用させるのに用いることができ、ここで金属機能化炭素生成物と呼ぶものを生成する。金属機能化炭素には主に2つに分類される。第1の種類は、表面官能基に比較的弱く配位した金属イオンで機能化した炭素材料である。これらの金属イオンは、通常比較的容易に交換され、一般に材料にイオン交換機能を付与する。第2の種類は、金属機能化炭素にはより共有結合的な様式で配位した金属種が含まれ、表面に結合した配位錯体が生じている。これらの金属は通常あまり容易に交換されず、より剛直な配位子環境中に配位されており、触媒反応、分子特異的吸着、発光などのような、表面上の特定の環境に配位した金属種を有することに基づく機能を付与する。あるいは、配位した金属錯体は、還元された金属種、通常は担体相の表面全体に分散した金属ナノ粒子への前駆体として機能することも可能である。当業者が理解するように、金属種のイオン結合と共有結合の範囲は様々に変化するものであって、この分類は、これら金属機能化材料の機能及び用途を体系化するために便宜上意図したものである。

【0069】

結合させる金属種がイオンの形態で存在する必要がある本発明の実施態様の1つでは、表面官能基は通常容易にイオン化する。これら基の例には、スルホン酸類（例えば $-\text{SO}_3^-$ ）、 $-\text{PO}_3^{2-}$ 及び $-\text{NH}_3^+$ が含まれる。金属基は、図3に示すように Li^+ 、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 又は Mg^{2+} のような、個々の金属イオン又は水和金属イオンの形態であってよい。金属がより共有結合性の強い状態で結合して配位化合物を生成する場合、表面官能基は $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{CO}_2^-$ 又は $-\text{SR}$ のような電子対供与体を含まなければならない。この場合、生成する金属基は配位錯体であって、このとき表面官能基は中性（例えば $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{SR}$ ）であってもよく、 $-\text{CO}_2^-$ のように荷電していてもよい。また、種の配位数を満たすためその金属イオンの配位圏に他の配位子が存在していてもよく、他の配位子とは窒素供与体（例えばアミン）、リン供与体（例えばホスフィン）、硫黄供与体（例えばチオール）、又はアルコール、ケトン、アルデヒド及びカルボン酸のような酸素供与体のようなものである。加えて、配位化合物がアニオンの又はカチオンのいずれかに荷電もしている有機官能基部位を介して炭素表面に結合できる場合、あるいはイオン種がより共有結合的に結合できる場合、これら2つの状況の組み合わせが起こりうる。

【0070】

前述の分類は、これら金属機能化炭素の機能を体系化し、結果としてその用途を体系化するのに使用することができる。例えば、意図的にイオン結合させた金属基は、可逆的な様式で結合させることができる。このとき、その結合の強さは配位子環境によって制御可能であって、pH、電気刺激、濃度変化などのような外部刺激により、結合を逆転させる誘因に影響を与えることが可能である。その結果、イオン伝導率及びイオン分離が重要である、リチウムイオン電池、電気透析、センサーなどのような用途がもたらされる。また、金属基が修飾炭素に強固に結合していてもよいが、配位圏内の配位子は可逆的に結合している、例えば電気化学キャパシタの動作の基礎となる水酸化物イオンのようなイオン種が配位子である、多くの関連用途も存在する。

【0071】

より共有結合的に結合した金属種は、通常は表面修飾炭素に強く結合している。その金属基の配位子環境は、例えばキラル触媒作用を実現する目的で「高度に静的」、あるいは特定の分子（配位子）の可逆的吸着を実現する目的で「高度に動的」のいずれかであるように制御される。これらの金属機能化炭素種は、触媒作用、分子インプリンティング、特異的ガス吸着及び可逆的ガス貯蔵にわたる様々な用途に使用でき、金属種は影響されずに表面に残っている。またこれらは、金属基が、比較的低温で変換することによる、金属又は金属含有材料（例えば金属酸化物、窒化物、ハロゲン化物又は硫化物）への前駆体として機能する用途にも使用できる。これらの金属機能化材料は、高度に分散した金属又は金属含有ナノ粒子が高表面積担体全体に分散している必要がある用途、あるいは金属種の変換に由来する連続相が最終製品に必要とされる用途において利用価値がある。本発明のこ

れら材料の応用分野には、不均一系触媒及び電解触媒に加えて、電子伝導体が含まれる。

【0072】

金属機能化炭素材料は多くの方法により調製できる。例えば、液体媒体中（水性又は非水性溶媒を含む）で、表面修飾炭素生成物を、溶解した又は懸濁した金属含有反応剤と接触させて、金属錯体を表面修飾炭素の表面官能基と反応させることが可能である。修飾炭素生成物が粒子状材料である場合、修飾カーボンブラックの分散体を金属含有反応剤と接触させながら攪拌し、必要であれば加熱することができ、反応媒体から金属機能化生成物を分離できる。類似の反応を気相においても行うことができ、この場合、修飾炭素粒子は、静的又は動的な流動床のいずれかの中で流動化し、ガス状の金属含有反応剤と接触させることが可能である。修飾炭素粉体バッチを気相反応剤に浸透させた場合も、バッチ型プロセスで同じ結果が得られる。

10

【0073】

修飾炭素生成物が粒子状ではないが、カーボン織布もしくは不織布、又はカーボン織紙もしくは不織紙のような繊維系材料である場合、金属機能化生成物を生成するために、継続的に液相又は気相中で金属含有反応剤と接触させることができる。

【0074】

本発明の他の実施態様では、金属含有分子又は錯体（すなわち金属基）で機能化されている金属機能化生成物は、熱的、化学的、光化学的又は電気化学的に変換することで、金属系生成物（金属、金属酸化物、金属窒化物などのような）粒子に変換できる。熱変換の1つの方法には、金属の酸化物、ホウ化物、窒化物などを生成するために、必要に応じて他の反応剤の存在下、金属分子で機能化された炭素懸濁物を含む液体を炉の中にスプレーし、金属分子を金属系の種に変換することが含まれる。これは、Hampden-Smithらの米国特許第6338809号に記載されているような方法であり、参照することによってその全体を本明細書の一部とする。

20

【0075】

本発明の1つの実施態様では、修飾炭素生成物は電子用途に使用される。これら金属機能化炭素生成物に要求される機能は、生成物が電気伝導性であることである。金属機能化炭素生成物は、例えば、高温又は還元性雰囲気さらすような後処理工程があろうとなかろうと導電性にすることができる。また、生成物は最低のコストで最大の電気伝導度を示すことが好ましく、それは金属を最少量用いることを通常意味する。本発明のこの実施態様では、中間体の金属機能化炭素を生成することにより電気伝導性を実現しており、その中間体において、修飾炭素表面に結合している金属は、導電性の高い0価の金属種に変換できるものである。この実施態様の金属機能化炭素は、好ましくは、それぞれ金属性の銀、銅又はニッケルに変換可能な、銀(I)、銅(I)もしくは銅(II)又はニッケル(II)の錯体である。炭素と金属粒子の混合物、又は炭素粒子と金属錯体の混合物を作ることと比較して、修飾炭素生成物表面にこれらの金属イオンを配位させることの利点は、最終的に0価金属が炭素生成物表面全体に分布することであって、そのことは0価金属の質量及び体積分率を最少にしながらか電気伝導性を最大にすることを可能とする。しかしながら、これら金属機能化炭素生成物の金属含量を増やすために、追加の金属種を添加できることもまた本発明の一態様である。この金属種は、追加量の金属錯体、又は金属ナノ粒子、マイクロサイズの金属粒子もしくは金属フレークの形状であってよい追加量の0価金属という形態であってよい。

30

40

【0076】

金属機能化炭素生成物には、VULCAN XC-72 (Cabot Corp., Boston, MAから入手できるカーボンブラック)のような炭素粒子が含まれてもよく、VULCAN XC-72は、大きさが10~75 nmの範囲のほぼ球状のより小さい粒子からなり、通常大きさが50~400 nmの範囲の凝集体に凝集している。これら粒子の典型例を図4に図示する。

【0077】

これらの炭素凝集体は、金属、例えば銀で金属機能化できる。炭素粒子の表面に結合し

50

ている銀イオンの濃度及び分布は、表面官能基の数及び種類によって制御できる。配位した銀化合物は、表面に印刷する前又は表面に印刷した後のいずれかで、金属銀に変換できる。生成可能な構造のいくつかの例を図5及び6に示す。金属イオンが低濃度の場合、高度に分散した金属ナノ粒子が炭素凝集体の表面に形成される一方、高濃度の場合は、金属で被覆された炭素凝集体が形成される。これら銀被覆された炭素凝集体に由来する導電層を形成しようと試みる場合、インク又はペースト分散中で安定な、表面に高濃度に分散した銀ナノ粒子を形成することのみを必要とする場合がある。それは、複数の凝集体が集まったときに、導電性の金属経路を形成するのに、ナノ粒子を比較的低温で反応させ及び焼結させることが可能だからである。この方法では、インク又はペースト中で移動度が高く、かつ互いに反応しうる分散した金属ナノ粒子が、その表面が不活性化されていない場合により大きい粒子及び沈殿を形成するという問題を回避している。しかしながら、粒子を金属的なものに変換する場合は、その時点で表面不活性化基が除去されていなければならないため、粒子の不活性化はこれら材料のプロセスパラメータに悪影響を及ぼしうる。

【0078】

本発明の別の実施態様によれば、凝集した炭素ナノ粒子を用いることによって、1次炭素凝集体をあらかじめネッキングさせて、金属が利用されない場所へ金属が堆積することを制限する。このことで導電層を作るのに必要な金属の質量を削減する。

【0079】

本発明の別の実施態様によれば、図7及び8に絵で示すように、修飾炭素生成物で表面を印刷又は被覆し、続いて炭素で満たされた金属的なものに変換できるように、その修飾炭素生成物をインク又はペースト中に分散できる。印刷又は被覆工程、及び必要とされる導電体の特性に応じて、インク又はペーストは追加で銀含有化合物又は銀ナノ粒子を含んでも含まなくてもよく、金属機能化炭素を含むインク又はペーストは、粘度、シェルフライフ及び組成についてそれぞれ異なる特徴を有している。有機的に官能基化した炭素粒子は、Belmontらが開示しており、インクジェット印刷向けの、比較的高い充填量のインク中で安定である。金属機能化炭素、特に金属イオンが1価の場合もまた、比較的高い充填量のインク中で安定であり、様々なアナログ及びデジタル印刷技術に適した低粘度インクが得られる。これら印刷技術には、リソグラフ、フレキソ、ゼログラフ、静電、グラビア、スプレー、シリンジ及びインクジェット印刷が含まれるが、これらに限定されない。インクジェット印刷を含むデジタル印刷に適したインクには、インクジェットのプリントヘッド中でインクが乾燥することを避けるために、湿潤剤のような他の種類のものがしばしば含まれる。オフセット、リソグラフ、グラビア又はスクリーン印刷のような他の被覆方法について、ブランケット層又はパターン化した構造体を得るためには、より高粘度ペーストが一般的に必要であり、印刷プレートの濡れ性を制御可能にするために、インクの親水性を制御しなければならないことが多い。また、これらのインク及びペーストには、レオロジー改質剤のような他の成分が含まれてもよい。また、これらのインク又はペーストには、インク又はペーストの性質、及び所望の印刷工程に応じて、金属錯体、あるいはナノ粒子やフレークのような金属粒子をさらにいくらかの量で含んでもよい。例えば、導電性が高く、炭素で満たされた銀でできたものに変換できる、インクジェット印刷向けの安定な低粘度インクを作るためには、インク中の銀で機能化した炭素粒子を銀ナノ粒子と混合することができる。その銀ナノ粒子もまた炭素粒子表面上の有機基によって、又は懸濁物中の他の成分によって安定化されている。

【0080】

本発明の別の実施態様のように、金属機能化炭素は低温で0価の金属相に変換できる。この低温変換は、温度に敏感な紙及び(ポリエステルなどのような)プラスチックのような基材への印刷又は被覆を可能とする。本発明のこの実施態様では、熱的、光化学的又は化学的手段により、配位している金属種を低温で変換(還元)できるように、有機部位を選択しなければならない。化学的変換の例として、銀(I)のカルボキシレート誘導体は、50 ~ 150 のような比較的低温で、熱的に金属銀に変換可能であることが周知である。金属機能化炭素生成物は、表面に印刷される前に早まって銀へ変換されてしまうの

を避けるために、周囲条件で熱的に安定でなければならない。他の種類の化学反応は熱的に誘起できる。例えば、金属銅は銅(Ⅰ)錯体の不均化から生成可能であり、金属銅と銅(Ⅱ)を生成する。銅(Ⅱ)は系から除くこともでき、あるいは還元によってさらに金属銅へと変換することもできる。

【0081】

金属機能化炭素を低温で金属へ変換できる他の方法は、適当な波長の光を照射することによるものである。銀化合物の場合、銀(Ⅰ)錯体及びその周辺の配位子は発色団を含み、紫外線光の照射の際、銀(Ⅰ)化合物は金属銀へと還元される。

【0082】

本発明の他の実施態様では、水素、金属水素化物、アルコール、アルデヒド、ケトンなどのような還元剤を用いた反応により、金属化炭素中の金属種を化学的に金属へと還元できる。

10

【0083】

本発明の他の実施態様によれば、金属被覆を形成する目的で、炭素粒子表面にある他の種を反応させるための触媒として作用するように、金属機能化炭素種を設計してもよい。例えば、金属機能化炭素粒子は、前述の印刷方法のいずれかによって、表面にパターンとして堆積してもよい。金属機能化したものは触媒として作用し、金属含有種の供給源と反応して、金属機能化炭素の表面全体に被覆を形成する。これは、電解析出、アンダーポテンシャル析出又は無電解析出のような溶液を基にした方法を含む数多くの堆積法によって行うことができ、あるいは化学気相堆積のような気相堆積法によっても行うことができ、このとき金属機能化炭素は、層の堆積及び成長のための核形成部位として機能する。この特定の実施態様では、金属機能化も気相プロセスによって形成することができ、このとき揮発性の金属含有分子は表面の有機部位と反応して、まず金属機能化炭素を生成し、引き続き反応して金属を形成し、さらなる堆積のための核形成部位として機能する。

20

【0084】

本発明のこの態様に関する別の実施態様のように、酸化された金属種を最終的に還元された金属相へ還元することを確実にするために、レドックス活性物質を組み入れてもよい。例えば、第1の金属イオンを機能化炭素粒子の表面に配位させてもよく、さらに第2の金属種を系に添加してもよい。第1の金属種が、例えば熱的又は光化学的方法によって金属へと還元されるとき、この還元された第1の金属種は第2の金属の還元剤として作用することができる。酸化された金属種から還元された金属状態へと第2の金属を還元する時点で、第1の金属は再酸化されて、追加量の第2の金属種をさらに還元する。

30

【0085】

本発明の別の実施態様によれば、金属種を担持するのに使われる炭素粒子は、赤外領域に高い吸収断面積を有しているため熱吸収性が良好である。このことは、より低い吸収断面積を有することの多いポリマー基材のような熱に敏感な他の材料の存在下で、金属機能化炭素の熱変換が必要な用途で重要である。(そのためこれら材料はあまり熱くならない。)

【0086】

本発明の他の実施態様によれば、組成及び寸法を制御した表面被覆を作るために、炭素表面に化学的に適合する反応剤を逐次的に導入することによる原子層堆積(ALD)プロセスに、表面修飾炭素生成物を使用できる。例として、スルホン酸又はカルボン酸で末端化した表面のような表面修飾炭素生成物は、 $Ti(NR_2)_4$ などの金属アミドのような金属化合物と反応させることが可能である。反応後、チタンを表面に閉じこめた化合物は、例えばアンモニアと反応させることができ、続く熱処理でTiNを形成する。分子レベルで堆積厚及び組成を制御した層を堆積するために、Ti反応剤、及びその後アンモニア反応剤を、その後のサイクルで逐次的に反応させることができる。様々な種類の金属の酸化物、窒化物、硫化物及びカーバイドによる表面被覆をこのようにして構築できる。

40

【0087】

本発明の他の実施態様によれば、それぞれの有機部位が異なる官能基を有している、多

50

種の有機部位が炭素生成物表面に存在していてもよい。例えば、ある表面有機基は、選択した金属イオンを結合するために作用し、一方他の表面有機基は、疎水性、親水性、還元特性などのような他の特性を確保するために存在している。

【0088】

本発明の別の実施態様によれば、ポリカルボキシレート又はポリスルホン酸のような多官能有機種を用いて、金属機能化炭素材料への金属担持量を増加できる。例として、表面積が $600\text{ m}^2/\text{g}$ の炭素生成物上の表面官能基 $4\text{ }\mu\text{mol}$ は、それぞれの表面有機基が1つの銀イオンを配位できる場合、約26質量%の銀に相当する。それぞれの表面修飾基に3つの官能基があれば、銀の担持質量は75質量%に増加する。

【0089】

本発明の修飾炭素懸濁物は、様々なツール及び方法を用いてパターン化又は非パターン化した層を形成するために堆積できる。ここで使われるように、直接描画堆積ツールは、そのツールを表面に直接接触させずに、その表面に向けたオリフィスを通して組成物を押し出すことにより、表面に液体又は液体懸濁物を堆積する装置である。直接描画堆積ツールは、好ましくはX-Yグリッド全体で制御可能である。本発明による好ましい直接描画堆積ツールはインクジェット装置である。直接描画堆積ツールの他の例には、エアロゾルジェット、及びOhmcraft, Inc., Honeoye Falls, N.Y. から入手可能なMICROPEN ツールのような自動シリンジが含まれる。

【0090】

インクジェット装置は、懸濁物の液滴を生成し、その液滴を表面に向けて導くことにより動作する。修飾炭素生成物の分離したパターンを表面に適用可能であるように、インクジェットヘッドの位置決めは注意深く制御され、及び高度に自動化されていてもよい。インクジェットプリンターは1ジェット、1秒あたり1000滴以上の速度で印刷可能であって、 $10\text{ cm}/\text{秒}$ 以上、最高で約 $1000\text{ cm}/\text{秒}$ のような速度で、直線状の特徴部を良好な解像度で印刷できる。インクジェットヘッドにより生成するそれぞれの液滴には、表面へと運ばれるおよそ25~100ピコリットルの懸濁物が含まれる。このような及び他の理由のため、インクジェット装置は表面に材料を堆積するための非常に望ましい手段である。

【0091】

通常、インクジェット装置には、約 $50\text{ }\mu\text{m}$ ~ $75\text{ }\mu\text{m}$ のような、直径が約 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下の、1つ以上のオリフィスを備えたインクジェットヘッドが含まれる。液滴が生成し、印刷される表面に向けたオリフィスを通して導かれる。液滴を生成するために他の変形も使用されるが、通常インクジェットプリンターは圧電駆動システムを利用する。インクジェット装置は、例えばKobayashiらの米国特許第4627875号及びLikerの米国特許第5329293号により詳細に記載されており、それぞれを参照することによりこれら全体を本明細書の一部とする。

【0092】

工業用のインクジェット装置を使用可能とするために、修飾炭素懸濁物の表面張力と粘度を同時に制御することも重要である。好ましくは、表面張力は、約 $20\sim40\text{ dyn/cm}$ (mN/m) のような、約 $10\sim50\text{ dyn/cm}$ (mN/m) の範囲である。インクジェットに使うためには、修飾炭素懸濁物の粘度は、好ましくは、約 10 cP ($\text{mPa}\cdot\text{s}$) ~ 約 40 cP ($\text{mPa}\cdot\text{s}$) の範囲のような、約 50 cP ($\text{mPa}\cdot\text{s}$) 以下である。自動シリンジでは、最大で約 5000 cP ($\text{mPa}\cdot\text{s}$) のような、より高い粘度の組成物が使用できる。

【0093】

1つの実施態様によれば、修飾炭素懸濁物中の粒子の固形充填量は、組成物の粘度又は他の必要な特性に悪影響を及ぼさないよう、可能な限り高い方が好ましい。例えば、修飾炭素懸濁物の粒子充填量は、最大で約20質量%であってよく、ある実施態様では、粒子充填量は約2質量%~約8質量%である。前述のように、炭素生成物を表面修飾して、炭素生成物の分散性を有利に向上させることが可能であり、得られる固形充填量はより高く

10

20

30

40

50

なる。

【 0 0 9 4 】

また、インクジェット装置に使用される修飾炭素懸濁物には、水及びアルコールが含まれてもよい。界面活性剤もまた、懸濁物中の粒子を維持するために使用できる。湿潤剤としても知られる共溶媒は、修飾炭素懸濁物がインクジェットヘッドのオリフィスを固まりで覆ったり、詰まらせたりすることを防ぐために使用できる。また、殺生剤も経時の細菌増殖を防ぐために添加できる。インクジェットに使用されるそのような液体ビヒクル組成物の例は、Martinらの米国特許第 5 8 5 3 4 7 0 号、Sacripanteらの米国特許第 5 6 7 9 7 2 4 号、Carlsonらの米国特許第 5 7 2 5 6 4 7 号、Winnikらの米国特許第 4 8 7 7 4 5 1 号、Johnsonらの米国特許第 5 8 3 7 0 4 5 号、及びBeanらの米国特許第 5 8 3 7 0 4 1 号に開示されている。前述の米国特許のそれぞれを参照することによりそれら全体を本明細書の一部とする。そのような添加剤の選択は、組成物の所望する特性に基づいている。修飾炭素粒子は、ミル、又は例えば超音波処理機を用いて液体ビヒクルと混合できる。

10

【 0 0 9 5 】

本発明の修飾炭素懸濁物は、エアロゾルジェット堆積によって堆積することもできる。エアロゾルジェット堆積は、特性幅が約 2 0 0 μm 以下、例えば 1 0 0 μm 以下、7 5 μm 以下、さらに 5 0 μm 以下であるような修飾炭素の特徴部を形成可能である。エアロゾルジェット堆積では、修飾炭素懸濁物は液滴にエアロゾル化され、その液滴はフローチャンネルを通してフローガス中で基材まで運ばれる。通常、フローチャンネルはまっすぐで比較的短い。エアロゾルジェット堆積に使用する場合、懸濁物の粘度は好ましくは約 2 0 c P (m P a \cdot s) 以下である。

20

【 0 0 9 6 】

エアロゾルは数多くの霧化技術を用いて作ることができる。その例には、超音波霧化、2 流体スプレーヘッド、加圧霧化ノズルなどが含まれる。超音波霧化は、低粘度かつ低表面張力の組成物に好ましい。2 流体及び加圧霧化装置は、より高粘度の懸濁物に好ましい。

【 0 0 9 7 】

エアロゾル液滴の大きさは、霧化技術によって様々であってよい。ある実施態様では、平均液滴大きさは約 1 0 μm 以下であり、より好ましくは約 5 μm 以下である。必要に応じて、大きい液滴をエアロゾルから、インパクトの使用などによって除くこともできる。

30

【 0 0 9 8 】

エアロゾル濃度を低くするには大容量のフローガスを必要とし、細かい特徴部の堆積に有害となりうる。必要に応じ、エアロゾル濃度はバーチャルインパクトの使用などによって増加できる。エアロゾル濃度は約 1 0⁶ 液滴 / c m³ より高く、例えば約 1 0⁷ 液滴 / c m³ より高くてもよい。エアロゾル濃度は検出可能であって、その情報はミスト濃度を例えば長時間にわたって所望のミスト濃度を 1 0 % 以内に入るよう維持するのに使用できる。

【 0 0 9 9 】

エアロゾルジェット堆積を用いて流体を堆積するためのツール及び方法の例には、Millerらの米国特許第 6 2 5 1 4 8 8 号、Schmittらの米国特許第 5 7 2 5 6 7 2 号、及びHochbergらの米国特許第 4 0 1 9 1 8 8 号が含まれる。それぞれの米国特許を参照することによりそれら全体を本明細書の一部とする。

40

【 0 1 0 0 】

本発明の、修飾炭素生成物の懸濁物及び金属機能化した修飾炭素生成物の懸濁物は、流体の直接分離した単位、連続したジェット又は連続したシートを表面に向けて導く、凹版、ロールプリンター、スプレー、ディップコーティング、スピンコーティング及び他の手法を含む、他の多様な手法によって堆積することもできる。他の印刷方法には、リソグラフ及びグラビア印刷が含まれる。

【 0 1 0 1 】

50

例えば、グラビア印刷は、粘度が最大で約 $5000 \text{ cP (mPa} \cdot \text{s)}$ の修飾炭素懸濁物と一緒に使用できる。グラビア法は、平均厚さが約 $1 \mu\text{m} \sim 25 \mu\text{m}$ の特徴部を堆積でき、そのような特徴部を最大約 700 m/分 のような高速度で堆積できる。また、グラビア法は、表面上へのパターンの直接形成を可能にする。

【0102】

リソグラフ印刷法もまた利用可能である。リソグラフ法では、インクをつけた印刷プレートが接触してラバーブランケットにパターンを転写する。そのラバーブランケットが接触して被印刷表面にパターンを転写する。最初に、プレートシリンダーは、水溶液をプレートの親水性非イメージ領域に転写するダンプニングロールと接触する。その後、湿潤させたプレートはインクロールと接触し、親油性イメージ領域のみにインクを受け入れる。

10

【0103】

本発明の他の態様によれば、炭素生成物に共有結合した官能基は、それらが金属イオンと相互作用して可逆的に金属イオンと結合するように選択される。結合させるターゲットイオンは、好ましくは、プロトン (H^+)、アルカリ及びアルカリ土類金属、遷移元素、並びに周期表の13、14及び15族元素から選択可能である。結合する金属イオンの可逆的性質は、これらのイオンの輸送及び/又は貯蔵、又は膜を通してこれらのイオンを分離することを可能にする。例えば、リチウムイオン電池については、電極間でリチウムイオン (Li^+) を選択的かつ可逆的に輸送するセパレーターを用いることが望まれる。リチウムイオン複合輸送分離膜には、分離膜を形成するための、ポリマーマトリクス中に埋め込まれたリチウムイオン機能化炭素材料 (例えば炭素粒子、カーボンファイバー又はカーボクロス) が含まれてもよい。加えて、リチウムイオン電池に伴う1つの問題は、充電サイクル中に生じるリチウムの可逆的な取り込みである。電池の充電中に、リチウムはカソードから除去され、グラファイトアノードに挿入される。しかしながら、グラファイトアノードへリチウムが可逆的に取り込まれる容量は、時間が経つと通常低下する。本発明によれば、可逆的にリチウムイオンと結合する官能基でアノード中のグラファイトを官能基化することにより、アノード中のリチウム容量を高めるための機構を提供できる。

20

【0104】

本発明の他の態様によれば、修飾炭素生成物は電気透析及び他の膜用途に使用される。電気透析は、電位勾配の影響下でイオン透過性膜を通してイオンを輸送することに依拠するイオン分離法である。これについては、水の脱塩及び脱イオン化、塩素、酸及び塩基の製造、及びイオン交換膜を通して選択的に輸送されるイオンを含む化学合成 (例えば Grebenyuk et al., Russ. J. Electrochem., 38, pp. 806-809 (2002) を参照) を含む、様々な応用が見出されている。ホエーの脱ミネラル化のようなイオン性不純物から廃水を精製する場合、及び電解めっきの廃水を浄化する場合における、電気透析の応用については、Bodzek の "Water Management, Purification & Conservation in Arid Climates", Lancaster, pp. 121-183 に、追加の情報を見出すことができる。

30

【0105】

この方法は電気分解と同様に、溶液中のイオン種が反対電荷の極に向かって移動する。系中に1種以上のイオン選択膜を追加することは、別個のチャンネルにイオンを分離することを可能とし、この方法をうまく実施するための鍵である。

40

【0106】

この方法には大部分が膜特性に関係する様々な欠点がある。電気透析膜への要求のいくつかは、"Perry's Chemical Engineering Handbook", pp. 22-42 ~ 22-48 に列挙されている。膜は、物理的及び機械的に安定で、溶液のイオン強度の変化に不活性であって、及び熱応力に寛容でなければならない。加えて、極度の pH に対して安定であって、pH 0 ~ pH 14 の全ての pH の範囲に耐える能力を有していなければならない。また、電界中で動作するため、膜の電気抵抗は低くなければならない。

【0107】

従来から、電気透析システムで利用されるイオン交換膜は、ポリマー材料から作られている。これらの膜の重要な性能パラメータは、架橋密度及びイオン容量のようなポリマー

50

特性を変化させることによって、設計通りに調節することができる。しかしながら、通常は、膜の1つの特性を改良すると、他の同等に重要な特性が低下することにつながるといった状況に製造者は遭遇する。例えば、膜の電荷密度を増加することは、膜の選択性を強化し、電気抵抗を減少させるが、膨潤が増大し、機械的安定性が減少することにつながる。その結果、電気透析膜の製造者は準最適膜組成で妥協することを強いられる。

【0108】

炭素質の、又は他の電気伝導性材料をイオン交換膜に組み込むことは、電気抵抗を犠牲にせず膜の機械的安定性を高める方法として、過去に検討されてきた。例えば、Hodgdonらの米国特許第4505797号では、電気抵抗を減少させたカーボン不織繊維を用いて強化したイオン交換膜が記載されている。Goldsteinの米国特許第4216073号では、汚染防止のために活性化した炭素を含む膜状のイオン交換樹脂を使用することが記載されている。Baharらの米国再発行特許第37701号では、色、電気及び/もしくは熱伝導性、触媒作用、又はある種の反応物質を輸送する特性のような効果を膜に付与するために、イオン交換材料と、カーボンブラック、グラファイト、ニッケル、シリカ及びプラチナブラックを含む幅広い範囲の有機及び無機化合物から選択される微粉化した粉体との混合物からなる複合膜が記載されている。

【0109】

本発明によれば、電気透析膜又は他の複合膜に、幅広い範囲の充填量にわたって修飾炭素生成物を組み入れることができる。これらの材料を組み入れることにより、少なくとも以下のように膜の性能を顕著に向上することができる。

1. 基となる炭素粒子は本質的に電気及び熱伝導性であるため、膜の基本的な電気及び熱伝導性が増大する。

2. カーボンブラック粒子、カーボンファイバー、カーボクロス及びグラファイトフレックのような炭素質の剛直構造物を組み入れることにより、膜の機械的安定性が増大する。膜のポリマー成分との適合性を改良する官能基を炭素質粒子に結合してもよく、膜組成物中への粒子分散をより良好なものにすることが可能である。

3. pHに安定な表面修飾炭素質化合物を含むことにより、激しい酸性又は塩基性の化学環境に関する膜の化学的安定性が増大する。

4. 膨潤可能なポリマーのイオン交換基を、粒子に結合した1種以上のイオン性基を有する炭素粒子のような剛直な修飾炭素生成物で置換することにより、膜の膨潤が減少する。カチオン及びアニオン交換の両方の電気透析膜に応用可能である、柔軟な化学的性質を持たせるために、表面修飾炭素質粒子は、表面に結合した1種以上のアニオン性基、例えばベンゼンスルホン酸、安息香酸など、又はカチオン性基（フェニルピリジニウム、フェネチルアミンなど）を用いて調製できる。

5. 選択的吸着又は輸送を促進する官能基を備えた修飾炭素生成物を組み入れることによって膜の選択性が強化される。表面基の選択は、膜を通して輸送されるイオンの移動度に影響を与えうる。例えば、キレート特性を有する酸性基は、多価金属カチオンを固定化、又はその移動度を減少させるのに使用でき、その一方で1価のカチオンが膜を通して輸送されることを選択的に許容する。また、イオンバルクから分離していることが必要とされるであろう、他のイオン成分を選択的に固定化する基を表面に結合してもよく、そうして濃縮された酸及び塩基が得られる。

6. 所望の触媒活性を有する金属を含む表面修飾と、修飾炭素生成物を組み合わせることによって膜の触媒活性が向上する。

7. 膜組成物の配合が柔軟にできる。従来の膜は、膜の主成分であるポリマー中に組み込まれた化学選択性官能基を大部分有している。膜に修飾炭素生成物を利用すると、ポリマーから膜の機能性が切り離され、過去に成し得なかった異なる機能の組み合わせが可能となる。

【0110】

膜の性能を改良するための既知の方法では、本発明の修飾炭素生成物を組み合わせることによって実現可能となる特性の向上を兼ね備えることはできない。

【 0 1 1 1 】

また、修飾炭素生成物の応用は他の分離膜にも拡張できる。一般に、膜分離は、成分の電荷、大きさ、化学反応性、溶解性及び膜を通る拡散性に基づいて、分離する必要のある成分を区別化する膜の能力に頼っている。修飾炭素生成物は、特別に設計された膜材料を必要とする、限外濾過、ダイアフィルトレーション、逆浸透、精密濾過及び他の分離方法に利用される膜特性を強化できる。修飾炭素生成物は分離性能の鍵となる膜の特性を強化することができ、さらに接触する液体による膜の濡れ性のような他の特性、及び浸透性のような他の特性も強化できる。

【 0 1 1 2 】

本発明の他の態様によれば、修飾炭素生成物は熱伝導用途にも使用できる。Choiら (J. Nanoparticle Research, 5, pp. 167-171 (2003) 及びその中の引用文献を参照) は、冷却液中に分散した伝導性ナノ粒子が、非常に低濃度であってもその系の熱伝導率を顕著に増加させる ($> 20\%$) ことを指摘している。Choiら及び他者が集中して取り組んだナノ粒子のほとんどには、高い熱伝導率を有するが、安定な分散体に懸濁することが比較的難しい (銅又は銀のような) 金属が含まれる。比較的高い体積分率での分散体の安定性は、複合冷却液の実効的な性能のために重要である。加えて、金属ナノ粒子は熱伝導表面に付着してはならない。金属ナノ粒子 (例えば銀ナノ粒子) 分散体のいくつかには、金属又はガラス表面に堆積するか、さもなくば金属又はガラス表面を被覆する傾向があって、熱伝導率を強化する材料としてのそれらの有用性が減少する。

【 0 1 1 3 】

Choiらは米国特許第 6 2 2 1 2 7 5 号で、ナノ結晶粒子を添加して熱伝導流体の熱伝導率を強化したことを開示している。Withersらは米国特許出願公開 2 0 0 2 / 0 1 0 0 5 7 8 で、 sp^2 -及び sp^3 -型結合を有する炭素から選択される炭素に注目した、流体の熱特性を強化するためのカーボンナノ材料の使用を記載している。Bonsignoreらは米国特許第 6 4 3 2 3 2 0 号で、熱伝導媒体と様々な被覆材で被覆された粉体添加物 (金属又は炭素を基にしたもの、及びこれらの組み合わせ) とを含む熱伝導組成物を開示している。それぞれの米国特許及び米国出願公開は、参照することによりそれら全体を本明細書の一部とする。

【 0 1 1 4 】

表面修飾されうる表面を備えたカーボンブラック粒子又は他の熱伝導性担体 (例えばヒュームドアルミナ又はシリカ、コロイド状アルミナ又はシリカなど) の上に担持された金属ナノ粒子は、Choiらが記載するように (2003)、Maxwellの提案する複合体理論から予想されるよりかなり良好な熱伝導率を有することが知られている。本発明によれば、本技術分野で既知の熱伝導流体中のナノ粒子と比べて、炭素担体に適切な表面修飾を行うことによって、修飾炭素粒子が様々な冷却液に有利に分散可能となる。例えば、カーボンブラック上に堆積された Pt を含む粒子は、複合粒子の炭素表面にベンゼンスルホン基を結合することにより、エチレングリコール/水混合物中に分散可能にすることができる。その結果、これらの材料は、高い熱伝導率に加えて、高いレオロジー特性を提供することができる。本技術分野で周知なように、熱伝導流体の粘度も同様に対流用途における熱伝導性能にとって重要である。例えば、Holmanの "Heat Transfer", 8th edition, McGraw-Hill (1997) を参照すること。

【 0 1 1 5 】

熱伝導用途について、担持されていない金属ナノ粒子懸濁物に対する、担持されている金属ナノ粒子のいくつかの利点には、以下のことが含まれうる。

1. 金属粒子は担体に固定されて凝集できない。図 9 には、堆積された Pt を有するカーボンブラック凝集体の透過型電子顕微鏡 (TEM) の写真が図示されている。図 9 から明らかなように、Pt ナノ粒子の寸法はカーボンブラック凝集体の寸法よりはるかに小さく、カーボンブラック凝集体の表面に均一に分散しているため、Pt ナノ粒子は凝集できない。

2. 金属粒子形成条件及び担体上の金属量は、金属粒子の大きさ及びその分布を制御し

10

20

30

40

50

、その結果分散体の熱特性を最適化するために操作可能である。図9に示すPtナノ粒子は、C上にPtを20質量%担持させた例である。担体への金属の総担持量は所望の性能に従って増やしても減らしてもよい。

3．粒子は表面修飾した担体に担持されるため、その粒子は分散体と接触する表面を被覆せず、又はその表面に堆積しない。この特性により適用範囲が広がることで、金属ナノ粒子分散体の適用特性が高まることになる。

4．分散体の安定化は、金属ナノ粒子の表面修飾よりも自由度の高い、担体の表面修飾によって行われるため、粒子はより安定となる。図9に示す粒子はカーボンブラックに担持され、カーボンブラックはその後ベンゼンスルホン基で表面修飾される。これらの基は、熱伝導流体として典型的な水/エチレングリコール混合物中で、これら粒子の分散体の安定化を助ける。一般に、安定化された分散体は、安定化されていない分散体よりも良好なレオロジー特性（例えば粘度など）を有している。安定化された分散体は、熱伝導流体の熱伝導特性にプラスの効果を与える。

【0116】

これら材料の強化された特性は、マイクロエレクトロニクス機器から熱を散逸させるための熱界面材料として使われる熱ペーストの特性強化のような、熱伝導性の改良が重要である他の用途にも拡張できる。カーボンブラック系の分散体が報告されており（Leong et al., Carbon, 41, pp. 2459-2469 (2003)）、そのような用途に強化された性能を有している。熱源とヒートシンク間の界面で使用される材料は、接触抵抗が低く、接合する表面の表面トポグラフィに適合し、さらに良好な熱特性を有していなければならない。本発明の材料は、下にある炭素質材料の熱伝導性と、その表面に良好に分散した金属ナノ粒子に関する強化された熱特性、並びに炭素質表面の表面修飾から生じたマトリクスに対する優れた分散性と適合性とを組み合わせることができる。

【0117】

また、修飾炭素生成物及び金属機能化した修飾炭素生成物は触媒活性を示し、固定された金属錯体から、金属錯体に由来する担持された金属ナノ粒子に至る範囲であってよい、多くの異なる形状でもって触媒担体として機能することができる。固定された触媒金属種として使用される金属機能化炭素の場合、効果的には、その金属種は有機官能基化によって炭素表面に結合した均一系触媒である。これら担持された金属化合物は、均一系触媒に通常使用される、有機金属、金属有機錯体又は配位化合物のいずれかであるのが普通である。

【0118】

触媒担体として炭素を用いる利点は、Radovicらの列举する材料について多様な応用が報告されているように、多くの人々によって明らかにされている。具体的には、炭素系触媒については、石油精製分野にその応用が見出されている。他の応用分野は水素化 - 脱硫及び/又は水素化 - 脱窒素の分野であり、最新技術の触媒には - アルミナに担持させたMo、Co、Mo-Co、又はNi-Moが含まれる。アルミナを炭素へ置換する、あるいはアルミナを炭素で被覆することにより触媒性能を強化可能であることが報告されている。また、多くの応用がRadovicらの報告及びその引用文献に記載されている。例えば、Pd/C（すなわちパラジウムカーボン）、Pt/C、Fe/C、Ni/C、Ru/C、Pt-Ru/C、及び様々なアルカリ金属で促進された金属の組み合わせが炭素に担持されている水素化反応は、芳香族ニトロ化合物の還元からアンモニア製造する還元反応に至るくらい多様な反応に使用できる。酸化反応、特にアルコールからアルデヒド、ケトン又はカルボン酸への液相酸化については、炭素に担持された、Pt、Pd、Ru、Ir及び他の単独のもの、混合物/合金の状態のもの、又は選択元素（例えばビスマス）の添加によって強化したような遷移金属触媒の、活性及び選択性の増大が実証されている。他にも、SO_x、NO_x及び他の酸性ガス汚染物質を除去/還元するための環境用途を含む、幅広い種類の用途がある。

【0119】

本発明の修飾炭素生成物は、これまでに確立された方法を用いて調製した触媒と比べて

10

20

30

40

50

強化された特性を有するため、触媒を担持するのに理想的な媒体である。担持された触媒の性能は担体の様々な特性に影響される。

【0120】

担体の物理的特性は、その用途でどのように使用できるかを決定する。粒子は、プロセス中の容易な取り扱い及び使用を可能とするため、特定の大きさでなければならない。使用中に分解して微粉を生じたり触媒を失ったりしないように、粒子は剛直である必要がある。粒子の細孔構造は、反応剤及び生成物が触媒活性点に行き来して拡散するのに適当でなければならない。

【0121】

担体の表面特性は、担体表面への触媒の分散性に影響するため、触媒活性を決定するのに重要な役割を果たす。表面化学もまた影響力があり、反応剤及び生成物が触媒粒子に行き来して輸送されることを強化する、あるいはそれに干渉する場合がある。

【0122】

本発明の材料はあらゆるレベルの触媒特性の設計を可能とする。具体的には、これらの炭素質材料のものについては、特定の用途に合わせて設計可能である、粒度及び粒度分布、微細構造及び細孔径分布、剛直さ及び表面化学の自由度が注意深く制御される。

【0123】

本発明の材料は、大きさが100nm未満（カーボンブラック凝集体又は単層カーボンナノチューブの大きさ）から数百 μ m（カーボンファイバーの直径、又はスプレー処理した炭素化樹脂を結合したカーボンブラック粒子の大きさ）に至る範囲でもよい。他とは異なる独特のものである。より大きい粒子には、以下によって決定されうる多孔度を調整して持たせることが可能である。

1. 構成するカーボンブラックのモルフォロジー（morphology）
2. カーボンブラック凝集体を結合するのに用いたバインダーの濃度及び種類
3. バインダーの硬化及び/又は炭素化の条件
4. 粒子形成後に溶解、酸もしくは塩基処理、又は本技術分野で既知の他の手法によって粒子から除去可能な、所望のモルフォロジーを備えたりバーステンプレート材料の組み込み

【0124】

また、本発明の材料には、分子レベルの触媒粒子設計を制御可能とする、調整された表面化学を持たせることも可能である。この能力は、触媒の製造プロセスから触媒の最終的な性能に至る、触媒の様々な側面を強化することが可能である。例えば、触媒金属を堆積する前に、その金属に対して高い親和性を有する官能基を結合して表面を調整すると、金属粒子のより均一な分布が実現可能となる。出発カーボンブラック粒子の前駆溶液中への完全な分散を可能にする基（例えばイオン性基又は親水性ポリマー基）によって表面を修飾すると、粒子の表面全体が湿潤して接近可能となるために、金属粒子の堆積における均一性を向上させることが可能である。また、目的とする用途に応じて金属堆積後に、特別の基で表面を修飾することも可能である。このことによって、炭素担持触媒が存在すると利益があると思われる膜、モノリス又は他のデバイス上に、触媒被覆を適用するような処理が容易になる場合がある。

【0125】

現在の技術は、炭素の表面化学に影響を及ぼす唯一の方法として、炭素表面に存在する、あるいは様々な酸化技術によって組み込むことが可能である、酸素化された基にほぼ例外なく焦点を合わせている（例えば、Radovic et al., "Chemistry and Physics of Carbon: A Series of Advances, Vol. 25", Marcel Dekker (1997), pp. 243-358及びその中の全ての引用文献を参照）。本発明は、炭素表面に可能な官能基の範囲を幅広い範囲の有機及び無機基へと拡張する。無機酸化物を被覆した表面修飾炭素の能力により、アルミナ又はシリカのような材料の独特の表面化学を、その表面の炭素画分にある強化された金属分散体と組み合わせることが可能になる。

【0126】

本発明の材料の持ついくつかの新しい能力のうち、その二つ三つを以下に記載する。

1. 表面修飾したカーボンブラック凝集体に担持された金属含有触媒は反応媒体中に分散可能となり、その結果、より良好な接触及び輸送を可能とし、より高い活性を生み出す。粒径がサブミクロンであるため、この系は準均一系としてふるまうことが予想され、高い性能を示す。

2. 表面修飾は全く新しい触媒材料の調製を可能にする。触媒反応における最近の流行は、反応マトリクスから容易に除去可能であり、生成物の精製並びに貴金属の損失及び回収に関連するコストの削減によって生産性を改善することを助ける、固定化された均一系触媒へと向かっている（例えば、S. Buckley, "Innovations in Catalysis", Manufacturing Chemist, 1/19/2002を参照）。本発明の炭素質材料は、均一系触媒を含む基、又は均一系触媒を組み合わせるためさらに反応可能な基のいずれかを用いて、表面修飾することが可能である。そのような触媒の例には、a) 有機合成におけるSuzuki又はHeck反応に使用される、炭素に担持されたPd-P(Ph)₃含有触媒、b) 水素化反応に使用される炭素に担持されたRh-P(Ph)₃含有触媒、c) ヒドロシリル化触媒を含む、炭素に担持されたPt錯体が含まれる。事実上、均一系触媒として作用可能な任意の有機金属錯体を、本発明の方法を用いて炭素質担体に担持させることができる。この改良された、炭素に担持された均一系触媒は、元々の均一系触媒の性能に匹敵することが予想される。本技術分野で知られる他の担持された均一系触媒は、均一系触媒をつなぎ止めるのにポリマー担体を利用する。その均一系触媒は、その後膨潤することによって、活性点を行き来して反応剤を拡散可能にする、不活性なポリマーファイバーに共有結合している。このような理由で、これらの材料は均一系触媒に匹敵する活性を有することが知られているが、反応時間はより長くなってしまふ。炭素担体の剛直さ及び炭素質粒子のモルフォロジーに関する自由度は、他とは異なる利点を提供する。分散体と組み合わせたサブミクロンのカーボンブラック凝集体上に担持された均一系触媒を作る能力は、反応剤が活性点と容易に接触することを可能にする。

【0127】

本発明の他の実施態様によれば、均一系触媒は修飾炭素生成物（粒子及びファイバー系材料を含む）の表面に強固に結合しており、そのため反応媒体からの触媒種の分離を非常に効率的に行うことができる。この分離は、残存する触媒種の存在によって反応生成物が汚染されうる多くの場合に問題であり、またしばしば高価な貴金属系触媒反応剤の損失につながる。

【0128】

本発明の他の実施態様は、金属機能化した修飾炭素生成物を含む修飾炭素生成物を、化学分離の応用に使用することを指向している。ここで望まれているものは、（金属又は非金属含有）分子と結合し、増加させた又は減少させたpHのような異なる1組の条件下でそれを流出させる、すなわち擬可逆的な表面部位である。この全体の過程は、クロマトグラフィーから、一連の分子が従来互いに分離された形態となっている免疫測定（Kangらの米国特許第6506612号、第5559041号及び第5529901号に記載されているようなものであり、参照することによりその全体を本明細書の一部とする）、（例えば、分離した材料の回収、及びその材料を分離した後に残る別の材料の定量的回収を含む、1種の分子又はイオンの他からの）定量的分離、及び通常は単一分子種が選択的に結合しているセンサー用途の範囲にわたる、数多くの用途で有用である。ここでは、よりありふれたプロトン検出から生体有害物質の検出に至る、幅広い多様なセンサー用途がある。

【0129】

いくつかの場合、ある化学種と選択的に結合するが除去されないことが有利である。この場合、修飾炭素生成物は吸着剤として、それからスクラビング材料としても作用する。優れたドナーである結果、遷移金属に親和性を有するチオール（メルカプタン）のような硫黄官能基化部位により、廃棄流から水銀（Hg）を選択的に除去することがこの一例である。多くの場合、水銀は気体流中に低濃度（例えば<100ppm（質量））で存在し、表面にチオールを高濃度、好ましくは2µmol/m²より高い、より好ましくは4

10

20

30

40

50

$\mu\text{mol}/\text{m}^2$ より高い濃度で有する、高表面積の修飾炭素生成物を含む床にガスを通すことによって水銀の除去が可能である。

【0130】

本発明のこの実施態様は、たとえ低濃度であっても、環境に危険な又は毒性を有する可能性のある、幅広い範囲の金属及びガスに拡張可能である。選択的かつ不可逆的に除去可能な別の種の例には、 H_2S 、 HCN 、 NO_x 、 SO_x に加えて、カドミウム、鉛などのような他の重金属が含まれる。

【0131】

本発明の他の実施態様によれば、有機硫黄誘導体を含む燃料は、他の化学的形態に部分的に変換することができ（部分的に H_2 に変換する改質のように）、処理中に有機硫黄種は H_2S に変換される。 H_2S は、 H_2S の存在によって被毒するかも知れない他の工程（例えばシフト反応）の前に、適切に機能化された修飾炭素表面上への吸着による次工程で除去される。

【0132】

本発明の他の実施態様では、特定の有機分子を、適切に修飾した炭素材料を用いて気体流体から除去できる。その例には、Mo種又はFe種のような硫黄親和性MCBアンカー金属種への配位による、チオフェン及び他の硫黄系有機物質の除去が含まれる。これら有機物質を、ディーゼル及びJP-8（軍用燃料）、並びに天然ガスのような他の燃料を含む、高硫黄含量燃料のような液体から除去できる。これらの燃料は、通常は高有機硫黄含量（例えば500ppm）であり、燃料をさらに処理する前に除去する必要がある。そうしないと H_2S が生成する結果となる。そのようにして生成した H_2S は、燃料をこれから水素へ改質する場合は次の化学処理工程にとって、あるいは燃料を他の用途に使用する場合（燃焼など）は環境にとって有害となりうる。

【0133】

本発明の他の実施態様によれば、修飾炭素生成物表面への形状特異的吸着によって、他種分子の存在下である種の分子を特異的に吸着するように、炭素生成物表面を誘導体化することが可能である。立体障害のないものと比較した立体障害のある硫黄化合物又はアミンの吸着がその一例である。立体障害のないチオフェン誘導体、すなわち3-（又は4-）メチル（又はi-プロピル又はtert-ブチル）チオフェンと対比した、立体障害のある硫黄化合物の例は、2-メチル（又はi-プロピル又はtert-ブチル）チオフェンである。一般に、同様の官能基を持つが異なる立体的要求を有する有機分子を区別することは可能である。これは、配位子環境中にある金属を用いて、修飾炭素生成物表面に金属中心を結合することによって実現し、その配位子環境には立体的に混雑した配位圏及びある程度の個数の不安定配位子（好ましくは1個）が含まれる。2種類の分子が分離される場合、より立体的要求のある種と比べて、立体障害の少ない種は金属点に強固に結合する（より立体障害のある種は全く結合しない場合もある）。立体的要求のある配位子の選択的結合の順序（例えばニッケル中心に結合している PH_3 とニッケル中心に結合している $\text{P}(\text{Ph})_3$ の比較）は、TolmanのCone Angle（Tolman, C.A. Chem. Rev. 77, 313, 1977）の概念に基づいて予測することができる。

【0134】

本発明の他の実施態様によれば、修飾炭素は、水素貯蔵容量を増加するために誘導体化でき、さらに、水素吸着/脱離の反応速度に関する温度及び平衡に影響を及ぼすように調整できる。

【0135】

一部の吸着材料は可逆的に水素（ H_2 ）を貯蔵できる。水素貯蔵材料は、その組成、及び水素貯蔵機構が化学吸着と物理吸着のどちらに基づくものであるかによって、3つの異なる種類に普通は分類される。それぞれの種類の材料は、水素の吸着及び脱離の条件（温度、圧力、容量、可逆性）に関して固有の特性を有しており、そのことが動作範囲及び可能な用途を決定する。

【0136】

ある種類の水素貯蔵材料は、しばしば混合金属水素化物とも呼ばれる混合金属を含む、金属合金又は金属間化合物である。典型的な混合金属組成物には、 AB 、 AB_2 、 AB_3 、 AB_5 及び A_2B が含まれ、 A はランタニド元素（例えば La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Pm 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Th 、 Yb 及び Lu ）に加えて Mg 、 Ti 及び Zr から選択でき、 B は遷移金属（例えば Sc 、 Ti 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Y 、 Zr 、 Nb 、 Mo 、 Rh 、 Ru 、 Pd 、 Ag 、 Cd 、 La 、 Ce など）から選択できる。Zuttel, Materials Today, September 2003, pp. 24-33を参照し、その全体を本明細書の一部とする。このような材料の好ましい例には、 $LaNi_5$ 、 Mg_2Ni 、 Mg_2Fe 、 $TiFe$ 及び $ZrMn_2$ が含まれる（Argonne National Laboratories Report "Basic Research needs for the Hydrogen Economy", 2003）。例えば、 $LaNi_5$ は実験式が $LaNi_5H_{6.5}$ の種を形成し、ニッケル/金属水素化物電池に選択される材料である。他の例は、G. Sandrock, Journal of Alloys and Compounds, 293-295 (1999) 877-888にあり、参照することにより本明細書の一部とする。これらの材料は、今のところ可逆的な水素の取り込みについて最も信頼性があり、ニッケル金属水素化物電池に現在使用されている。また、これらの材料は水素貯蔵に最も一般的に使用されているが、重量にして水素を取り込む容量が比較的低い（1～3質量%）ために最適なものではない。加えて、通常これらの材料は、最初の吸着/脱離サイクルを経た後に微粉化して、空気にさらすと自然発火する粉体を生成する。

【0137】

他の種類の水素貯蔵材料は化学水素化物と呼ばれる。化学水素化物は、化学量論的な化合物、通常は分子又はオリゴマーであるが、化学量論的かつ可逆的に水素と化学反応し又は水素を解放することが可能である。重量にして比較的高い水素貯蔵容量を持たせるために、これらの材料には、 $NaBH_4$ 、 AlH_3 、 $LiAlH_4$ 、 $Mg(AlH_4)_2$ を含む、 Mg 、 B 、 Al 、 Li 、 Na 又はこれらの錯体のような軽元素の水素化物が普通含まれる。これらの材料の水素貯蔵容量は最大で9質量%とすることが可能である。例えば、 $NaAlH_4$ は可逆的に反応して $1/3 NaAlH_6 + 2/3 Al + H_2$ を生成し、これらはさらに可逆的に反応可能であって $NaH + Al + 3/2 H_2$ を生成する。この反応の理論的な水素貯蔵容量は約5.6質量%である。他の有望な材料は $LiBH_4$ であって、Zuttelが記載するように、現在知られている最も高い重量水素濃度（18質量%）を有している。

【0138】

これと同じ種類の化学水素化物は、金属合金と金属間化合物の分類の境界にあるが、水素を失って既知の合金相を形成する、いくつかの特定の金属水素化物組成物である。そのような化合物の例は、 $2H_2$ と Mg_2Ni 合金を生成する Mg_2NiH_4 である。他の例は Mg_2FeH_6 であり、5.5質量%の水素貯蔵能力を有している。

【0139】

一般に、ドーパント又は触媒の添加により、ほとんどの化学水素化物の貯蔵容量、反応速度及び再生可能性を高めることができると考えられている。例えば、金属水素化物錯体の場合、Bogdanovic及びSandrock (MRS Bulletin, September 2002, pp. 712-716) が記載するようにナトリウムアラネート（ $NaAlH_4$ ）に Ti 触媒を添加すると、150と、周囲条件からそう離れていない条件で、可逆容量が4質量%より大きくなる。単純な金属水素化物の場合、Barkhordianら (Scripta Materialia, 49, (2003), pp. 213-217) は、 Nb_2O_5 と他の金属酸化物を Mg に組み合わせると、 MgH_2 の吸着及び脱離の反応速度に顕著な影響を与えていることを示している。

【0140】

アルカリ金属窒化物及びイミド、特にChenら (Nature, 420, (2002), pp. 302-303) により報告されている Li_3N のようなリチウム系化合物のような、化学的に水素を貯蔵する他の材料が報告されており、5質量%より高い貯蔵容量で可逆的に水素を吸着及び脱離することが示されている。

【0141】

第3の種類の水素貯蔵材料は、水素を物理吸着するものであり、通常は高度に微孔性のナノ構造材料である。そのような材料の範囲はNijkampら (Applied Physics A, 72, (2001), pp. 619-623) により記載されており、参照することにより本明細書の一部とする。これらの材料は普通、高い細孔容積の無機炭素又はシリカ、あるいはアルミナ系材料であり、活性炭、ゼオライト及び他のようなものである。しかしながら、Rosiら (Science, 300, (2003), pp. 1127-1129) に報告されたもののような、設計通り作られたナノ構造を備えた有機/金属有機材料の例が報告されてきている。

【0142】

最も有望なこれらの材料には、炭素粒子、カーボンナノチューブ又はフラーレンが含まれ、水素取り込みを強化する他のヘテロ原子が存在していてもよい。また、これらの炭素系材料は、水素貯蔵の容量と反応速度を高める表面官能基を有していてもよい。高表面積の活性炭は、分子状水素を物理吸着することで長く知られてきたが、物理吸着相互作用の性質が弱いと、低温においてのみ物理吸着する。それとは反対に、炭化水素、例えば $C_{60}H_{48}$ を生成する、フラーレン形態の炭素による水素の化学反応(化学吸着)は、共有結合した水素を結果として形成するが、水素の脱離に必要な温度が高すぎる。この2分された問題を解決するために、多くの解決方法が探索されてきた。「炭素水素化物」の化学的安定性を下げることは、吸着/脱離の反応速度を室温により近づけると考えられる。単層カーボンナノチューブは水素分子の毛管凝縮に必要とされるものと近い寸法を有しており、別の戦略を提供しうる。最後に、金属粒子を炭素粒子構造中に組み入れると、反応条件を商業的に関連性のある条件により近づける、他の機構がもたらされる場合がある。最近の例はCooperらの米国特許出願公開2002/0096048に記載されており、参照することによりその全体を本明細書の一部とする。

【0143】

可逆的水素貯蔵材料には、炭素粒子と混合された、あるいは炭素粒子表面に分散したPtのような金属、又は金属合金が含まれる。また、多くの異なる方法で吸着容量を高めるために、有機官能基を用いて炭素粒子の表面を修飾することもできる。表面修飾が役割を果たす1つの機構は、分子状金属含有錯体のような触媒的に活性な材料、又は金属のようなナノメートルサイズの触媒的に活性な粒子と選択的に結合する能力にある。金属粒子を含む修飾カーボンブラックは、米国特許第6399202号、米国特許第6280871号、米国特許第6630268号、米国特許第6522522号、米国特許出願公開2003/0017379及び米国特許出願公開2003/0022055に記載されており、それぞれを参照することによりそれら全体を本明細書の一部とする。表面官能基もまた、炭素粒子の充填特性を変化させることに加えて、炭素表面の特性を例えば疎水性又は親水性に変化させることによって、水素のような吸着されるガス状種の取り込みに影響を与える。典型的な表面官能基には、カルボン酸、スルホン酸、アミンなどが含まれる。炭素粒子の表面を修飾可能とする方法は、Belmontらの米国特許第5851280号、第6494946号、第6042643号、第5900029号、第5554739号及び第5672198号に記載されているように、所望の有機官能基のジアゾニウム塩と反応させることによるものであって、参照することによりそれら全体を本明細書の一部とする。

【0144】

他の種類の材料もまた水素貯蔵特性を示す。これらには、酢酸亜鉛及び他のような数多くのカルボキシレート化合物が含まれる。

【0145】

水素貯蔵材料の設計にはいくつかの側面があり、実際の商業的用途で価値あるものとするためにうまく取り組まなければならない。そのいくつかについては、Sandrockら (Journal of Alloys and Compounds, 330-332, (2002), pp. 696-701) が概略を示している。それらは妥当な可逆的水素貯蔵容量を有していなければならない。自動車用途のUSDOEの目標は、今のところ6.5質量%水素である。また、水素貯蔵材料は、ある温度及び圧力の条件下、好ましくは室温及び大気圧に近い条件下で、水素取り込みの多数のサイクルにわたって再生可能な容量を示すものでなければならない。また、その材料は、低温

での反応速度と平衡プラトー圧が良好でなければならない。それらは、非常に発熱的な吸蔵工程で良好かつ可逆的に動作しなければならない、さらに良好な熱管理でシステムに組み込まれていなければならない。加えて、多くの吸着剤と同様、化学的に水素を貯蔵する材料は吸着工程の最中に膨張して脆化する。理想的には、その材料は、可逆的水素取り込みの過程で原型を保ち、動作上及び安全上の重大な問題となりうる微粉化を回避しなければならない。

【0146】

グラファイト、カーボンブラック及びナノチューブを含む炭素材料が可逆的に H_2 を吸着することはよく知られている。その上、炭素による H_2 吸着の容量及び可逆性は、炭素表面全体に金属のような他の様々な材料を分散することによって改良できることが示されている。水素貯蔵材料の性能を改良するために炭素の表面修飾をする価値は、数多くの異なる方法によって明らかにされうる。可逆的かつ化学量論的に水素を解放しかつ水素と反応することが知られている、水素リッチな分子と結合する官能基を用いて表面を修飾できる。この種類の化合物の例は、 H_3BNH_3 、 $LiBH_4$ 、 $(CH_3)_4NBH_4$ 、 $Al(BH_4)_3$ 、 $Mg(BH_4)_2$ 、 LiH 、 AlH_3 、 MgH_2 、 $NaAlH_4$ 、 Mg_2FeH_6 、 $BaReH_9$ 、 $LaNi_5H_6$ 及び Mg_2NiH_4 を含むがこれらに限定されない、ホウ素のドナー付加体（例えばアミン付加体）及びこれらのアラン塩である。本発明の他の実施態様の表面官能基は、可逆的に酸化還元化学反応を受けて金属水素化物錯体を生成することがよく知られている金属含有分子からなってもよい。様々な金属2水素錯体（ L_2PtH_2 、 $(L_2)_2Fe(H_2)_2$ 、 $IrL_2H(H_2)_2$ （ L は電子対供与性配位子）を含む）がこの種類に入る。これらの種が炭素材料表面に存在することが、炭素系材料中に水素が可逆的に吸着する温度及び圧力を調節するように機能する場合がある。

【0147】

本発明の別の実施態様では、表面修飾は、IA、IIA及びIIIA族金属及びこれらの混合物のような金属種を炭素粒子表面に結合するのに用いることができ、高度に分散した（nmサイズ）金属又は（窒化物、カーバイドのような）金属系の種を生成するために、これらは（前述のように）前駆体として働く。得られた材料は、錯形成した水素化物のように可逆的水素貯蔵材料を形成できる。また、高度に分散した金属は、 $TiFe$ 、 ZrV_2 、 $LiNi_5$ 及び $CaNi_5$ のように、 AB 、 AB_2 、 AB_5 及び AB_3 のような構造を持つ金属間化合物も形成できる。この実施態様における高度に分散した相は、炭素表面上への吸着のために水素分子を切断するための触媒として作用することでもでき、及び/あるいは、材料の総水素吸着容量を増大するために機能することでもできる。最良の水素貯蔵材料の可逆的 H_2 貯蔵容量が、通常は2質量%水素未満でしかないために、僅かな改良であっても大きな影響を与えうる。これらの材料は、燃料電池用途及び金属水素化物系電池用途で水素を貯蔵するために使用でき、それに加えて、化学品として水素を貯蔵及び輸送するための代替技術を提供することができる。Cooperらの米国特許出願公開2002/0096048を参照することによりその全体を本明細書の一部とする。

【0148】

吸着剤用途に使用する修飾炭素生成物は、国際公開WO97/47382、米国特許出願公開2004/028901、2002/117446、2003/042205及び2002/056686に開示されており、それぞれの開示内容は参照することによりそれら全部を本明細書の一部とする。

【0149】

また、修飾炭素生成物は、吸着剤として、又はディスプレイのような電子デバイスに存在する揮発性種の「ゲッター」として使用することでもできる。この用途では、揮発性種がディスプレイ中の活性な構成部品と反応して生じるデバイス性能の低下を回避するために、存在する可能性のある揮発性種と不可逆的に結合する高表面積材料が望まれる。さらに、修飾カーボンブラックのような修飾炭素生成物は、フラットパネルディスプレイのブラックマトリクスを構成するために使用できる黒色顔料でもあるために、現在の修飾炭素材料はブラックマトリクスと不要な物質のゲッターという2重の機能を示す場合がある。

【0150】

本発明の別の実施態様では、修飾炭素材料は、修飾炭素表面に配位している種を脱離するためにも使用できる。これは、経時でゆっくりと解放する形態を取ってもよく、又は圧力、pH、機械的活性化又は温度変化を通じて誘起することも可能である。典型例では、特定の芳香特性を備えた配位している分子を、（ファイバー又はクロスのような）修飾炭素生成物を含む腕時計のストラップ又は衣料品のような物品から解放することができる。

【0151】

本発明の別の実施態様では、抗微生物性及び／又は抗細菌性の種を修飾炭素生成物の表面に結合できる。そのような機能化材料の例は、修飾炭素生成物の表面に銀ナノ粒子を分散したものである。銀は、金属銀及び銀錯体の両方の形態で抗細菌活性を付与することがよく知られている。高表面積である官能基化炭素の表面全体に銀の種を分散することは、使用する場所に抗細菌活性をもたらす効果的な方法である。この材料の用途例は、感染を避けるために皮膚の開口部に適用される、傷口に塗布できるクリーム又はスプレーであり、又は外科用包帯もしくは絆創膏の一部としてである。

【0152】

本発明によれば、修飾炭素材料は、発光物質と結合する配位子として機能する有機基を用いて表面官能基化してもよく、そのような方法は過去にカーボンナノチューブの発光検出について示されている（Masseyらの米国特許第5866434号を参照、この参照によりその内容全体を本明細書の一部とする）。詳しくは、これらの材料は、Eu、Tb、Erなどの希土類分子のような、ルミネッセンスで知られる分子種からなる群から選択してもよく、また、トリス-8-ヒドロキシキノリンアルミニウム（Alq₃）、N,N'-ジフェニル-N,N'-(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン（TPD）及びポリ（パラ-フェニレンビニレン）（PPV）を含むがこれらに限定されない、有機発光ダイオード用途に通常使用される発光有機化合物及びポリマーから選択してもよい。

【0153】

本発明のこの態様における、好ましい実施態様の1つでは、ナノチューブ又はカーボンファイバーのような高度に異方性の炭素粒子を、絶縁マトリクス中に封止した分子状エレクトロルミネッセント分子を用いて誘導体化する。これらの修飾炭素材料を含むマトリクスを電界中に置いた場合、異方性炭素粒子の先端に生じた高電界でエレクトロルミネッセンスが生じる。この現象は、Shionoya, S., Yen, W. Eds. The Handbook of Phosphors, CRC Press, 1998に記載されている粉体のエレクトロルミネッセンスの機構と類似している。誘電性マトリクスは、無機系（例えば誘電性金属酸化物）、有機ポリマー、この2つの組み合わせのいずれかであってよい。

【0154】

また、本発明は赤外（IR）放射するリン光体にも応用可能である。発光中心を修飾炭素生成物に結合することができ、発光中心は赤外を超える波長の放射を吸収し、IR領域の光を放射する。そのような生成物は、例えば、IR放射リン光体を友軍又はその装備の識別に使用できる軍用用途に有用である。

【0155】

本発明のいろいろな実施態様を詳細に記載した。これら実施態様の変更及び適合を当業者が行いうることは明らかであるが、そのような変更及び適合は本発明の精神及び範囲の範囲内であることは、明白に理解されるべきことである。

【図面の簡単な説明】

【0156】

【図1】本発明の修飾炭素生成物及び金属機能化した修飾炭素生成物の様々な用途を説明したものである。

【図2】Belmont法によるカーボンブラックの化学的表面官能基化を図示したものである。

【図3】本発明のそれぞれ異なる金属キレート性の表面官能基を図示したものである。

10

20

30

40

50

【図4】カーボンブラックの構造を図示したものである。

【図5】本発明による、銀結合カーボンブラックと多様な微細構造の炭素・銀ナノ複合体への変換を図示したものである。

【図6】本発明による、銀・炭素ナノ複合体から導電性の銀・炭素マクロ複合体への変換を図示したものである。

【図7】本発明による、金属機能化した修飾炭素生成物を經由した導体の形成を模式的に図示したものである。

【図8】金属機能化した修飾カーボンブラックが追加の金属化合物又は金属ナノ粒子と混合されている、金属機能化した修飾炭素生成物を經由した導体の形成を模式的に図示したものである。

【図9】本発明の実施態様による、ベンゼンスルホン酸基で修飾されたカーボンブラック表面に分散している白金の、透過型電子顕微鏡写真を示したものである。

10

【図1】

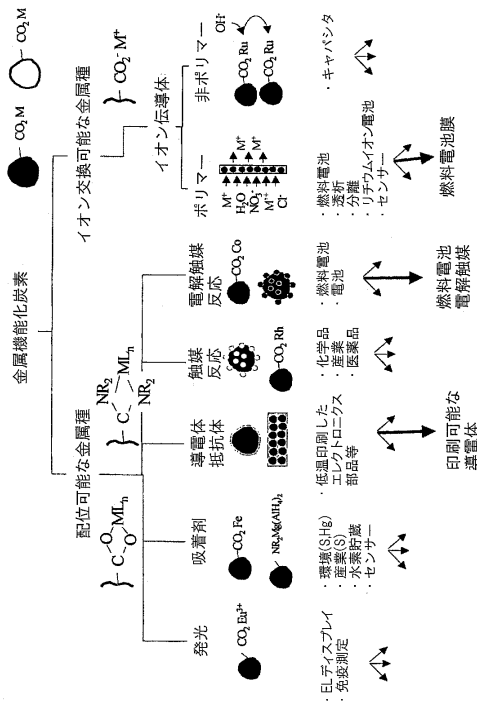


Fig. 1

【図2】

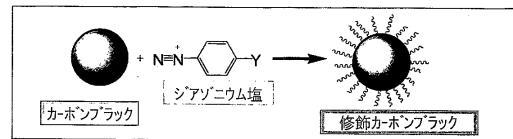


Fig. 2

【図 3】

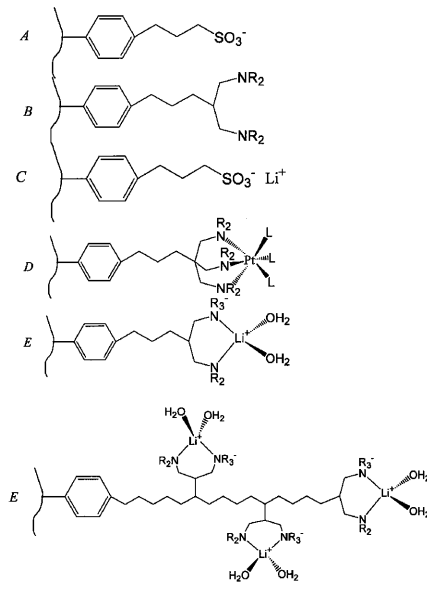


Fig. 3

【図 4】

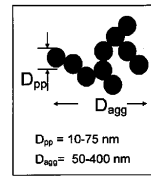


Fig. 4

【図 5】

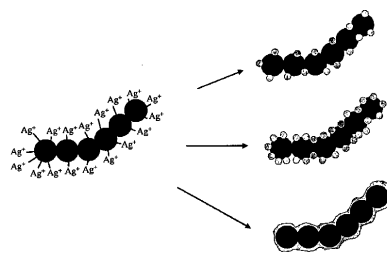


Fig. 5

【図 6】

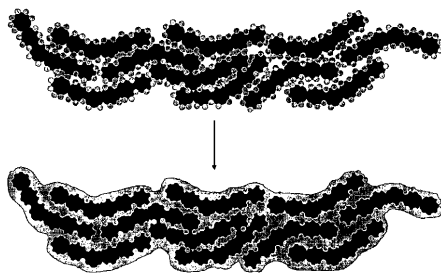


Fig. 6

【図 7】

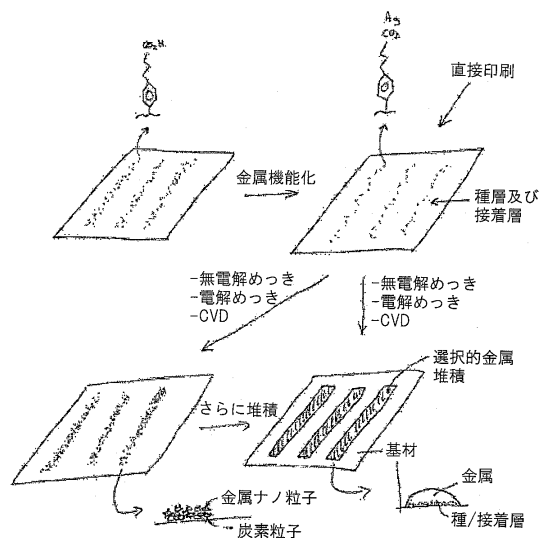


Fig. 7

【図 8】

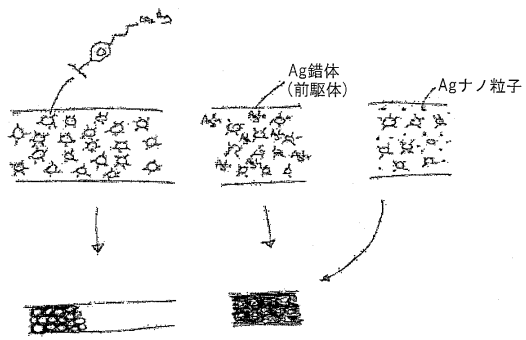


Fig. 8

【図 9】



Fig. 9

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 9 K 11/06 (2006.01)		C 0 9 K 11/06	6 8 0
H 0 1 L 51/50 (2006.01)		H 0 5 B 33/14	B
C 0 1 B 3/00 (2006.01)		C 0 1 B 3/00	B

(31)優先権主張番号 60/553,672
 (32)優先日 平成16年3月15日(2004.3.15)
 (33)優先権主張国 米国(US)
 (31)優先権主張番号 60/553,611
 (32)優先日 平成16年3月15日(2004.3.15)
 (33)優先権主張国 米国(US)
 (31)優先権主張番号 60/555,888
 (32)優先日 平成16年3月24日(2004.3.24)
 (33)優先権主張国 米国(US)

(72)発明者 ハンプデン - スミス, マーク ジェイ .
 アメリカ合衆国, ニューメキシコ 8 7 1 0 4 , アルブカーキ, マキシミリアン ノースウエスト
 2 9 0 1
 (72)発明者 カルソ, ジェイムズ
 アメリカ合衆国, ニューメキシコ 8 7 1 2 4 , リオ ランチョ, セダー キャニオン コート
 ノースイースト 7 7 2 1
 (72)発明者 アタナツソバ, パオリナ
 アメリカ合衆国, ニューメキシコ 8 7 1 2 3 , アルブカーキ, ティエラ セレナ プレイス ノ
 ースイースト 8 3 0 9
 (72)発明者 キルリディス, アガサジェロス
 アメリカ合衆国, マサチューセッツ 0 2 1 4 8 , マルデン, ダートマウス ストリート 3 6
 # 1 1 0 3

審査官 押見 幸雄

(56)参考文献 国際公開第00/068321(WO, A1)
 特表平10-510861(JP, A)
 国際公開第2003/100889(WO, A1)
 特表2001-520702(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 C 0 1 B 3 1 / 0 2
 B 0 1 J 3 1 / 2 4
 B 0 1 J 3 2 / 0 0
 C 0 9 C 1 / 4 4
 C 0 9 C 3 / 0 8
 C 0 9 K 1 1 / 0 6
 H 0 1 L 5 1 / 5 0
 C 0 1 B 3 / 0 0