

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4398516号
(P4398516)

(45) 発行日 平成22年1月13日 (2010. 1. 13)

(24) 登録日 平成21年10月30日 (2009. 10. 30)

(51) Int. Cl.

F I

D O 4 H 1/40 (2006. 01)

D O 4 H 1/40

A

H O 1 M 4/96 (2006. 01)

H O 1 M 4/96

B

B O 1 D 15/08 (2006. 01)

B O 1 D 15/08

Z

B O 1 D 39/14 (2006. 01)

B O 1 D 39/14

Z

B O 1 D 29/00 (2006. 01)

B O 1 D 29/00

Z

請求項の数 27 (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願平9-531911

(86) (22) 出願日 平成9年3月5日 (1997. 3. 5)

(65) 公表番号 特表2000-507382 (P2000-507382A)

(43) 公表日 平成12年6月13日 (2000. 6. 13)

(86) 国際出願番号 PCT/US1997/003438

(87) 国際公開番号 W01997/032646

(87) 国際公開日 平成9年9月12日 (1997. 9. 12)

審査請求日 平成16年1月9日 (2004. 1. 9)

(31) 優先権主張番号 08/611, 367

(32) 優先日 平成8年3月6日 (1996. 3. 6)

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者

ハイピリオン カタリシス インターナシ
ョナル インコーポレイテッド
アメリカ合衆国〇 2 1 3 8 マサチューセ
ッツ州, ケンブリッジ, スミス プレース
3 8

(74) 代理人

弁理士 浅村 皓

(74) 代理人

弁理士 浅村 肇

(74) 代理人

弁理士 小堀 貞文

(74) 代理人

弁理士 池田 幸弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高められた流体流動特性を有するナノファイバー圧縮層

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多数のナノファイバーと多数の骨格粒子を有する多孔性圧縮層から成り、該圧縮層が 1 ミル (0 . 0 2 5 4 m m) の厚さを有する時 1 気圧の圧縮層の圧力差で該圧縮層が 0 . 5 m l / 分 / c m ² より大きい水に対する流体流速特性をもつことを特徴とする組成物。

【請求項 2】

前記圧縮層が 1 0 m ² / g より大きい表面積を有する、請求の範囲第 1 項に記載する組成物。

【請求項 3】

前記ナノファイバーが 0 . 1 μ m より小さい平均直径を有し、前記骨格粒子が 1 μ m より大きい一次元寸法と 0 . 5 μ m より大きい二次元寸法を有する、請求の範囲第 1 項に記載する組成物。

【請求項 4】

前記圧縮層が、前記骨格粒子を含まないナノファイバー圧縮層に比較して少なくとも 2 倍大きい少なくとも 1 つの流体流速特性を有する、請求の範囲第 1 項に記載する組成物。

【請求項 5】

前記圧縮層が 1 重量 % ~ 9 9 重量 % のナノファイバーと 9 9 重量 % ~ 1 重量 % の骨格粒子から成る、請求の範囲第 1 項に記載する組成物。

【請求項 6】

前記圧縮層が 5 重量 % ~ 5 0 重量 % のナノファイバーと 9 0 重量 % ~ 6 0 重量 % の骨格粒

10

20

子から成る、請求の範囲第 1 項に記載する組成物。

【請求項 7】

前記圧縮層が 1 容量% ~ 99 容量% のナノファイバーと 99 容量% ~ 1 容量% の骨格粒子を有する非空隙固体容積から成る、請求の範囲第 1 項に記載する組成物。

【請求項 8】

前記圧縮層が 5 容量% ~ 50 容量% のナノファイバーと 90 容量% ~ 60 容量% の骨格粒子を有する非空隙固体容積から成る、請求の範囲第 1 項に記載する組成物。

【請求項 9】

前記ナノファイバーが 0.5 μm より小さい直径と 5 より大きい長さ / 直径比率を有する、請求の範囲第 1 項に記載する組成物。

10

【請求項 10】

前記ナノファイバーが、0.5 μm より小さい実質的に一定の直径をもつ実質的に円柱状であり、フィブリル軸と同心の黒鉛層をもち、且つ熱分解堆積炭素のない炭素フィブリルである、請求の範囲第 1 項に記載する組成物。

【請求項 11】

前記圧縮層が、少なくとも 2 つの次元で等方性の物理特性を有する、請求の範囲第 1 項に記載する組成物。

【請求項 12】

圧縮層中に分散した粒子添加物をさらに含む、請求の範囲第 1 項に記載する組成物。

【請求項 13】

前記粒子添加物が 0.01 ~ 25 重量% の量で存在する、請求の範囲第 12 項に記載する組成物。

20

【請求項 14】

多数のナノファイバーと多数の骨格粒子を有する多孔性複合圧縮層を製造する方法であって、

(a) 該ナノファイバーと該骨格粒子を媒体中に分散させて懸濁液を作成し、そして

(b) 該懸濁液から該媒体を分離して該圧縮層を作成する

工程を含むことを特徴とする前記方法。

【請求項 15】

前記媒体が水と有機溶剤より成る群から選ばれる、請求の範囲第 14 項に記載する方法。

30

【請求項 16】

前記分離する工程が前記懸濁液を濾過することを含む、請求の範囲第 14 項に記載する方法。

【請求項 17】

前記分離する工程が前記懸濁液から前記媒体を蒸発させることを含む、請求の範囲第 14 項に記載する方法。

【請求項 18】

前記懸濁液が流体中に前記ナノファイバーと前記骨格粒子を含むゲルまたはペーストであり、そして前記分離工程が

(a) 圧力容器中で該ゲルまたはペーストを該流体の臨界温度以上の温度に加熱し、

(b) 該圧力容器から超臨界流体を除去し、そして

(c) 該圧力容器から前記多孔性複合圧縮層を取り出す

ことから成る、請求の範囲第 14 項に記載する方法。

40

【請求項 19】

多数のナノファイバーと多数の骨格粒子を有する多孔性圧縮層から成り、該圧縮層が 50 % より大きい気孔率、と圧縮層が 1 ミル (0.0254 mm) の厚さを有する時 1 気圧の圧縮層の圧力で 0.5 ml / 分 / cm^2 / ミル (0.0254 mm) 厚より大きい水に対する流体流速特性をもつことを特徴とする流体通過性多孔性電極。

【請求項 20】

前記電極を電氣的に接続する手段をさらに含む、請求の範囲第 19 項に記載する流体通過

50

性多孔性電極。

【請求項 2 1】

電氣的に接続する前記手段が前記電極と導電的に接触する導電性ワイヤー又は導電性平面である、請求の範囲第 2 0 項に記載する流体通過性多孔性電極。

【請求項 2 2】

前記圧縮層が導電性のメッシュ支持体上に保持される、請求の範囲第 1 9 項に記載する流体通過性多孔性電極。

【請求項 2 3】

電氣的に接続する前記手段が前記圧縮層に対して支持体を提供する集電装置である、請求の範囲第 2 0 項に記載する流体通過性多孔性電極。

10

【請求項 2 4】

多数のナノファイバーと多数の骨格粒子を有する多孔性圧縮層から成る流体通過性多孔性電極を製造する方法であって、

(c) 該ナノファイバーと該骨格粒子を媒体中に分散させて懸濁液を作成し、そして

(d) 該懸濁液から該媒体を分離して該圧縮層を作成する

工程を含み、

該分離する工程が導電性メッシュより成る支持体を通して該媒体を濾過して前記導電性メッシュに導電的に接触する多孔性電極とすることを特徴とする流体通過性多孔性電極を製造する方法。

【請求項 2 5】

20

請求の範囲第 1 項に記載する組成物より成る濾過媒体。

【請求項 2 6】

請求の範囲第 1 項に記載する組成物より成る吸着媒体。

【請求項 2 7】

請求の範囲第 1 項に記載する組成物より成るクロマトグラフ分離用の固体相。

【発明の詳細な説明】

発明の背景

発明の分野

本発明は、高められた流体流動特性を有するナノファイバー (nanofiber) 圧縮層 (packed bed)、とその製造方法並びにその用法に広く関係するものである。特に、本発明は、支持骨格粒子 (scaffold particulate) と均質又は不均質に混合するナノファイバーに関し、高められた流体流速と増加した全平均気孔サイズを有する圧縮層を作成するものである。さらに、本発明は、流体通過性電極 (flow through electrode)、クロマトグラフ媒体、フィルターのような製品を包含する種々の目的に前記圧縮層を使用することに関係する。

30

関連技術の説明

以前より、ナノファイバーのマット及び構成物が製造されており、極めて小さい直径の繊維を使用して、グラム当たり表面積が増すと言う長所を有する。これらの先行技術のマットまたは構成物は、しっかりと巻き込まれた繊維の緻密な塊状物であり、及び/又は微視的構造物 (即ち、最大で 1 μ m 以下の寸法である) に限定される。以前から、ナノファイバーのマット及び構成物は、ナノファイバーを水性又は有機媒体中に分散させた後にナノファイバーを濾過分離してマットを作成して製造していた。また、マットは、プロパンのような有機溶剤の如き流体中で炭素繊維のゲルまたはペーストを作成し、このゲルまたはペーストを媒体の臨界温度以上の温度に加熱した後、超臨界流体を除去し、最後に得られた多孔性マットまたは凝固物を工程で使用した容器から取り出して製造していた。テネントらの発明に係る「無作為に配列した炭素繊維の三次元巨視的構成物とそれを含む複合体」なる名称の米国特許出願番号 0 8 / 4 2 8 , 4 9 6 を参照し、ここに参考文献として編入する。

40

上記の方法で作成した、先行技術による構成物又はマットの欠点の 1 つは、その構造中での流体流動特性の低さにある。ナノファイバーの懸濁物が、懸濁流体、特に水から排出さ

50

れる際に、液体の表面張力がナノファイバーを引っ張り、緻密な圧縮「マット」にする傾向がある。一方、構造は極めて壊れやすい。得られえたマットの気孔サイズは繊維間の空隙で決まり、これらのマットが圧縮される結果として極めて小さい値となる。その結果、このようなマットの流体流動特性は低くなる。

従って、ナノファイバーは圧縮された、薄い、膜のような、流体通過性構成物に組み立てできるが、ナノファイバーの小さな直径が極めて小さい気孔構造を生み、流体の流動に対し大きな抵抗を課することになる。

流体の通過を要件とする多孔性ナノファイバー圧縮層の用途があり、流体の移送に対する抵抗がこのような用途に対して重大な制約及び／又は障害となる故、前述の欠点を克服するために、高められた流体流動と改良した気孔サイズ分布の多孔性圧縮層を製造することが切望されるであろう。本発明によってもたらされる改良された流体流動特性は、このような用途を一層実現可能とし、及び／又は一層効果あるものとする。

10

本発明の目的

本発明の1つの目的は、高められた流体流動特性及び／又は増加した平均気孔サイズを有する多孔性ナノファイバー圧縮層構造を提供することである。

本発明の他の目的は、無作為に配列したナノファイバーと大きい骨格粒子の混合物から作成した三次元、巨視的ナノファイバー圧縮層より成る組成物を提供することである。

本発明の別の目的は、高められた流体流動特性を有するナノファイバー圧縮層の製造方法及び該ナノファイバー圧縮層の使用方法に関するものである。

本発明のさらに別の目的は、改良された濾過媒体、クロマトグラフ媒体、吸着媒体、電極、EMI遮断、及び三次元の多孔性ナノファイバー圧縮層に基づく工業的に有価値のその他の組成物を提供することである。

20

以上の目的とその他の目的、および本発明の利点は、以下の説明及び図面により明らかになる。

発明の概要

本発明の一般的な領域は、ナノファイバー圧縮層からできる多孔性材料に関係する。特に、本発明は、ナノファイバーと大きい寸法を有する骨格粒子を混合して作成するナノファイバー圧縮層構造物の気孔率と圧縮構造を改良することに関する。例えば、ナノチューブ圧縮層に大きい直径の繊維を加えて小さいナノファイバーを離して保持し、そしてナノファイバー層構造を崩壊から保護する。本発明は、気孔サイズ分布を変更して集合体の平均気孔サイズを大きくし、圧縮層の圧縮構造を改良する。平均気孔サイズの増大は大きい導管の生成によるものであり、これがこれらの材料を透過する液体又は気体の流動を改善する。

30

従って、本発明の目的は、大きい粒子、好適には大きい直径をもつ繊維に混合することによりナノファイバー圧縮層の平均気孔サイズと圧縮構造を改良することである。大きい粒子はナノファイバーの圧縮を改善し、流体の流動に抵抗の小さい構造に導く。本発明は、骨格粒子により与えられる骨格形成効果の結果として、ナノファイバーから圧縮層構造を形成できると言う予期しない利点を提供するものである。

【図面の簡単な説明】

図1は、ナノファイバー圧縮層の顕微鏡写真（倍率×50,000）であり、無作為に配列した、巻き込んだ炭素フィブリル（carbon fibril）を含むナノファイバーマットを表している。

40

図2は、骨格繊維粒子と無作為に配列した、巻き込んだ炭素フィブリルの織布状構造物を含む圧縮層を表す顕微鏡写真（倍率×2,000）である。

図3は、繊維形態の骨格粒子（直径4 - 8 μm）とフィブリルマットの織布状領域を表す顕微鏡写真（倍率×200）である。

図4は、本発明の圧縮層構造の顕微鏡写真（倍率×100）である。

図5は、比較のナノファイバーマット（骨格なし）に対する流速／マット構造の関係を図示するもので、縦軸は流速を表し、横軸は異なる厚さと密度のマットに対するマットを透過する総容積流量である。

50

図 6 は、比較のナノファイバーマット（骨格なし）の流速 / マット密度の関係を図式で説明するもので、縦軸はマット厚さに対し標準化した流速を表し、横軸はマット密度を表す。

図 7 は、本発明の 1 実施態様の流速 / ナノファイバー分率の関係を表す図式を用いた説明であり、縦軸は流速を表し、横軸は炭素フィブリルと炭素繊維を含む圧縮層中のナノファイバー重量分率を表す。

図 8 は、実施例 8 の電極に対する電流 - 電圧関係を図式使用により説明するものであり、縦軸は電流を表し、横軸は幾つかの電位差走査速度における適用電位差を表している。

発明の詳細な説明

定義

用語「流体流速特性」は、固体構造中を通過する流体又は気体の能力を言う。例えば、流体又は気体の容積が、構造体に付された一定の圧力差において、特定断面積、特定厚さ又は高さをもつ三次元構造体を通過する速度（即ち、 $\text{ml} / \text{分} / \text{cm}^2 / \text{ミル}$ ）を言う。

用語「等方性」は、圧縮層の一平面又は容積内の物理的特性の全測定値が、測定の方に無関係に、一定値であることを意味する。圧縮層の代表的サンプルとして非固体組成物を測定するので、空隙の平均値を考慮すべきである。

用語「巨視的」は、 1mm より大きい少なくとも 2 つの次元の寸法を有する構造体を言う。

用語「ナノファイバー」は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の断面（かどをもつ角張った繊維）又は直径（丸い）を有する細長い構造物を言う。この構造物は中空または中身の詰まったものでもよい。この用語は、さらに以下で定義される。

用語「圧縮層」、「構成物」及び「マット」は、巻き込まれた個々のナノファイバー、骨格繊維及び / 又は骨格粒子物質の集合体の相対的配置より成る構造物を言う。用語「圧縮層」は、以下において用語「マット」又は「構成物」を包含し、そしてこれらの用語と交換可能と解釈でき、また三次元の構造体に関連する。用語「圧縮層」は、粒状物質の締まりのない集合体を含まない。

用語「圧縮構造体」は、繊維の相対的配列、繊維配列の相違と総合的平均、繊維相互の近接、繊維間の隙間や空隙により作られる空隙と気孔、空隙又は気孔の繋がりのできる溝や流路のサイズ、形状、数量と配列を含む圧縮層の内部構造を言う。用語「相対的配列」は、個々の繊維の他の繊維に対する配列（即ち、非整列のものに対比して整列したもの）を言う。用語、繊維配列の「相違」と「総合的平均」は、圧縮層中の繊維配列の範囲（層の外表面に関する整列と配列）を言う。

用語「物理的特性」は、多孔性圧縮層の固有の、計測可能な特性、例えば抵抗値、流体流動特性、密度や気孔率などを指す。

用語「比較的に」は、構造体の軸に沿って、又は平面内で、又は容積内で測定した時に物理的特性値の 95 % が、場合次第であるが、平均値の $\pm 15\%$ 以内にはいることを意味する。

用語「骨格粒子」は、ナノファイバーと混合した時に骨格効果を提供するに適した粒状物質を言う。「骨格粒子」の少なくとも 1 つの次元の寸法は、ナノファイバーの少なくとも 1 つの次元の寸法より実質的に大きい。「骨格粒子」は、繊維、立方体、小板、円板などの種々の三次元の形状をとることができる。「骨格粒子」は、以下でさらに議論する。

用語「実質的に」は、構造体の軸に沿って、又は平面内で、又は容積内で測定した時に物理的特性値の 95 % が、場合次第であるが、平均値の $\pm 10\%$ 以内にはいることを意味する。

用語「実質的に等方的」、又は「比較的に等方的」は、上述の物理的特性値の変動範囲に相当する。

ナノファイバー

用語ナノファイバーは、極めて小さい直径をもつ種々の繊維を言い、フィブリル、ウイスキー、ナノチューブ、バッキーチューブを含む。このような構造体は、そのサイズのために圧縮層に組み込まれた時に大きな表面積を提供する。さらに、このような構造体は、高純度且つ均質に作成しなければならない。好適には、本発明で使用するナノファイバーは

10

20

30

40

50

、約 $1\text{ }\mu\text{m}$ より小さい直径、好適には $0.5\text{ }\mu\text{m}$ より小さい直径、より好適には $0.1\text{ }\mu\text{m}$ より小さい直径、最適には $0.05\text{ }\mu\text{m}$ より小さい直径をもつ。

本明細書中で言うフィブリル、バッキーチューブ、ナノチューブとウイスキーは、補強材料として市場で入手可能な連続した炭素繊維とは別物である。かなり大きい、しかも有限の縦横比のナノファイバーと対照して、連続的炭素繊維は少なくとも 10^4 、そしてしばしば 10^6 又はそれ以上の縦横比 (L/D) をもつ。また連続繊維の直径は、フィブリルのそれより遙に大きく、通常 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上、典型的には $5\sim 7\text{ }\mu\text{m}$ である。

連続炭素繊維は、有機前駆体繊維、通常レーヨン、ポリアクリロニトリル (PAN) とピッチの熱分解で製造する。そして、連続炭素繊維は、その構造中に異質原子を含んでいる。「人造としての」連続炭素繊維の黒鉛の性質は様々であり、その性質は連続する黒鉛化工程の影響を受ける。黒鉛面が存在する場合、該面の黒鉛化、配列と結晶化度の程度の差、異質原子の存在可能性、及び支持体直径の絶対的差異は、連続繊維の経験によるナノファイバー化学の予言を難しくしている。多孔性圧縮層構造体に使用するに適した種々のタイプのナノファイバーについては以下で議論する。

炭素フィブリルは、 $1\text{ }\mu\text{m}$ より小さい直径、好適には $0.5\text{ }\mu\text{m}$ より小さい直径、より好適には $0.2\text{ }\mu\text{m}$ より小さい直径、最適には $0.05\text{ }\mu\text{m}$ より小さい直径を有するうねうねした炭素堆積物である。炭素フィブリルは、種々の形態で存在し、金属表面で種々の炭素含有気体の接触分解により製造されている。このようなうねうねした炭素堆積物は、電子顕微鏡の出現以来観察されている。初期の研究と文献は、ベーカーとハリスによる、Chemistry and Physics of Carbon、ウオーカー・アンド・スロワー編集、第14巻、1978年、第83頁、とロドリゲス, N., J. Mater. Research、第8巻、第3233頁 (1993年) に報告されており、それぞれをここに文献として編入する。(また、オベリン, A. とエンドー, M., J. of Crystal Growth、第32巻 (1976年)、第335 - 349頁を参照のこと、ここに文献として編入)。

テネントの米国特許第4,663,230号(ここに文献として編入)は、連続した熱炭素オーバーコートがなく、実質的にフィブリル軸に平行な複数の整列した黒鉛外層をもつ炭素フィブリルを説明している。このように、炭素フィブリルは、C-軸、黒鉛の湾曲層の接線に垂直な、その円筒軸に実質的に垂直な軸を持つということで特徴付けられる。炭素フィブリルは、通常 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の直径、と少なくとも5の長さ/直径比をもつ。炭素フィブリルには、連続的な熱炭素オーバーコート、即ち、フィブリル製造のために使用した供給ガスの熱分解に起因する熱分解堆積炭素が無いことが好ましい。テネントの発明は、より小さい直径のフィブリル、典型的には $35\sim 700$ ($0.0035\sim 0.070\text{ }\mu\text{m}$)、と整列した、「成長した」結晶表面へのアクセスを可能にした。不完全な構造の、しかも熱分解炭素外層のないフィブリル状炭素が生成した。

テネント等の米国特許第5,171,560号(ここに文献として編入)は、熱オーバーコートがなく、フィブリル軸に実質的に平行な黒鉛層を有する炭素フィブリルを報告しており、該フィブリル軸上の該黒鉛層の投影が少なくとも2つのフィブリル直径の距離に及ぶ。通常このようなフィブリルは、実質的に一定の直径を有する実質的に円筒状の、黒鉛のナノチューブであり、C-軸が円筒軸に実質的に平行である円筒状黒鉛シートより成る。このようなフィブリルは、熱分解による堆積炭素が実質的に存在せず、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ より小さい直径と5より大きい長さ/直径比を有している。本発明においては、このようなフィブリルは極めて重要である。

炭素フィブリル集合体に関する詳細な報告は、テネントの米国特許第5,165,909号; スナイダーら、米国特許出願番号第149,573号、1988年1月28日出願、およびPCT出願番号US89/00322号、1989年1月28日出願(「炭素フィブリル」)、WO89/07163; モイら、米国特許出願番号第413,837号、1989年9月28日出願、およびPCT出願番号US90/05498、1990年9月27日出願(「フィブリル集合体とその製造方法」)、WO91/05089; マンデビルら、米国特許出願番号08/479,864、1995年6月7日出願; ベニンら、米国特許出願番号08/329,774、1984年10月27日出願、とモイら、米国

10

20

30

40

50

特許出願番号 08 / 284 , 917、1994 年 8 月 2 日出願および米国特許出願番号 07 / 320 , 564、1994 年 10 月 11 日出願に開示されており、これらの全発明は同一譲渡人に譲渡され、そしてこれらを文献としてここに編入する。

モイラの米国特許出願番号 07 / 887 , 307、1992 年 5 月 22 日出願（文献としてここに編入）は、フィブリルが互いに無作為にもつれて鳥の巣（「BN」）に似たフィブリルのもつれた球を形成する種々の形態（走査型電子顕微鏡により測定）をもつ集合体として；または、実質的に同一の関係の配列を有し、且つ梳毛系（「CY」）の外観〔例えば各フィブリルの縦軸（個々には曲がりや捩れがある）が束の中で周辺フィブリルの方向と同一の方向に伸長する〕を有する、直線～若干曲線の又は捩れた炭素フィブリルの束から成る集合体として；又は、緩く相互にもつれて「オープンネット」（「ON」）構造を形成した、直線～若干曲線の又は捩れたフィブリルから成る集合体として調製したフィブリルについて報告している。オープンネット構造体では、フィブリルのもつれの程度は、梳毛系集合体（該集合体中で個々のフィブリルは実質的に同一の関係の配列をもつ）で観察されるものより大きく、しかし鳥の巣のそれより小さい。CY と ON は、BN に比して分散が容易であり、構造全体に均質特性が必要な複合構造物に有用となる。

フィブリル軸上の黒鉛層の投影像が 2 つのフィブリル直径以下の距離に伸長する時、黒鉛ナノファイバーの炭素面は、断面で、ヘリンボン模様をとる。これを魚骨フィブリルと言う。ジーアスの米国特許第 4 , 855 , 091 号（文献としてここに編入）は、熱分解オーバーコートが実質的に存在しない、魚骨フィブリルの製造方法を提供している。これらのフィブリルも、本発明の実施に有効である。

マッカーシらの米国特許出願番号第 351 , 967 号、1989 年 5 月 15 日出願（文献としてここに編入する）は、炭素フィブリルの表面を酸化する方法を解説しており、この方法は、フィブリルの表面を効果的に酸化する反応条件（例えば時間、温度、と圧力）下で、硫酸（ H_2SO_4 ）と塩素酸カリ（ $KClO_3$ ）を含む酸化剤をフィブリルと接触させることを含んでいる。マッカーシらの方法で酸化したフィブリルは不均質に酸化され、即ち、炭素原子は、カルボキシル、アルデヒド、ケトン、フェノールおよび他のカルボニル基の混合物で置換される。

フィブリルは、硝酸処理でも不均質酸化される。国際出願 PCT / US 94 / 10168 は、官能基の混合物を含む酸化されたフィブリルの生成を開示している。

出版物中で、マッカーシとベニンは、酸化したフィブリルの誘導体を調製して、表面が種々の酸化された基から成ることを例証した〔Polymer Chem. ACS Div. ポリマー予稿集 30 (1) 420 (1990)〕。彼等が調製した化合物は、フェニルヒドラゾン、ハロアロマテックエステル、タリウム塩等であり、これらは、明色であるとか、又は何か強力な、容易に同一の認定が可能で、弁別信号を表すというような分析上の効用から選択された。これらの化合物は、分離されず、ここに説明した誘導体とは異なり、実用上重要ではない。

前述の接触的に成長したフィブリルに類似の形態をした炭素ナノチューブが、高温炭素アーク中で成長する（いいじま、Nature 354、56、1991、文献としてここに編入）。これらのアーク成長ナノファイバーは、テネントの初期の接触的成長フィブリルと同一形態であることが、現在では一般的に認められている（ウイーバー、Science 265、1994、文献としてここに編入）。アーク成長炭素ナノファイバーも、本発明に有効である。

骨格粒子

骨格粒子は、ナノファイバーと混合した時に骨格形成効果をもたらすのに適した形状とサイズを有する粒子状固体である。骨格粒子は、ナノファイバーの圧縮構造を乱すような形状とサイズである。これは、増加した平均気孔サイズを有する圧縮層を生む結果となる。骨格形成は、大きいサイズの気孔の数量と平均気孔サイズを増し、それがまた圧縮層の流速を増加させる。骨格粒子は、希釈剤として及び／又は機械的に強力な骨格形成剤とした使用され、最終的に得られる複合「マット」のナノファイバー部分の密度を減少させる乾燥工程中に、表面張力に打ち勝つよう援助している。

好適には、骨格粒子は、ナノファイバーの最大次元より大きい少なくとも1つの次元をもち、及び/又はナノファイバーの2番目に大きい次元より大なる少なくとも1つの2番目に大きい次元を有する。骨格粒子の最長次元は、ナノファイバーの最長次元と対比される。例えば、ファットファイバー(fat fiber)の直径がナノファイバーの直径に比較してかなり大きい場合、同一の長さのナノファイバーとファットファイバーが使用できる。

好ましくは、骨格粒子の最大次元は、ナノファイバー最大次元に比較して少なくとも10倍大きく、より好適には50倍大きく、さらにより好適には100倍大きく、最適には200倍大きい。

好ましくは、骨格粒子の2番目の最大次元は、ナノファイバーの2番目の最大次元に比較して少なくとも10倍大きく、より好適には50倍大きく、さらにより好適には100倍大きく、最適には200倍大きい。

また、好ましくは、骨格粒子は、1 μm より大きい最大次元(例えば、繊維の長さ)を有し、より好適には5 μm より大きく、さらにより好適には10 μm より大きく、最適には50 μm より大きい最大次元を有する。好ましくは、骨格粒子は、0.1 μm より大きい2番目の最大次元(例えば、繊維の直径または円板の厚さ)を有し、より好適には1 μm より大きく、さらにより好適には3 μm より大きく、最適には5 μm より大きい2番目の最大次元を有する。

骨格粒子の形状は、粒子が十分な骨格効果を提供して所望量の流体流動特性を高めることができる限りは、多くの形状をとることができる。好適な形状には、繊維、小板、円板、円錐、角錐、立方体や不規則固体粒子などがある。

好ましくい骨格粒子の形状は繊維である。骨格粒子繊維の直径は、好適にはナノファイバー直径に比較して少なくとも10倍大きく、より好適には50倍大きく、さらにより好適には100倍大きく、最適には200倍大きい。

また、骨格粒子の表面化学、構造または組成を改良して、骨格形成効果を高めたり、調整することができる。例えば、粗表面をもつ粒子は、このような粒子がナノファイバーを離して保持できる故に、増大した骨格形成効果を生む。本発明の1実施態様では、1種類以上の骨格粒子を圧縮層に混合使用している。

骨格粒子は、例えば、ポリマー、無機物質、ガラスまたは金属でもよい。該粒子はナノファイバーと同質または異なる組成物でもよい。好適には、骨格粒子はガラス繊維粒子または炭素繊維である。好適な実施態様では、炭素繊維を骨格粒子として使用する。炭素繊維は、導電性の用途に対して有利である。より高導電体である金属繊維が、同一の用途に対して混合して使用可能である。従って、導電性でありしかも炭素から成る炭素繊維は、骨格粒子として使用し且つ炭素ナノファイバーと混合使用して、改良された導電性と高められた流体流動特性および高炭素純度を有する炭素ベースの圧縮層を形成できる。

高められた流体流動特性を有するナノファイバー含有圧縮層

本発明の一般的な領域は、圧縮されたナノファイバーからできた多孔性圧縮層に関する。本発明は、ナノファイバーと他種の大きい直径の繊維又は粒子状材料を混合して骨格形成させ、小さいナノファイバーを離して保持し且つナノファイバーを崩壊から保護するように製造した、圧縮層構造体の気孔率を改良する方法に関する。このような複合材料に大きい導管を形成させることは、この材料を通過する液体又は気体の流動を改良する。

毛細管を通過する流体の流れは、ポアズイユの式で説明でき、流速は圧力差、流体粘度、道程の長さ、と毛細管のサイズに関係する。面積当たりの流速は気孔サイズの二乗で変化する。従って、2倍大きい気孔は、流速が4倍の大きくなる。ナノファイバー圧縮層構造体を実質的に大きいサイズの気孔が生成すると、流動は大きい気孔を通過して実質的に大きくなり、流体流量が増大する。

上で説明したように、骨格形成メカニズムを採用しないナノファイバー圧縮層は、流体流動特性が低い。液体中に懸濁したナノファイバーが、懸濁流体から排出される時に、特にそのようになり、そして液体の表面張力は、ナノファイバーを引っ張って緻密な圧縮「マット」を形成する傾向がある。気孔サイズは繊維間の空間で決まり、この場合極めて小と

10

20

30

40

50

なる傾向である。この結果、低い流体流動特性の圧縮層となる。

骨格粒子を用いないで、ナノファイバー圧縮層を作成した場合、圧縮層は崩れて緻密マットを形成する。骨格粒子は、マットの形成を阻止し、これらのマットを壊すか又は引き裂いて、不連続なナノファイバー領域を形成させ、この領域の間に導管を作りだす。図1の顕微鏡写真は、ナノファイバーマット領域内でナノファイバーが緻密に圧縮されたものを示している。図2は、低倍率の顕微鏡写真であり、密着したナノファイバー領域と骨格粒子の間又は上に「織布状」構造の形成を説明する。ナノファイバーが巻き込まれた繊維状の構造は、ナノファイバーを相互に密着させて、完全に破壊して個々の粒子に離すよりは、織布状又はフェルト状の構造体を形成する。非繊維状の、ナノ粒子（例えば、球状）を使用する場合、これらの粒子は構造体中を沈下して、底部に分離するであろう。図3と4は、炭素フィブリルと炭素繊維を含む圧縮されたものを示す低倍率の顕微鏡写真である。驚くことに、ナノファイバーと混合した大きな骨格粒子から成る圧縮層は、流動特性を改良する。このことは、大量の流体又は気体が材料を通過して移動する必要が生じた状態で、ナノファイバーの表面積が大きい故に、一層利用し易くしている。

圧縮層の高められた圧縮構造は、ナノファイバーの大きい表面積を利用可能にする大流動導管を提供する。即ち、外壁に並んでいる又は複合構造体に形成された大流動導管内に存在するナノファイバーは、利用可能なナノファイバー表面積の量を増大させる。

本発明の1つの観点は、多数のナノファイバーと多数の骨格粒子から成り、多孔性構造体を形成するように混合した組成物に関する。好ましくは、圧縮層は高められた流体流動特性を有する。好適には、水の流体流速は、1ミルの厚さを有する層に対し約1気圧の圧縮層横断圧力差で0.5 ml / 分 / cm²より大きく、さらに好適には1.0 ml / 分 / cm²より大きい。

広範に、本発明は、骨格粒子と混合した、多数の無作為に配列したナノファイバーの三次元巨視的集合体から本質的になる組成物に関する。好適には、前記圧縮層は1mmより大きい少なくとも2つの次元をもち、より好適には5mmより大きい少なくとも2つの次元をもち、好適には、得られた圧縮層は0.1 ~ 0.5 g / ccの嵩密度をもっている。

本発明により製造した圧縮層は、構造的および機械的に完全である。即ち、圧縮層は幾分柔軟性があり、該層は破壊したり、分裂することなく取り扱い可能である。ナノファイバーと一緒に巻き込まれて無作為な織布状の構造体を形成する結果として、圧縮層はフェルト様の特性をもつことになる。圧縮層は、単一の緩い粒状物質に比較して相当に強力、強靱さを持ち合わせる。

好ましくは、本発明の圧縮層は、前記骨格粒子を持たないナノファイバー圧縮粒子の特性と比較して大きい、少なくとも1つの流体流動特性を有する。即ち、骨格粒子の添加は、例えば骨格粒子を持たないナノファイバー圧縮層と比較して流体流速を高める。好ましくは、骨格形成剤の添加は、少なくとも2つの要因により、好適には少なくとも5つの要因により、より好適には少なくとも10の要因により、そして最適には少なくとも50の要因により流速を増加させる。

1つの好適な実施態様によれば、圧縮層は約25 m² / gより大きい表面積を有する。

好適には、圧縮層は、少なくとも1つの次元の軸に沿って比較的又は実質的に均質の物理的特性をもち、そして望ましくは圧縮層中の1つ又はそれ以上の平面内に比較的又は実質的に均質の物理的特性をもつものであり、即ち、圧縮層はこの面内に等方性の物理的特性を有する。他の実施態様では、全圧縮層が、その物理的特性の1またはそれ以上で比較的又は実質的に等方性である。

好ましくは、圧縮層は、実質的に少なくとも2つの次元で等方性の物理的特性を有する。繊維又は小板を骨格粒子として使用する時、繊維や小板は単一面内に整列する傾向がある。しかし、その結果得られた構造は、整列面内で等方性となる。圧縮層中で、骨格粒子とナノファイバーは均質でも不均質でも構わない。

本発明の1つの実施態様によれば、ナノファイバー圧縮層内の骨格粒子の分布は不均質である。図1、2、3と4の比較から明らかな様に、分布は低倍率で均質にみえるが、高倍率では、ナノファイバーは群がって織布状の領域を形成する。このようなことが起きてい

10

20

30

40

50

るが、図4で判るように、材料の巨視的特性は比較的均質である。代わって、圧縮構造体は不均質である。例えば、高濃度のナノチューブを有する薄層領域が、圧縮層の上部に形成される。一方、ナノファイバーの薄層は圧縮層の底部または圧縮層の構造体内に形成される。骨格粒子の分布を変更可能であり、圧縮層の特性を改善する。

圧縮層の平均気孔サイズと全圧縮構造体は、幾つかの要素を変更することにより調節可能である。これらの要素は、(a) ナノファイバー及び/又は支持粒子の重量%、(b) ナノファイバー及び/又は骨格粒子のサイズ、形状と表面特性、(c) ナノファイバー及び/又は骨格粒子の組成(例えば、炭素対金属)、と(d) 圧縮層の製造方法などである。ナノファイバー間の空間はサイズと形状の双方で不規則であるが、これらの空間は気孔と考えられ、多孔性媒体を特性付けるために使用する方法により特徴の計測が可能である。このような網状組織において、空間と内部空隙のサイズ分布は、骨格支持体と混合したナノファイバーの分散濃度と分散水準により制御可能である。ナノファイバー圧縮層に対する骨格の添加は、気孔サイズ分布を改良することになる。ナノファイバーマット領域内の気孔サイズは大きく改良されないが、これらの領域から離れた破壊は、ナノファイバー領域間で大きな空隙の導管を生成する。その結果、2モードの気孔サイズ分布が得られえ。即ち、ナノファイバー領域をもった純粋な空間とこれらの領域の間にある大きな空隙空間の2つである。

1つの実施態様によれば、多孔性圧縮層は、1重量%~99重量%、好適には1重量%~95重量%、より好適には1重量%~50重量%、そして最適には5重量%~50重量%のナノファイバー量を含むことができる。骨格粒子の対応する量は、99重量%~1重量%、好適には99重量%~5重量%、より好適には99重量%~50重量%、そして最適には95重量%~50重量%である。

他の実施態様によれば、多孔性圧縮層は、1容量%~99容量%、好適には1容量%~95容量%、より好適には1容量%~50容量%、そして最適には5容量%~50容量%のナノファイバー量を有する非空隙固体容積から成ることができる。骨格粒子の対応する量は、99容量%~1容量%(非空隙固体容積の)、好適には99容量%~5容量%、より好適には99容量%~50容量%、そして最適には95容量%~50容量%である。

上に述べたように、ナノファイバーと骨格粒子の量の変更は、圧縮構造を改良し、従って流体流動特性を改良する。図5は、水の流体流量と骨格粒子を含まない炭素フィブリルマット(2cm²)に対するマット厚さとの関係を図式を使用して説明するものである。図6は、流速対マット密度の図式を用いた説明である。図式から判るように、これらのマットに対する流体流動特性は低調である。マット密度が増加するに伴い、対応して気孔容積が減少するので、流速は指数関数的に減少する。図7は、本発明により製造した圧縮層(2cm²)に対する流体流速/ナノファイバー分率の関係を表す図式である。図式から判るように、流速の増加は、ナノファイバーマットに骨格繊維を添加することにより達成できる。

本発明の好適実施態様によれば、ナノファイバーは0.1µmより小さい平均直径を有し、前記骨格粒子は約1µmより大きい一次元の寸法と0.5µmより大きい二次元の寸法を有する。

本発明の1つの実施態様によれば、圧縮層は、さらに第3成分として添加物(例えば、粒子添加物)を含む。0.01重量%~50重量%、好適には0.01重量%~20重量%、より好適には0.01重量%~10重量%、そして最適には0.01重量%~5重量%の量で圧縮層に混合する。

ナノファイバー圧縮層の製造方法

一般的に、本方法は、ナノファイバーと骨格粒子を混合して圧縮層構造体を形成することを含む。好適な対照方法は、米国特許第出願08/428,496、1995年4月27日出願に解説があり、これを文献としてここに編入する。本発明の1実施態様では、多数のナノファイバーと多数の骨格粒子を有する多孔性複合圧縮層を、

(a) ナノファイバーと骨格粒子を媒体中に分散させて懸濁液を作成し、そして

(b) 該懸濁液から該媒体を分離して該圧縮層を作成する

工程から成る方法により製造する。

本発明の1実施態様では、骨格粒子として、市販のガラス繊維〔例えば、ワットマン（商標）GF/Bガラス繊維濾紙〕から得るガラス繊維、又は細断したガラス繊維を使用して圧縮層を形成した。両者の場合、ナノファイバー（黒鉛繊維）と長繊維と一緒に混合し、2材料の懸濁液を作成し、そして真空濾過器マニフォールド上で濾過して液体を分離し、乾燥圧縮「マット」または層を作成した。

媒体は、好適には水と有機溶剤より成る群から選ばれる

分離する工程は、前記懸濁液から懸濁物を濾過すること又は媒体を蒸発させることを包含する。

本発明の1実施態様では、懸濁液は、流体中にナノファイバーと骨格粒子を含むゲルまたはペーストである。分離工程は、

（a）圧力容器中で、ゲルまたはペーストを該流体の臨界温度以上の温度に加熱し、

（b）圧力容器から超臨界流体を除去し、そして

（c）圧力容器から前記多孔性複合圧縮層を取り出す

工程を含む。

他の実施態様では、炭素ナノチューブのスラリーを調製し、細断又は粉碎した支持粒子をナノファイバー含有懸濁液に加え、攪拌して材料を分散状態に保つ。続いて、媒体を懸濁液から分離して、良好な流体流動特性をもつ圧縮層を作成する。長さ1/8 in又はそれより小さい支持繊維粒子が良好であった。

ナノチューブ圧縮層の使用法

フィブリル圧縮層は、多孔性媒体の有用性がよく知られた目的に向けて使用される。それ等の用途は、濾過、電極、吸着剤、クロマトグラフ媒体等である。さらに、圧縮層は、従来のかさ高い形態であり、特にEMIシールド、高分子複合体、活性電極などを含む既知の用途に全て使用できる。

EMIシールド、濾過、集電装置の如き用途には、非変性ナノファイバー圧縮層を使用する。その他の用途では、ナノファイバー圧縮層は、より複雑な材料の成分であり、即ちそれらは複合体の一部分である。このような複合体の例は、高分子成形コンパウンド、クロマトグラフ媒体、燃料電池又はバッテリーのための電極、人工骨のようなバイオセラミックを含むセラミック複合体などである。これらの複合体の中には、成形コンパウンドや人工骨のように、圧縮層の気孔部を非ナノファイバー成分が満たしている - 又は実質的に満たしていることが望ましいものもある。その他のものでは、電極やクロマトグラフ媒体のように、利用価値は、少なくとも或る程度の気孔を圧縮層に保持する複合構造に依存している。

また、硬質網状組織は、分子認識用のバイオミメティック（biomimetic）システムのバックボーンとして役割がある。このシステムは米国特許第5,110,833号と国際特許公報WO93/19844に開示されている。

上記圧縮層製品は、マトリックスに組み込んで使用できる。従って、非ナノファイバー成分は、層を通して濾過、乾燥されて複合体になる。好適には、マトリックスは、有機ポリマー（例えば、エポキシ、ビスマレイミド、ポリアミド、又はポリエステル樹脂のような熱硬化性樹脂、反応性射出成形樹脂のような熱可塑性樹脂、天然ゴム、スチレン-ブタジエンゴム、又はシス-1,4-ポリブタジエンのような弾性体）、無機ポリマー（例えば、ガラスのような高分子無機酸化物）、金属（例えば、鉛又は銅）、又はセラミック（例えば、ポルトランドセメント）である。

電極としての圧縮層

好適な1実施態様によれば、前述の圧縮層は、良好な多孔性電極材料として使用でき、且つ良好な電極材料であると認められている。本発明の他の観点は、高められた流体流動特性をもつナノファイバー圧縮層を含む流体通過性電極材料に関係する。多孔性電極材料は、ナノファイバーと骨格粒子の圧縮層混合物から作成される。この電極材料は、複合体中の異種物質の複合した特性を利点とする。さらに、種々の導電性骨格粒子とナノファイバーを混合した時、構成体の導電率を高めることが可能である。

1つの実施態様では、導電性ワイヤーを導電性エポキシ樹脂を使用して圧縮層に接続することにより電極を作成できる。この電極をサイクリックボルタンメトリーを用いて試験する。この電極材料は、フィブリル単独に比較してよく濾過すると観察された。

他の実施態様では、導電性表面上に圧縮層を形成して、電氣的接続をとっている。例えば、導電性メッシュ上で圧縮層を濾過して、圧縮層を形成する。好適には、金、プラチナ、ニッケル、またはステンレス鋼のメッシュ又はスクリーンが使用できる。

さらに、導電率は、ナノファイバーの内部接続の制約を受ける。ナノファイバーを混合した長繊維を含む複合体は、改善された気孔率及びノ又は流動特性並びに導電率を与える。このために、この複合体は、導電性と材料内の流体流動が要求される場面で、ナノファイバーの表面域を有効に電極として利用できる。

一定量のナノファイバーに種々の量の大きい骨格粒子を加えて、内部容積を微「調整」できる。構造体中の小さい気孔サイズは、薄膜電気化学反応を行い、薄膜効果の効果的厚みは様々である。多孔性、高導電性電極は、種々の効果的な空隙の容積により実現できる。

実施例

以下の実施例は、本発明の範囲に属する製品およびその製造方法を例証するものである。従って、当然のことながら、この実施例をもって、本発明を限定するものと思すべきではない。本発明に関して多くの変更と変性が可能である。

実施例 I (比較例)

従来の方法を用いたフィブリルマットの作成

フィブリルの希薄分散液を用いて多孔性マットまたはシートを作成する。ワーニング混合器を使用して水中に 0.5% のフィブリルを含有する、フィブリル懸濁液を調製した。引き続き、0.1% に希釈した後、プローブ型超音波発振器を用いてフィブリルをさらに分散させた。分散液を減圧濾過し、マットを作成し、乾燥器中で乾燥した。

このマットは、約 0.2 mm の厚さ、と 0.9 の気孔容積に相当する約 0.20 g/cc の密度を有する。このマットの平面電気抵抗は約 0.02 /cm である。マットに垂直な方向の抵抗は約 1.0 /cm である。このマットの流体流動特性は不足していた。

実施例 II (比較例)

従来の方法を用いたフィブリルマットの作成

ワーリング混合器を使用して、エタノール中に 0.5% のフィブリルを含有する、フィブリル懸濁液を作成した。引き続き 0.1% に希釈した後、プローブ型超音波発振器を用いてフィブリルをさらに分散させた。エタノールを蒸発させてマットを作成した。マットの流体流動特性は不足していた。

実施例 III (比較例)

従来の方法を用いた多孔性フィブリル凝固物の作成

良分散 - フィブリルペーストから超臨界流体を取り除き、低密度型を作成した。n - ペンタン中 0.5% 分散液 50 cc を、圧力の徐放調節ができるようにニードルバルブを備えた、やゝ大きめの容量の加圧容器に仕込む。容器をペンタンの臨界温度 ($T_c = 196.6$) 以上に加熱した後、ニードルバルブを少し開放し、1 時間にわたり超臨界ペンタンを流出させた。

得られたフィブリルの凝固物は、容器の内部の形をしており、0.997% の気孔容積分率に相当する、0.005 g/cc の密度を有する。抵抗は等方性であり、約 2.0 /cm である。マットの流体流動特性は不足していた。

実施例 IV (発明)

フィブリルとガラス繊維から成る複合マットの作成

2 g のフィブリルと 400 ml の DI 水 (0.5% w/w) をまぜ、ワーリング (商標) 混合器中で高速混合した。60 ml の懸濁液を DI 水で 200 ml に希釈し、450 ワットのブランソン (商標) プローブ型超音波発振器で 13 分間高馬力で 100% 衝撃係数で超音波分散して、原料フィブリル分散液を作成した。ワットマン (商標) GF/B ガラス繊維濾紙から円板 (0.25 in 直径、6.6 mg/円板) を打ち抜いた。原料フィブリル分散液の 1 部分とガラス繊維円板を表 1 に示した割合で混合した。

表1：炭素ナノチューブとガラス繊維粒子を
含有する懸濁液

複合体番号	炭素 ナノチューブ 懸濁液	ガラス繊維 (円板の 数量)	DI 水
184-20-1	20 ml	0	80 ml
184-20-2	20 ml	10	80 ml
184-20-3	20 ml	20	80 ml
184-20-4	20 ml	30	80 ml
184-20-5	20 ml	40	80 ml

各100mlの混合液をさらに4分間高馬力で超音波分散させ、47mmミリポアメンブラン濾過器のマニフォールドに設置した0.45 μ m M S I ナイロン濾紙で濾過した。ナイロンメンブランから引き剥がしフェルト状マットに形成したフィブリル/ガラス繊維複合体を、2枚の濾紙にはさみ平滑面形成のための荷重を加えて80 で数時間乾燥した。各マット状円板の面積は10 cm^2 であり、これは濾過器マニフォールドの寸法で決まった。各マットを秤量し、カリパスで厚さ測定をした。そのデータを表2に掲載する。

表2：混合ガラス繊維/CCフィブリルマットのデータ

マット番号	重量 (mg.)	面積 (cm^2)	高さ (mil.)	ガラス重量 (mg.)*	フィブリル重量 (mg.)	ガラス d* g/cc	フィブリル d* g/cc	全体 g/cc
184-20-1	35.3	10	5.5	0.0	35.3	0.00	0.25	0.25
184-20-2	101.37	10	11.5	66.0	35.4	0.23	0.12	0.35
184-20-3	170.75	10	21.5	132.0	38.8	0.24	0.07	0.31
184-20-4	292.85	10	35.0	256.9	36.0**	0.29	0.04	0.33
184-20-5	554.38	10	120.0	518.4	36.0**	0.17	0.01	0.18

* 6. 6 mg/円板

** 3.6 mg全CCに設定

ガラスd* とフィブリルd* は、フィブリルまたはガラス繊維の全重量をマットの全容積で除したものである

各マットの流動特性は、29 inHgに吸引できる真空ポンプに接続した25mm直径のメンブラン濾過器マニフォールドの各マットを通過する水の量を監視して測定した。10 cm^2 のマットを中央に置き、25mm直径の濾過器マニフォールドに締めつけ、流体がマットだけ流れ外周縁に廻らないようにした。流量測定に使用するDI水を、0.45 μ m孔径ナイロン濾紙、0.2 μ m孔径セルロースメンブラン濾紙、そして最後に0.1 μ m孔径セルロースメンブラン濾紙を通して濾過して、流量測定を妨害するかもしれない微量物質を除いた。各マットで、マニフォールド上の貯水室の15mlの容量ラインの上まで満水にし、減圧して流動を開始させた。水の最上端レベルのメニスカスが15mlの印を通過した時、タイマーが作動し、流体のレベルが下部レベルの印まで下がり5mlレベルの印に達した時、時間が記録される。有効濾過面積は約2 cm^2 であった。この方法で、10mlの水が通過する間に、数時点で流体流量を測定した。この方法を、各複合マット並びにワットマン(商

標) G F / B ガラス繊維濾紙のシートに適用した。流量データを表 3 に掲載する。

表 3 : フィブリル/ガラス繊維マットに対する測定した

時間* 対流動容量

濾紙 ml	GF/B	184-20-1	184-20-2	184-20-3	184-20-4	184-20-5
15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
14	-	2.23	3.97	1.02	0.13	-
13	-	5.02	8.07	2.47	0.29	0.08
12	-	7.53	-	3.57	0.45	-
11	-	10.02	-	4.77	0.58	0.17
10	-	12.45	-	5.85	0.72	-
9	-	-	-	6.87	0.87	0.25
8	-	-	-	7.98	1.00	-
7	-	-	-	8.93	-	0.34
6	-	22.45	-	10.00	1.29	-
5	0.03	24.98	34.30	11.02	1.44	0.43

「-」は、測定せず

*時間は分で表す

各濾過マットに対して、流量対時間は直線状であり、マットが目詰まりすることなく、流量は常に一定であることを示した。また、複合マット中のガラス繊維の比率が増すに伴い、流速が増すことが判った。表 3 のデータから判るように、複合マット番号 184 - 20 - 5 で観察された流速は、フィブリル単独で構成されるマットであるマット番号 184 - 20 - 1 のそれに比較して 2 桁に近い大きさであった。

実施例 V (発明)

フィブリルと炭素繊維の複合マットの作成

フィブリルと細断した炭素繊維の複合マットを作成し、流動特性を試験した。2 g のフィブリルと 400 ml の DI 水を混ぜ (0 . 5 %、w / w)、ワーリング混合器中で 5 分間高速で混合した。280 ml の DI 水の 70 ml の懸濁液を添加し、電磁攪拌棒を入れ、この懸濁液を 450 ワットプランソニック (商標) プロープ型超音波発振器を用いて、20 分間攪拌を継続し、フィブリルをより完全に分散させ、350 ml の 0 . 1 % w / w の原料分散液を作成した。細断した炭素繊維 (1 / 8 in に切断した、レノプス、ex - PAN 繊維) を秤量し、表 4 に示した比率で一連の 7 個のピーカーに入れた。

表 4

試料番号	WT 1/8 in 細断炭素繊維	H ₂ O	フィブリル溶液
6	0 mg	100 ml	50 ml
7	50 mg	100 ml	50 ml
8	75 mg	100 ml	50 ml
9	100 mg	100 ml	50 ml
10	125 mg	100 ml	50 ml
11	150 mg	100 ml	50 ml
12	200 mg	100 ml	50 ml

各ビーカーに100mlのDI水と50mlの0.1%フィブリル原料分散液を加えた。7つのビーカーの各々を5分間超音波攪拌し、47mmミリポアメンブラン濾過器マニフォルドに設置した0.45μm孔径ナイロン濾紙で濾過した。メンブラン上に残ったマットを濾紙の間にはさみ、平滑面保持のための荷重を加え、濾紙にはさんだ状態で80℃で一晩乾燥した。各10cm²のマットの重量と厚みを測定し、データ(ナイロンメンブランの重量93.1mgと厚み4.0milを差し引いた)を、各マットの分別組成と共に表5に示した。

表 5

	6	7	8	9	10	11	12
重量 mg	52.6	100.4	131.8	157.3	180.6	204.3	248.1
Mil	10.0	20.5	27.0	36.0	41.0	54.0	66.0
重量 GF	52.6	53.0	53.0	53.0	53.0	53.0	53.0
重量 CF	0.0	48.4	78.8	104.3	127.6	151.3	195.1
% GF	100%	52%	40%	34%	29%	26%	21%
% CF	0%	48%	60%	66%	71%	74%	79%
d' GF	0.21	0.10	0.08	0.06	0.05	0.40	0.03
d' CF	0.00	0.09	0.12	0.12	0.12	0.11	0.12
d 糸	0.21	0.20	0.20	0.17	0.18	0.15	0.15

GF=黒鉛フィブリル

d' GF=マットの全重量で除したフィブリルの重量

d' CF=マットの全重量で除した炭素繊維の重量

先の実施例で説明したように、ナイロンメンブラン上にある、フィブリル/炭素繊維マットを流量測定に使用し、そして流量データを表6に示した。0.45μm孔径のナイロン濾紙の流量はそれ自身極めて高い。従って、その存在は支持されたマットの流量測定に大きな影響を及ぼさない。

表 6

レベル (ml.)	6	7	8	9	10	11	12
15	0	0	0	0	0	0	0
14	2.0	8.5	8.6	2.0	0.8	0.4	0.2
13	4.1	14.3	16.6	3.9	1.8	0.7	0.5
12	6.1	19.0	24.6	5.6	2.8	1.0	0.7
11	-	22.8	32.1	7.2	3.7	1.3	0.9
10	-	26.8	39.2	8.8	4.5	1.6	1.2
9	-	30.8	46.2	10.5	5.4	1.9	1.4
8	-	35.3	54.0	12.1	6.3	2.3	1.6
7	16.3	39.3	-	13.7	7.2	2.5	1.8
6	-	44.2	-	15.2	8.1	2.9	2.1
5	20.6	48.5	-	16.8	9.0	3.2	2.3

各濾紙マットに対し、流速対時間は直線関係を示し、濾紙は目詰まりせず且つ流速は常に一定であることを示した。混ざり物のないフィブリルマットと比較して、2つの低炭素繊維濃度で流速は若干減少し、一方高炭素繊維レベルでは劇的に上昇する。

実施例VI (発明)

電極としてフィブリル/ガラス繊維複合マットの使用

実施例IVで使用したフィブリル/ガラス繊維の複合マットの約5mm×8mmの試料片を剃刀の刃を用いて切り出し、電極の形にした。電極作りは、黒鉛塗料(ラッド社)を用いて5mm×8mmの各試料の一端に長い銅線を接続し、且つエポキシ樹脂で接点を絶縁することも含んだ。銅線はガラススリーブで絶縁され、取り付けマット部にエポキシ樹脂で封じ込め、複合マット部の4mm×4mmの「フラッグ(flag)」を露出して残した。表に示したように各マットから電極を作成した。

表 7

複合体番号	電極番号
184-20-1	184-21-1, 2
184-20-2	184-21-3, 4
184-20-3	184-21-5, 6
184-20-4	184-21-7, 8
184-20-5	184-21-9, 10

複合電極を、E G & G ・ P A R 2 7 3 ポテンシオスタット (potentiostat)、A g / A g C l 参照電極 (バイオアナリティカルシステム社) と単独区画セル中の P t 金網カウンタ－電極 (バイオアナリティカルシステム社) を用いてサイクリックボルタンメトリー (cyclic voltammetry) で試験した。前記セルは、3 m M フェリシアン化カリ、3 m M フェロシアン化カリ、0 . 5 M の $K_2 S O_4$ の水溶液で満たされていた。フェリ / フェロシアナイド・サイクリックボルタモグラム (cyclic voltammogram) は電極組成により変化する特徴をもった酸化還元波を示した。2 5 m V / 秒の走査速度におけるサイクリックボルタモグラムの特性値を表 8 に示した。

表 8

電極番号	厚み * / 面積 **	I _{PA} , mA	E _{PA} , V 対 Ag/AgCl	E _{PC} , V 対 Ag/AgCl
184-21-1	5.5 / 0.140	0.6	0.275	0.225
184-21-3	11.5 / 0.215	1.2	0.295	0.215
184-21-5	21.5 / 0.187	1.4	0.310	0.21
184-21-7	35 / 0.165	2.7	0.380	0.14
184-21-9	120 / 0.210	2.7	0.550	-0.02

* 厚さ mil

** 面積 cm²

フィブリル単独から成る、電極 1 8 4 - 2 1 - 1 は、極く小さい気孔をもつ多孔性電極内で起きるレドックス工程に対する最小のピーク間 (peak to peak) セパレーション・コンシステント (separation consistent) をもつ極めて鋭いピークを示した。陽極と陰極のピーク間のピーク形状とセパレーションは、薄層セルで観察されるものに類似していた。陽極ピーク電流の走査速度依存性は、電極 1 8 4 - 2 1 - 1 ではほぼ直線的依存関係を示すが、電極材料のガラス繊維の部分が增加するに従い、次第に非直線的になる。種々の走査速度で記録された陽極ピーク電流 (m A) を表 9 に示す。

表 9 : ピーク陽極電流 (I_{PA}) (mA) 対走査速度 (mV/秒)

走査速度 mV/sec	Pt ワイヤ (1cmx0.05cm)	184-21-1	184-21-3	184-21-5	184-21-7	184-21-9
5	-	-	-	-	-	0.975
10	-	-	-	-	1.4	1.58
25	-	0.625	1.21	1.45	2.8	2.75
50	0.115	1.08	2.13	2.45	4.4	4.15
100	-	2.03	3.75	4.15	7	5.9

10

実施例VII (発明)

電極としてフィブリル / 炭素繊維複合マットの使用

フィブリルと炭素繊維の複合マットを電極して使用した。炭素繊維は導電性である。前記実施例を用いて、3つのフィブリル / 炭素繊維の複合マットを作成した。比率を表10に示す。

20

表 10 : 電極に用いたフィブリル / 炭素繊維マットの組成

複合体マット番号	電極番号	炭素繊維 (mg)	炭素ナノチューブ (ml, 懸濁液)
184-22-1	184-28-1,2	30	20
184-22-2	184-28-3	60	20
184-22-3	184-28-4,5	120	20

30

実施例VIに記載した方法を用いてフィブリル / 炭素繊維マットから電極を作成した。電極の寸法を以下の表11に掲載する。

表 1 1

電 極	面 積 (cm ²)	厚 み (mil.)
184-28-1	0.146	11
184-28-2	0.118	11
184-28-3	0.182	18
184-28-4	0.175	37
184-28-5	0.193	37

複合電極を、E G & G ・ P A R 2 7 3 ポテンシオスタット、A g / A g C l 参照電極（バイオアナリティカルシステム社）と単独区画セル中のP t 金網カウンター電極（バイオアナリティカルシステム社）を用いてサイクリックボルタンメトリーで試験した。前記セルは、3 m M フェリシアン化カリ、3 m M フェロシアン化カリ、0 . 5 M の K₂ S O₄ と水を含む約 1 5 ml の水溶液で満たされていた。フェリ/フェロシアナイド・サイクリックボルタモグラムは電極組成により変化する特徴をもった酸化還元波を示していた。サイクリックボルタモグラムの特徴点を表 1 2 に示した。

表 1 2 : フィブリル/炭素繊維マット電極における

フェリ/フェロシアナイドのサイクリック

ボルタンメトリーの概要

因 子	Pt ワイヤ	184-28-1	184-28-3	184-28-4
E _{PA}	0.32	0.23	0.290	0.34
E _{PC}	0.15	0.29	0.215	0.17
E _{P-P}	170	60	75	170
I _{PA} , 5 mv/sec, mA	-	-	0.69	-
I _{PA} , 10 mv/sec, mA	-	0.375	1.2	2.9
I _{PA} , 25 mv/sec, mA	0.0663	0.80	2.55	5.3
I _{PA} , 50 mv/sec, mA	0.0875	1.38	4.3	8.2
I _{PA} , 100 mv/sec, mA	0.108	2.38	7.25	12.3

E_{PA} = 2 5 m V / 秒における陽極ピーク電位、V 対 A g / A g C l

E_{PC} = 2 5 m V / 秒における陰極ピーク電位、V 対 A g / A g C l

E_{P-P} = 2 5 m V / 秒におけるピーク間電位セパレーション、m V

I_{PA} = 陽極ピーク電流

炭素ナノチューブ/炭素繊維複合電極の 3 種の全てが、極く小さい気孔をもつ多孔性電極内で起きるレドックス工程に対する最小のピーク間セパレーション・コンシステント (se

10

20

30

40

50

paration consistent) をもつ極めて鋭いピークを示した。陽極と陰極のピーク間のピーク形状とセパレーションは、薄層セルで観察されるものに類似していた。陽極ピーク電流の走査速度依存性は、電極 184-21-1 ではほぼ直線的依存関係を示すが、直線的依存関係からの逸脱が、電極 184-28-3 と 184-28-4 でみられた。各複合マットは、単位面積当たり同一量の炭素ナノチューブを有したが、複合体への炭素繊維の添加は、厚みの増加とそれ故の容積増加の結果になった。多孔性電極内のフェリ/フェロシアナイド溶液量の増加に基づいて期待されるように、ピーク電流と集積電流は電極容量と共に増加した。

これらの結果は、フィブリルマット電極の気孔率が、大きい直径の繊維を用いて複合体形成することにより、および溶液相中の大量の物質にアクセス可能にすることにより変更できることを証明している。さらに、マット中のフィブリルが複合体中で大きい炭素繊維で希釈される故、導電性炭素繊維の使用はフィブリルマットの導電特性を失わない。

炭素繊維の直径は約 7 ~ 8 μm 、フィブリルの直径は約 0.01 μm である。電極 184-28-4 の作成に使用したフィブリルマットは 80% の炭素繊維 (w/w) を含有するが、炭素繊維は全電極表面積に殆ど寄与していない。このことは、電気化学的にアクセス可能な表面積に関連する二重層静電容量充電々流の測定で確認できる。二重層充電々流は、水中に 0.5 M K_2SO_4 だけを含有する電解質中で 10 mV/秒でサイクリックボルタモグラムを記録して測定する。0.0 V 対 Ag/AgCl で測定したサイクリックボルタモグラムの、陰極と陽極スイープ (sweep) 間の全電流差の 1/2 が、二重層充電々流 (i_{dl}) と解釈できる。表 13 のデータから判るように、電極面積とフィブリル質量に対し標準化した二重層充電々流は、電極材料の炭素繊維量が広範囲にわたり変わっても、ほぼ一定である。

表 13

電 極	i_{dl} , mA	面 積	$i_{dl}/$ 面積
184-28-1	0.0075	0.146	0.514
184-28-3	0.0085	0.182	0.466
184-28-4	0.100	0.175	0.572

実施例VIII (発明)

流体通過電極としてフィブリルマットの使用

1 ml 中に 1 mg の濃度の炭素ナノチューブ懸濁水 50 ml を作成した。450 ワットのブランソン・プローブ型超音波発振器を用い、フルパワーで 20% 衝撃係数で 20 分間超音波分散させ、炭素ナノチューブをよく分散させた。分散液を、47 mm ミリポアメンブラン濾過器マニフォールドにセットした 0.45 μm MS I ナイロン濾紙上で減圧濾過した。炭素ナノチューブはフェルト状マットを形成し、これをナイロンメンブランから引き剥がし、そして、平滑性を維持するために荷重をかけ 2 枚の濾紙の間で 80 $^\circ\text{C}$ で 2 時間乾燥した。乾燥した炭素ナノチューブマットの厚み (高さ) はカリパスで測定して 8 mil であった。13 mm のアーチ型パンチを用い、13 mm の円板炭素ナノチューブマットを作成した。

13 mm、プラスチック製、スイニー型メンブラン濾紙ホルダーを用い、メンブラン支持体の上部に直径 13 mm の金製メッシュ (400 メッシュ、ラッド社) を置き、そしてテフロン製熱収縮チューブで絶縁したプラチナワイヤーで電気的接続を行い、電気化学的流動セルを作成した。このワイヤーは、3 電極ポテンショスタット回路のワーキング電極として外部接続のために濾過器ホルダー壁を通して送られた。金製メッシュは、少量のエポキシ樹脂で外縁の周辺に確実に固定した。金製フォイルの細片をリングに組み込み、濾過器ホ

ルダーの下流部、底部に置き、そして、3電極ポテンショスタット回路のカウンター電極として外部接続のために濾過器ホルダー壁を通して導かれたプラチナリードワイヤーと接続した。直径0.5mmの銀ワイヤー製リングを1MHC1中で電気化学的に酸化し、水洗し、濾過器ホルダー壁の上部に置き、ワイヤーの一端を3電極ポテンショスタット回路の参照電極として外部接続のために壁を通して導いた。流動セル上の適宜の外部接点を、EG&E・PAR273ポテンショスタットのワーキング、カウンターおよび参照電極のリード部に接続した。流動セルを交換可能な注射器をもったセージシリンジに接続し、種々の溶液を使用した。最初のバックグラウンドの測定を、静止状態と0.6ml/分の流動状態に対する金製メッシュのサイクリックボルタメトリー反応を0.5MK₂SO₄中で調べた。溶液を、2.5mMフェリシアン化カリ、2.5mMフェロシアン化カリ、10mMKCl、と0.5MK₂SO₄水溶液と交換し、そしてサイクリックボルタモグラムを、静止状態と0.4ml/分の流動状態で記録した。静止、非流動条件下、10mV/秒の走査速度でピーク陽極電流とピーク陰極電流間に0.225mAの差があった。これらの対照実験から、参照電極は流動条件下で安定であり、金製メッシュ支持体によりバックグラウンド電流レベルが決まることが判った。

10

13mmの炭素ナノチューブマット製円板を、金製メッシュの上に置き、さらに濾過器ホルダーに付属したガスケットと濾過器ホルダー上筒部を載せた。2.5mMフェリシアン化カリ、2.5mMフェロシアン化カリ、10mMKClと0.5MK₂SO₄水溶液をセルに流した。静止条件下で記録したフェリ/フェロシアナイド還元・酸化のためのサイクリックボルタモグラムは、金製メッシュ単独で観察されるよりほゞ50倍大きいピーク電流を示した。静止、非流動条件下で10mV/秒の走査速度で、ピーク陽極電流とピーク陰極電流の間に、12mAの差が生じた。さらに、10、20と40mV/秒の走査速度で記録したサイクリックボルタモグラムの形は、炭素ナノチューブマット製電極の気孔構造に取り込まれたフェリ/フェロシアナイド酸化還元に一致した。同様なボルタンメトリーの形が、0.4ml/分のポンピング速度の流動条件下で記録された。結果を図8に示したが、これは実施例8に従い作成した材料の電流-電圧の関係を図式により説明するもので、縦軸は電流を表し、横軸は幾つかの電位走査速度における適用電位を表す。

20

用いた用語と表現は、あくまでも説明のためのものであり、制限のためではない。これらの用語と表現の使用には、それらの構成部分として示し説明すべき同等の特性を排除する意図はない。そして種々の変更は本発明の範囲内で可能であると認識すべきである。

30

【図 1】

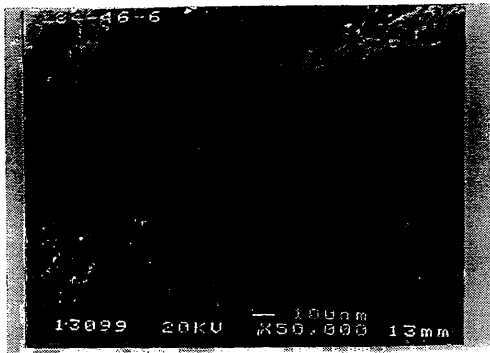


FIG. 1

【図 3】

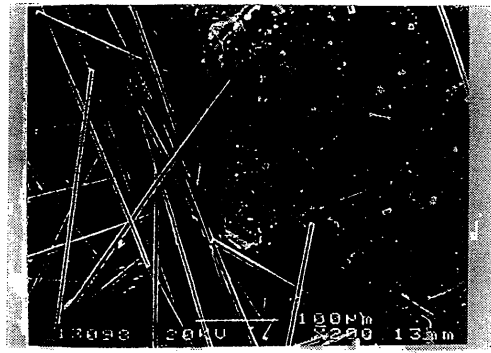


FIG. 3

【図 2】

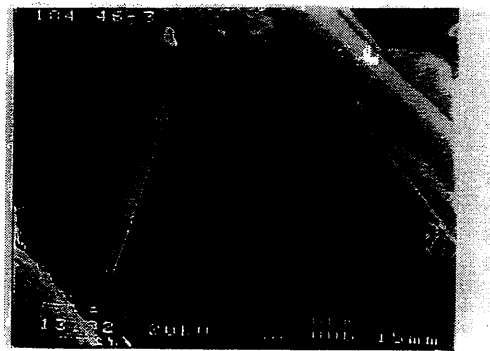


FIG. 2

【図 4】

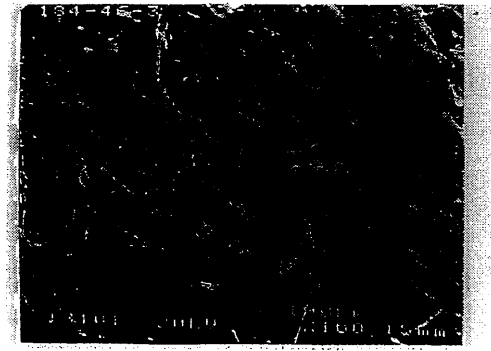
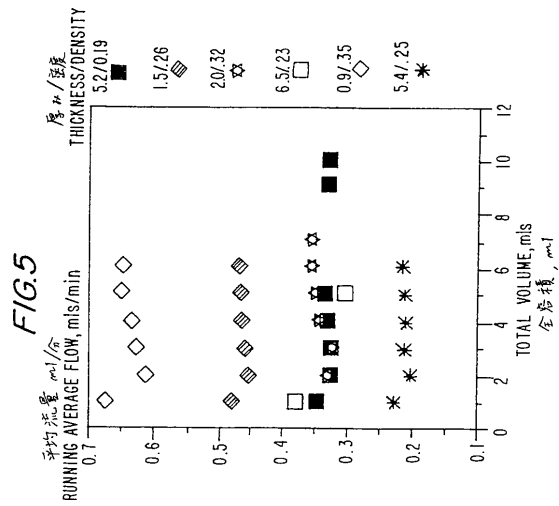


FIG. 4

【図 5】



【図 6】

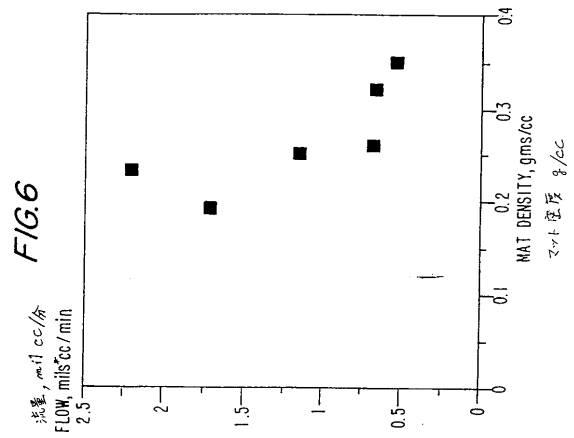


FIG. 7

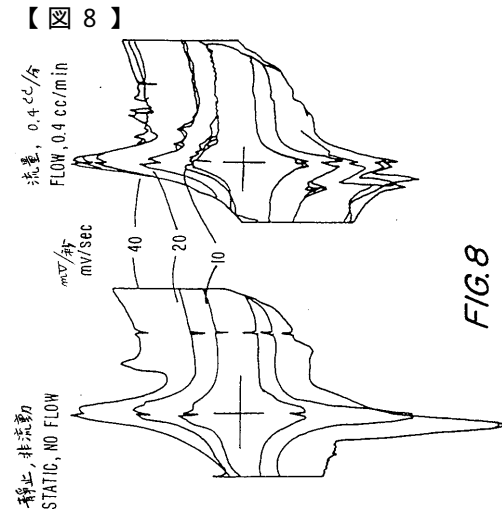
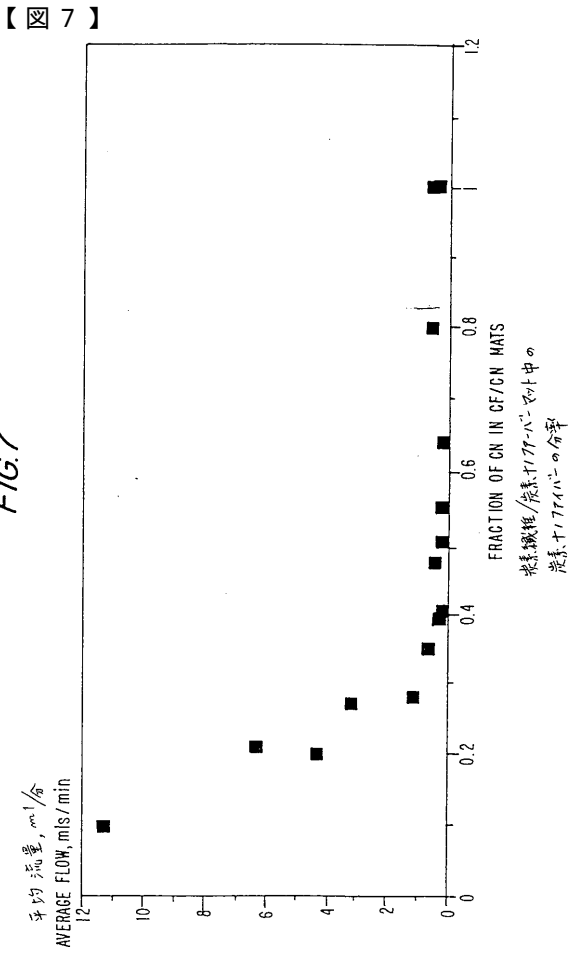


FIG. 8

フロントページの続き

(72)発明者 フィッシャー, アラン

アメリカ合衆国 0 2 1 3 9 マサチューセッツ州ケンブリッジ, アントリム ストリート 8 0

審査官 相田 元

(56)参考文献 国際公開第 9 4 / 0 2 5 2 6 8 (W O , A 1)

特開平 0 2 - 2 9 3 0 1 1 (J P , A)

特開平 0 3 - 0 4 4 4 3 2 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

D04H 1/00 - 18/00

C01B 31/00 - 31/36

H01M 4/96

B01D 15/08

B01D 39/14

B01D 29/00