

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5922126号
(P5922126)

(45) 発行日 平成28年5月24日(2016.5.24)

(24) 登録日 平成28年4月22日(2016.4.22)

(51) Int.Cl.

F I

C O 1 B 31/02 (2006.01)

C O 1 B 31/02 I O 1 F

C O 8 K 3/04 (2006.01)

C O 8 K 3/04

C O 8 L 101/00 (2006.01)

C O 8 L 101/00

請求項の数 10 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2013-529090 (P2013-529090)
 (86) (22) 出願日 平成23年9月16日 (2011.9.16)
 (65) 公表番号 特表2013-541489 (P2013-541489A)
 (43) 公表日 平成25年11月14日 (2013.11.14)
 (86) 国際出願番号 PCT/NL2011/050628
 (87) 国際公開番号 W02012/036555
 (87) 国際公開日 平成24年3月22日 (2012.3.22)
 審査請求日 平成26年7月24日 (2014.7.24)
 (31) 優先権主張番号 2005365
 (32) 優先日 平成22年9月17日 (2010.9.17)
 (33) 優先権主張国 オランダ (NL)

(73) 特許権者 514179469
 カーボンエックス・ビー・ブイ.
 CarbonX B. V.
 オランダ国、2628 ビーエル・デルフト、ジュリアナラーン 136
 Juliana laan 136, 26
 28 BL Delft, The Ne
 therlands
 (74) 代理人 100108855
 弁理士 蔵田 昌俊
 (74) 代理人 100109830
 弁理士 福原 淑弘
 (74) 代理人 100103034
 弁理士 野河 信久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学蒸着によって生成するカーボンナノ構造体およびネットワーク

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カーボンナノ構造体のネットワークを製造するための方法であって、

(i) 平均粒径 1 ~ 100 nm を有する金属ナノ粒子を含有する両連続マイクロエマルジョンを供給し、前記平均粒径からの粒径の偏差が 10 % 未満であることと、

(ii) 前記両連続マイクロエマルジョンを基材に接触させることと、

(iii) 前記金属ナノ粒子およびガス状カーボン源を化学蒸着に暴露することによってカーボンナノ構造体のネットワークを形成することと

を含む、方法。

【請求項 2】

前記両連続マイクロエマルジョンが水相に対して計算された少なくとも 15 mM の金属ナノ粒子を含有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の方法によって取得可能な、金属ナノ粒子が内部に埋め込まれ、こうした粒子の周囲に形成および成長するカーボンナノ構造体に物理的に付着している均一な化学的に相互連結したカーボンナノ構造体ネットワーク。

【請求項 4】

平均径 1 ~ 100 nm を有する金属ナノ粒子が前記ネットワーク中に埋め込まれている、請求項 3 に記載のネットワーク。

【請求項 5】

10

20

カーボンナノチューブネットワークである、請求項 3 から 4 のいずれか一項に記載のネットワーク。

【請求項 6】

平均粒径 1 ~ 1 0 0 n m を有する金属ナノ粒子を含有する両連続マイクロエマルションの使用であって、平均粒径からの粒径偏差が 1 0 % 未満である、両連続マイクロエマルションのカーボンナノ構造体を製造するための使用。

【請求項 7】

少なくとも 1 5 m M の金属ナノ粒子を含有する、請求項 6 に記載の両連続マイクロエマルションの使用。

【請求項 8】

カーボンナノ構造体は、カーボンナノチューブである、請求項 6 または 7 に記載の使用。

【請求項 9】

さらにポリマーを含む、請求項 3、4 または 5 に記載の化学的に相互連結したカーボンナノ構造体ネットワークを含む複合材組成物。

【請求項 10】

前記ネットワークは、複合材組成物中の全ポリマー重量に対して 0 . 1 ~ 1 0 重量 %、のポリマーを添加される、請求項 9 に記載の複合材組成物。

【発明の詳細な説明】

【発明の概要】

【0001】

[発明の分野]

本発明は、カーボンのナノ構造体、たとえば、カーボンナノチューブ (C N T)、フラーレンおよびグラフェンに関する。より詳細には、本発明は、カーボンナノ構造体のネットワーク、特定の C N T ネットワーク、その生成、および複合材料におけるかかるネットワークの使用に関する。本発明はまた、ナノ構造体ネットワークの生成で使用するのに適した組成物に関する。

【0002】

[発明の背景]

カーボンナノチューブは、グラフェンの 1 以上の層によって形成される管状構造体である。90 年代の初めにカーボンナノチューブを作製するための合成法が発見されて以来、その優れた電気、熱および機械的特性ならびに大きな比表面積故に C N T に対して多くの注目が寄せられてきた。それに基づき、マイクロエレクトロニクス用コンポーネント、ディスプレイ、ラジオ通信から燃料電池にいたる範囲にわたり、あらゆる種類の用途が示唆されてきた。

【0003】

グラファイトロッドの電気アーク放電、カーボンのレーザーアブレーション、および炭化水素の化学蒸着を含めて、シングルおよびマルチウォールカーボンナノチューブを合成するために主な手法が 3 種存在する。しかし、カーボンナノチューブを合成するための最も費用効果の高い方法は、化学蒸着 (C V D) に基づいている。金属触媒によるサーマル C V D は、一般的には、安価な原料を使用し比較的低エネルギー要件であるので、バルク合成のための関心を集めてきた。C V D 法では、カーボン含有ガスが高温で、微粉碎された触媒 (通常、鉄、ニッケル、コバルトもしくは他の遷移金属または合金) の影響下で分解され、カーボン原子が結合して C N T を形成する。触媒粒子は、有機金属化合物の分解によって *i n s i t u* で製造してもよく、または固定基材上で C V D 炉内に挿入してもよい。

【0004】

欧州特許第 1 9 5 2 4 6 7 号は、ナノワイヤ構造体およびそうした構造体を含む相互連結された多孔質ナノワイヤネットワークを対象とする。ナノワイヤは、カーボンネットワークを成長させるためのテンプレート用の芯材として働く。たとえば燃料電池用途におい

10

20

30

40

50

て触媒可触性および利用性を最大にするために、欧州特許第 ' 4 6 7 号は、ナノワイヤ表面上に金属触媒の薄い膜または層を堆積させることを教示している。しかし、ナノワイヤ支持体とその上に堆積した触媒粒子の間の緊密な結合は、触媒効率および導電特性を限定する。さらには、カーボン構造体のトップに位置する触媒粒子は、より脱着しやすくなる。また、こうして取得されたナノ構造体は、非晶質であり、このことのためにこうした構造体を多数の用途に対して適切性がより劣るようにすると思われる。欧州特許第 ' 4 6 7 号の内容は、参照により本明細書に組み込まれる。

【 0 0 0 5 】

CVDは、一般的には、他の理由に加えて、触媒特性に対する制御がほとんどないために大量の不純物をもたらすことが当技術分野で広く認められている。米国特許出願公開第 2 0 0 6 / 0 1 0 4 8 8 9 号は、他の方法では合成が困難である、径の分布が狭く、平均粒径が小さい触媒を教示している。米国特許出願公開第 ' 8 8 9 号は、粒子対支持体の重量比 1 : 1 ~ 1 : 5 0 で粉末酸化物上に支持された径 1 ~ 5 0 nm を有する触媒粒子を提案している。米国特許出願公開第 ' 8 8 9 号の内容は、参照により本明細書に組み込まれる。

10

【 0 0 0 6 】

欧州特許第 1 3 3 4 0 6 4 号はカーボンナノチューブを調製するための方法を開示し、これは気相中にナノメートル径の微細金属粒子を懸濁させることを含む。その方法によってカーボンナノチューブの形状および構造を制御することが可能になる。金属ナノ粒子は、数ナノメートル~数百ナノメートル程度の平均径を有する。界面活性剤（これは、コロイダル金属粒子の凝集を防止するはずである）の使用を介してCNTの純度を制御することが試みられている。欧州特許第 ' 0 6 4 号の内容は、参照により本明細書に組み込まれる。

20

【 0 0 0 7 】

欧州特許第 2 1 2 3 6 0 2 号は、タンパク質のS層を基材上に生成し、その上に無機ナノ粒子が対応する金属塩溶液の定温放置および還元を介して堆積するマスクとして使用される、CVD法を使用して成長するナノチューブを開示している。それは、構造体間の化学的相互連結の全くない、図 1 および 2 の個別ナノ構造体の物理的アセンブリを示唆する。欧州特許第 2 1 2 3 6 0 2 号の内容は、参照により本明細書に組み込まれる。

【 0 0 0 8 】

しかし、当技術分野で適用されている狭い径分布の金属触媒粒子、たとえば、上記のものは、低密度においてのみ供給することができる。金属粒子を安定化するためにマイクロエマルジョンを利用しても、金属粒子濃度は、一般的には、約数mMであり、少し間違えば解体することになる。欧州特許第 1 3 3 4 0 6 4 号における特定の例では、金属粒子の最大濃度は 1 0 mM である。しかし、これまでは、こうした種類の濃度で、カーボンナノ構造体のネットワークは当技術分野では認められたことがなかった。

30

【 0 0 0 9 】

また、CVDにおいて粒径を制御するための上記の試みに拘らず、Takenakaら、「Formation of carbon nanotubes through ethylene decomposition over supported Pt catalysts and silica-coated Pt catalysts」Carbon 47 (2009) 1251~1257 頁は、任意の予防手段がない場合、金属粒子は実際のカーボン分解中に激しく凝集するので、金属粒子径が当初は制御されていても、成功の保証は全くないことを示している。

40

【 0 0 1 0 】

故に、当業界は触媒凝集のより良好な制御、したがってカーボンナノ構造体の純度および均一性を求めて努力している。化学的に相互連結したカーボンナノ構造体ネットワークを生成するための簡単なCVD系の方法に対する必要性も存在している。

【 0 0 1 1 】

[発明の概要]

50

本発明者らは、単分散分布のナノサイズ金属粒子の周囲にナノ構造体を形成および成長させることによってカーボンナノ構造体（たとえば、CNT）を製造するための費用効果の高い方法を見出した。詳細には、化学的に相互連結したカーボンナノ構造体のネットワークは、先例のない本方法によって合成することができる。ネットワークは、複合材中の賦形剤として使用される場合、従来技術において先例のない電気特性、機械的強度、熱特性および耐薬品性を与える。こうした特性の一部の例は添付の実施例で与えられる。

【0012】

両連続マイクロエマルジョン中で成長する高密度および狭い径分布の径を制御した金属粒子を提供する、カーボンナノ構造体の分野以外の国際公開第2010/041937号で開示された技術を利用する。国際公開第'937号の内容は、参照により本明細書に組み込まれる。マイクロエマルジョンの特性によって粒径および単分散性の良好な制御が可能になる。本発明者らの洞察力によって、実質上任意のナノ構造体の成長を可能にしつつ、CVD中の不純物を大幅に低減することが可能になる。触媒の堆積は防止される。

10

【0013】

本発明の方法の秘訣は、ナノ構造体が、両連続(bicontinuous)マイクロエマルジョン中で調製された触媒粒子の周囲に成長することである。驚くべきことには、両連続マイクロエマルジョン特性は高い温度のCVD環境で喪失するが、金属粒径は維持され、凝集が、他の安定系のための技術分野とは異なり、より少ししか起きないように思われる。本発明者らは、如何なる理論にも束縛されることを望まないが、その理由は、マイクロエマルジョンが770K超で粒子の周囲で炭化し、そのためにカーボン分解中における粒子の焼結が防止されることにあると考えられる。

20

【0014】

さらには、金属粒子を製造するための両連続マイクロエマルジョンの使用によって、液滴型（油中水、L2相）マイクロエマルジョン、たとえば、国際公開第81/02688号で開示されたものを含めた任意の他の系の場合より高い粒子濃度に到達することが可能である。本分野では「L2」という用語は、連続油相中の水界面活性剤の小さい凝集体からなるエマルジョンに相当する。完全を期すために、たとえば、欧州特許第2123602号のCVD法におけるL2型マイクロエマルジョンの使用は如何なるネットワークももたらさないことが添付の実施例で確認されている。しかし、国際公開第'688号自体は、カーボンナノチューブ分野以外であり、CVD法に対する如何なる指針も持たないことに留意されたい。

30

【0015】

本発明者らは、如何なる理論にも束縛されることを望まないが、本発明者らの考えでは、粒子濃度の増加は、両連続マイクロエマルジョンの複雑なナノ構造体を介した前駆体原子、核そして続いての粒子の生成の動力学の制御に帰することができる。加えて、両連続マイクロエマルジョン中で利用できる界面活性剤の高濃度は、多数の小粒子によって創成される巨大な表面を安定化する。それによって、液滴型のマイクロエマルジョンより金属粒子濃度を数桁増加させることが可能である。本著者らは、触媒ナノ粒子が高濃度であることによって数個の核発生中心が創成され、それらがさらに成長してカーボンナノチューブネットワークの基礎を形成する分枝を形成すると仮定する。当技術は、このようなネットワークについては言及していない。

40

【0016】

生成物に関しては、こうして取得されたカーボンナノ構造体およびそのネットワークは、構造および空隙率の点のみならず、従来の分光学的な技法（たとえば、誘電分光法）を使用して当業者によって不当な重荷なしで容易に検証することができるその化学的、電気および機械的特性（たとえば、伝導率および透過率）の点でも、従来技術に従って生成したナノ構造体と区別可能である。こうした特性は、たとえば、触媒作用（たとえば、不均一、電氣的触媒作用）、金属部門（たとえば、アルミニウム生成用のアノード）、エレクトロニクス（たとえば、記憶デバイス、プロセッサ）、センサー（たとえば、生体分子、水中の毒性イオン用）および実用品用のフレームワーク（たとえば、航空機または自動

50

車部品、スポーツ用品)における用途に役立つことができる。こうした特性に関する詳細は添付の実施例で議論される。

【図面の簡単な説明】

【0017】

[図面のリスト]

【図1a】(a)液滴型マイクロエマルジョン(「L2」)および(b)両連続マイクロエマルジョンを使用して生成した白金ナノ粒子を比較する写真の一つである。図1aは、液滴型マイクロエマルジョン(「L2」)を使用して生成した白金ナノ粒子を示す写真である。

【図1b】(a)液滴型マイクロエマルジョン(「L2」)および(b)両連続マイクロエマルジョンを使用して生成した白金ナノ粒子を比較する写真の一つである。図1bは、両連続マイクロエマルジョンを使用して生成した白金ナノ粒子を示す写真である。

【図2】動的光散乱によって測定された、両連続マイクロエマルジョン中で生成したナノ粒子の粒径分布を示すグラフ。この特定のバッチは例1の処方に対応する5nm粒子を含む。

【図3a】カーボンナノチューブネットワークの透過電子顕微鏡法の画像を示す写真。より厚くより長い構造体は、より小さいナノチューブの集合である。

【図3b】カーボンナノチューブが例示された重層によってノードでネットワークを作っており、そのノードを強調する写真。

【図4】ナノチューブが化学的に相互連結されていることを示す写真。黒い点は、チューブを成長させるのに使用されたナノ粒子触媒である。

【図5】封止端を有するマルチウォールカーボンナノチューブを示す写真。ナノチューブの暗い芯の周囲のより明るい殻は、非晶質層による、またはナノチューブの曲率のための収差によると思われる。

【図6a】最新式のナノチューブ(b)と本発明によるCNTネットワーク(a)との間の形状および構造の相違を示す写真の一つである。図6aは、本発明による「スポンジ様の」化学的に結合したCNTネットワークを示す。

【図6b】最新式のナノチューブ(b)と本発明によるCNTネットワーク(a)との間の形状および構造の相違を示す写真の一つである。図6bは、塊中で不規則である、典型的な市販のCNTを例示する。

【図7】(a~d)本発明による化学的に結合したCNTを有するCNTネットワークの新規な型の接合を示す写真。

【図8a】(a)鉄および(b)銀触媒ナノ粒子を使用して成長したカーボンナノチューブネットワークを示す写真の一つである。図8aは、鉄触媒ナノ粒子を使用して成長したカーボンナノチューブネットワークを示す写真である。

【図8b】(a)鉄および(b)銀触媒ナノ粒子を使用して成長したカーボンナノチューブネットワークを示す写真の一つである。図8bは、銀触媒ナノ粒子を使用して成長したカーボンナノチューブネットワークを示す写真である。

【図9a】(a)ポリメチルメタクリレート、およびCNTネットワークとPMMAとを含む複合材の電気伝導度を示す図である。

【図9b】(b)ポリイミド、およびCNTネットワークとPIポリイミドとを含む複合材の貯蔵弾性率(storage modulus)を示す図である。

【図9c】(c)ポリエチレン、およびCNTネットワークとPEとを含む複合材の貯蔵弾性率およびタンデルタを示す図である。

【図9d】(d)エポキシ、およびCNTネットワークとエポキシとを含む複合材の貯蔵弾性率およびタンデルタを示す図である。

【図10a】(a)マルチウォールカーボンナノチューブおよび(b)CNTネットワークのラマンスペクトルを比較するグラフの一つである。図10aは、マルチウォールカーボンナノチューブのラマンスペクトルのグラフである。

【図10b】(a)マルチウォールカーボンナノチューブおよび(b)CNTネットワー

10

20

30

40

50

クのラマンスペクトルを比較するグラフの一つである。図 10 b は、CNT ネットワークのラマンスペクトルのグラフである。

【図 11 a】(a) マルチウォールカーボンナノチューブおよび (b) CNT ネットワークの空隙率を比較するグラフの一つである。図 11 a は、マルチウォールカーボンナノチューブの空隙率のグラフである。

【図 11 b】(a) マルチウォールカーボンナノチューブおよび (b) CNT ネットワークの空隙率を比較するグラフの一つである。図 11 b は、CNT ネットワークの空隙率のグラフである。

【図 12】電極としてカーボンナノチューブネットワークおよび電解質としてナフィオン（登録商標）を用いて構築された燃料電池の分極曲線を示すグラフ。

10

【0018】

[詳細な説明]

一態様によれば、本発明は、結晶性カーボンナノ構造体、好ましくは、ナノチューブを製造するための方法に関し、(i) 平均粒径 1 ~ 100 nm を有する金属ナノ粒子を含有する両連続マイクロエマルジョンを供給することと、(ii) 前記両連続マイクロエマルジョンを基材に接触させることと、(iii) 前記金属ナノ粒子およびガス状カーボン源を化学蒸着に暴露することによって結晶性カーボンナノ構造体を形成することを含む。

【0019】

有利には、金属粒子の均一性は、その水相が究極的に金属粒子に還元され得る金属錯体塩を含有する第一の両連続マイクロエマルジョンと、その水相が前記金属錯体塩を還元し得る還元剤を含有する第二の両連続マイクロエマルジョンとを混合することによって、前記両連続マイクロエマルジョン中で制御される；混合すると、金属錯体は還元され、それによって金属粒子が形成される。

20

【0020】

制御された両連続性環境は、焼結またはオストワルド熟成を受けないように粒子を安定化させる。触媒粒子の径、濃度および耐久性は容易に制御される。たとえば、金属前駆体対還元剤のモル比を修正することによって上記の範囲内に金属の平均粒径を調整することは、決まりきった実験であるとみなされている。還元剤の相対量を増加することによってより小さい粒子が得られる。このようにして取得された金属粒子は、単分散性であり、平均粒径からの偏差は、好ましくは 10 % 以内、より好ましくは 5 % 以内である。

30

【0021】

また、本技術は、還元され得るのであれば、実際の金属前駆体への制限は全くない。当技術分野とは異なり、活性触媒材料層をこうして形成された金属粒子上にさらに続いて堆積する必要性は存在しない。触媒的な CVD では、公知の有効な触媒種は、貴金属 (Pt、Pd、Au、Ag)、鉄族元素 (Fe、Co および Ni)、Ru、および Cu である。適切な金属錯体は、限定されないが、(i) 白金前駆体、たとえば、 H_2PtCl_6 、 $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$ 、 K_2PtCl_4 、 $K_2PtCl_4 \cdot xH_2O$ 、 $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ 、 $Pt(C_5H_7O_2)_2$ 、(ii) ルテニウム前駆体、たとえば、 $Ru(NO)(NO_3)_3$ 、 $Ru(dip)_3Cl_2$ [dip = 4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリン]、 $RuCl_3$ 、または (iii) パラジウム前駆体、たとえば、 $Pd(NO_3)_2$ 、または (iv) ニッケル前駆体、たとえば、 $NiCl_2$ もしくは $NiCl_2 \cdot xH_2O$ 、 $Ni(NO_3)_2$ 、 $Ni(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ 、 $Ni(CH_3COO)_2$ 、 $Ni(CH_3COO)_2 \cdot xH_2O$ 、 $Ni(AOT)_2$ [AOT = ビス(2 - エチルヘキシル)スルホスクシネート] である。

40

【0022】

非限定的で適切な還元剤は、水素ガス、水素化ホウ素ナトリウム、重硫酸ナトリウム、ヒドラジンまたはヒドラジン水和物、エチレングリコール、メタノールおよびエタノールである。クエン酸およびドデシルアミンも適している。

【0023】

添付の実施例で証明されているように、金属前駆体の種類は本発明の本質的な部分では

50

ない。一態様では、両連続マイクロエマルジョンの粒子の金属は、好ましくは、究極的に形成されるカーボンナノチューブネットワークの形態を制御するために Pt、Pd、Au、Ag、Fe、Co、Ni、Ru および Cu からなる群から選択される。

【0024】

「カーボンナノ構造体」という用語は、結晶性の sp² 系カーボン同素体、すなわち、グラフェン、フラーレンおよびカーボンナノチューブを含めた、カーボン原子が六角形パターンで隣接のカーボン原子 3 個と結合している物質を含むと理解されている。有利には、両連続マイクロエマルジョンの使用およびそれと共に均一で高い金属粒子濃度を提供する能力を介して当業者は、適用される実際の金属粒子径および密度に応じて所望の任意の結晶性カーボンナノ構造体を調製することができる。

10

【0025】

カーボンナノチューブは、好ましいナノ構造体、すなわち、数オングストロームから数ナノメートルの範囲の直径を有する円筒形カーボン分子であり、その長さは直径の数十倍から数千倍の範囲である。本発明では、ナノチューブの壁を作り上げるカーボン層の数に応じてシングルウォールとマルチウォール（たとえば、ダブルウォール）の両方の CNT を生成することが可能である。

【0026】

本発明の方法は、多重カーボンナノ構造体の結晶性カーボンナノ構造体ネットワークの成長を可能にし、これらは Y - および H - 接合を含めてあらゆる種類の接合を介して化学的に相互連結されている（図 7 を参照されたい）。

20

【0027】

化学蒸着を使用してカーボンナノチューブを形成するための本発明の反応法は、従来の技術で説明されている。したがって、本発明では特に限定されずに、本発明を実施するための方法パラメーター、たとえば、温度、時間および圧力は、当業者によって従来技術から容易に決定することができる。単なるガイドラインとして、カーボンナノチューブを形成するためのカーボン累積反応を触媒するために支持体または担体上に堆積する活性金属触媒を使用するステップ (iii) の反応条件は、高温および圧力 1 ~ 5 バールで 1 ~ 360 分の反応時間で不活性ガス（たとえば、He、Ar または N₂）、水素およびカーボン源ガスを反応器内に導入することを含む。高温環境は、750 ~ 1100 K の範囲、好ましくは 800 K 以上、より好ましくは少なくとも 850 K、特に少なくとも 900 K である。反応が完了すると、カーボンナノチューブを回収するために支持体は除去される。

30

【0028】

この方法は、好ましくは、バッチ法であり、カーボン含有ガスおよび金属性触媒粒子は、反応器セル内に配置され、反応期間の間その中に保持される。あるいは、この方法は、連続的であってもよく、金属性触媒粒子およびカーボン含有ガスは、連続的に供給され、反応器内で混合される。

【0029】

ガス状カーボン源として、飽和と不飽和の両方の脂肪族炭化水素、たとえば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ヘキサン、エチレン、アセチレンおよびプロピレン；一酸化炭素、酸素添加炭化水素、たとえば、アセトンおよびメタノール；芳香族炭化水素、たとえば、トルエン、ベンゼンおよびナフタレン；ならびに上記の混合物、たとえば、一酸化炭素とメタンが挙げられる。アセチレンの使用は、マルチウォールカーボンナノチューブの形成を促進するが一方、CO およびメタンは、シングルウォールカーボンナノチューブを形成するための好ましいガスである。ガス状カーボン源は、任意選択で、希釈ガス、たとえば、窒素、ヘリウム、アルゴンまたは水素と混合することができる。

40

【0030】

支持体は、加熱プロセス中に活性金属触媒と不注意に反応しないように選択され、その結果活性金属触媒が所望通りにカーボンナノチューブの合成反応を触媒できる。支持体は、好ましくは、チタン、銅、ステンレス鋼、モリブデン、および不活性酸化物、たとえばシリカ（ガラス、石英）、セラミックスならびに珍しい材料、たとえばダイヤモンドから

50

選択される。優れた構造体は、支持体としてゼオライトを用いて取得される。両連続エマルジョン系金属触媒粒子に関して、支持体の種類は、成長したナノ構造体に対して如何なる有害な影響も及ぼさなかった。

【0031】

本発明による方法の結果として、金属ナノ粒子が内部に埋め込まれ、こうした粒子の周囲に形成および成長するカーボンナノ構造体に物理的に付着している均一な結晶性ナノ構造体を取得される。分析すると、CVD中の金属の凝集が最小であり、単独特性が維持されていることが判明する。

【0032】

一態様では、本発明は、上に詳述した方法によって取得される、または取得可能である、化学的に結合した、すなわち、共有結合したカーボンナノ構造体、好ましくは、CNTのネットワークに関する。ネットワークが形成される金属粒子の最小濃度は、当業者によってすべて容易に制御されるパラメーターの範囲によって決まる。金属粒子の密度は、明白な因子であるが、他の寄与パラメーターは、有機相および界面活性剤を含む両連続エマルジョンの種類、およびそれらの相対量である。例が添付の実施例において提供される。ネットワーク形成を可能にするのに十分な金属粒子密度を提供することは当業者の領域内とみなされ、両連続エマルジョンの使用は、有利には、本方法に対して如何なる制限も課さない。

【0033】

しかし、ナノ構造体ネットワークに到達するために、少なくとも15 mM、より好ましくは少なくとも20 mM、詳細には少なくとも25 mM、特に30 mMの活性金属濃度で両連続マイクロエマルジョン中の金属粒子をCVD法に暴露することが好ましい。優れたネットワークは、40 mM超の濃度で取得される。これらは、両連続マイクロエマルジョン中の水相の量に対する触媒の濃度である。高い触媒粒子密度では、カーボンナノチューブが化学的に結合しているカーボンナノチューブネットワークが取得される(図3)。これらの相対量は、好ましくは、寄与する金属粒子の和に基づく。本態様では、このようにして形成されたカーボンナノ構造体は、従来技術より優れている。

【0034】

これはまた、カーボンナノ構造体ネットワークの特性においても反映されており、この特性は、ノンカーボンネットワークで知られている挙動には対応していない。化学的に結合していない従来技術のカーボンナノ構造体は、全く異なる挙動を示す。一態様によれば、こうしたネットワークは、 $1000 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ の波長領域での2種の部分的にオーバーラップする信号(しかし区別は可能である)および $1800 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ の波長領域での広い第3の信号を示すラマン分光法によって特徴付けることができる; 信号は、一般的には、少なくとも5、より好ましくは少なくとも10、より好ましくは少なくとも20の信号対ノイズ比を有することによって同定される。広い信号は、少なくとも 100 cm^{-1} 、好ましくは $100 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ 、より好ましくは $100 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ の1/2高さにおける信号幅を有すると特徴付けることができる。一態様では、1/2高さにおける信号幅は、少なくとも 300 cm^{-1} 、好ましくは最大 1000 cm^{-1} である。CNTとCNTネットワークの区別の例は、図10に示されている。

【0035】

追加的にまたは代替的に、本発明の態様によれば、カーボンナノ構造体ネットワークまたはCNTネットワークは、 160° 超、好ましくは 175° 超の温度における(第2の)転移によって、組織化されておらず、相互に化学的に結合していないCNTと区別することができる。第2の転移状態の存在は、個別のチューブではなくてネットワークを示すものである。例は図9cに示されている。

【0036】

本発明はまた、本発明によるカーボンナノチューブネットワークを含み、さらにポリマーを含む、たとえば、前記ポリマー系複合材に機械的強度を追加するための複合材組成物にも関する。したがって、ポリマーは任意の量、複合材中の全ポリマー重量に対して、た

10

20

30

40

50

例えば、0.1～10重量%、より好ましくは0.5～8重量%、さらにより好ましくは少なくとも1重量%で添加することができる。

【0037】

本発明はまた、1～100nmの平均粒径を有する金属ナノ粒子を含有する両連続マイクロエマルションであって、平均粒径からの粒径の偏差が10%未満、好ましくは5%未満である両連続マイクロエマルションに関する。金属粒子の濃度は、好ましくは、上述したのと同様であり、その結果、マイクロエマルションが結晶性ナノ構造体ネットワークを提供するのに適したものになる。本発明はまた、本明細書中、上記で詳細に説明したように、カーボンナノ構造体およびそのネットワークを製造する際の両連続マイクロエマルションの使用に関する。

10

【0038】

[実施例]

例1

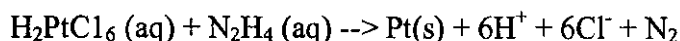
CVDによる白金ナノ粒子上のカーボンナノチューブ合成

例1a

白金ナノ触媒の合成 フルオロカーボン界面活性剤[ペルフルオロ(4-メチル-3,6-ジオキサオクタン)スルホネート]とn-ヘキサノールの混合物を水溶液に添加した後、2種のマイクロエマルションを調製した。第1のマイクロエマルションは、白金前駆体ヘキサクロロ白金酸を含有していた。第2のマイクロエマルションに還元剤ヒドラジンを添加した。混合の際に完全に還元を行うために、還元剤の量を白金錯体の10倍の濃度に設定した。等量の2種のマイクロエマルションを混合することによってナノ粒子の合成を実施した：

20

【化1】



【0039】

透過電子顕微鏡法(TEM)および動的光散乱法(DLS)を使用して白金ナノ粒子を特徴付けた。電子源として300kVで操作される六ホウ素化ランタン(LaB6)フィラメントを備えたPhilips CM30T電子顕微鏡を使用して透過電子顕微鏡法(TEM)を実施した。グリッド上に試料懸濁液を滴下することによって、試料を銅グリッド上に支持されたQuantifoil(登録商標)マイクログリッドカーボンポリマー上に載せた。図1bおよび2に示すように、粒子は平均粒径約5nmを示した。径の変動を、平均径の10%以内であると分析した。

30

【0040】

比較例1a.1

L2-相マイクロエマルション

図1aはL2-相マイクロエマルションの例を示す。図はD.-H.Chen、J.-J.YehおよびT.-C.Huang、J.Coll.Int.Sci.、215、(1999)、159～166頁からコピーしている。それは国際公開第81/02688号で応用されたマイクロエマルションに対するモデルを表す。液滴型のマイクロエマルションで生成した図1aのナノ粒子は、径約9nmであり、相互に非常にうまく分離していた。

40

【0041】

明らかに、図1bに示した両連続マイクロエマルションは、図1aのL2-相マイクロエマルションより高密度の径および形状が均一なナノ粒子を有している。両連続マイクロエマルションでは、ナノ粒子は液だまり状に集合しているように思われ、液だまりはナノ粒子を含有するチャンネルによって連結し、おそらくは両連続性構造体のモチーフの結果で

50

あると思われるが、その両連続性構造体のモチーフは背景とのコントラストがないので見ることができない。CVD法では、高密度の触媒ナノ粒子がカーボンナノチューブネットワークに対する高度の分枝をもたらし、それによって化学的に結合したネットワーク構造体を形成すると考えられる。

【0042】

例 1 b

カーボンナノチューブの合成

10 mM の Pt 沈殿を含有するマイクロエマルジョンを銅グリッド（これは反応器の底部に置かれている）上に注いだ。100 ml / 分の窒素流下で温度を 973 K（10 K / 分）まで上昇させた後、エチレンガス（ C_2H_4 ）を 10 ml / 分で反応器内に導入した。ガス混合物を一定温度 973 K で 30 分間反応器内のナノ粒子上を通した。滞留段階が終了すると、合成ガス流を停止し、反応器を 100 ml / 分の窒素流下で室温まで冷却した。

10

【0043】

こうして取得したカーボンナノチューブを、電子顕微鏡法（図 3 ~ 8）、エネルギー分散型 X 線分光法、誘電分光法（図 9 a）、機械的分光法（図 9 b）、ラマン分光法（図 10）および窒素吸着（図 11）を使用して特徴付けた。

【0044】

直径 5 ~ 50 nm および長さ 100 nm ~ 3 ミクロンを有するようにチューブを調整することができた。それぞれの実験は、電子顕微鏡法下で観察されるように長さおよび直径が均一なナノチューブをもたらした（図 3）。変動は直径で 18%、長さで 7% であった。

20

【0045】

例 2

カーボンナノチューブネットワーク

例 1 を反復したが、100 mM という高い触媒濃度を使用した点が相違する。生じたナノチューブネットワークを例 1 で述べたのと同じ技法によって特徴付けた。ネットワークは、50 μm ~ 1 mm の寸法を有した（図 6）。

【0046】

例 3

吸収分光法

20 mW Ar レーザー（514 nm）を備えた Renishaw ラマンイメージング顕微鏡、系 2000 を使用して本発明によるナノチューブネットワークについてラマン分光法を実施した。シリコンウエハを使用して Ramascope を校正した。その結果を F. Inoue、A. R. Ando および P. Corio、J. Raman Spectrosc.、42、（2011）、1379 ~ 1383 頁から取得したカーボンナノチューブに対するグラフから取得したものと比較した。

30

【0047】

マルチウォールカーボンナノチューブおよびカーボンナノチューブネットワークのラマン吸収スペクトルを図 10 に示す。カーボンナノチューブに対する I_D / I_G は、ナノチューブネットワークのものより大きい 0.92 であり、これは、おそらく、ナノチューブ生成中の欠陥がより多いためであると思われる。2D バンドは、ナノチューブネットワークの方が広く、これは多重層またはウォールであることを示唆している。

40

【0048】

例 4

窒素吸着

Quantachrome Autosorb - 1c 装置を本発明によるナノチューブネットワークについて実施された窒素吸着実験のために使用した。すべての試料を真空中 17 時間 350 で脱気した。結果を M. Chen、H. - W. Yu、J. - H. Chen および H. - S. Koo、Diamond & Related Materials、1

50

6、(2007)、1110～1115頁から取得したカーボンナノチューブについてのグラフから取得したものと比較した。

【0049】

図11に示されたマルチウォールカーボンナノチューブおよびカーボンナノチューブネットワークについての窒素吸着によって取得された比表面積は、ナノチューブネットワークがより活性であることを証明している。ナノチューブおよびナノチューブネットワークの平均細孔径は、同等であるが、ネットワークは、粒子間の空隙のために広い分布を有する。

【0050】

例5

10

機械的強度

他の材料に添加された場合に、カーボンナノチューブとカーボンナノチューブネットワークの間の明白な相違が観察される。ポリイミド(PI)との複合材では、ナノチューブネットワークは、図9bで示されるようにカーボンナノチューブより平均してより大きな機械的剛性を与える。カーボンナノチューブに対するグラフを、X. Jiang、Y. BinおよびM. Matsuo、Polymer、46、(2005)、7418～7424頁から取得した。

【0051】

超高分子量ポリエチレンの場合では、カーボンナノチューブネットワークは、150における第1の転移後に貯蔵弾性率のより長い水平域をもたらしたのみでなく、190において新規な転移(これは後により長い水平域をさらにもたらした)をも与える強度を与えた。すべてを図9cにプロットする。

20

【0052】

2重量%のカーボンナノチューブネットワークをエポキシポリマーに添加することにより、強度をほぼ3倍良好にしたが、これは50～200という広い加熱範囲にわたり維持された：図9d。

【0053】

Perkin Elmer Incorporated製のPyris Diamond DMTAを動的機械解析のために使用した。曲げモードでそれぞれの試料に対して3種の異なる周波数0.1、1および10Hzで調査した。

30

【0054】

例6

電気特性

図9aに示すように、カーボンナノチューブネットワークを含むポリメチルメタクリレート(PMMA)複合材の電気伝導度は、濃度に拘らず周波数に依存しないことを示し、これは、浸透を示すものである。この挙動は、純粋またはニートなPMMAでは見られない。文献：D. O. Kimら、Organic Electronics、9、(2008)、1～13頁では、3重量%のカーボンナノチューブを複合化したPMMAが、ナノチューブネットワークを複合化したPMMAに対するよりも2桁低い伝導度 0.01 Scm^{-1} を有することが知られている。

40

【0055】

HP 4284A精密LCRメーターを備えたNovocontrol GmbH製のブロードバンド誘電分光計を誘電分析を実施するために使用した。最大印加電圧は0.9Vであった。

【0056】

例7

熱特性

2重量%でシリコンポリマーと混合すると、CNTネットワークは、298Kで $0.64 \sim 0.7 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ に熱伝導率を向上させた。

【0057】

50

I s o m e t C o r p o r a t i o n 製の I s o m e t モデル 1 0 4 を熱伝導率を求めるために使用した。すべての試料を測定中断熱マット上に置いた。報告された伝導率は、試料の頂部および底部表面の平均値である。

【 0 0 5 8 】

例 8

触媒特性

カーボンナノチューブネットワーク系の電極は、水素および酸素をそれぞれ燃料および酸化剤として使用してピーク電力出力 10 mW cm^{-2} を与えた。電力曲線を図 1 2 に示す。

【 0 0 5 9 】

電極面積 7 cm^2 を使用した。 $\text{H}_2 : \text{O}_2$ 圧力比は、 $1 : 5 : 1$ であり、双方のガスの流速は 50 ml / 分 であった。 N a f i o n (登録商標) 1 1 7 メンブレンを電解質として使用した。

【 0 0 6 0 】

例 9

他の金属

両連続マイクロエマルジョンを創成するために組み合わせられる様々な種類の界面活性剤、油および金属前駆体は、カーボンナノチューブネットワークを形成するのに必要とされる触媒粒子の最小濃度に対する様々な値をもたらすことになる。

【 0 0 6 1 】

本明細書の以下の表で、多様な濃度の金属粒子を組み込む多様な両連続マイクロエマルジョンのリストを記載するが、それぞれおよびすべての場合においてカーボンナノ構造体ネットワークを取得した。

【表 1】

触媒	界面活性剤	油	反応温度	触媒支持体
Pt (20 mM)	AOT	n-ヘプタン	973K	チタン
Pt (750 mM)	AOT	n-ドデカン	973 K	ダイヤモンド
Pt (50 mM)	フッ素系界面活性剤	ヘキサノール	973 K	ステンレス鋼
Pt (50 mM)	フッ素系界面活性剤	ヘキサノール	873 K	モリブデン
Au (20 mM)	AOT	n-ヘプタン	973 K	チタン
Au (40 mM)	フッ素系界面活性剤	ヘキサノール	973 K	モリブデン
Ag (50 mM)	AOT	n-ヘプタン	923 K	ステンレス鋼
Cu (25 mM)	AOT	n-ヘプタン	973 K	チタン
Cu (50 mM)	フッ素系界面活性剤	ヘキサノール	873 K	ステンレス鋼
Fe (100 mM)	AOT	n-ヘプタン	973 K	セラミック
Co (50 mM)	AOT	n-ヘプタン	973 K	石英
Pt (10 mM) + Ni (10 mM)	AOT	n-ヘプタン	973 K	セラミック

【 0 0 6 2 】

示された触媒濃度は、マイクロエマルジョンの水相の量に対するものである。

【 0 0 6 3 】

本発明による方法を使用して、カーボンナノチューブネットワークを両連続マイクロエマルジョン中の触媒材料に依存せずを取得した。しかし、触媒材料の種類が、カーボンナ

ノチューブネットワークの形態に影響を及ぼすことができる。たとえば、鉄触媒ナノ粒子は、図 8 a に見られるようにその分枝が波形である、束状化度のより大きいナノチューブネットワークをもたらすが、銀触媒ナノ粒子は、より直線状でより厚い分枝をもたらす（図 8 b）。

以下に、本発明の態様を付記する。

1 . 結晶性カーボンナノ構造体および/または結晶性カーボンナノ構造体のネットワークを製造するための方法であって、

(i) 平均粒径 1 ~ 1 0 0 n m を有する金属ナノ粒子を含有する両連続マイクロエマルションを供給し、前記平均粒径からの粒径の偏差が 1 0 % 未満であることと、

(i i) 前記両連続マイクロエマルションを基材に接触させることと、

(i i i) 前記金属ナノ粒子およびガス状カーボン源を化学蒸着に暴露することによってカーボンナノ構造体および/またはカーボンナノ構造体のネットワークを形成することと

を含む、方法。

2 . 前記両連続マイクロエマルションが水相に対して計算された少なくとも 1 5 m M の金属ナノ粒子を含有する、1 に記載の方法。

3 . または 2 に記載の方法によって取得可能な、化学的に相互連結した結晶性カーボンナノ構造体ネットワーク。

4 . 平均径 1 ~ 1 0 0 n m を有する金属ナノ粒子が前記ネットワーク中に埋め込まれている、3 に記載のネットワーク。

5 . カーボンナノチューブネットワークである、3 から 4 のいずれか一項に記載のネットワーク。

6 . 平均粒径 1 ~ 1 0 0 n m を有する金属ナノ粒子を含有する両連続マイクロエマルションであって、平均粒径からの粒径偏差が 1 0 % 未満である、両連続マイクロエマルション。

7 . 少なくとも 1 5 m M の金属ナノ粒子を含有する、6 に記載の両連続マイクロエマルション。

8 . カーボンナノ構造体、好ましくは、カーボンナノチューブを製造するための、6 または 7 に記載の両連続マイクロエマルションの使用。

10

20

【図 1 a】

図 1a

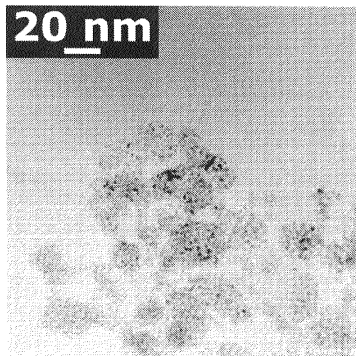
Fig 1a



【図 1 b】

図 1b

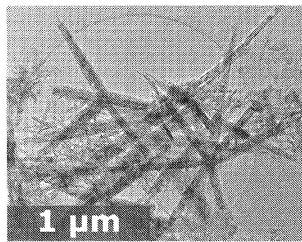
Fig 1b



【図 3 b】

図 3b

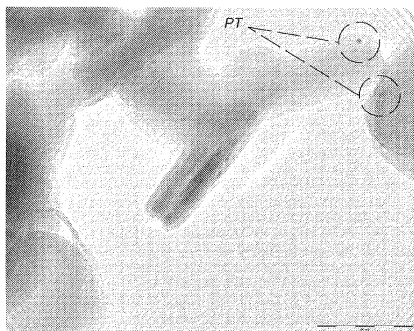
Fig 3b



【図 4】

図 4

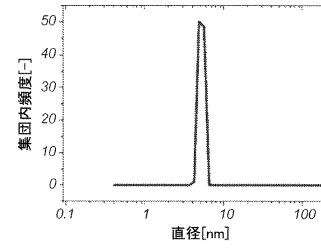
Fig 4



【図 2】

図 2

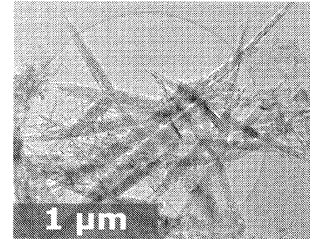
Fig 2



【図 3 a】

図 3a

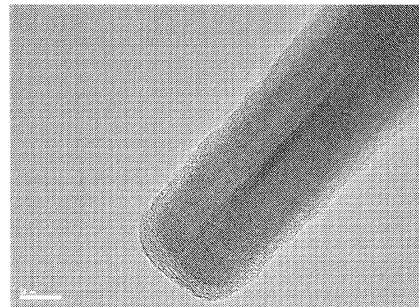
Fig 3a



【図 5】

図 5

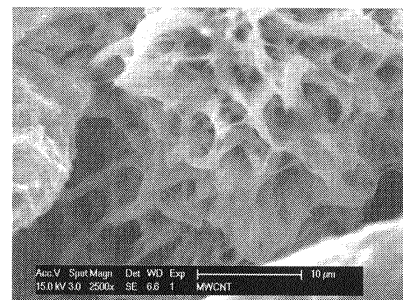
Fig 5



【図 6 a】

図 6a

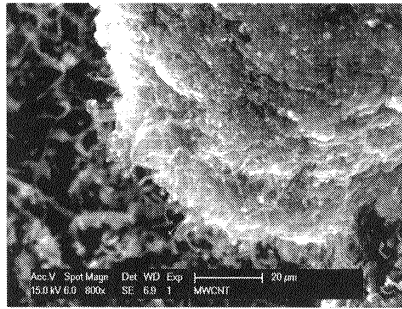
Fig 6a



【図 6 b】

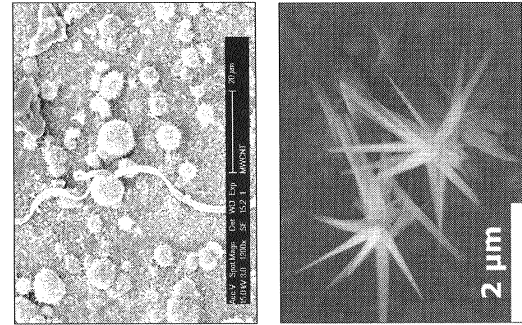
図 6b

Fig 6b



【図 7】

図 7



b

d

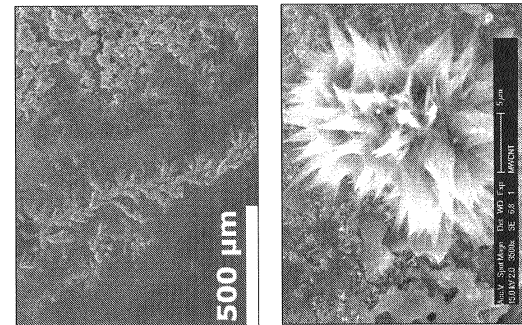


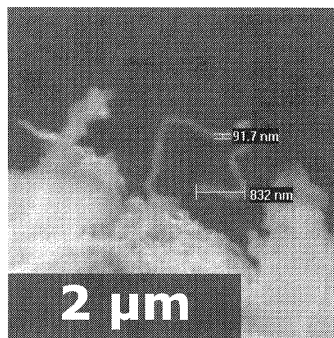
Fig 7a

c

【図 8 a】

図 8a

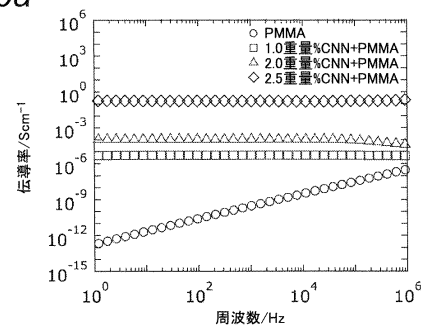
Fig 8a



【図 9 a】

図 9a

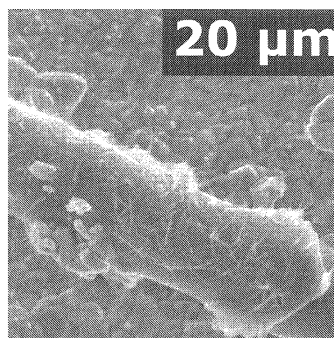
Fig 9a



【図 8 b】

図 8b

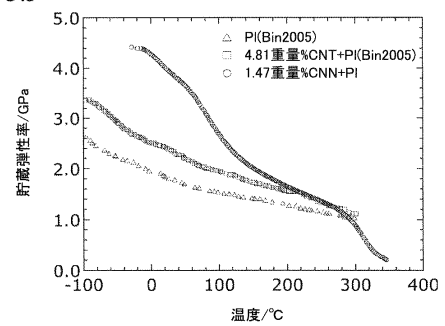
Fig 8b



【図 9 b】

図 9b

Fig 9b



【図 9 c】

図 9c

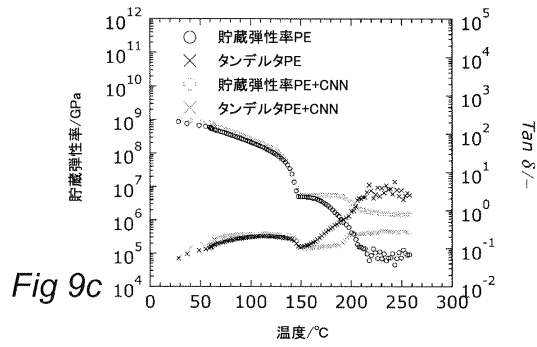


Fig 9c

【図 10 a】

図 10a

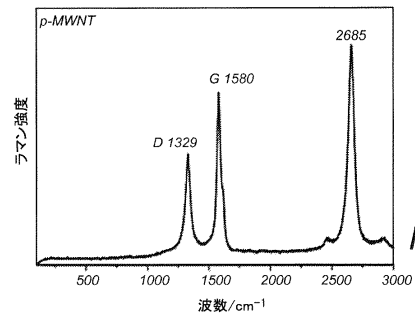


Fig 10a

【図 9 d】

図 9d

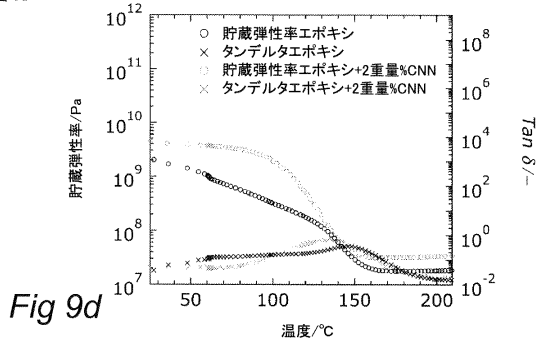


Fig 9d

【図 10 b】

図 10b

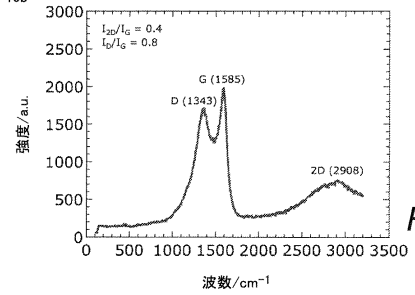


Fig 10b

【図 11 a】

図 11a

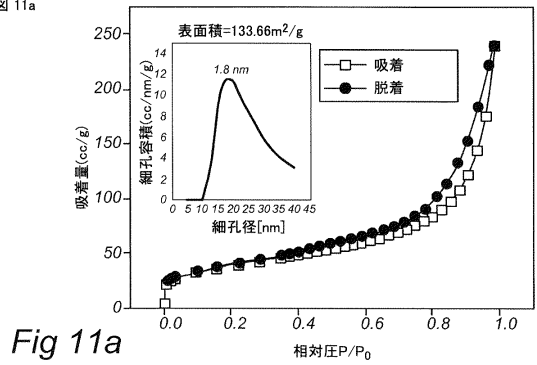
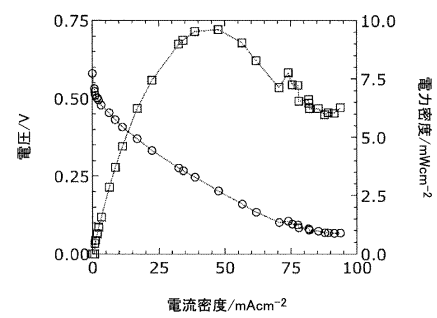


Fig 11a

【図 12】

図 12

Fig 12



【図 11 b】

図 11b

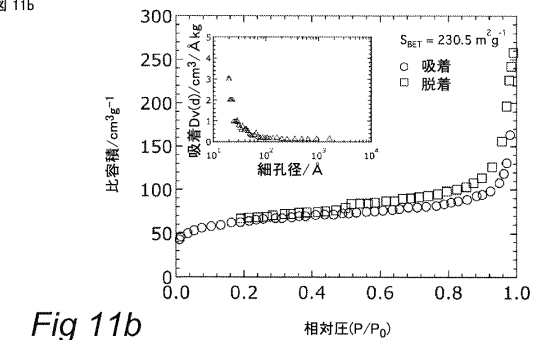


Fig 11b

フロントページの続き

- (74)代理人 100075672
弁理士 峰 隆司
- (74)代理人 100153051
弁理士 河野 直樹
- (74)代理人 100140176
弁理士 砂川 克
- (74)代理人 100158805
弁理士 井関 守三
- (74)代理人 100179062
弁理士 井上 正
- (74)代理人 100124394
弁理士 佐藤 立志
- (74)代理人 100112807
弁理士 岡田 貴志
- (74)代理人 100111073
弁理士 堀内 美保子
- (72)発明者 コウルジ、クリシュナ・ナラヤン・クマー
オランダ国、エヌエル - 2 6 0 0 エーエー・デルフト、ポストバス 5、パロリサシオン・セン
トレ、テクニッシェ・ユニベルシテイト・デルフト 気付
- (72)発明者 コベル、ジェラルドゥス・ジョセフ・マリア
オランダ国、エヌエル - 2 6 0 0 エーエー・デルフト、ポストバス 5、パロリサシオン・セン
トレ、テクニッシェ・ユニベルシテイト・デルフト 気付
- (72)発明者 ファン・ラールテン、ルトガー・アレクサンダー・ダビド
オランダ国、エヌエル - 2 6 0 0 エーエー・デルフト、ポストバス 5、パロリサシオン・セン
トレ、テクニッシェ・ユニベルシテイト・デルフト 気付

審査官 森坂 英昭

- (56)参考文献 特開 2 0 0 9 - 2 1 5 1 4 6 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 2 8 5 3 3 5 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 1 3 7 5 1 9 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 6 / 0 3 0 6 4 2 (W O , A 1)

(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 4
C 0 8 L 1 0 1 / 0 0