

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-504316

(P2014-504316A)

(43) 公表日 平成26年2月20日(2014.2.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09C 3/04 (2006.01)	C09C 3/04	4J037
C09C 1/56 (2006.01)	C09C 1/56	
B82Y 40/00 (2011.01)	B82Y 40/00	
B82Y 30/00 (2011.01)	B82Y 30/00	
C09C 1/00 (2006.01)	C09C 1/00	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 31 頁)

(21) 出願番号 特願2013-542602 (P2013-542602)
 (86) (22) 出願日 平成23年12月8日 (2011.12.8)
 (85) 翻訳文提出日 平成25年7月23日 (2013.7.23)
 (86) 国際出願番号 PCT/GB2011/001707
 (87) 国際公開番号 W02012/076853
 (87) 国際公開日 平成24年6月14日 (2012.6.14)
 (31) 優先権主張番号 1020836.1
 (32) 優先日 平成22年12月8日 (2010.12.8)
 (33) 優先権主張国 英国 (GB)
 (31) 優先権主張番号 1117129.5
 (32) 優先日 平成23年10月3日 (2011.10.3)
 (33) 優先権主張国 英国 (GB)

(71) 出願人 513144464
 イノベティブ・カーボン・リミテッド
 イギリス国サウサンプトン エスオー14
 ・3ティーエル, オーシャン・ビレッジ,
 マリタイム・ワーク, アルカディア・ハ
 ウス, ビーディーオー・エルエルピー
 (74) 代理人 100140109
 弁理士 小野 新次郎
 (74) 代理人 100075270
 弁理士 小林 泰
 (74) 代理人 100101373
 弁理士 竹内 茂雄
 (74) 代理人 100118902
 弁理士 山本 修

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粒状物質、それらを含む複合材料、それらの調製および使用

(57) 【要約】

本願は、黒鉛粒子やCNTsのような炭素のナノ粒子の凝集物などの粒状炭素物質を加工する方法を開示する。出発物質は、電極の間、例えば中心電極と処理するための物質を収容した外側の回転する導電性のドラムとの間に発生した低圧（グロー）プラズマの存在下で処理容器の中で攪拌される。好ましくは、その物質は、金属のボールのような導電性の接触体または比較的高い比表面積を有するその他の接触構成物の存在下で、プラズマのグローが存在して処理すべき物質が移動する表面上で攪拌される。この方法は、ナノ粒子を効果的に解凝集し、また黒鉛物質を剥脱するものであり、それによりグラフェン型の性質を示す極めて薄い（数層または単層の）黒鉛シートが生成することがわかった。生じる離解または剥脱した炭素のナノ物質は本開示の一つの態様であり、複合材料中に分散したそれらの用法、例えば電気的または電子的物品および装置のための導電性ポリマー複合材における用法も本開示の態様である。中でプラズマを形成するための適当なガスを選択することによって、粒子の表面を官能化することができる。本発明は、酸処理

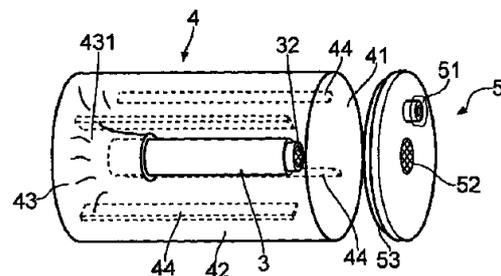


FIG. 1

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

粒子を離解させるための、解凝集させるための、剥脱させるための、清浄化するための、または官能性にするための粒子処理方法であって、処理するための粒子は、多数の導電性の固体接触体または固体接触構成物を含む処理チャンバまたはそれらで構成される処理チャンバの中でプラズマ処理に供され、粒子は処理チャンバの中で前記の接触体または接触構成物とともに攪拌され、そしてプラズマと接触する、前記粒子処理方法。

【請求項 2】

処理すべき粒子は炭素粒子である、請求項 1 に記載の粒子処理方法。

【請求項 3】

処理すべき粒子は黒鉛、カーボンナノチューブ (CNTs) またはその他のナノ粒子からなるか、あるいはそれらのナノ粒子を含む、請求項 2 に記載の粒子処理方法。

【請求項 4】

処理チャンバの中で移動することのできる前記の接触体を用いる、請求項 1 から 3 のいずれかに記載の粒子処理方法。

【請求項 5】

処理チャンバはドラムであり、好ましくは回転可能なドラムであり、この中で複数の接触体が処理すべき粒子とともに混転される、請求項 4 に記載の粒子処理方法。

【請求項 6】

処理容器の壁は導電性であり、そして処理チャンバの内部空間の中に伸びる電極に対する対電極を形成する、請求項 1 から 5 のいずれかに記載の粒子処理方法。

【請求項 7】

接触体または接触構成物の表面でグロープラズマが形成される、請求項 1 から 6 のいずれかに記載の粒子処理方法。

【請求項 8】

接触体は金属のボールまたは金属を被覆したボールである、請求項 1 から 7 のいずれかに記載の粒子処理方法。

【請求項 9】

接触体または接触構成物はある直径を有していて、その直径は少なくとも 1 mm で、60 mm 以下である、請求項 1 から 8 のいずれかに記載の粒子処理方法。

【請求項 10】

処理容器の中の圧力は 500 Pa 未満である、請求項 1 から 9 のいずれかに記載の粒子処理方法。

【請求項 11】

処理を行う間、処理チャンバにガスが供給され、そしてガスはフィルターを通して処理チャンバから取り出される、請求項 1 から 10 のいずれかに記載の粒子処理方法。

【請求項 12】

処理される物質、すなわち、処理によって生じる粒子または離解、解凝集または剥脱される粒子の成分は、プラズマ形成ガスの成分によって化学的に官能化され、例えば、それらの表面にカルボキシ、カルボニル、OH、アミン、アミドまたはハロゲンの官能性が形成される、請求項 1 から 11 のいずれかに記載の粒子処理方法。

【請求項 13】

処理チャンバの中のプラズマ形成ガスは、酸素、水、過酸化水素、アルコール、窒素、アンモニア、アミノ含有有機化合物、フッ素などのハロゲン、 CF_4 などのハロゲン化水素および希ガスのうちのいずれかであるか、あるいはこれらを含んでいる、請求項 1 から 12 のいずれかに記載の粒子処理方法。

【請求項 14】

粒子は黒鉛炭素 (例えば、採掘された黒鉛) から成るか、あるいは黒鉛炭素を含み、これが処理によって剥脱され、そして処理を行った後、処理された物質は分離した黒鉛の小板またはグラフェンの小板を含むか、あるいはそのような小板から成っていて、それらの

10

20

30

40

50

小板は100nm未満の小板厚さとその厚さに垂直な主寸法を有し、その主寸法は厚さの少なくとも10倍である、請求項1から13のいずれかに記載の粒子処理方法。

【請求項15】

前記の処理は、少なくとも30分間、および/または、処理された炭素物質が、厚さが100nm未満で主寸法が厚さの少なくとも10倍、好ましくは厚さの少なくとも100倍の小板を少なくとも90重量%含むようになるまで、継続される、請求項14に記載の粒子処理方法。

【請求項16】

前記の処理は、処理された炭素物質が、厚さが30nm未満、好ましくは厚さが20nm未満で主寸法が厚さの少なくとも10倍、好ましくは厚さの少なくとも100倍の小板を少なくとも80重量%、好ましくは少なくとも90重量%含むようになるまで、継続される、請求項15に記載の粒子処理方法。

10

【請求項17】

粒子の分散体または複合材料を調製する方法であって、

(a) 請求項1から15のいずれかに係る粒子処理方法によって粒子を処理すること、および

(b) 処理された物質を液状ビヒクルまたはマトリックス材料の中に分散させること、を含む前記方法。

【請求項18】

粒子はポリマーであるマトリックス材料の中に分散され、マトリックス材料は例えばエポキシ樹脂、ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミドまたはポリ(メト)アクリル材料またはそれらのポリマー種の混合物またはコポリマー、またはそれらのポリマーの先駆物質(例えばオリゴマーまたはモノマー)である、請求項17に記載の方法。

20

【請求項19】

処理された物質はカーボンナノチューブを含んでいて、あるいは請求項14から16のいずれかにおいて定義される黒鉛の小板またはグラフェンの小板を含んでいて、それらの物質は前記のポリマーマトリックス材料の中に(好ましくは複合材料の10重量%未満で)分散され、それにより導電性の複合材料が形成される、請求項18に記載の方法。

【請求項20】

請求項1から16のいずれかに係る方法によって得られた、または得ることのできる粒状炭素物質であって、分離した黒鉛の小板および/またはカーボンナノチューブを含む粒状炭素物質。

30

【請求項21】

液状ビヒクルまたはマトリックス材料の中に分散された請求項20に係る粒状炭素物質を含む粒子の分散体または複合材料。

【請求項22】

粒子はポリマーであるマトリックス材料の中に分散されていて、マトリックス材料は例えばエポキシ樹脂、ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミドまたはポリ(メト)アクリル材料またはそれらのポリマー種の混合物またはコポリマー、またはそれらのポリマーの先駆物質(例えばオリゴマーまたはモノマー)である、請求項21に記載の複合材料。

40

【請求項23】

請求項22に係る複合材料あるいは請求項17から19のいずれかに係る方法によって得られた複合材料を含む(または、から成る)導電性の要素または導電性の層を含む物品または装置であって、例えば、光起電力装置、電界放出装置、水素貯蔵装置、電池または電池の電極である前記物品または装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明は、粒状物質、粒状物質の処理と調製、その粒状物質を含む複合材料、その複合材料を含む物品と装置、それらを調製するための方法およびそれらの使用に関する。

【0002】

ここで提案されるものは、無機質または鉱物質の粒状物質を加工するための特定の応用であり、その粒状物質においては、粒子の幾つかまたは全てが、凝集し、からまった、または相互に密着している補助物または構成成分としての粒子または構造体（例えば、ナノ粒子または原子層）を含んでいる（または「から成る」あるいは「から本質的に成る」）。

【0003】

特に、好ましい態様は炭素物質または炭素含有物質に関し、この場合、上記の成分粒子または構造体は、フラーレン（特に管状フラーレン、すなわちナノチューブ）あるいは黒鉛質の物体または積み重なったグラフェン体を構成するグラフェンのような、炭素の特殊な同素体であってもよい。ここで特に提案されるものは、それら成分粒子または構造体を分解または分離することに寄与し、例えば、CNTsを解きほぐして分離すること、あるいはグラフェンを剥脱させること、好ましくはその後液状ビヒクルまたはマトリックス材料の中でそれらを分散させることに寄与する。

10

【背景技術】

【0004】

CNTs

カーボンナノチューブ（CNTs）の顕著な特性と潜在的な特性およびそれらを製造する方法は、長期間にわたって知られてきた。しかし、それらの工業的な使用は依然として極めて限定されていて、その理由の多くは加工と処理の問題にある。それらは様々なプロセスによって製造することができるが、主要なプロセスは、炭素を含有する電極からのアーク放電、およびレーザーアブレーションまたはCVDによる金属触媒粒子上への炭素の気相堆積である。これらの方法によって単層タイプと多層タイプのCNTs（SWCNTsおよびMWCNTs）を製造することができ、それらは当業者に良く知られている。

20

【0005】

得られるCNTsは通常、触媒、非晶質炭素および（通常は望ましくない）密閉フラーレンのうちの一つ以上のものの残留物で汚染されていて、これらの残留物はCNTsどうしを結合させる傾向がある。さらにCNTsは、たいていのナノ粒子と同様に、それらの極めて高い比表面積のために、ファンデルワールス力の影響下で凝集する強い傾向を有する。CNTsを用いると、このことは、それらの極めて高いアスペクト比によって悪化し、そのため広範なもつれや巻きつきが生じ、そして塊り、粒体、もつれた束、または扱われたCNTsからなる「ロープ」のような構造体が生じる。上述の方法によって製造されたCNTsからなる大部分の高体積製造物のバッチは、本質的にこのようなもつれて汚染された凝集構造体からなる。

30

【0006】

CNTsの特別な性質を利用するために考えられた多くの重要な使用方法には、CNTsをマトリックス材料または結合材料の中に分散させることが含まれる。中間の処理段階として、水または有機溶媒のような液状ビヒクルの中に分散させることが考えられる（特に乾燥した粒子によって生じる健康上の危険性の観点において）。しかし、もつれた凝集体の形での塊状生成物の定常的な存在とビヒクルまたはマトリックスに対する相対的な化学的親和性の欠如によって、分散に対する格別な妨害がもたらされる。分散体を形成できる場合であっても、それらは凝集物の分散系となる傾向があり、従って、CNTs自体の特性はほとんど利用できない。

40

【0007】

機械的処理と化学的処理の積極的な組み合わせを用いて（例えば、汚染物質を分解させるとともに炭素の表面を官能性にするために酸の中で沸騰させ、そして粉碎、磨砕または超音波処理のような高剪断法を用いてナノ粒子の集合体を分断させることによって）ナノ粒子の集合体（特にCNTs）を官能性にして分散させることが、一般に知られている。

50

この場合、界面活性剤またはその他のコロイド化学法を用いることによって、分散体を液状ビヒクルの中で、ある程度は安定化させることができる。これは多少の成功を収めたが、しかし、工業的な適用に関する限りでは、粒子を官能性にするためのこれらの技術はかなり非効率的で不便で高い費用のかかるものにとどまっている。さらに、それらは、個々のCNTsの解凝集については、ほどほどのレベルに達するに過ぎない。典型的に、CNTsは依然としてからまってローブ状となり、そしてしばしば、炭素の層（CNT壁のグラフェン層）に極めて重大な構造上の損傷が生じるとともに、チューブの短縮化とその結果としての貴重なCNT特性の喪失が生じてしまう。各々の化学的に変性（官能化）された部位は、炭素原子または炭素結合の再配列の喪失を伴った、構造的欠陥を呈する。

【0008】

CNTsはまた、吸引するか、あるいは一般に透過性の物体の膜と接触した場合、実際に健康上の危険をもたらすか、あるいは危険をもたらすとみなされる。従って、それらの潜在的な特性およびそれらを製造する方法についての一般に普及した知識にもかかわらず、それらは工業上の適用が限定されていることが見いだされた。

【0009】

グラフェン

別に、グラフェンは炭素からなる単一層の六角形態のものとして知られていて、黒鉛構造の単一層のものに相当するが、しかし、隣接する層が存在しないために黒鉛の特性を上回る特性を有する。グラフェンの層は、濃縮した硫酸や硝酸のような酸化剤を利用した黒鉛からの入念な機械的「剥脱作用」または挿入（インターカレーション）によって、あるいは剥脱されたグラフェンの酸化物の還元によって、あるいは他の材料からなる基板上へのエピタキシャル成長によって、極めて大きなサイズにすることができる。しかし、これらの公知の方法は面倒で費用のかかるものである。

【0010】

独特な層状構造を有する黒鉛系の材料（グラフェンのシートは炭素原子からなる六角格子であり、黒鉛はこれらのシートが連続して積み重なったものである）の使用は、CNTsの欠点に鑑みて、比較的魅力的なものとなっている。極度に薄い場合（一つかまたはほんの少数の層）であっても、それらはCNTsよりも粒子状であり、その結果、処理して分散させるのにより安全であり、困難ではない。しかし、CNTsを用いる場合よりも、容易に使用できるグラフェン材料が容易に商業的規模で供給されたことはなかった。CNTsは長年にわたって知られてきたが、真正なグラフェンが最初に首尾よく調製されたのは、最近になってのことである。実験室的な合成で成長されたグラフェンは、極めて少量を莫大な費用をかけて入手できるに過ぎない。多くの重要で実際的な用途が存在するが、しかし、それらの実施は常に極めて限定されている。

【0011】

グラフェン材料を製造するために利用できる他の方法は、以下の通りである。出発原料として、採掘された黒鉛（mined graphite）が用いられる。剥脱作用を可能にする挿入（インターカレート）の工程は、化学的挿入、電気化学的挿入、気相挿入、液相挿入、超臨界流体挿入、またはこれらの組み合わせであってよい。化学的挿入においては、黒鉛を硫酸、スルホン酸、硝酸、カルボン酸、金属塩化物の溶液、金属-ハロゲン化合物、ハロゲンの液体または蒸気、過マンガン酸カリウム、アルカリ硝酸塩、アルカリ過塩素酸塩、酸化剤、またはこれらの組み合わせのものに曝露することができる。挿入を行うためにハロゲンを用いてもよく、例えば、臭素、ヨウ素、塩化ヨウ素、臭化ヨウ素、塩化臭素、五フッ化ヨウ素、三フッ化臭素、三フッ化塩素、三塩化リン、四塩化リン、三臭化リン、三ヨウ化リン、またはこれらの組み合わせのものからの挿入を行うことができる。

【0012】

電気化学的挿入においては、電解質と挿入物源の両方として硝酸またはカルボン酸を用いてもよく、このとき、電極として用いられる黒鉛において50～600 A/m²の範囲の電流密度が用いられるだろう。

【0013】

10

20

30

40

50

挿入がなされた黒鉛について剥脱を行う工程は、挿入構造体を150 ~ 1100 の範囲の温度に晒すことを含んでもよい。挿入において挿入物として酸を用いる場合、剥脱工程は典型的に、挿入がなされた黒鉛を600 ~ 1100 の範囲の温度に晒すことを含む。挿入においてハロゲンまたはハロゲン化合物を用いる場合、剥脱工程は典型的に、挿入がなされた黒鉛を50 ~ 350 の範囲の温度に晒すことを含む。

【発明の概要】

【0014】

本発明

ここでの目的は、新規で有用な粒状物質、その粒状物質を含む複合材料、その複合材料を含む物品と装置、それらを調製するための方法およびそれらの用途を提供することである。

10

【0015】

本発明の態様は以下のことを含む。

【0016】

第一の態様は、粒子を離解させるための、解凝集させるための、剥脱させるための、清浄化するための、または官能性にするための粒子処理方法であり、これにおいて、処理するための粒子は、多数の導電性の固体接触体または固体接触構成物を含む処理チャンバまたはそれらで構成される処理チャンバの中でプラズマ処理に供され、粒子は処理チャンバの中で前記の接触体または接触構成物とともに攪拌され、そしてプラズマと接触する。

20

【0017】

処理すべき粒子は好ましくは炭素粒子であり、例えば黒鉛、カーボンナノチューブ(CNTs)またはその他のナノ粒子からなる粒子、あるいはそれらのナノ粒子を含む粒子である。

【0018】

好ましくは、前記の接触体は処理チャンバの中で移動することができる。処理チャンバはドラムであってよく、好ましくは回転可能なドラムであり、この中で複数の接触体が処理すべき粒子とともに混転または攪拌される。処理容器の壁は導電性のものにして、そして処理チャンバの内部空間の中に伸びる電極に対する対電極を形成することができる。

30

【0019】

処理を行う間、好ましくは、接触体または接触構成物の表面でグロープラズマが形成される。

【0020】

適当な接触体は金属のボールまたは金属を被覆したボールである。接触体または接触構成物はある直径を有するような形状とすることができて、その直径は好ましくは少なくとも1mmで、60mm以下である。

【0021】

処理容器の中の圧力は通常500Pa未満とする。好ましくは、処理を行う間、処理チャンバにガスが供給され、そしてガスはフィルターを通して処理チャンバから取り出される。すなわち、それは、必要に応じて化学組成を維持するために、および/または、あらゆる汚染物質の蓄積を避けるために供給される。

40

【0022】

処理される物質、すなわち、処理によって生じる粒子または離解、解凝集または剥脱される粒子の成分は、プラズマ形成ガスの成分によって化学的に官能化することができ、例えば、それらの表面にカルボキシ、カルボニル、OH、アミン、アミドまたはハロゲンの官能性が形成される。処理チャンバの中のプラズマ形成ガスは、例えば、酸素、水、過酸化水素、アルコール、窒素、アンモニア、アミノ含有有機化合物、フッ素などのハロゲン、CF₄などのハロゲン化炭化水素(halohydrocarbon)および希ガスのうちのいずれかであるか、あるいはこれらを含んでもよい。

【0023】

50

重要な態様において、処理される粒子は黒鉛炭素（例えば、採掘された黒鉛（mined graphite））から成るか、あるいは黒鉛炭素を含み、これが処理によって剥脱される。処理を行った後、処理された物質は分離した黒鉛の小板（platelets）またはグラフェンの小板を含むか、あるいはそのような小板から成っていてよく、それらの小板は100nm未満の小板厚さとその厚さに垂直な主寸法を有し、その主寸法は厚さの少なくとも10倍である。

【0024】

処理は、少なくとも30分間、および/または、処理された炭素物質が、厚さが100nm未満で主寸法が厚さの少なくとも10倍、好ましくは厚さの少なくとも100倍の小板を少なくとも90重量%含むようになるまで、継続されてもよい。より好ましくは、処理は、処理された炭素物質が、厚さが30nm未満、好ましくは厚さが20nm未満で主寸法が厚さの少なくとも10倍、好ましくは厚さの少なくとも100倍の小板を少なくとも80重量%、好ましくは少なくとも90重量%含むようになるまで、継続されてもよい。

10

【0025】

ここでのさらなる態様は、粒子の分散体または複合材料を調製する方法であり、この方法は、(a)粒子をここで定義または記述される何らかの粒子処理方法によって処理すること、および(b)処理された物質を液状ビヒクルまたはマトリックス材料の中に分散させること、を含む。

【0026】

粒子をポリマーである前記マトリックス材料の中に分散させてもよく、マトリックス材料は例えばエポキシ樹脂、ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミドまたはポリ(メト)アクリル材料またはそれらのポリマー種の混合物またはコポリマー、またはそれらのポリマーの先駆物質（例えばオリゴマーまたはモノマー）である。

20

【0027】

特にこの態様において、処理された物質は、カーボンナノチューブを含んでいてもよく、あるいは本明細書中の何らかの態様または好ましい態様において定義される黒鉛の小板またはグラフェンの小板を含んでいてもよく、それらの物質は前記のポリマーマトリックス材料の中に（好ましくは複合材料の10重量%未満で）分散され、それにより導電性の複合材料が形成される。

30

【0028】

ここでのさらなる態様は、何らかの態様において記述される新規な粒状炭素物質（例えば、ここで定義または記述される何らかの方法によって得られた物質、または得ることのできる物質）であり、その物質は分離した黒鉛の小板および/またはカーボンナノチューブを含むものである。

【0029】

さらなる態様は、液状ビヒクルまたはマトリックス材料の中に分散された、ここで定義または記述される何らかの粒状炭素物質を含む粒子の分散体または複合材料である。前述したように、この物質はポリマーであるマトリックス材料の中に存在していてもよく、マトリックス材料は例えばエポキシ樹脂、ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミドまたはポリ(メト)アクリル材料またはそれらのポリマー種の混合物またはコポリマー、またはそれらのポリマーの先駆物質（例えばオリゴマーまたはモノマー）である。

40

【0030】

さらなる態様は、上で定義された複合材料あるいはここで定義または記述される方法によって得られる複合材料を含む（または、から成る）導電性の要素または導電性の層を含む物品または装置であり、それは例えば、光起電力装置、電界放出装置、水素貯蔵装置、電池または電池の電極である。

【0031】

特に、黒鉛物質に関して、ここで記述されるプラズマ処理方法を用いることによって、

50

出発黒鉛物質を数層よりも多くはない層を含む小板、そしてしばしば単一のグラフェンの層を含む小板に有効に、そして良好な収量で分離することができることを、我々は見いだした。それは本質的に、中程度の温度で行われる乾式の方法である。それによって手ごろなコストでかなりの量で得られる製品物質は、真正な合成グラフェンと関連する高度に望ましい特性の多くを、またはそのような特性の大部分を提供することが見いだされる。我々はまた、製造されるナノ物質は実際に、特にそれらの制御可能で比較的均一な程度の官能性のために、マトリックス材料（特にポリマー物質）の中に分散させることができ、それにより、例えば光起電力装置、電界放出装置、水素燃料の貯蔵、再充電可能な電池の電極、および（機械的に）強化された複合材料において効果的に用いることのできる、優れた特性が提供されることを見いだした。

10

【0032】

我々の発明のプラズマ処理された粒子は、プロセスにおける粒子表面の官能化の程度の全般的な均一性と制御可能性について注目し得るものであることを、我々は見いだした。それらはまた、出発粒子の表面を処理する間に初期には示されなかった有効な官能化を示し、そしてこの領域における優れた性能を提供する。

【0033】

すでに述べたように、本願は、新規な粒状炭素物質、粒状物質を含む新規な複合材料、その複合材料を含み、その複合材料で構成され、あるいはその複合材料から製造される製品と装置、およびそれら全てを製造し使用するための方法を提示する。

【0034】

さらなる態様において、本発明は、分離した黒鉛の小板またはグラフェンの小板を含むか、あるいはそのような小板から成る粒状炭素物質であって、100 nm未満の小板厚さとその厚さに垂直な主寸法（長さまたは幅）を有するものを提供する。

20

【0035】

小板厚さは、好ましくは70 nm未満、好ましくは50 nm未満、好ましくは30 nm未満、好ましくは20 nm未満、好ましくは10 nm未満、好ましくは5 nm未満である。主寸法は、好ましくは厚さの少なくとも10倍、より好ましくは少なくとも100倍、より好ましくは少なくとも1000倍、より好ましくは少なくとも10000倍である。

【0036】

長さは、例えば小板が製造される出発物質に応じて、幅の少なくとも2倍、少なくとも3倍、少なくとも5倍、または少なくとも10倍とすることができる。

30

【0037】

粒状物質はこのような小板以外の粒子を含んでいてもよく、例えば、小板と混合されるナノチューブまたはナノロッドを含んでいてもよい。好ましくは、粒状炭素物質の集団または個体群は、（重量で）少なくとも10%、より好ましくは少なくとも20%、より好ましくは少なくとも30%、より好ましくは少なくとも40%、より好ましくは少なくとも50%、より好ましくは少なくとも60%、より好ましくは少なくとも70%、より好ましくは少なくとも80%、そして場合により少なくとも90%を構成し、小板の全て、または実質的に全ては、全般的な寸法および好ましい寸法と上で明示した寸法との任意の組み合わせを有し、ただし前記のパーセントは、主寸法が厚さの少なくとも10倍であるような粒子についてのみ見積もられたものであり、より好ましくは主寸法が厚さの少なくとも50倍または少なくとも100倍であるような粒子についてのみ見積もられたものである。加えて、あるいはその代わりとして、それは、主寸法が少なくとも500 nmであるような粒子についてのみ見積もられたものであってもよい。すなわち、しばしば存在する極めて大きな粒子または極めて小さな粒子は無視することができる。

40

【0038】

特に、小板の少なくとも90%、小板の全て、あるいは実質的に全てが100 nm未満の厚さであること、より好ましくは70 nm未満の厚さであることを、我々は推奨する。

【0039】

あるいは、パーセントは、測定のために計数法が用いられる場合には、重量ではなく粒

50

子の数に基づいて測定されてもよい。レーザー回折法は粒子サイズとサイズのプロフィールを測定する方法として周知であり、そして小板の平らな形態が認められるか、あるいはそれに順応する場合には用いてもよい。しかし、計数および測定は、電子顕微鏡画像についての粒子のサンプルセットについて（例えば、少なくとも20個、50個、または少なくとも100個の測定粒子について）行われるだろう。

【0040】

本発明によれば、粒状および/または繊維状の黒鉛または炭素のような粗大な炭素出発物質を加工し、それにより、小板を合成的に成長させるのとは異なる剥脱および/または挿入によって炭素出発物質を分解させることによって、粒子を製造することができる。従って、その物質は、それがそのようなプロセスによって得られた（または、得ることができる）ことを示す、様々な厚さと主寸法を有する粒子を含む。好ましくは、それは少なくとも幾つかの単層のグラフェンのシートを含み、その場合、主要な垂直寸法は厚さの少なくとも10倍、より好ましくは少なくとも100倍である。

10

【0041】

黒鉛のシートまたはグラフェンのシートは平らであるか、湾曲しているか、あるいは巻かれたものであってよい。

【0042】

粒子は、小板の表面および/または縁部に官能基を有していてもよい。これらは例えば、カルボキシ、カルボニルまたはヒドロキシのような酸素含有官能基、アミンまたはアミドのような窒素含有基、またはF（フッ素）のようなハロゲンであってよい。しかし、好ましくは、この物質は炭素を少なくとも80%、より好ましくは少なくとも85%、より好ましくは少なくとも90%含有する。

20

【0043】

本発明の別の態様は、上で示された全般的な定義または好ましい定義のいずれかに従う粒状炭素物質を製造するプロセスであり、これは、繊維状または粒状の炭素出発物質、特に黒鉛出発物質（これは天然の黒鉛であってもよい）を以下で述べる任意の方法に従ってプラズマ中で処理し、それによってプラズマ種の挿入および/またはプラズマ環境中での剥脱によって黒鉛構造体の層を分離させることによって行われる。

【0044】

中でプラズマが形成されるガスは、小板の表面の相応の官能化（例えば、上で述べたもの）を起こすように選択することができる。この目的のためのプラズマ形成ガスの適切な成分は、例えば、酸素、水、過酸化水素、アルコール、窒素、アンモニア、アミノ含有有機化合物（例えば、エチレンジアミン）、ハロゲン、または CF_4 などのハロゲン化炭化水素であろう。官能化を防ぐか、あるいは官能化の程度を制限するためにArのような希ガスを用いてもよく、これを例えば、活性ガスを希釈することによって行うか、および/または、別の段階において用いることによってその段階の間に官能化を起こさせずに剥脱を進行させることによって行う。

30

【0045】

このプラズマに基づくプロセスの格別な長所、特に以下で述べる可動性の接触体を用いることによる格別な長所は、数層からなっていてグラフェンのような性質を有する高度に剥脱された黒鉛シートを極めて容易に製造することができることのみならず、例えば、その時点で露出している表面だけを官能化させるような酸を用いる化学的処理を行った後に微粉砕することによって幾分か剥脱を機械的に進行させるような先行技術の方法と比較して、均一で制御可能な官能化がもたらされることである。

40

【0046】

所望により、処理された物質を、特に望ましい形態の粒子（例えば、最も細かい粒子）を選択するためのサイズ分類または形態分類に供してもよい。この分類化を、例えば沈降法によって行ってもよい。

【0047】

ここで提示されるさらなる態様は、連続したマトリックス材料（好ましくは固体のマト

50

リックス材料)の中に不連続または実質的に不連続な相として分散された、上で定義されたいずれかの粒状炭素物質を含む複合材料またはナノ複合材である。また、そのような複合材を製造する方法は、マトリックスまたは流体としてのその先駆物質の液体の中に粒状炭素物質を分散させることを含み、このとき場合により、その粒状炭素物質をここで記述される方法によって予め調製する。

【0048】

マトリックスは、ポリマーのもの、熱硬化性のも、または熱可塑性のものであるのが好ましい。それは例えば、エポキシ樹脂、ポリオレフィン(例えば、ポリエチレンまたはポリプロピレン)、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリ(メト)アクリルまたはその他のポリマーであってもよい。それは石油系ポリマー、天然ポリマーまたはバイオポリマーであってもよい。

10

【0049】

プラズマで官能化されたナノスケールの炭素粒状物質で、高いアスペクト比を有するのは、高い比表面積を有し、慣用の充填材と比較して優れた強化特性をもたらす。それ自体のナノ強化の効果に加えて、各々のプラズマ官能化されたナノ充填材を取り囲む可動性の低下した界面相領域は、複合材の中に浸透性の界面相の網状構造を生じさせ、それは特性の向上において重要な役割を演じるだろう。

【0050】

プラズマで官能化されたナノスケールの炭素粒状物質は、ポリマーの機械的特性とバリエーション性を改善することができる。ポリマーのマトリックスの中に組み込まれた場合、それらは包装系に活性を与えることができ、おそらくは、食品の安全性または安定性が改善され、あるいは製品の安全性または安定性の状態についての情報を与える。

20

【0051】

これらのポリマーナノ複合材は通常、従来 of 複合材よりもずっと良好なポリマーと充填材の相互作用をもたらす。ポリマーのマトリックスの中にプラズマ官能化ナノスケール炭素粒状物質が均一に分散することによって、極めて大きなマトリックスと充填材の界面領域が生じる。これによりマトリックスの機械的な可動性が制限され、従って、そのT_gおよびバリエーション性が向上することによって、その機械的特徴と熱的特徴が改善する。

【0052】

導電性のプラズマ誘導ナノ小板複合材は、電磁波障害(EMI)または無線周波数妨害(RFI)に対して感受性の高い電子機器の遮蔽のために、また静電気電荷拡散に対して、特に有用である。

30

【0053】

マトリックスポリマーと混合されるプラズマ官能化炭素粒状物質の量は、当然に、実用性、相溶性、および想定される効果に依存する。しかしながら、ナノ小板(nanoplatelets)の極めて微細な構造は一般に、少ない添加量で大きな効果をもたらす。その量は通常、複合材の20重量%未満、好ましくは10重量%未満、5重量%未満、あるいはさらに1重量%未満である。

【0054】

極めて低摩擦の充填材を添加した在来型の充填済みポリマーと比較して、劇的に改善された特性のために、ポリマー/グラフェンナノ複合材の開発に対して近年になって関心が高まっている。極めて少量のグラフェンのフレーク(薄片)またはナノ小板を添加することによって、独特な特性を得ることができる。従って、加工性、機械的性質および標準密度などの他の点におけるポリマーの通常の特性を犠牲にすることなく、所望の点での特性を向上させることができる。

40

【0055】

本発明はまた、上述の小板を高い長さ対幅の比率で含む、ナノ複合材料の改善用充填材を提供する。このようなナノ複合材は、少ない重量分率の小板で導電性になりうる。導電性の複合材は、電磁波障害(EMI)または無線周波数妨害(RFI)に対して感受性の高い電子機器の遮蔽のために、また静電気電荷拡散に対して、特に有用である。別の用途

50

は光起電力装置（例えば、色素増感型のもの）にある。

【0056】

通常、そのような材料を分散させることは凝集の故に問題を含むものであるが、しかし、本発明の材料の高レベルの初期分散（非凝集性）は、有効で均一な化学的官能化が可能であること（これは、マトリックスとの相溶性を与えるために選択することができる）と組み合わせさせて、過度の困難を伴うことなくマトリックス中での良好な分散を可能にする。

【0057】

官能化の例は次の通りである。

【0058】

四フッ化炭素（ CF_4 ）処理とそれに続くアンモニア（ NH_3 ）。アミノ（これはアミンとカルボン酸基を含む）に代えてC-F結合を置換することができる。アルキル（C-H結合）およびヒドロキシル。XPS（ESCA）の実験において、 CF_4 の使用により短時間の後に高レベルのフッ素化が生じることが示されている（30分で14.1%）。

【0059】

NH_3 で処理する前にフッ素化することにより、アミン基で置換するための接近位置を与えることによって NH_3 官能化が増大する。フッ素はまた、触媒を用いて高温においてエポキシ硬化剤と反応すると予想される。

【0060】

高圧（0.6トル/80Pa）および長時間での酸素処理は、CNTsおよび黒鉛の小板の上でのカルボキシル基の形成に有利である。

【0061】

フッ素+酸素：フッ素はカルボン酸基で容易に置換されうる。

【0062】

アルゴンと窒素は、10%窒素と8%酸素のアミンピーク（3.9%）を示すことが知られている。酸素とアミン化（ $COOH$ ）+ NH_2-R-NH_2 （例えば、エチレンジアミン）によってアミド結合C-NH-R-NH₂が生成する。酸素処理とそれに続くアンモニア。

【0063】

酸素処理、C=O結合が形成し（ $COOH$ よりも一般的である）、そして NH_3 （アンモニア）と反応する。C-NH₂+H₂Oも生じる（アミド結合が生じる）。酸素+エタノールアミン（ $COOH+OH-R-NH_2=C-O-C-R-NH_2$ ）。酸素+エチレンジアミン（ $COOH+OH-R-NH_2=C-O-C-R-NH_2$ ）。過酸化水素はCOOH基とOH基を生成するのに必要な酸素と水素を含むだろう。

【0064】

プラズマ処理は、ガス濃度と処理時間を調節することによって、炭素上の利用できる位置の官能化の割合（%）を容易に制御することを可能にする。このことは、所定のポリマー中での所定の物質の実用的な分散性を達成するのに非常に重要なことである。ポリマーマトリックス中での粘度の変化による所定の粒状物質の混合の効果は、その比表面積とその表面の官能化の割合（%）の両者に非常に強く依存する。従来の方法ではこれらのことを確実に制御することができなかったが、本発明の方法では可能である。

【0065】

最終的な用途：複合材および装置（素子）または物品

光起電力素子において、素子の層を導電性にするために、ITO（インジウムスズ酸化物）は、それらの層のポリマーマトリックス中に混合するのに工業上標準的な物質である。グラフェンまたは少ない層の黒鉛小板は本来、ポリマーマトリックス中に分散することができるならば、優れた面内導電性を提供するだろう。本発明の少ない層の黒鉛小板物質は実際に満足できる透明度も提供し、従って、それらをこの非常に重要な技術領域（例えば、ITOに代わるものとして）において用いることができることを、我々は見いだした。

10

20

30

40

50

【0066】

他のこととは無関係に、あらゆるタイプのナノスケールの粒子（100nm未満の少なくとも一つの寸法を有する粒子）、例えば、SWCNTsまたはMWCNTsのようなCNTs、ナノロッド（非中空のもの）、ナノシート、または黒鉛小板のようなナノ小板を、マトリックスポリマーのようなマトリックス材料の中に効果的に組み込むことができることに普遍的な価値がある。これらは望ましくは炭素または炭素系のものである。効果的な分散を達成するためには、ナノスケールの粒子は、十分に解凝集性または非凝集性であるためにマトリックス中に初期に分散させることができ、またマトリックス材料に対するナノ粒子の表面の化学的性質または適合性が、安定した分散が維持されるようなものであり（例えば、実質的に不連続および/または実質的に均一に分散した相として維持され）、そして望ましくは複合材中での粒状物質の著しい凝集または再凝集が起こらないものであることが必要である。この場合もやはり、粒子の表面の制御可能な官能化が必要であろう。

10

【0067】

この処理された粒子は広範囲の用途を有する。一つの好ましい態様において、本発明の方法によって処理または製造された粒子は、ポリマーのマトリックスの中に組み込まれる。このポリマーマトリックスは、導電性プラスチック部品のような特殊化された機能性部品、あるいは光起電力素子または光起電力層のような電子機能性有機部品、あるいは黒鉛小板および/またはCNTsのような分散したナノ粒子が追加的な強度をもたらす構造部品の主成分であるか、あるいは主成分を形成するだろう。

20

【0068】

本発明の方法に従って加工された粒子のための他の用途は、インク、塗料、コーティングまたは積層材料における用途である。粒子を含有する対応する液体のマスターバッチ（親練り）を、例えば活性化された粒子を収容した処理容器の中で、調製することができる。

【0069】

粒子を分散させるための容器の中に導入された液体は、硬化性のポリマーの組成物、またはその成分あるいはその先駆物質であってよい。

【0070】

粒子は同じ電荷を帯びる傾向があるので、それらは流体または液体のマトリックス、ビヒクルまたはキャリアーの中で自然に自己分散する傾向がある。

30

【0071】

その液体の使用に対する一つの選択肢は、活性化された粒子との化学反応を最小限にするために、低温において（例えば液体窒素の下で）粒子を貯蔵することである。これは同じ容器の中で行うことができる。

【0072】

プラズマ処理の特徴

WO2010/142953号において、CNTsおよびその他の小さな粒子に化学的な活性を与え、そしてそれらを分散させる手段として、低圧（グロー）プラズマ処理の特定の方法が提案された。WO2010/142953号からの特定の一般的な方法と装置がここで適用可能であり、例えば以下に示す通りのものである。

40

【0073】

粒子が容器の中に入れられ、容器が閉じられ、そして容器の内部でプラズマを発生させることによって粒子はプラズマ処理に供される。プラズマ処理は、容器の内部空間において対向する位置に電極を配置し、そして容器の内部の領域で電極の間にプラズマを発生させることを含む。

【0074】

好ましい態様において、一つの電極は容器の内部空間に、その空間によって囲まれるように伸びるものであり、それは例えば、中心電極または軸状電極としてであり、そして別の電極は外側電極または包囲電極である。容器の外壁は好ましくは円筒状であり、すなわ

50

ち、断面が円形である。それは対電極であってもよく、あるいは対電極を含んでいてもよい。好ましくは、容器はドラム形状のものである。

【0075】

一つの好ましい態様において、内面（例えば軸状電極）は、容器壁の凹入部または受け口構造部である（または、その部分を含むか、あるいはその部分に配置されている）。例えば、容器壁の凹入部は、容器の空間の中央を通して（中空構造部として）軸方向に延びていてもよい。それは誘電性の容器壁の部分であるか、あるいは導電性の容器壁の部分であってもよい（あるいは、その部分を含んでいてもよい）。プラズマを発生させるために、電気駆動体（electrical driver）に接続された中心電極を、容器のこの中央凹入部電極または電極カバーに接続することができるか、あるいはそれの中に挿入することができる。対電極は、容器壁の周囲に、またはその外側に、あるいは容器壁を囲むように配置される。電極どうし間の電界の適用により、容器内にプラズマが発生する。

10

【0076】

プラズマ処理は「グロー放電」タイプの低圧プラズマによって、通常はDC（直流）または低周波のRF（100kHz未満）を用いて行うのが好ましい（あるいは、マイクロ波を用いてもよく、この場合、上記の電極構造は必要とされない）。処理のための容器内の圧力は、好ましくは1000Pa未満であり、より好ましくは500Pa未満、300Pa未満、そして最も好ましくは200Pa未満または100Pa未満である。特にCNTsと黒鉛粒子の処理のためには、通常0.05～5ミリバール（5～500Pa）の範囲の圧力が適当であり、より好ましくは0.1～2ミリバール（10～200Pa）である。

20

【0077】

低圧プラズマまたはグロープラズマを発生させるために、容器の内部を排気する必要がある。この目的のために排気孔を設けてもよく、そしてそれは、本発明の方法においては、粒子を保持するために適当なフィルターを介して排気手段に結合される。フィルターは、該当する粒子を保持するためのその孔のサイズの点で選択すべきであり、またその意図される用途に応じて、処理条件に耐えるためと、製品の望ましくない化学的または物理的汚染を避けるためのその材料の点で選択すべきである。粒子を保持するためには、粒子のサイズに応じて、HEPAフィルター、セラミック、ガラスまたは焼結フィルターが適当であろう。排気孔は、主体の容器壁の中に、あるいは蓋またはカバーの中に存在していてもよい。

30

【0078】

プラズマ処理を行う間、望ましくは容器を揺動または回転させ、それにより内部での粒子の相対的な運動を起こさせる。これには、容器の空間のプラズマ領域を通して粒子が降下する運動が含まれてもよい。処理容器（これは処理チャンバを画定する）は、軸の周りを、例えば上述したように内部に突出した電極の軸の周りを回転してもよい。

【0079】

低圧プラズマ処理装置においては、真空を適用して、これをプラズマを形成するためのガスの供給と組み合わせるのが望ましく、それにより処理雰囲気制御をすることができ、そして必要であれば、処理を行う間に汚染された処理ガスまたは使用済みの処理ガスを除去する。この場合もまた、このガスの供給を、容器の壁の中に設けられた粒子保持用フィルターを通して行ってもよい。ガス供給フィルターのための一つの適当な場所は、前述した凹入電極の部分または電極カバーの部分の中である。

40

【0080】

上述の内部に突き出した電極部分、あるいは中に外部電極が挿入される電極カバーの部分は、それ自体が容器本体の中に取り外せるように挿入されてもよい。これは、ねじ山、すり合せ接合、プラグ嵌合、またはその他の適当なシールされる連結によって行うことができる。その接合部は粒子の漏れを防ぐことができるものでなければならない。この電極部分または電極カバーの部分は概ね管状であってもよい。それは片持ち梁のものであってもよく、あるいは対向する壁の間を橋渡しするものであってもよい。片持ち梁のものとする

50

場合、その末端部にガスの入口フィルターを配置してもよい。

【0081】

例えば、粒子を容器の内部に装填し、そして/または、容器の内部から抜き取りできるような主開口部を覆うために、取り外しまたは開放が可能でシールすることのできる蓋またはクローザーを容器に設けてもよい。容器の壁（例えば、蓋）は真空を適用するための口を有していてもよく、これは例えば、上述のフィルターを含むものである。容器の壁（例えば、蓋）は、化学的処理のための反応剤またはガスを注入するための口を有していてもよい。

【0082】

プラズマ処理装置の電極または電気供給体が、容器の凹入電極または電極カバー構成物に挿入または接続されていてもよい。凹入構成物がそれ自体導電性である場合、それは、装置の電極をそれに接続したときに電極を構成する。容器の凹入構成物が誘電体（例えばガラス）の電極カバーを含むか、または電極カバーを構成している場合、挿入される装置の電極がその凹入構成物の中で密着するようにする必要があり、それにより、これらの構成要素の間の隙間で望ましくないプラズマが発生するのが避けられる。その場合、棒状または管状の装置電極が望ましく、これを細長い管状のカバーの中に嵌め込む。

10

【0083】

外部電極または対電極は、外部の導電性のドラムまたはハウジング（囲い）であってもよい。それは処理容器自体の外壁であるか、あるいは外壁の中に組み込まれていてもよい（例えばドラム形の壁）。あるいは、それはプラズマ装置のための分離した回転可能な処理ドラムであって、その中で、粒子を入れた処理容器を支持することができて、ドラムとともに回転するものであってもよい。

20

【0084】

処理容器またはドラムの壁は、パドル（へら状のもの）、ペーン（羽根状のもの）、パッフル（そらせ板）、凹状体、ひしゃく状のもの、またはその種の他のもののような上昇器の構造を有していてもよく、その形状と寸法は、それが処理チャンバの中に収容された処理するための粒子の集まりとともに所定の運転速度で回転するとき、そのドラム壁の構造によって粒子がチャンバの下方の領域から上昇し、そして解放されることによって、例えば軸状電極に隣接するプラズマ領域を通る経路に沿って選択的に下降するような形状と寸法にする。これらの構造物は容器の壁と一体であるか、あるいは壁に固定されていてもよい。それらは、導電性の材料からなるか、または非導電性の材料（誘電体）であってもよい。しかしながら、接触体または接触構成物が用いられる場合は、それらは不必要であるかもしれない、というのは、接触体または接触構成物はそれら自身のプラズマの「ハロー（haloes）」を有するかもしれない、また重い物体または密集した物体を用いての降下は望ましくないかもしれないからである。例えば、回転、揺動、往復運動または振動する容器またはドラムの底部において、処理するための粒子とともに接触体の集団を穏やかに攪拌することが、良好な結果をもたらす。

30

【0085】

しかし、実験により、例えば剥脱を必要としない場合、別の構成、すなわち、回転するドラムの中のプラズマが概ね軸状の領域に沿って局在して、そして粒子が優先的にその領域を通過して降下するようなやり方でドラム壁を形成するとともにドラムを回転させ、それとともに低圧放電プラズマを使用するような構成を用いると、接触体を用いなくても、有効な粒子処理、特に活性化または官能化のための処理、あるいは穏やかな離解のための処理を達成できることを、我々は見いだした。このことは、得られる粒子の固体群の改善された性能によって示される。

40

【0086】

ドラムの中での粒子の装填の規模は重要ではない。典型的には、それは処理チャンバの中の利用可能な容積の25%未満、そして好ましくは15%未満を占める（これは、例えば装填した直後または回転が終わった直後の緩い粒子床について評価される）。

【0087】

50

さらに提示するものは、細長い電極に隣接して低圧放電プラズマを形成するために処理チャンバにガスを供給するやり方に関するものである。例えば適当なフィルターを介して真空ポンプにつながる、進行して、そして好ましくは連続するガスの排出が処理チャンバにおいて行われ、それによりチャンバの中に粒子が保持されて、ポンプが保護されるような条件を与えるのが望ましい。これは、化学的分解および揮発による生成物を処理チャンバから漸次取り除くという重要な機能を有し、さもなければ、それらの生成物は製品の上または装置の構成部品の上に蓄積してしまう傾向がある。この洗浄操作において排出されたガスに対する埋め合わせを行うために、清浄なガスの供給が必要となる。粒子の表面の活性化を含めた多くの目的について、ガスがプラズマを持続させることができるのであれば、ガスの特定の性質は重要なことではない。酸素含有ガス、特に空気は適切であり、また経済的でもある。

10

【0088】

例えば内部にある電極上にあるか、または電極に隣接して、例えばチャンバの軸に沿って存在するガス注入構造体または分配器を介して、チャンバの中に新しいガスを注入してもよい。

【0089】

軸状電極を取り外しできるように、例えば処理ドラムの端壁にある開口から分離できるように構成するのが望ましく、それにより清掃と処理加工が容易になる。

【0090】

処理ドラムのサイズは特に制限されない。それは1リットル以上であればいかようにもよいと、我々は把握している。

20

【0091】

中央にある電極を用いるのが好ましく、上で提示した様々なことはそのような構成と関連しているが、上述した種類の回転ドラムの中でプラズマ処理を実施することもできて、しかし、軸状のプラズマ領域または中央のプラズマ領域を他の手段によって、例えば磁電管（マグネトロン）や導波管によって生成することもできる。

【0092】

処理時間は特に限定されず、用いる材料、プラズマ条件および意図される最終用途に従って行う試験によって容易に決定して、そして最適化することができる。活性化または短時間の官能化のためには、30～500秒の処理時間（すなわち、活性なプラズマとその中で移動する粒子を伴ったドラムの操作のための時間）がしばしば有効である。しかし、黒鉛粒子の離解、特に黒鉛粒子の剥脱のためには、そして/または、より完全な官能化のためには、もっと長い時間が必要であり、そして一般に、より長い時間が良好であって、通常は少なくとも10分、少なくとも20分、あるいは少なくとも30分、そして場合により1時間以上が良好である。

30

【0093】

接触体または接触構成物

前述したように、黒鉛粒子（例えば、触媒上への蒸着やアーク放電のような周知の「バルク（塊状）」方法によって製造される粒子）または（グラフェンのための）天然の黒鉛粒子あるいは黒鉛繊維から粒子（例えばCNT含有粒子）を離解させるのに、そしてグラフェンまたは数層の黒鉛シートを剥脱させるのに特に有効であることが見いだされた、下記のプロセスの態様を用いることが、強く推奨される。

40

【0094】

この態様において、処理すべき上で定義した粒子（これを「粒子」と称する）は、使用するプラズマが形成されるプラズマ領域を有する処理チャンバの中で、（例えば上述したようにして）攪拌しながらプラズマ処理に供される。処理チャンバは多数の固体接触体または固体接触構成物を含んでいるか、あるいはそれらで構成されている。これらは導電性であるか、あるいは導電性の表面を有し、そしてそれらが攪拌されるときに粒子と接触する。

【0095】

50

好ましい手順において、接触体はチャンバの中で移動可能であるか、あるいは移動性のものであり、好ましくは自由に移動できて、そしてそれらは粒子と一緒に攪拌される。これは、上で提示したような処理ドラムの中での回転および/または混転（タンブリング）による攪拌であってもよい。あるいは、それは十分に回転するのではない攪拌、例えば往復運動による攪拌であってもよい。接触体は、処理チャンバの中に含まれる電極と（例えば外側の容器またはドラム壁において）接触することによって、あるいは別の電極に対して電圧を帯びることによって、そして/またはプラズマ領域を通過することによって、それらの表面に電荷を蓄積することができる。

【0096】

接触体は、いかなる適当な形状のものであってもよい。ボールは好ましいものであり、というのは、表面の対称性が電界に関係する現象の均一な分布を与えるからである。円の対称性を有する他の形状のもの、立方形のもの、または多面体のものも用いることができる。サイズは重要ではないが、しかし、それらは処理される粒子よりもずっと大きいことが好ましい。通常、それらは最大寸法（例えば直径）において少なくとも1 mm、少なくとも2 mm、または少なくとも5 mmである。通常、その最大寸法（例えば直径）は100 mm以下、または60 mm以下、または40 mm以下あるいは30 mm以下である。小さい物体であるほど、電界の強さは大きくなるかもしれない。

10

【0097】

接触体の材料は重要ではない。表面の導電性のためには、絶縁体の上の金属被覆のような導電性被覆が用いられるだろう。しかし、このことにより電荷の蓄積は少なくなり、従って、使用する隣接電界は少なくなる。全体が導電性材料からなる接触体は一般に、より高い電界を与える。それらは金属からなるものでもよく、あるいは金属炭化物のような導電性化合物、または半金属からなるものでもよい。単純な鋼製ボールは非常に有効であるが、しかし、それらはプラズマに曝露された後に空气中で腐食しやすい。非鉄炭化物のような、化学的により不活性な導電性材料を使用すれば、この問題を減じることができる。導電性セラミックは、さらなる実現性がある。

20

【0098】

接触体の材料は、処理環境によって実質的に破壊または崩壊しないように選択すべきである。同様に、このことは何らかの特殊な理由があれば別であるが、処理条件の下で接触体の表面から蒸発しやすい成分を相当な量で含む材料は避けるのが好ましく、さもなければ製品の解放された粒子を汚染してしまう。

30

【0099】

接触体を用いての粒子の攪拌は、攪拌粒子を分解する手段として以前は考えられたボールミル粉碎やビーズによる粉碎と、一見したところでは類似しているように思える。しかし、実際には、ボールミル粉碎やビーズによる粉碎は、説明している種類の粒子については本質的に効果がないことが見いだされている。実際に、接触ボールを用いたが、しかしプラズマを適用せずに我々の実験を繰り返したとき（これについては後述する）、ごくわずかな効果しか見いだせなかった。逆に、プラズマを通して混転だけを行った場合、効果はあるけれども、離解と剥脱に対しては接触体と組み合わせた場合よりも効果はずっと少ない。プラズマおよび攪拌される移動性の導電体を組み合わせて用いる本発明の方法によれば、非常に良好な結果が得られる。

40

【0100】

それにもかかわらず、接触体の共攪拌は混合をもたらし、処理時間の間に、装填された実質的に全ての粒子と接触体の活性を帯びた表面との接触を促進する。

【0101】

予想されることであるが、接触体の数は、それらのサイズ、材料、処理時間、処理すべき物質の量などに依存する。好ましくは、少なくとも静止しているとき、そして好ましくは攪拌されたときも、それらは床（底溜り）を形成し、それは、少なくとも処理の開始時には、処理される粒子の充填物を組み入れるのに十分なほどに深いものである（例えば、黒鉛粒子と凝集したCNT粒子は、接触体の中に予め隠れていた後に、処理を行う間にそ

50

れらが離解または剥脱されるときに非常に大きく広がり、そして接触体の上に上昇する(らう)。

【0102】

別の態様において、攪拌される粒子の接触は、処理容器に接続された接触構成物または処理容器内の所定の位置に装着された接触構成物を用いて行われ、それは例えば、容器の壁から内側へ向かう指状の突出部の配列であって、粒子がそこを通過して混転されるものであり、あるいは、グリッドまたは格子またはその他の微細な構造物であって、そこで粒子を混合し攪拌して移動させることができるものであり、それらは、静電荷を帯びるか、あるいは隣接する容器壁または電極要素に対して電位を有するように接続されている。好ましくは、接触体または接触構成物の表面でプラズマのグロー(発光)が形成され、そのグローによって粒子が処理される。

10

【0103】

上記の第一の態様においては、導電性の接触体が必要となる。しかし、同じチャンバの中でのボールミル粉碎やビーズによる粉碎とプラズマ処理との組み合わせも新規なものであり、そしていずれか単独の手段よりも効果的であり、従ってそれは、非導電性の接触体を用いられるとしても、我々の新規な提案の一つの態様である。

【0104】

プラズマ処理の使用は何らかの汚染物質を除去するのに有効であり、特に非晶質炭素や触媒のような製造後の残留汚染物質に対して有効であり、公知の酸洗法によるよりも優しいものであり、すなわち、規則的な粒子構造に対する損傷が少ない、ということを見いだした。

20

【0105】

処理後に、離解した粒状生成物は様々な有利な性質を示すことが見いだされた。一つの重要な性質は比表面積であり、それは標準のBET法またはNMR法によって測定することができる。凝集したCNT粒子に適用される従来の処理によれば、凝集が維持される傾向が強いために、生成物質において $50\text{ m}^2/\text{g}$ よりも良好なBET比表面積を得るためには努力をしなければならない。本発明の方法によって処理されたCNTの粒体は、少なくとも 300 、少なくとも 500 、少なくとも 800 、あるいは少なくとも $1000\text{ m}^2/\text{g}$ のBET比表面積を有する物質となりうることを、我々は見いだした。これらの物質はそれ自体が、バルク(塊状)製造法という面において新規なものであると考えられ、そしてそれらは本発明の一態様である。CNTsまたは黒鉛粒子を合成し、次いで本発明の方法を適用することによってその粒子生成物を離解または剥脱させることを含む方法は、本発明のさらなる態様である。離解または剥脱の処理を行った後、その物質を液状ピヒクルまたはマトリクス材料(またはマトリクス材料の先駆物質)の中に分散させる方法は、本発明のさらなる態様である。この分散には、分散させる粒子が液体中で再凝集するのを抑制するために、界面活性剤またはポリマー物質のような1種以上の分散剤であって、その分子自体が個々の分散した成分粒子(例えば、分離したCNTsまたはグラフェンのシート)と結びつくものの使用が含まれてもよい。

30

【図面の簡単な説明】

【0106】

ここで、本発明において提示されるものを、添付図面を参照してさらに説明する。

40

【図1】図1は処理容器の透視図である。

【図2】図2は一つの態様における中心電極構成物の概略図である。

【図3】図3は別の態様における中心電極構成物の概略図である。

【図4】図4はプラズマ発生装置において作動する処理容器の概略端面図である。

【図5】図5は同様のものの側面図である。

【図6】図6は処理ドラムのさらなる態様の透視図である。

【図7】図7は同じ処理ドラムの軸断面図である。

【図8】図8~16は新規に提案されるものに従って処理する前と後の実際の炭素物質の詳細を示して、図8は処理する前のMWCNT物質のSEM画像である。

50

- 【図 9】図 9 は処理する前の MWCNT 物質の SEM 画像である。
- 【図 10】図 10 は処理した後の同じ MWCNT 物質の SEM 画像である。
- 【図 11】図 11 は処理した後の同じ MWCNT 物質の SEM 画像である。
- 【図 12】図 12 (a) および図 12 (b) は MWCNT 物質についての処理前と処理後の粒子サイズのデータである。
- 【図 13】図 13 はアーク放電によって製造された不規則黒鉛物質またはグラフェン物質の処理前の SEM 画像である。
- 【図 14】図 14 はアーク放電によって製造された不規則黒鉛物質またはグラフェン物質の処理後の SEM 画像である。
- 【図 15】図 15 は天然黒鉛物質の処理前の SEM 画像である。 10
- 【図 16】図 16 は天然黒鉛物質の処理後の SEM 画像である。
- 【図 17】図 17 はアーク放電によって製造された不規則黒鉛物質またはグラフェン物質の処理前の SEM 画像である。
- 【図 18】図 18 はアーク放電によって製造された不規則黒鉛物質またはグラフェン物質の処理後の SEM 画像である。
- 【図 19】図 19 は天然黒鉛物質の処理前の SEM 画像である。
- 【図 20】図 20 は天然黒鉛物質の処理後の SEM 画像である。
- 【図 21】図 21 は実施例 6 において得られた生成物の正面像である。
- 【図 22】図 22 は実施例 6 において得られた生成物の端面像である。
- 【図 23】図 23 は実施例 7 において得られた選択されたナノ小板物質を示す。 20
- 【図 24】図 24 は処理ドラムのさらなる態様 (3 番目の装置の態様) を示す。
- 【図 25】図 25 は本発明の処理方法によって官能化された CNTs の表面の元素分析を示す ESCA (XPS) の結果である。
- 【図 26】図 26 は本発明の処理方法によって官能化された CNTs の表面の元素分析を示す ESCA (XPS) の結果である。

【発明を実施するための形態】

【0107】

図 1 を参照すると、概ね円筒形のガラス容器またはドラム 4 は、一体となったガラスの後部壁 4 3 と前面の開口 4 1 を有する。石英または珪硼酸ガラスが適当である。軸方向に延びるリブ構成物 (ひだ状の構成物) 4 4 が円周に配置されていて、ドラム壁 4 2 の内表面から内側に突出している。それらは壁のガラスと一体に形成されていてもよく、あるいは接着されたプラスチックの構成部材であってもよい。 30

【0108】

後部壁 4 3 は中央の凹入部またはソケット 4 3 1 を有し、これは、ドラムの内部を通して軸方向に前方へ延びる電極構成物 3 のための絶縁性の位置決め用支持体を構成している。この構成物は、図 2 に例示するように、固定された金属の電極インサート (挿入部) であってもよい。図 2 の態様は、微細なフィルターディスク 3 2 を介してガス供給口を有する管状電極であり、フィルターディスクは電極の前方の端部 (自由端) を閉じていて、例えばスクリーニングキャップ 3 3 によって固定されている。その開放された後端部は封止されるように結合されていて、あるいはより好ましくは、封止されているが取りはずし 40 できるようにガラスソケット 4 3 1 の中央開口に (例えば、示されているように、ねじまたは傾斜部を有するプラグによって) 結合されている。

【0109】

あるいは、内部電極構成物は誘電体の電極カバーであるか、または電極カバーで構成されていてもよく、それは例えば、図 3 に示すように、ガラス壁自体の一体の管状前方伸長部 3 ' であり、この伸長部はその前方の端部において (例えば焼結ガラスまたはセラミックからなる) 微細な粒子フィルター 3 2 ' を有する。ある代替のものは、図 2 の電極のように、内部に固定または結合された、別個の管状の誘電体電極カバー要素を有する。

【0110】

取りはずし可能な電極または電極カバーの利点は、清掃が容易であることと、別のもの 50

、例えば異なるサイズ、材料、フィルタータイプのものと同様に交換または置換できることである。

【0111】

ガラスの処理容器の開放前方端にはプラスチック製の封止蓋5が設けられる。この蓋は、ドラムの開口41をしっかりと塞ぐための外周の封止用スカート53、真空系と圧力を均等化させるための、HEPAフィルター要素を含むフィルター孔52、および液体を導入するための、封止カバーを有する流体注入口51を有する。

【0112】

使用する際は、粒子の充填物を容器4の中に入れる。蓋5が閉じられる。HEPAフィルター52は十分に微細であり、そのため粒子は漏れることがなく、また損傷に対する用心として、いかなる場合でもシールでカバーすることができる。粒子を装填した容器は、真空発生系を含む処理チャンバ、プラズマ形成用ガス供給系、容器を回転させるための手段、およびプラズマを発生させるための適当な電界（例えばRFエネルギー）を発生させるための装置の電極駆動系を有するプラズマ発生装置を用いるプラズマ処理に供される。

【0113】

図2に示すように、電極3が一体となっている場合、これを電気駆動系に、例えばガス供給導管70を有するねじ込み要素のような適当な接合具6によって接続する必要がある。当然であるが、あるいはこの接合具は、管状の電極3の中に、あるいは内側の全体に沿ってさらに延びていてもよい。しかし、この接合具は、いかなる場合であっても、取りはずしできるように接続される。

【0114】

図3に示すように、ドラムが誘電体の電極カバー3'を含む場合、プラズマ発生装置の細長い電極7が挿入され、そして隙間ができないようにきっちりと装着される（図面におけるわずかな隙間は、単に個々の構成部品を示すためのものである）。

【0115】

電極の前方の端部におけるフィルター32、32'を介して容器の内部へガスを供給するために、接合具6または電極7の内側に中央のガス供給路70を設けることができる。

【0116】

図4と図5はプラズマ処理装置を概略的に示して、固定された密封可能なハウジング9の中に支持容器8が回転可能なように据え付けられている。これらのいずれか、またはそれらの一部は、対電極を構成していてもよい。この対電極は、軸状電極との関係において、処理チャンバの内部の軸状電極の実質的に全体に沿って安定したグロープラズマを形成することができるような形状と配置にすべきである。粒子処理容器4は前方ハッチ81を通して支持容器8の中に装着され、そして位置決めパッド82によって、およびその後方端における軸状電極の接続によって、軸方向の所定の位置に保持される。ハウジング9は排気口Vを介して排気され、そして処理容器の真空孔83と前方フィルター孔52を介して装置を通して真空が適用される。電極構成物の中に、フィルター32、32'を介して軸方向にガスが供給される。周知の原理に従ってRF出力またはその他の適当な出力を適用することによって、容器4の中で、特に軸状電極構成物3に隣接する領域でプラズマが生成する。ドラムが回転するとき（図4）、内部の羽根44が、このプラズマの多い領域を通してナノ粒子を運び上げ、そしてそれらを選択的に落とす。

【0117】

処理雰囲気は、それによってプラズマが維持される限りにおいて自由に選択することができる。酸素含有雰囲気が一つの例であり、それは粒子上に酸素含有官能基を生成させ、それによって粒子を活性化させるのに効果的である。

【0118】

このようにして、処理容器4をプラズマ装置の中に入れて蓋をして、終始開放することを要することなく、粒子をプラズマで活性化させるために操作することができる。処理後は、液体注入口51を用いて適当な液体を注入し、それにより粒子を分散させ、および/または粒子を運ぶことができる。これは例えば、溶媒のビヒクル、水またはポリマー物質

10

20

30

40

50

であってよい。

【0119】

プロセスガスを注入するために、処理チャンバに一つよりも多いガス注入箇所を設けてもよい（例えば、ハウジングまたはドラムにおける様々な箇所、および/または、中心電極において、または中心電極に沿ってガスを注入するための別の選択肢）。その場合、処理すべき物質に応じて効果的な処理が行われるように適当な箇所を選択することができる。

【0120】

処理ドラムの回転速度は、粒子をグロープラズマ領域を通して選択的に降下させることができるように調節できる。

10

【0121】

ドラムを様々な形で形成することができる。一つの可能性としては、導電性のドラム壁自体がプラズマを形成するための対電極を形成するようにすることである。前方と後方の端板を誘電体としてもよい。さらなる可能性は、全体を誘電体のドラムとし、そして別個の対電極構造またはその他のプラズマ励起構造を用いることである。この構造は外部ハウジングであってもよい。

【0122】

ガラスは、そらせ板（パッフル）、ドラムの端板およびドラム壁のいずれかを形成するための適当で容易に入手できる誘電体材料である。プラスチックまたはセラミック材料も用いることができる。

20

【0123】

第二の装置の態様

図6と図7は、CNTsを含む粒子または黒鉛粒体を処理するのに適した、さらに進んだ処理ドラムを示す。これは、対電極として作用する金属製（例えば鋼またはアルミニウム）の円筒形のドラム壁2004を有する。これは、真空チャンバの中で回転させるために、例えば支持ローラー上に取り付けられる。

【0124】

端壁は絶縁性のものである。後方の端壁はガラスまたは不活性プラスチック（例えばPTFE）からなり、内層と外層2432、2431を含み、それらの間にフィルター層（図示せず）が固定される。この端壁フィルターモジュールは、その面積の半分を超える面積を占める大きな窓2111を有し、従って、フィルターを通るガスの流速は低い。これはプラズマの安定性を改善する、すなわちアークの発生を抑制することが見いだされる。後方の端壁の中央部には軸状電極（図示せず）のためのホルダーがある。電極は管状の金属電極であり、それに沿ってプロセスガスが供給されて使用される。これはシース（覆い）の中に収容されてもよい。

30

【0125】

8個の非導電性の（プラスチック製の）引上げ羽根244のセットが、金属ドラムの内側の周りに取り付けられる。前方の端壁は、ぴったりとしたカラー（つば）によって保持された単純な絶縁性の封止壁または蓋を有し、これは、場合により（後方の端部におけるモジュールと同様に）金属製のドラム端部の上にねじ込まれてもよい。

40

【0126】

第三の装置の態様

図24は処理ドラムの第三の態様をやや詳細に示している。これは容積が約60リットルの大型のドラムであり、内部のそらせ板または引上げ器が存在せず、従って、処理を行う間は接触体の床（溜り）（例えば鋼製のボール）が底部に存在するだろう。管状の中心電極が、前方の端部における黄銅製の焼結された栓（図示せず）を通してガスを供給するために用いられる。前方の壁は、（窓状の栓（図示せず）を有する）狭い開口を伴った円錐形に形成されていて、それにより処理後に生成物を出して空にするのが容易となる。後方の壁は、前述したものと同様に、フィルターとなっている。機械的駆動系、真空の流通系およびガス供給系の構成要素も、熟練した読者の理解を助けるために示されている。こ

50

の装置の大きな容積を通してのガスの流れは比較的ゆっくりしていて、極めて微細な粒状生成物がフィルターを通して漏れ出る傾向がない、すなわち、生成物はガスの流れによって「運び出される」ことがない、ということを見いだした。

【実施例】

【0127】

装置および条件

実験作業において、我々は、実質的に図6と図7に示すような、また図24にも示すような鋼製の処理ドラムであって、内部の引上げ用らせ板がないものを用いた。内部の容積が約12リットル、直径400mm、中心電極の直径が3mmであり、前方の壁に鋼製の中心電極と観察窓が存在する。接触体として、我々は通常の鋼製のボールベアリングを用いた（大きさ：10mm、重量：12グラム、数：約500）。重量が約100グラムの出発物質の各々の装填物（処理すべき凝集した炭素粒子または最初の炭素粒子）を鋼製のボールとともにドラムの中に入れ、そして蓋を閉じた。処理のために、ドラムの中の条件を、例えば次のようにした：

供給するガスの雰囲気：	酸素
ガスの流れの速度：	1000 cm ³ /分
圧力：	50トル
ドラムの回転速度：	60 rpm
印加される圧力（プラズマ）：	100ボルト
処理時間：	30分。

【0128】

最良の結果は、処理される粒子の集まりが可動物体（鋼製のボール）と混合されて、ドラムが回転するときそのドラムの底部に残るような回転速度において見いだされた。60rpmにおいて、ボールと粒子の床（底溜り）が穏やかに攪拌されるが、しかしドラムの底部に残る。

【0129】

実施例1～3において用いられた炭素のサンプル材料は次の通りであった。

- (1) CVDプロセスによって製造されたMWCNT物質（Bayerから）；
- (2) アーク放電プロセスによって製造された大きな黒鉛物質（Rosseter（キプロス）から）；
- (3) 天然の黒鉛粉末。

【0130】

処理を行う間、我々は鋼製ボールの周囲でプラズマ状の光のハローを観察したが、特に、ドラムの中でボールが炭素粒子と混転するときに、中心電極に最も近い床の最上部においてそれを観察した。

【0131】

水分散液中の粒子サイズを、（標準のレーザー回折法を用いて）MasterSizer 2000機械（Malvern Instruments、英国）によって測定した。（当業者であれば、生成物の高いアスペクト比のために、これは相対的な測定値だけを与えるものであることを認識するであろう。）SEM画像はHitachi S-4800からのものである。

【0132】

実施例1

供給されたままの（すなわち、製造されたままの）MWCNT物質は図8と図9のSEM画像において認められ、その粒子サイズ分布は図12（a）に示される。これらはサイズが1mm（1000μm）に近い大きくて密に凝集した粒体である。処理された物質は図10と図11のSEM画像において認められ、その粒子サイズ分布は図12（b）に示される。粒子サイズは1～10μmの間の範囲まで劇的に低下したと、すなわち、かなりの離解が生じ、また処理された物質は、SEM画像において視認されるように、かなりの割合の分離して遊離したCNTsを含むことが、容易に理解できる。

【0133】

実施例 2

主として不規則な積層した黒鉛の塊りと小板からなり、少量の小さなフラーレンを含む出発物質（図 1 3）を、上記したのと同じ処理に供した。処理された物質の一部は図 1 4 に認められる。小板のかなりの薄片化、多少のグラフェンの剥脱、およびサイズの低下が生じたことが、容易に理解できる。

【 0 1 3 4 】

比表面積を測定するために、300 における 2 時間のガス抜きを伴う BET 法を用いた：処理されたもの = $92 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、未処理のもの = $62 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、増加率 = 48 %。

【 0 1 3 5 】

実施例 3

出発物質は粉末化した天然黒鉛であった。図 1 5 は典型的な粒子を示している、多層の黒鉛小板であり、これはグラフェンの特有の性質を示さないだろう。図 1 6 は処理後の物質を示す。かなりの剥脱が生じ、多数の単独のグラフェンの薄片が生じている。そこでわかるように、これらはそれらの縁部において官能化されうる。

【 0 1 3 6 】

実施例 4

主として不規則な積層した黒鉛の塊りと小板からなり、少量の小さなフラーレンを含む出発物質（図 1 7）を、上記したのと同じ処理に供した。処理された物質の一部は図 1 8 に認められる。小板のかなりの薄片化、多少のグラフェンの剥脱、およびサイズの低下が生じたことが、容易に理解できる。

【 0 1 3 7 】

比表面積を測定するために、300 における 2 時間のガス抜きを伴う BET 法を用いた：処理されたもの = $92 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、未処理のもの = $62 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、増加率 = 48 %。

【 0 1 3 8 】

実施例 5

出発物質は粉末化した天然黒鉛であった。図 1 9 は典型的な粒子を示している、多層の黒鉛小板であり、これはグラフェンの特有の性質を示さないだろう。図 2 0 は処理後の物質を示す。かなりの剥脱が生じ、多数の単独のグラフェンの薄片が生じている。そこでわかるように、これらはそれらの縁部において官能化されうる。

【 0 1 3 9 】

実施例 6

出発物質は中国産の粉末化した天然黒鉛であった。図 2 1 は処理された生成物の典型的な状態であり、完全に分離した小板を伴っている。測定された小板の中に 57 nm よりも厚いものはなかった。大部分は 25 nm 未満の厚さのものであった。最も薄いものは 2.7 nm であった。

【 0 1 4 0 】

この物質はプラズマ処理からの酸素含有官能性を有し、溶融したポリエチレンの中で 2 重量%で容易に分散され、次いで、引き出して糸にされた。実験室での量的な比較において、この充填された糸は、対応する未充填物質の糸よりもずっと高い引張り強さを有していた。

【 0 1 4 1 】

実施例 7

実施例 6 において得られた剥脱された黒鉛を水中での分散と超音波処理による分級に供したところ、最も細かい粒子だけがジャーの最上部に残った。これらを物理的に分離し、そして回収した。図 2 3 は、それらが非常に小さく、そして等しく非常に薄い小板であることを示している、極めて価値の高い物質が簡単で経済的なプロセスによって得られた。

【 0 1 4 2 】

官能化

図 2 5 と図 2 6 は、処理されたカーボンナノチューブ（ベイチューブ（Baytubes：登録商標））についての XPS（ESCA）表面分析を示す。この未処理のチューブは 96 %

10

20

30

40

50

の炭素と4%の酸素を示した。

【0143】

25gのサンプルをアンモニア含有プラズマ(Ar中で希釈されたアンモニア)の中で前記の鋼製ボールを用いて30分間処理した後、分析することによって97.2%の炭素、0.9%の酸素、1.9%の窒素を示した(図25を参照)。望ましくない酸素は減少し、そしてN-H官能基が導入された。

【0144】

図26は、同じ処理であるが、ただしCF₄を含むプラズマ中で処理した後の対応する結果を示す。処理後、炭素は83.3%、酸素は2.6%、そしてフッ素は14.1%であった。これは、高いレベルの表面でのフッ素官能化を示している。

10

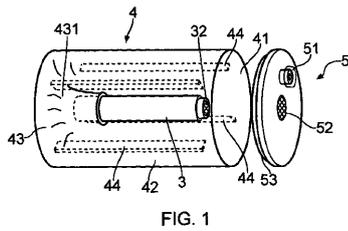
【符号の説明】

【0145】

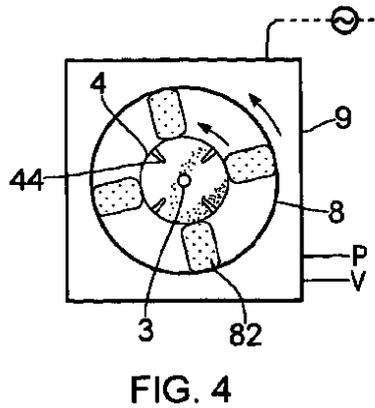
3 電極(電極構成物)、 3' 電極カバー、 4 粒子処理容器(ドラム)、 5 封止蓋、 6 接合具、 7 細長い電極、 8 支持容器、 9 ハウジング、 32 フィルターディスク、 32' 粒子フィルター、 33 スクリューリングキャップ、 41 前面の開口、 42 ドラム壁、 43 後部壁、 44 リブ構成物(羽根)、 51 流体注入口、 52 フィルター孔、 53 封止用スカート、 70 ガス供給導管、 81 前方ハッチ、 82 位置決めパッド、 83 真空孔、 244 引上げ羽根、 431 凹入部(ソケット)、 2004 ドラム壁、 2111 窓、 2431 外層、 2432 内層、 V 排気口。

20

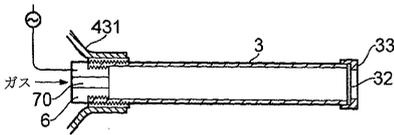
【図1】



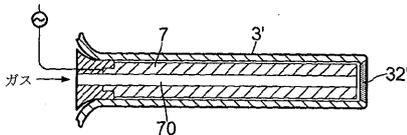
【図4】



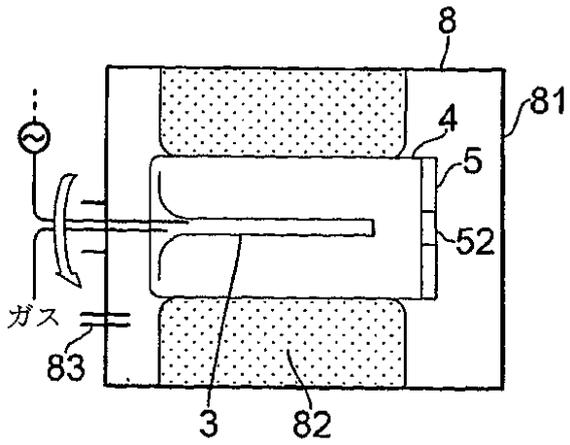
【図2】



【図3】



【 図 5 】



【 図 6 】

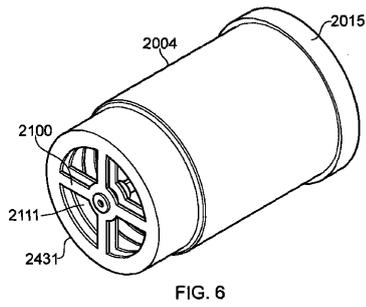


FIG. 6

【 図 7 】

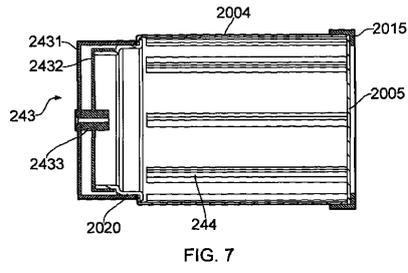


FIG. 7

【 図 8 】

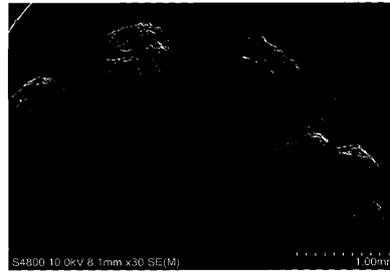


FIG. 8

【 図 9 】

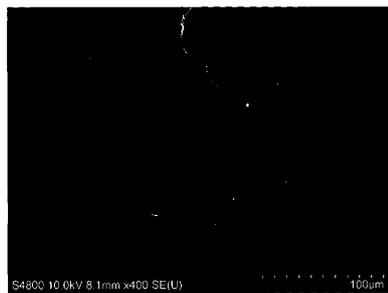


FIG. 9

【 図 1 1 】



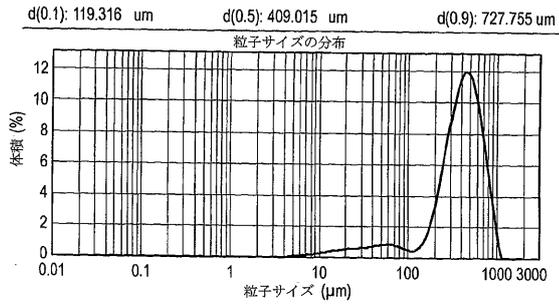
FIG. 11

【 図 1 0 】

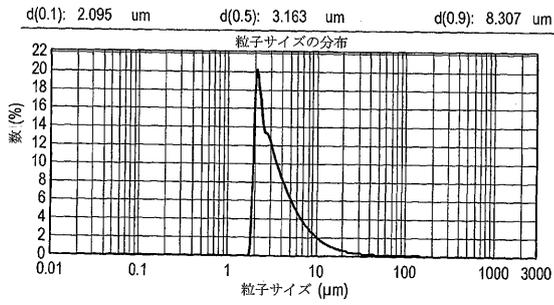
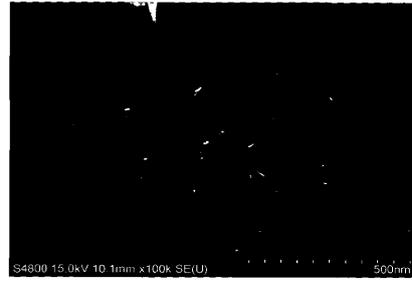


FIG. 10

【 図 1 2 】



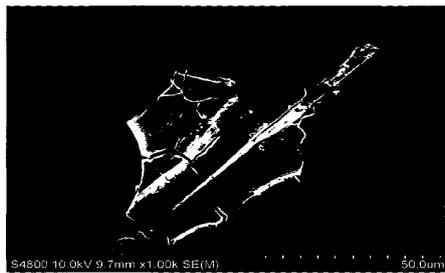
【 図 1 3 】



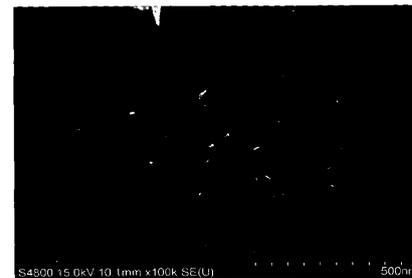
【 図 1 4 】



【 図 1 5 】



【 図 1 7 】



【 図 1 6 】



【 図 1 8 】



【 図 1 9 】

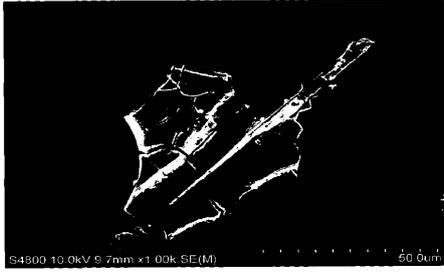


FIG. 19

【 図 2 0 】



FIG. 20

【 図 2 1 】

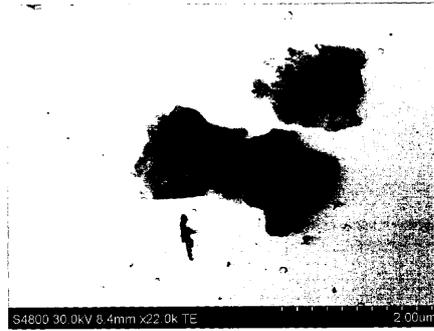


FIG. 21

【 図 2 2 】

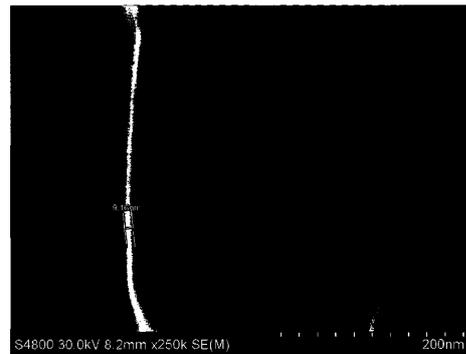
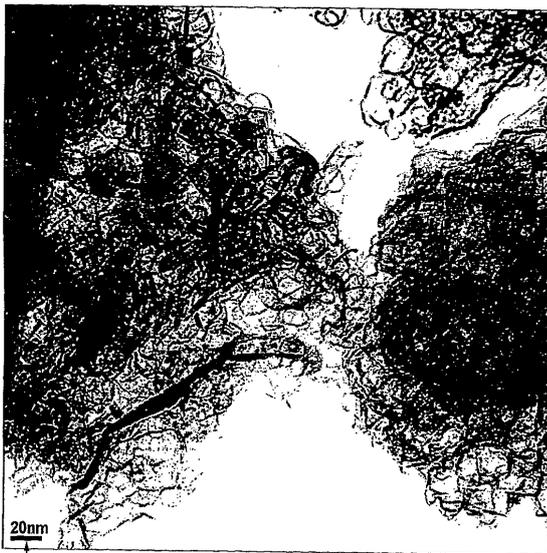


FIG. 22

【 図 2 3 】



スケール

【 図 2 4 】

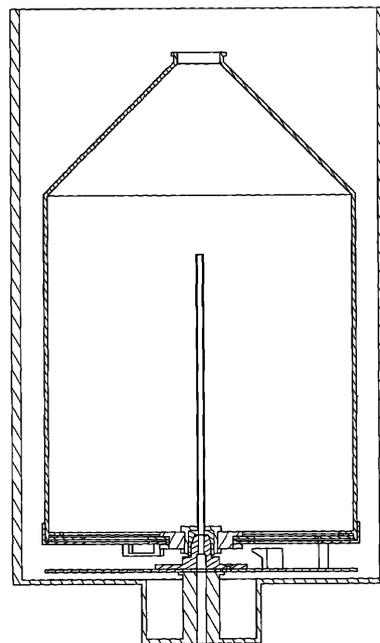
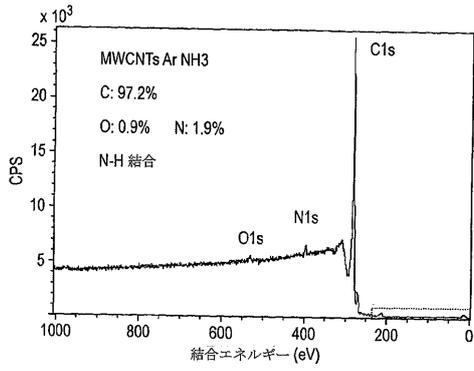
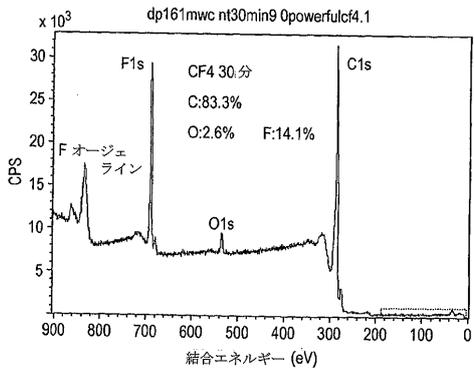


FIG. 24

【 図 2 5 】



【 図 2 6 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/GB2011/001707

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09C1/44 B01J19/08 C01B31/02 H01J9/02 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09C B01J C01B H01J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BRUSER V ET AL: "Surface modification of carbon nanofibres in low temperature plasmas", DIAMOND AND RELATED MATERIALS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 13, no. 4-8, 1 April 2004 (2004-04-01), pages 1177-1181, XP004507940, ISSN: 0925-9635, DOI: 10.1016/J.DIAMOND.2003.10.061	1-3,12, 13,20-22
A	[Experimental]figure 2; table 1	4-11, 14-19,23
X	JP 6 000365 A (II C KAGAKU KK; ITOCHU FINE CHEM KK) 11 January 1994 (1994-01-11) abstract; figure 1	1
	----- -/-- -----	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 7 March 2012		Date of mailing of the international search report 15/03/2012
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Corrias, M

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/GB2011/001707

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KIM J A ET AL: "Effects of surface modification on rheological and mechanical properties of CNT/epoxy composites", CARBON, ELSEVIER, OXFORD, GB, vol. 44, no. 10, 1 August 2006 (2006-08-01), pages 1898-1905, XP025011148, ISSN: 0008-6223, DOI: 10.1016/J.CARBON.2006.02.026 [retrieved on 2006-08-01]	20-23
A	the whole document -----	1-19
X,P	WO 2010/142953 A1 (HAYDALE LTD [GB]; WALTERS IAN) 16 December 2010 (2010-12-16) cited in the application the whole document -----	1-7, 10-23
A	WO 2004/099490 A1 (COMMW SCIENT IND RES ORG [AU]; AUSTRALIAN WOOL INNOVATION LTD [AU]; FI) 18 November 2004 (2004-11-18) page 3, line 7 - page 8, line 21 page 9 - page 16 -----	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/GB2011/001707

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 6000365	A	11-01-1994	JP 3259186 B2 JP 6000365 A	25-02-2002 11-01-1994

WO 2010142953	A1	16-12-2010	NONE	

WO 2004099490	A1	18-11-2004	EP 1623064 A1 HK 1089799 A1 JP 2006525627 A NZ 543027 A US 2007163499 A1 US 2011180387 A1 WO 2004099490 A1	08-02-2006 22-08-2008 09-11-2006 29-06-2007 19-07-2007 28-07-2011 18-11-2004

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN

(74)代理人 100161595

弁理士 森下 梓

(72)発明者 ウォルターズ, イアン

イギリス国ポート・タルボット エスエイ 13・2 イーズィー, マーガム, ヘオル・セフン・ゲールガン イーシー 2 エム, ハイデール・リミテッド

(72)発明者 ウィリアムズ, マーティン

イギリス国ポート・タルボット エスエイ 13・2 イーズィー, マーガム, ヘオル・セフン・ゲールガン イーシー 2 エム, ハイデール・リミテッド

Fターム(参考) 4J037 AA02 BB21 CC12 CC16 CC24 CC26 CC27 DD05 DD13 EE21
EE42 FF11

【要約の続き】

のような従来の侵襲的な化学的方法と比較して、高度の離解または剥脱を達成するために安全で乾燥している穏やかな条件を用いることに利点がある。

【選択図】図1