

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4406676号  
(P4406676)

(45) 発行日 平成22年2月3日(2010.2.3)

(24) 登録日 平成21年11月20日(2009.11.20)

(51) Int.Cl. F I  
**CO8G 61/00 (2006.01)** CO8G 61/00  
**CO8L 65/00 (2006.01)** CO8L 65/00

請求項の数 26 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2003-127114 (P2003-127114)	(73) 特許権者	509015512
(22) 出願日	平成15年5月2日(2003.5.2)		ザイベックス パフォーマンス マテリアルズ、インク。
(65) 公開番号	特開2004-2849 (P2004-2849A)		アメリカ合衆国、43212-1155
(43) 公開日	平成16年1月8日(2004.1.8)		オハイオ州、コロンブス、1255 キニア
審査請求日	平成15年5月2日(2003.5.2)		アーロード、スイート 100
審判番号	不服2006-21420 (P2006-21420/J1)	(73) 特許権者	503162737
審判請求日	平成18年9月25日(2006.9.25)		ユニヴァーサティ、アヴ、ピッツバーグ
(31) 優先権主張番号	60/377920		・アヴ、ザ、カマンウエルス、システム
(32) 優先日	平成14年5月2日(2002.5.2)		、アヴ、ハイア、エデュケーション
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国ペンシルヴェイニア州15
(31) 優先権主張番号	10/318730		260、ピッツバーグ、フィフス・アヴィ
(32) 優先日	平成14年12月13日(2002.12.13)		ニュー 4200番
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100104411
			弁理士 矢口 太郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非共有結合的にナノチューブを機能化するポリマーおよびそのポリマーを用いて非共有結合的にナノチューブを機能化する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも1つの官能性部分を含むポリ(アリーレンエチニレン)ポリマーをナノチューブと非包装的態様において非共有結合的に結合させることを含む、ナノチューブの機能化方法。

【請求項 2】

前記ポリマーとナノチューブを溶媒中で前記ポリマーがナノチューブと非包装的態様において非共有結合的に結合する条件下で混合することをさらに含む請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

溶媒が有機溶媒を含む請求項2に記載の方法。

【請求項 4】

溶媒が水性溶媒を含む請求項2に記載の方法。

【請求項 5】

溶媒が以下のものからなる群：クロロホルム、クロロベンゼン、水、酢酸、アセトン、アセトニトリル、アニリン、ベンゼン、ベンゾニトリル、ベンジルアルコール、プロモベンゼン、プロモホルム、1-ブタノール、2-ブタノール、二硫化炭素、四塩化炭素、シクロヘキサン、シクロヘキサノール、デカリン、ジプロメタン、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールエーテル類、ジエチルエーテル、ジグライム、ジメトキシメタン、N,N-ジメチルホルムアミド、エタノール、エチルアミン、エチルベンゼン、エチレン

グリコールエーテル類、エチレングリコール、エチレンオキシド、ホルムアルデヒド、ギ酸、グリセリン、ヘプタン、ヘキサン、ヨードベンゼン、メシチレン、メタノール、メトキシベンゼン、メチルアミン、臭化メチレン、塩化メチレン、メチルピリジン、モルホリン、ナフタリン、ニトロベンゼン、ニトロメタン、オクタン、ペンタン、ペンチルアルコール、フェノール、1 - プロパノール、2 - プロパノール、ピリジン、ピロール、ピロリジン、キノリン、1, 1, 2, 2 - テトラクロロエタン、テトラクロロエチレン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、テトラリン、テトラメチルエチレンジアミン、チオフェン、トルエン、1, 2, 4 - トリクロロベンゼン、1, 1, 1 - トリクロロエタン、1, 1, 2 - トリクロロエタン、トリクロロエチレン、トリエチルアミン、トリエチレングリコールジメチルエーテル、1, 3, 5 - トリメチルベンゼン、m - キシレン、o - キシレン、p - キシレン、1, 2 - ジクロロベンゼン、1, 3 - ジクロロベンゼンおよび1, 4 - ジクロロベンゼンから選択される請求項 2 に記載の方法。

10

**【請求項 6】**

ポリ(アリーレンエチニレン)ポリマーが、ナノチューブと非包装的態様のスタッキングにより非共有結合的に結合する骨格部分を含む請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 7】**

ナノチューブがカーボンナノチューブである請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 8】**

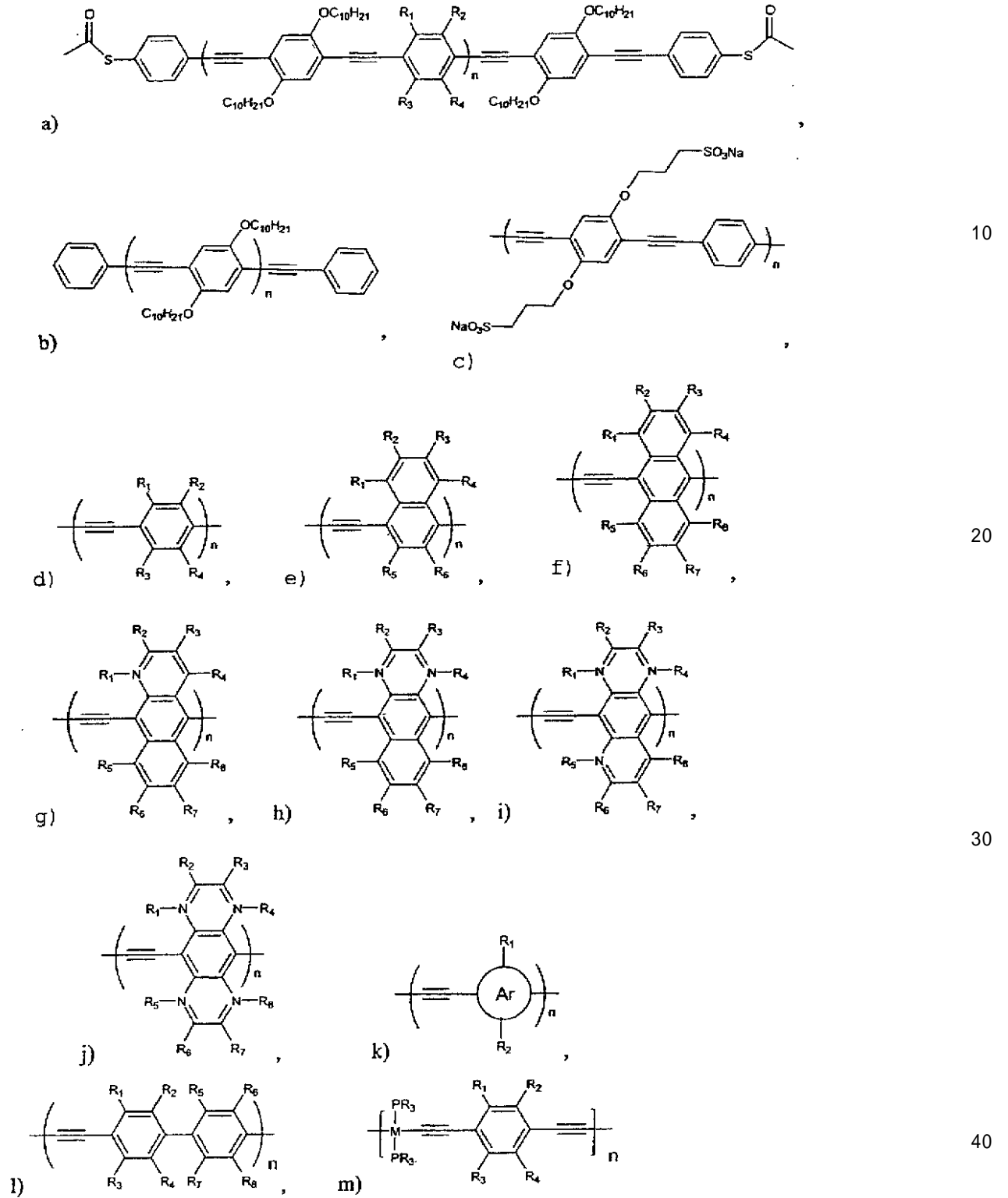
請求項 1 に記載の方法で得られる生成物。

**【請求項 9】**

前記骨格部分が以下のものからなる群：

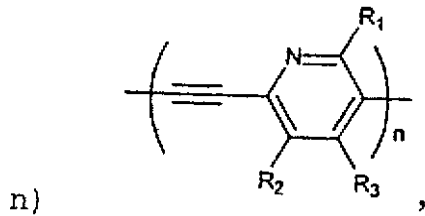
20

## 【化1】



(式中、MはNi、PdおよびPtから選択される)、および

## 【化2】



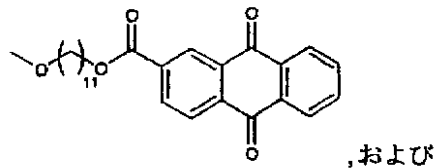
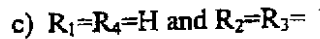
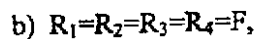
(式中、 $n$ は2より大であるかまたは2であり、上に挙げた骨格部分 a) ~ n) 中の  $R_1$  ~  $R_8$  の各々は官能性部分を表わす) から選択される部分を含む請求項6に記載の方法。

10

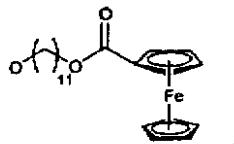
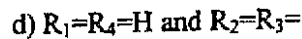
## 【請求項10】

ポリ(アリーレンエチニレン)ポリマーが以下のものからなる群：

## 【化3】



20



から選択される少なくとも4個の官能性部分 ( $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  および  $R_4$ ) を含む請求項9に記載の方法。

30

## 【請求項11】

ポリ(アリーレンエチニレン)ポリマーがポリ(フェニレンエチニレン)を含む請求項1に記載の方法。

## 【請求項12】

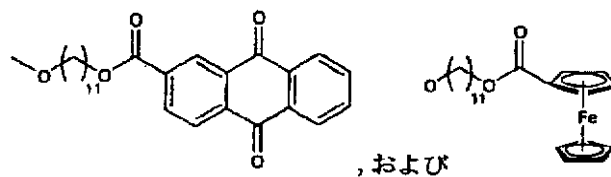
ポリ(アリーレンエチニレン)ポリマーがナノチューブを機能化するための少なくとも1つの官能性部分を含む請求項6に記載の方法。

## 【請求項13】

少なくとも1つの官能性部分が、 $H$ 、 $OC_{10}H_{21}$ 、 $F$ 、

## 【化4】

40



からなる群から選択される請求項12に記載の方法。

## 【請求項14】

機能化が、ナノチューブへ化学的の把手を提供すること、又はナノチューブへセンサー機能を付与することによりなされる請求項1に記載の方法。

50

## 【請求項 15】

少なくとも1種の少なくとも1つの官能性部分を含むポリ(アリーレンエチニレン)ポリマーを少なくとも1種のカーボンナノチューブと溶媒中で混合すること、および前記少なくとも1種のポリ(アリーレンエチニレン)ポリマーが非包装的態様において前記少なくとも1種のカーボンナノチューブと非共有結合的に結合することを含むカーボンナノチューブの機能化方法。

## 【請求項 16】

少なくとも1種のポリ(アリーレンエチニレン)ポリマーが、少なくとも1種のカーボンナノチューブを機能化することをさらに含む請求項 15 に記載の方法。

## 【請求項 17】

少なくとも1種のポリ(アリーレンエチニレン)ポリマーが、少なくとも1種のカーボンナノチューブの表面とスタッキングを介して相互作用する請求項 15 に記載の方法。

## 【請求項 18】

請求項 15 に記載の方法で得られる生成物。

## 【請求項 19】

ナノチューブ、及びそれと結び付いたポリ(アリーレンエチニレン)ポリマーからなる複合体であって、このポリ(アリーレンエチニレン)ポリマーが少なくとも1つの官能性部分を含み、かつ、このポリ(アリーレンエチニレン)ポリマーがナノチューブと非包装的態様で結び付くための骨格部分を含むものである前記複合体。

## 【請求項 20】

骨格部分がナノチューブとの非共有結合によって非包装的態様でナノチューブと結び付く請求項 19 に記載の複合体。

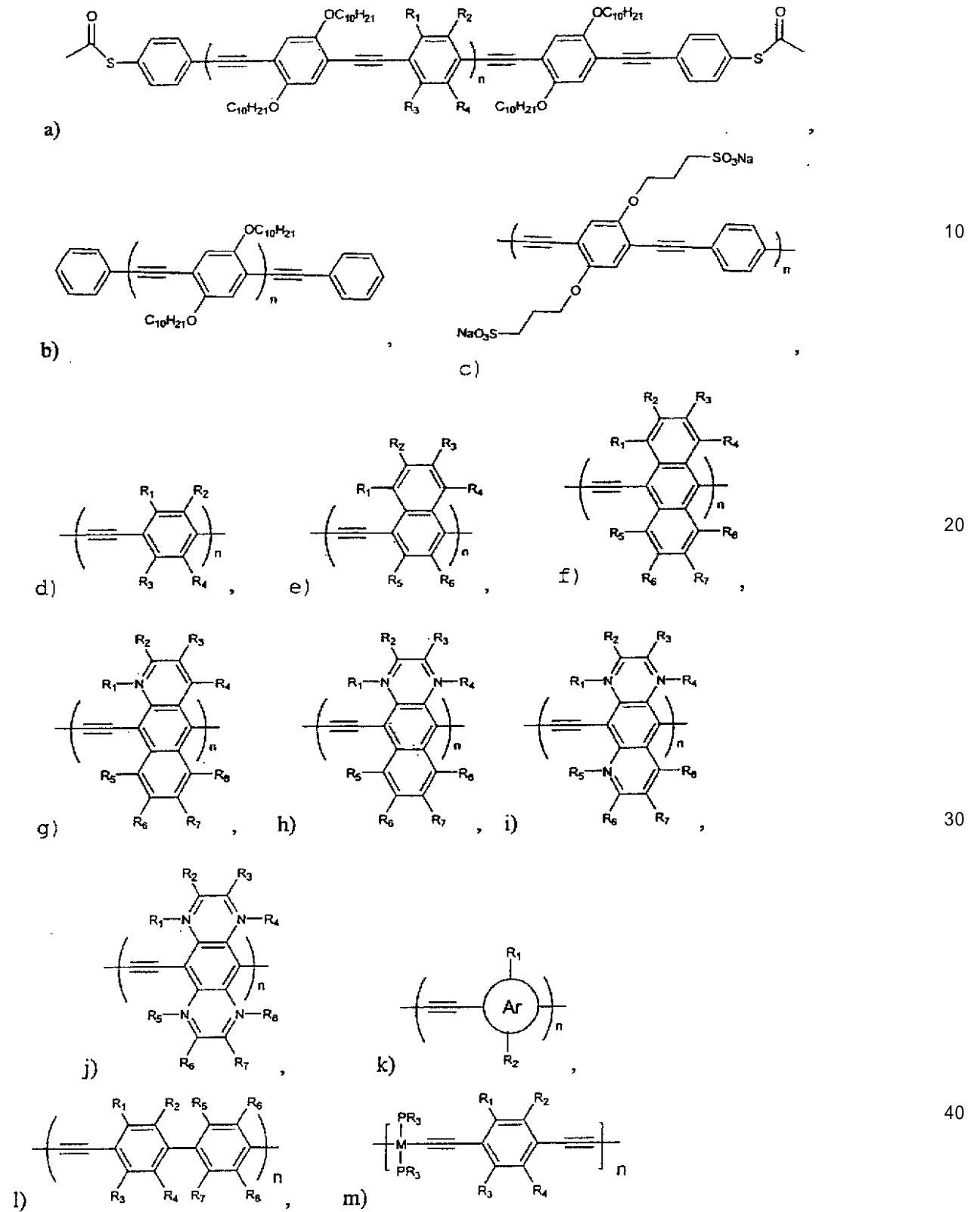
## 【請求項 21】

骨格部分が以下のものからなる群：

10

20

## 【化5】



(式中、MはNi、PdおよびPtから選択される)、および

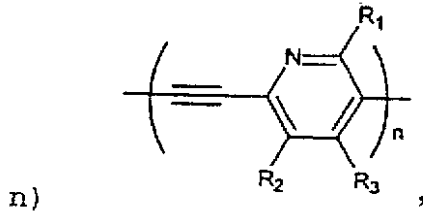
10

20

30

40

## 【化6】



(式中、 $n$ は2より大であるかまたは2であり、上に挙げた骨格部分 a) ~ n) 中の  $R_1$  ~  $R_8$  の各々は官能性部分を表わす) から選択される請求項 19 に記載の複合体。

10

## 【請求項 22】

ポリ(アリーレンエチニレン)ポリマーがポリ(フェニレンエチニレン)を含む請求項 19 に記載の複合体。

## 【請求項 23】

ポリ(アリーレンエチニレン)ポリマーが以下のものからなる群：

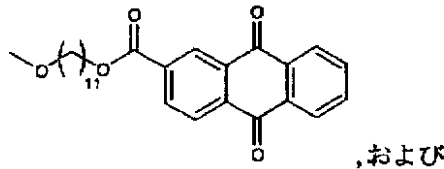
## 【化7】

a)  $R_1=R_4=H$  and  $R_2=R_3=OC_{10}H_{21}$ ,

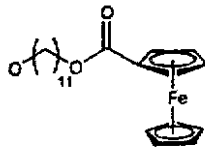
b)  $R_1=R_2=R_3=R_4=F$ ,

c)  $R_1=R_4=H$  and  $R_2=R_3=$

20



d)  $R_1=R_4=H$  and  $R_2=R_3=$



30

から選択される少なくとも4個の官能性部分 ( $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  および  $R_4$ ) をさらに含む請求項 22 に記載の複合体。

## 【請求項 24】

ナノチューブがカーボンナノチューブである請求項 19 に記載の複合体。

## 【請求項 25】

骨格部分がナノチューブとのスタッキング相互作用によりナノチューブの表面に結び付く請求項 19 に記載の複合体。

## 【請求項 26】

40

ポリマーが、ナノチューブを機能化する少なくとも1つの官能性部分をさらに含む請求項 19 に記載の複合体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明はナノチューブの機能化に関する。より詳細には、ナノチューブの機能化のためにナノチューブの側壁に非共有結合的に結合することができるポリマーに関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

関連出願への相互参照

50

本願は、2002年5月2日出願の「ナノチューブ表面の機能化システムおよび方法」( "SYSTEM AND METHOD FOR FUNCTIONALIZATION OF NANOTUBE SURFACES" )と題する米国仮出願第60/377,920号(その開示は言及によって本願に組込まれる)への優先権を主張する。

【0003】

カーボンナノチューブは1枚の六方グラフ用紙を継ぎ目のないチューブとなるように巻いて繋ぎとめたものとして視覚化できる。グラフ用紙上の各ラインは炭素炭素結合を表わし、各交点は炭素原子を表わす。

【0004】

一般に、カーボンナノチューブは細長い管状の物体であり、典型的には周囲に少数の原子しか存在しない。カーボンナノチューブは中空で、線形フラーレン構造を有する。カーボンナノチューブの長さは、分子程度のその直径の数百万倍にもなり得る。単層カーボンナノチューブ(SWNT: single-walled carbon nanotube)と多層カーボンナノチューブ(MWNT: multi-walled carbon nanotube)の両方の存在が認められている。

【0005】

カーボンナノチューブは、その物理的性質が非常に望ましくユニークな組み合わせ(例えば、強度と重量に関して)を有することから、現在、多数の用途が提案されている。また、カーボンナノチューブは電気伝導性も示す。Yakobson, B. I. 他、American Scientist, 85, (1997), 324~337; および Dresselhaus, M. S. 他、Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, 1996, San Diego: Academic Press, pp. 902~905参照。例えば、カーボンナノチューブは銅や金よりも熱および電気の良い良導体であり、鋼のわずか6分の1の重量で鋼の100倍の引張強度を有する。カーボンナノチューブは非常に小さなサイズのものを生産することができる。例えば、ほぼDNA二重らせんサイズ(すなわち、人間の毛髪の太さのほぼ1/50,000)のカーボンナノチューブが生産されている。

【0006】

その優れた特性を考慮すると、コンピュータ回路の構築から複合材料の補強、さらには医薬の送達まで、カーボンナノチューブは様々な用途に適している。その特性の結果として、カーボンナノチューブは、例えば、多くの場合に高い熱伝導性と小寸法および軽量性が要求される超小型電子デバイスへの応用も有用であろう。カーボンナノチューブの有望な用途の1つとして考えられているのは、電子電界放出技術を用いた平面パネルディスプレイにおける使用である(カーボンナノチューブは良い伝導体であるとともに電子放出材ともなり得るためである)。有望な用途としてさらに考えられるものとしては、携帯電話やラップトップコンピュータなどのための電磁遮蔽材、ステルス航空機用のレーダー吸収、ナノエレクトロニクス(新世代コンピュータ用メモリなど)、および高強度で軽量の複合材としての用途などが挙げられる。さらに、カーボンナノチューブは、電気化学的エネルギー貯蔵システム(例えばリチウムイオンバッテリー)およびガス貯蔵システムの領域で有望な候補材料である。

【0007】

カーボンナノチューブを生産するための様々な技術が開発されてきた。例として挙げれば、カーボンナノチューブを形成する方法は、米国特許第5,753,088号および第5,482,601号(これらの開示は言及によって本願に組込まれる)に記載されている。カーボンナノチューブを生産するための3つの最も一般的な手法は、1)レーザー気化法、2)電気アーク法および3)気相法(例えばHiPco(登録商標)プロセス)であり、これらについてはさらに以下に議論する。

【0008】

一般に、「レーザー気化」法は、カーボンナノチューブを生産する際に黒鉛を気化させるためにパルスレーザーを利用する。レーザー気化技術は、A. G. Rinzler 他、A

10

20

30

40

50



pp1. Phys. A, 1998, 67, 29にさらに記載されており、その開示は言及によって本願に組込まれる。一般に、レーザー気化法は、約1.1~1.3ナノメートル(nm)の直径を有するカーボンナノチューブを生産する。こうしたレーザー気化法は一般に非常に低収量のプロセスであり、少量のカーボンナノチューブを生産するのに比較的長い時間を要する。例えば、典型的には1時間のレーザー気化処理でおよそ100ミリグラムのカーボンナノチューブがもたらされる。

#### 【0009】

カーボンナノチューブを生産するための別の手法は、カーボンナノチューブをアーク放電を利用して合成する「電気アーク」法である。例として挙げれば、単層ナノチューブ(SWNT)は、金属触媒と黒鉛粉末の混合物(Ni:Y;C)を満たした黒鉛陽極を用いてヘリウム雰囲気下にアーク放電することによって合成できる(C. Journet他、Nature(ロンドン), 388(1997), 756により詳細に記載されている)。典型的には、こうしたSWNTは、直径が5~20nmの範囲にわたる最密(close-packed)束(または「ローブ」)として生産される。一般に、SWNTは、ファン・デア・ワールス力によって結合した二次元の周期的な三角格子中にきれいに並んでいる。カーボンナノチューブを生産するアーク法は、C. JournetおよびP. Bernier、Appl. Phys. A, 67, 1にさらに記載されており、その開示は言及によって本願に組込まれる。こうした電気アーク法を利用した場合、カーボンナノチューブ直径の平均は典型的にはおよそ1.3~1.5nmであり、三角格子パラメータはおよそ1.7nmである。レーザー気化法と同様に、電気アーク製造法は一般に収量が非常に低く、少量のカーボンナノチューブを生産するのに比較的長い時間を要する。例えば、1時間の電気アーク処理は典型的にはおよそ100ミリグラムのカーボンナノチューブをもたす。

#### 【0010】

より新しくは、ライス大学(Rice University)のRichard Smalleyと彼の同僚は、レーザー気化および電気アーク生産法よりはるかに多量のカーボンナノチューブを生産する別の方法(「気相」法)を発見した。気相法(それはHiPco(登録商標)プロセスと呼ばれる)は、気相触媒反応を利用してカーボンナノチューブを生産する。HiPcoプロセスは、現代の産業プラントにおいて一般的な温度および圧力条件の下で、基礎的な産業ガス(一酸化炭素)を使用して、副生成物が実質的にない比較的少量のカーボンナノチューブをつくり出す。HiPcoプロセスは、P. Nikolaeв他、Chem. Phys. Lett., 1999, 313, 91により詳細に記載されており、その開示は言及によって本願に組込まれる。

#### 【0011】

上記のレーザー気化法および電気アーク法を使用して生産されるカーボンナノチューブの日量が、1日当たりおよそ1グラムであるのに対し、HiPcoプロセスは日量1ポンド(0.454kg)以上のカーボンナノチューブの生産を可能となし得る。一般に、HiPco法は、典型的には、レーザー気化法や電気アーク法で生産されるより相対的に非常に小さな直径を有するカーボンナノチューブを生産する。例えば、HiPco技術によって一般に生産されるナノチューブは、およそ0.7~0.8nmの直径を有する。

#### 【0012】

単層カーボンナノチューブ(SWNT)の分子エンジニアリング(例えば切断、可溶化、化学的機能化、クロマトグラフィー精製、操作および組立て)は、カーボンナノチューブの用途を開拓、開発する際に重大な役割を果たすと期待される。カーボンナノチューブの非共有結合的な機能化は、それが、ナノチューブ本来の特性のほとんどすべてを保持したままカーボンナノチューブ表面(側壁)に顕著な程度の機能性を加える可能性をもたすことから、最近特に注目が高まりつつある。例えば、SWNTはポリマー包装によって有機溶媒および水に可溶性になり(例えば、(a) Dalton, A. B, 他、J. Phys. Chem. B 2000, 104, 10012~10016; (b) Star, A 他、Angew. Chem., Int. Ed. 2001, 40, 1721~1725; (c)

10

20

30

40

50

O'Connell, M. J. 他、Chem. Phys. Lett. 2001, 342, 265~271; 並びにRichard E. Smalleyらによる「ポリマー包装された単層カーボンナノチューブ」(“POLYMER-WRAPPED SINGLE WALL CARBON NANOTUBES”)と題する米国特許公開第2002/0046872号、第2002/0048632号および第2002/0068170号参照)、また、蛋白質不動化用小分子の付着によりナノチューブ表面を非共有結合的に機能化することができる(例えば、Chen, R. J. 他、J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 3838-3839参照)。

#### 【0013】

全長(短縮されていない)カーボンナノチューブは、その高いアスペクト比、小さな直径、軽量、高強度、高い電気伝導性および熱伝導性により、ナノ構造材料用の究極的な炭素繊維と考えられる(Calvert, P. Nature 1999, 399, 210およびAndrews, R. 他、Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 1329参照。これらの開示は言及によって本願に組込まれる)。しかし、カーボンナノチューブ材料は一般的な有機溶媒には不溶である(Ebbesen, T. W. Ace. Chem. Res. 1998, 31, 558~556参照。その開示は言及によって本願に組込まれる)。

#### 【0014】

カーボンナノチューブの共有結合による側壁機能化はカーボンナノチューブの有機溶媒中への溶解をもたらし得る。なお、「溶解」と「可溶化」は本願では交換可能に使用されることに注目されるべきである。Boul, P. J. 他、Chem. Phys. Lett. 1999, 310, 367およびGeorgakilas, V. 他、J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 760~761参照。その開示は言及によって本願に組込まれる。このアプローチの欠点は、カーボンナノチューブ本来の特性が共有結合的な側壁機能化によって著しく変えられてしまうということである。

#### 【0015】

カーボンナノチューブはまた、ポリマー包装によって有機溶媒および水に可溶性とすることができる。Dalton, A. B. 他、J. Phys. Chem. B 2000, 104, 10012~10016; Star, A. 他、Angew. Chem., Int. Ed. 2001, 40, 1721~1725; O'Connell, M. J. 他、Chem. Phys. Lett. 2001, 342, 265~271; 並びにRichard E. Smalleyらによる「ポリマー包装された単層カーボンナノチューブ」(“POLYMER-WRAPPED SINGLE WALL CARBON NANOTUBES”)と題する米国特許公開第2002/0046872号、第2002/0048632号および第2002/0068170号参照(これらの開示すべては、言及によって本願に組込まれる)。カーボンナノチューブのこうしたポリマー包装の例を図1A~1Cに示す。ポリマー包装では、ポリマーがカーボンナノチューブの直径のまわりを「包む」。例えば、図1Aは、単層ナノチューブ(SWNT) 101のまわりのポリマー包装102Aおよび102Bの例を示す。図1Bは、SWNT 101のまわりのポリマー103Aおよび103B包装の例を示す。図1Cは、SWNT 101のまわりのポリマー104Aおよび104B包装の例を示す。図1A~1Cの各例でのポリマーが、同一であることに注意すべきである。また、これらの図は、生じるポリマー包装のタイプがランダムである(例えば、同一のポリマーが、図1A~1Cの各々において異なる仕方でカーボンナノチューブを包んでいる)ことを示している。

#### 【0016】

このアプローチの1つの欠点は、HiPcoプロセスによって生産された小さな直径の単層ナノチューブの包装では、ポリマーに高歪みのコンホメーションが要求されるため、ポリマーによる包装が非常に非能率的であるということである。例えば、これらのポリマー包装アプローチでは、有機溶媒中、約0.1mg/mlのSWNT<sub>HiPco</sub>(すなわち、HiPcoプロセスによって生産されたSWNT)のみ可溶化可能である。SWNT<sub>HiPc</sub>

10

20

30

40

50

。は現在高純度かつ大規模に生産され得る唯一のSWNT材料である。さらに、ポリマー包装は、官能基（これはポリマーに沿って配置され得るものである）の間隔について制御を与えるものではない。すなわち、ポリマーがナノチューブを包む際、図1A～1Cの例に示すようにそれはランダムな態様をとるため、ポリマーに含まれ得る官能基の間隔は無制御となる。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、ナノチューブを機能化する方法、ナノチューブを機能化するためのポリマー、およびポリマーがナノチューブで非共有結合的に結合される場合、形成され得る構成物による組成物を対象とする。本発明の実施形態は、カーボンナノチューブなどのナノチューブを機能化するための新しいアプローチを提供する。

10

【0018】

【課題を解決するための手段】

本発明のある実施形態によれば、カーボンナノチューブ表面は、機能（官能基）結合ポリマーによって非包装的な態様で機能化される。本明細書において、「非包装的」とはナノチューブの直径を包む(envelope the diameter)のではないことを意味する。したがって、「非包装的態様」においてナノチューブにポリマーを結び付けることには、ポリマーをナノチューブの直径にわたって完全に包む以外、ポリマーのナノチューブへのどのような結合も含まれる。本発明のある実施形態について記述する場合、非包装的態様はさらに定義されかつ/または限定され得る。例えば、本発明の好ましい実施形態では、ポリマーは（例えば -スタッキング相互作用(-stacking interaction)によって)ナノチューブと結合し得るが、この場合、ポリマー骨格は実質的にナノチューブの長手方向に沿って延びており、ポリマー骨格のいずれの部分もポリマー骨格の他の部分との関係においてナノチューブ直径の半分以上にわたって延びることはない。

20

【0019】

様々な実施形態は、非包装的態様でカーボンナノチューブと結び付くポリマーを提供する。より具体的には、その直径の周りではなく、実質的にナノチューブの長手方向に沿ってカーボンナノチューブと結び付くのに適した、比較的剛性な骨格を含む、様々なポリマーの実施形態が提供される。好ましいポリマーでは、ポリマー骨格とナノチューブ表面との間の主要な相互作用は、平行スタッキングである。このような相互作用は、ナノチューブと非共有結合的に結合する（あるいは、別なかたちで結び付く）ポリマーをもたらし得る。本発明の実施形態において利用できる官能基と結合した剛性なポリマーの例としては、（これらに限定されるものではないが）ポリ（アリーレンエチニレン）およびポリ（3-デシルチオフェン）が挙げられる。本発明のある実施形態によれば、ポリマーは、ナノチューブを機能化するために骨格から延びる少なくとも1つの機能性（官能基）部分をさらに含む。

30

【0020】

本発明の1つの実施形態では、ナノチューブを機能化するためのポリマーが開示される。ポリマーは非包装的態様で、ナノチューブと非共有結合的に結合する骨格部分を含む。ある実施態様では、ポリマーは、ナノチューブを機能化するためにさらに少なくとも1つの官能性部分を含み得る。

40

【0021】

本発明の別の実施形態においては、ナノチューブを機能化する方法が開示される。この方法は、非包装的態様でナノチューブに非共有結合的に結合するポリマー（ここでポリマーはナノチューブを機能化するための少なくとも1つの官能性部分を含む）をナノチューブと混合することを含む。本明細書において、「混合」は「加える」こと、「組み合わせる」こと、および少なくとも1つのナノチューブに少なくとも1つのポリマーを提示する同様の用語を包含するように意図される。

【0022】

50

別の実施形態では、カーボンナノチューブを可溶化する方法が提供される。この方法は、溶媒中で少なくとも1つのカーボンナノチューブを少なくとも1つのポリマーと混合することを含む。ある実施形態では、溶媒は有機溶媒を含んでもよく、他の実施形態では、溶媒は水性溶媒を含んでもよい。この方法は、スタッキングによって少なくとも1つのカーボンナノチューブの表面と相互作用する少なくとも1つのポリマーをさらに含む。ある実施形態では、その少なくとも1つのポリマーがその少なくとも1つのカーボンナノチューブを機能化する。

#### 【0023】

さらに別の実施形態においては、組成物が提供される。組成物は、ナノチューブと結び付くポリマーを含む（ここでポリマーは非包装的態様でナノチューブと結び付く骨格部分を含む）。好ましくは、ポリマー骨格部分は、ナノチューブと共有結合的に非包装的態様においてナノチューブと結び付く。例えば、ポリマー骨格は、ナノチューブ表面とのスタッキング相互作用によってナノチューブ表面に結び付くことができる。

#### 【0024】

以上、以下に続く本発明の詳細な記述がよりよく理解されるように、本発明の特徴および技術的な利点をやや広汎に概説した。本発明の特許請求の範囲の主題を形成する本発明のさらなる特徴および利点について、以下に述べる。ここに示す着想および具体的実施形態は、本発明と同一の目的を実行するために他の構造を修正しまたは設計する基礎として、容易に利用され得ることは当業者に理解されるべきである。また、そのような同等な構成が本発明の特許請求の範囲に記載される発明の思想および範囲から外れないことも当業者は理解するべきである。本発明に特徴的であると考えられる新規な特徴は、構成および操作方法のいずれについても、本発明の他の目的および利点とともに、以下の記載を添付図面と関連付けて考慮することにより一層よく理解されるであろう。しかし、各図面は例示および説明の目的のみにおいて提示されるものであり、本発明の範囲を限定する定義として意図したものではない点は明らかに理解されるべきである。

#### 【0025】

本発明をより完全に理解するために、添付図面に関連して以下の説明が参照される。

#### 【0026】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の様々な実施例を上記図面に関して説明する。本発明の実施形態は、ナノチューブを機能化する新たなアプローチを提供する。このアプローチは、カーボンナノチューブ表面が官能基結合ポリマーによって非包装的態様において機能化できるという発見に基づく。有利には、本発明のある実施形態はナノチューブの有機溶媒中での機能化を可能にし、ある実施形態ではナノチューブの水性溶媒中での機能化を可能にし得る。

#### 【0027】

例えば、図2A～2Bには非包装的態様においてカーボンナノチューブと（例えば、非共有結合的結合で）結び付くポリマーの例示的分子モデルを示す。図2Bは図2A中に示すようにして得られる図2Aの断面図である。この例に示すように、カーボンナノチューブ（より具体的にはこの例では単層ナノチューブ）201は、これと非包装的態様において結び付くポリマー202を有する。

#### 【0028】

ポリマー202は比較的剛性な骨格203を含み、これは、カーボンナノチューブ201に対し、その直径の周りにではなく実質的にカーボンナノチューブ201の長手方向に沿って結び付く。したがって、ポリマー202は、非包装的態様で（それは、様々な理由（そのうちのいくつかは本明細書でより詳細に説明する）から有利である）カーボンナノチューブ201と結び付く。この例では、骨格203はナノチューブ201と（例えば、ナノチューブとのスタッキング相互作用によって）結び付き、ここで、こうした骨格203は、実質的にナノチューブ201の長手方向に沿って伸びており、ポリマー骨格203のいずれの部分もポリマー骨格203の他の任意の部分に対してナノチューブ直径の半分（half-diameter）を越えて伸びることはない。例えば、骨格203は十分

に剛性であるため、そのどの部分も、少なくとも骨格 203 の一部がナノチューブ 201 と結び付いている位置 206 から見てナノチューブ 201 の直径の半分（または「赤道線」）205 を越える程度まで曲がることがない。本発明の実施形態に従って実施できる様々な骨格 203 の具体的剛性は様々に変わり得るが（例えば、実施形態によっては、そのような骨格 203 の一部は直径の半分 205 を越えて曲がっていてもよいが、その他の部分はナノチューブ 201 の位置 206 に沿っている）、このような骨格 203 は好ましくは、十分に剛性であって、ナノチューブ 201 を包まない（つまり、完全に直径を包むことがない）。もちろん、図 2A ~ 2B の例で示されるように、ポリマー 202 の一部（例えば機能性（官能性）の延長部分 204A および 204B）は、ナノチューブ 201 の直径のほぼ全体またはその一部に沿って延びていてもよいが、ポリマー 202 の骨格 203 は、好ましくは、ナノチューブ 201 の直径を包むことがない程度に十分に剛性である。

10

**【0029】**

ポリマー 202 は、さらに機能性（官能性）の延長部分 204A および 204B（それはカーボンナノチューブ 201 を機能化するための所望の官能基のうちいずれを含んでもよい）など骨格 203 から延びる様々な機能性（官能性）の延長部分を含んでもよい。本明細書においてさらに説明するように、本発明の実施形態では、カーボンナノチューブ 201 を可溶性にする、カーボンナノチューブ 201 をセンサー（例えば生物学的センサー）として機能させるおよび/またはカーボンナノチューブ 201 上に「化学的把手」を設けるなど（但し、これらに限定されない）様々な所望の態様のうちいずれかによってカーボンナノチューブ 201 を機能化するのに適した官能基をポリマー 202 に含む。

20

**【0030】**

ポリマーに包まれた（図 1A ~ 1C の）カーボンナノチューブの調製と比較して、本発明の実施形態の非包装アプローチは、1 の骨格（または他の選択された骨格）および側鎖の長さおよび構成を正確に変えることにより、カーボンナノチューブ表面上の官能基間隔についてのよりよい制御を可能にするはずである。この戦略は、カーボンナノチューブ表面における（半）部位制御的な非共有結合的官能基付与に扉を開く。こうした機能化によりカーボンナノチューブ表面に多数の中性およびイオン性の官能基を導入し得る。それはカーボンナノチューブの操作および組立てに「化学的把手」をもたらすことになり、化学的センシングおよび生物学的センシングなどの様々な領域への応用を可能にする。

30

**【0031】**

したがって、非包装的態様においてカーボンナノチューブ 201 と（例えば スタッキング相互作用によって）結び付くポリマー 202 の 1 つの利点は、機能性（官能性）の延長部分 204A および 204B などの官能基をそうした官能基の間隔を正確にコントロールする所望のやり方で、骨格 203 に沿って配置できることである。包装的態様でカーボンナノチューブと結び付くポリマーでは、その間隔はポリマー包装に依存するのでポリマー上に配置された官能基の相対的な間隔をコントロールすることははるかに困難になる。骨格 202 に沿ったこうした官能基の間隔をコントロールすることにより、官能基が互いに、またはカーボンナノチューブ 201 と、および/または官能基がさらされるかもしれない他の要素と、どのような場合に/どのように相互作用するかについて、より多くのコントロールを提供することができる。

40

**【0032】**

カーボンナノチューブのこのような非共有結合的機能化の別の利点は、ナノチューブ本来の特性のほとんどすべてを保存しつつカーボンナノチューブ表面（側壁）に顕著な機能性を加え得る点である。すなわち、上記のように、カーボンナノチューブには、例えば強さ、重量、電気的な伝導性などに関する物理的性質について非常に望ましくユニークな組み合わせがある。したがって、ナノチューブ特性のほとんどすべてを保存しつつカーボンナノチューブを機能化し得るということは、多くの点で有利である。例えば、ある応用例では、カーボンナノチューブは可溶性になり、少なくとも部分的にはナノチューブによってもたらされる所望の特性を有する物質（すなわち「材料」）の所望の組成物の形成に使用できる。すなわち、本発明のある実施形態におけるポリマーは、ナノチューブを可溶性に

50

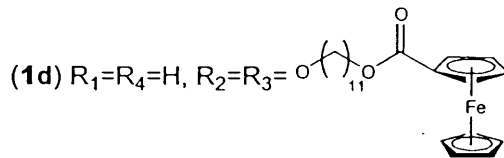
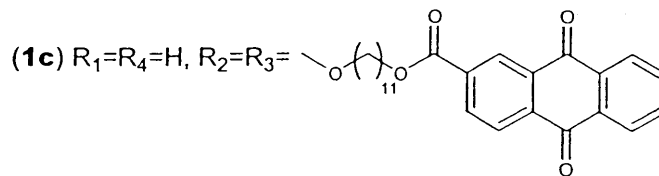
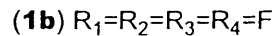
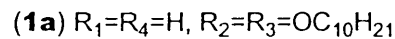
する適当な官能基を含んでもよい。

【0033】

カーボンナノチューブを機能化する手法の例として、我々は、官能基の結合した剛性なポリマーであるポリ(アリーレンエチニレン)(本明細書では「1」、「3」、「4」とも呼ぶ)(Bunz, U. H. F. Chem. Rev. 2000, 100, 1605~1644およびMcQuade, D. T. 他, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 12389~12390参照。なお、これらの開示は言及によって本願に組込まれる)およびポリ(3-デシルチオフェン)(本明細書では「2」とも呼ぶ)を使用した研究を行なった。図3A~3Cは本発明の実施形態である例示的ポリマー構造を示す。より具体的には、図3Aは、非共有結合的に非包装的態様においてカーボンナノチューブと結合するために使用され得る例示的なポリ(アリーレンエチニレン)(ラベル「1」が付されている)ポリマー構造を示す。図3A中で示される例示ポリマー構造は官能性の延長部 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ を含み、これらは選択的な例として、以下の1a、1b、1cまたは1dとして実施することができる。

10

【化8】



20

30

【0034】

図3Bは、非共有結合的に非包装的態様においてカーボンナノチューブと結合するために使用され得る別の例示的ポリ(アリーレンエチニレン)(ラベル「3」が付され、本明細書では「3」と呼ばれる)ポリマー構造を示す。さらに、図3Cは、非共有結合的に非包装的態様においてカーボンナノチューブで結合するために使用され得る別の例示的ポリ(アリーレンエチニレン)(ラベル「4」が付され、本明細書では「4」と呼ばれる)ポリマー構造を示す。図3A~3Cに示す例示的ポリマー構造1、3および4は、ポリ(フェニレンエチニレン)構造であるが、その他のポリ(アリーレンエチニレン)型構造も本発明の実施形態に従って使用することができる点は理解されるべきである。

【0035】

図2A~2Bに示す例と同様に、図3A~3Cの例示ポリマー構造は、非包装的態様においてカーボンナノチューブと非共有結合的に結合するために実施することができる。実際、図2A~2Bの例示的分子モデルは、上記図3Aのポリマーの実施例1aを示し、具体的にはこれは、 $1a_{n=1.5}$ -SWNT<sub>(6,6)</sub>複合体(つまりアームチェア型SWNT)を示す(ここでnは繰り返し数である)。本発明は、カーボンナノチューブを機能化するために上に示した1a、1b、1cおよび1d(またはポリマー構造3および4の官能基)の例示的官能基に限定されるようには意図しておらず、現在カーボンナノチューブを機能化するものとして知られているもの、あるいは今後開発されるそうした官能基のいずれも、本発明の実施形態に従って使用され得る点が理解されるべきである。好ましくは、ポリマーに含まれる官能基はカーボンナノチューブ本来の特性を実質的に変化させない。また、

40

50

例示的官能基 1 a ~ 1 d は、カーボンナノチューブを可溶性にするが、例えば、化学的把手の付与や生物学的センシングなどナノチューブをなんらかのかたちで機能化する様々な他のタイプの官能基が含まれ得る点が理解されるべきである。

【0036】

図4は、非包装的態様においてカーボンナノチューブと非共有結合的に結合するために実施され得るポリマー構造の別の例を示す。より具体的には、図4は、本発明のある実施形態において実施され得る高度に位置規則的 ( r e g i o r e g u l a r ) な頭尾ポリ ( 3 - デシルチオフェン ) ( ラベル「2」が付されている ) の1つの例示的構造を示す。

【0037】

これまでの仕事 ( Dalton , Star , および O ' Connell , M . J . ら参照 ) とは対照的に、上記の1、2、3および4の骨格は剛性で、SWNTの周りを包むことができず、ポリマー骨格とナノチューブ表面の間の主要な相互作用は平行スタッキングである。さらに、下記の例示的骨格5 ~ 18も剛性でありナノチューブを包み込まず、ポリマー骨格とナノチューブ表面と間の主要な相互作用は平行スタッキングである。平行スタッキングは非共有結合的結合の1つのタイプである。Chen , R . J . 他、J . Am . Chem . Soc . , 2001 , 123 , 3838 ~ 3839 参照。その開示は言及によって本願に組込まれる。本明細書に示すある種の手法は、こうしたポリマーを利用して有機溶媒 (  $\text{CHCl}_3$ 、クロロベンゼンなど ) 中での様々なタイプのカーボンナノチューブ機能化を可能にする。

【0038】

新しいポリマー ( 1 a - 1 ,  $n_{\text{average}} = 19.5$  ; 1 a - 2 ,  $n_{\text{average}} = 13$  ; 1 b ,  $n_{\text{average}} = 19$  ; 1 c ,  $n_{\text{average}} = 19$  ; 1 d ) が、既知の方法によって合成され同定された。Bunz , U . H . F . Chem . Rev . 2000 , 100 , 1605 ~ 1644 参照。その開示は言及によって本願に組込まれる。この研究では3種類のSWNTを使用した：1) 精製HiPco-SWNT ( 「SWNTs<sub>HiPco</sub>」 ; Carbon Nanotechnology社製 ) ; 2) 精製レーザー成長精製SWNT ( 「SWNTs<sub>laser</sub>」 ) ; および3) 精製電気アーク成長精製SWNT ( 「SWNTs<sub>arc</sub>」 ) である。1 a - SWNTs<sub>HiPco</sub> 複合体の調製手順の例は以下の通り：14.7 mg のSWNTs<sub>HiPco</sub> を29.4 ml  $\text{CHCl}_3$  中30分間超音波処理し不溶な固体の見られる不安定な懸濁液を得た。次いで、14.7 mg の1 a を加えると、ほとんどの可視的な不溶固体は激しい振とうのみで可溶になった。得られた溶液をさらに10 ~ 30分間超音波処理すると、10日以上にわたって検知可能な固体沈殿のない黒色の安定した溶液が得られた。この黒色の非飽和カーボンナノチューブ溶液は見た目には非分散的であり、さらに長期間 ( 例えば、10日以上 ) 放置しても沈殿を生じなかった。生成物をPTFE薄膜ろ過 ( 孔径0.2 ~ 0.8  $\mu\text{m}$  ) によって回収し、 $\text{CHCl}_3$  で洗浄し、真空下に室温で乾燥して20.6 mg の黒い固体自立フィルム ( バッキー ( bucky ) 紙 ) を得た。

【0039】

私の2 - SWNTs<sub>HiPco</sub>、1 c - SWNTs<sub>HiPco</sub>、1 b - SWNTs<sub>HiPco</sub>、1 d - SWNTs<sub>HiPco</sub>、3 - SWNTs<sub>HiPco</sub>、1 a - SWNTs<sub>laser</sub> および1 a - SWNTs<sub>arc</sub> についての研究における手順は1 a - SWNTs<sub>HiPco</sub> についての上記手順と似ている。調製したままのSWNTs<sub>HiPco</sub> およびCVD成長多層カーボンナノチューブ ( MWNNT ) も $\text{CHCl}_3$  中で同様に機能化 ( 例えば、可溶化 ) できる。しかし、調製したままのSWNTs<sub>arc</sub> は同様の手順を用いると不安定な懸濁液となってしまう。これはおそらく、ナノチューブの上のアモルファスカーボンコーティングが1とナノチューブ表面間の効率的な - 相互作用を妨げるためであろう。

【0040】

PTFE薄膜ろ過および $\text{CHCl}_3$  洗浄ステップは遊離の1 a を除去するために用いた。重量増加からは、最終生成物中の1 a : SWNTs<sub>HiPco</sub> 重量比 (  $WR_{\text{final}}$  ) は約0.38 ~ 0.40 であると評価される。これは $WR_{\text{initial}}$  に依存しない。例えば3種類の1 a : SWNTs<sub>HiPco</sub> 反応におけるWRデータは以下の通りである：1)  $WR_{\text{initial}} = 1$

10

20

30

40

50

. 00、 $WR_{final} = 0.40$ 、2)  $WR_{initial} = 0.40$ 、 $WR_{final} = 0.38$ 、3)  $WR_{initial} = 0.40$ 、 $WR_{final} = 0.39$ 。この評価はまだ粗いが、 $CHCl_3$ 中で「1」が単なる混合物ではなく、カーボンナノチューブとの安定かつ不可逆的に結合した複合体を形成し得ることを強く示唆する。

#### 【0041】

図2A~2Bで示される1a-SWNT<sub>(6,6)</sub>の例示的な分子構造がモデリングによって得られた。1a<sub>n=1.5</sub>-SWNT<sub>(6,6)</sub>複合体構造をUFF実験によるポテンシャルを使用して完全に最適化した。このモデルにより、かつ立体効果を考えれば、おそらく、1個のポリマーが1つのSWNT<sub>HiPco</sub>(直径0.7~0.8nm)の1ポリマー長当たりと複合しているであろう。この仮定に基づく1a:SWNT<sub>HiPco</sub>のWR計算値は約0.5~0.6であり、これは実験値 $WR_{final}$ (0.38~0.40)よりわずかながら高い。この違いはナノチューブローブの存在およびSWNT<sub>HiPco</sub>中の金属触媒などの不純物から生じるのかもしれない。SWNT<sub>laser</sub>(直径1.1~1.3nm)およびSWNT<sub>arc</sub>(直径1.3~1.5nm)の場合、1ポリマー長当たり2個のポリマーが1つのSWNTと複合している可能性がある。SWNT<sub>HiPco</sub>と比較して、SWNT<sub>laser</sub>およびSWNT<sub>arc</sub>は純度が低い。

#### 【0042】

図5に示すように、遊離の1a(4.05)のそれと比較して、1a-SWNT<sub>HiPco</sub>の<sup>1</sup>HNMRスペクトルでは、芳香性基およびナノチューブ表面に最も近い(closest)CH<sub>2</sub>基(C<sub>1</sub>)が顕著な高磁場側シフト(3.51)を示している。すなわち、図5は、遊離1aの<sup>1</sup>HNMRスペクトル(300MHz、CDCl<sub>3</sub>)を示す第1のグラフ501および得られた1a-SWNT<sub>HiPco</sub>の<sup>1</sup>HNMRスペクトル(300MHz、CDCl<sub>3</sub>)を示す第2のグラフ502を示す。カーボンナノチューブには大きな反磁性環電流の存在を立証する理論的な証拠が以前からある。痕跡量の水の存在により、我々は、C<sub>2</sub>基の化学シフトを決定しなかった。他のCH<sub>2</sub>基については実質的な変化は観察されず、ポリマー骨格はスタッキングを介してナノチューブ表面にしっかりとくっついているが、1aの側鎖(C<sub>3</sub>~C<sub>10</sub>)は溶液中において比較的自由であることを示している。ナノチューブ表面に緊密に結び付いているフェニレン基の信号は広すぎて検知することができない。1a-SWNT<sub>laser</sub>の<sup>1</sup>HNMRスペクトルは同様の結果を与える。

#### 【0043】

本発明の好ましい実施形態は、ナノチューブ本来の特性のほとんどすべてを保持しつつカーボンナノチューブを機能化するポリマーを提供する。例えば、図6Aは、SWNT<sub>HiPco</sub>(ポリマーが結び付いていない場合)の薄膜可視スペクトルおよび薄膜近赤外(IR)スペクトルの例をグラフで示すものである。図6Bは、1a-SWNT<sub>HiPco</sub>薄膜可視スペクトルおよび薄膜近赤外(IR)スペクトルの例をグラフで示すものである。薄膜可視スペクトルおよび薄膜近赤外(IR)スペクトルによれば、(図6Bの)1a-SWNT<sub>HiPco</sub>のバンド構造は(図6Aの)SWNT<sub>HiPco</sub>本来のスペクトルと非常に近いことを示しており、これはSWNT<sub>HiPco</sub>の電子構造がポリマーとの複合体形成に基本的に影響されないことを示している。吸収スペクトルおよびラマンスペクトルの両者からは、1a-SWNT<sub>HiPco</sub>中の電荷移動はわずかであると考えられる。(図6Bの)1a-SWNT<sub>HiPco</sub>のスペクトルには、3.5~2eVの間で(図6Aの)SWNT<sub>HiPco</sub>のものとは異なる非常に広い信号(これは、ナノチューブ複合体中の1aの最低のエネルギー吸収から発生すると推測される)が存在する点に注目すべきである。

#### 【0044】

1-SWNT<sub>HiPco</sub>複合体で作られたバッキー紙(引張強度=28.3MPa;ヤング率=4.5GPa)は、純粋なSWNT<sub>HiPco</sub>で作られたバッキー紙(引張強度=9.74MPa;ヤング率=0.26GPa)と比較して、機械的性質が著しい改善を示している。よりよく比較するために、これら両方のタイプのバッキー紙を(高温焼きなましをせずに)同じ室温薄膜ろ過プロセスによって生産した。これは、「1」がより効果的な相互作用によってナノチューブ間の結合を増加させ得ることを示す。したがって、得

10

20

30

40

50

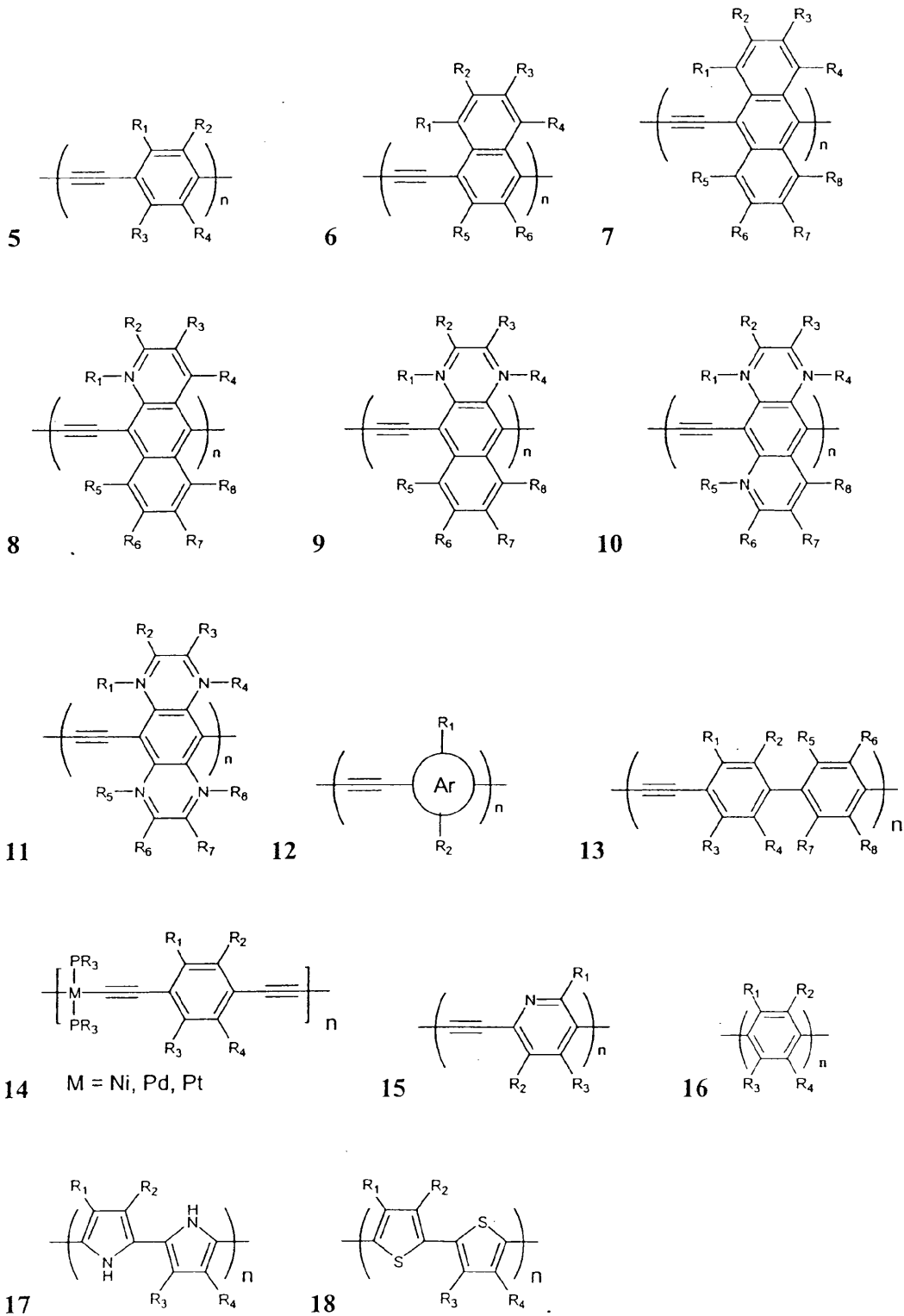


られるバッキー紙の $\text{CHCl}_3$ への溶解はより緩慢であり、より低濃度である( $\text{CHCl}_3$ 中1 a-SWNT $_{\text{S}_{\text{HiPco}}}$ およそ $0.1 \sim 0.2 \text{ mg/ml}$ )。高いナノチューブ濃度が必要とされる用途(例えばポリマー複合体)では、ろ過せずにインサイチュで1-SWNT( $W = 0.4$ ) $\text{CHCl}_3$ 溶液を調製して使用することが推奨される。

【0045】

共役骨格構造を有する様々な他の機能性のポリマーも、本発明の代替的实施形態に従って有機溶媒中のカーボンナノチューブを機能化するために用いることができる。そのようなポリマー骨格構造のうちのいくつかを構造5~18として下記に示す(Rは任意の有機官能基を表わし、Arは任意の共役構造を表わす)：

【化9】



## 【 0 0 4 6 】

上記の骨格 5 ~ 18 では、n は好ましくは 2 以上であり、R は、 $R = OC_{10}H_{21}$ 、 $R = C_{10}H_{21}$  などの任意の有機官能基または他の所望の官能基を表わす。例示的骨格 5 ~ 15 はポリ(アリーレンエチニレン)であり、骨格 16 はポリフェニレンであり、骨格 17 はポリピロールであり、骨格 18 はポリチオフェンである点が認識されるべきである。

## 【 0 0 4 7 】

好ましい実施形態の 1 - SWNT<sub>S<sub>Hi</sub>Pc<sub>O</sub></sub> 溶液は、ポリカーボネートやポリスチレンなどの他のポリマー溶液と均一に混合することができる。有機溶媒の除去により均質ナノチュ

10

20

30

40

50

ーブ・ポリカーボネートおよび均質ナノチューブ・ポリスチレン複合体を調製することができる。

【0048】

例として、ポリ(ビスフェノールAカーボネート)クロロホルム溶液(125 mg/ml) 0.6 mlを1a-SWNT<sub>S<sub>HiPco</sub></sub>のクロロホルム溶液(SWNT<sub>S<sub>HiPco</sub></sub> 1.3 mg/ml) 2.89 mlに均一に混合した。クロロホルム溶媒を除去して均質SWNT/ポリ(ビスフェノールAカーボネート)複合体(SWNT<sub>S<sub>HiPco</sub></sub> 5 wt%)を形成した。

1a-SWNT<sub>S<sub>HiPco</sub></sub>:ポリ(ビスフェノールAカーボネート)比を変えることにより異なるSWNT率を備えた一連のSWNT/ポリ(ビスフェノールAカーボネート)複合体が容易に調製できる。

10

【0049】

可溶性1a-SWNT<sub>S<sub>HiPco</sub></sub>複合体は、商用ポリマーの機械的性質を著しく改善する。例えば、純粋なポリ(ビスフェノールAカーボネート)の引張強度と破壊歪みは、それぞれ26 MPaおよび1.23%であるが、3.8 wt%のSWNT<sub>S<sub>HiPco</sub></sub>を充填(含有)させることで、ポリ(ビスフェノールAカーボネート)の引張強度(43.7 MPa)と破壊歪み(19.1%)はそれぞれ68%および1800%増加する(平均Mwおよそ64,000)。

【0050】

ポリマー骨格とナノチューブ表面間の相互作用の結果、図7A~7Bに示されるように、1aの主な吸収帯は1a-SWNT<sub>S<sub>HiPco</sub></sub>複合体では著しく広げられる。より具体的には、図7Aは、1aおよび1a-SWNT<sub>S<sub>HiPco</sub></sub>複合体の室温溶液相(CHCl<sub>3</sub>)蛍光スペクトル(励起波長:400 nm)を示し、図7Bは1aおよび1a-SWNT<sub>S<sub>HiPco</sub></sub>複合体の紫外(UV)-可視スペクトルを示す。1aの強い蛍光は、1a-SWNT<sub>S<sub>HiPco</sub></sub>複合体中ではナノチューブ表面によって効率的に消光される(これは蛍光顕微鏡の使用によってさらに確認される)。分子間の、および金属表面上の分子についてのエネルギー移動消光はよく知られている。

20

【0051】

上記を考慮して、本発明の実施形態が非包装的態様でナノチューブ(例えばカーボンナノチューブ)と非共有結合的に結合することができる分子構造を提供することが認識されるべきである。さらに、分子構造は、分子構造が結び付くナノチューブを機能化するために1つ以上の官能基を含んでもよい。好ましくは、分子構造は、ナノチューブと非共有結合的に結合を形成するが、ある種の実施態様では、分子構造は非包装的態様においてナノチューブと共有結合を形成するものでもよい。

30

【0052】

本発明の実施形態に従う非包装ポリマーの使用によるナノチューブの機能化は、いくつかの長所をもたらす。例えば、ナノチューブを可溶性にすれば、物質(一例としては、プラスチックを含む)の様々な組成物の特性を増強する際にその使用を考慮に入れることができる。不溶なナノチューブは、商用プラスチックおよび接着剤中に均一に分散できず、したがって、不溶なナノチューブの添加によって調製されたポリマー化合物は、プラスチックの機械的性能にほとんど改善効果を与えなかった(Ajayan, P. M. 他、Adv. Mater. 2000, 12, 750; Schadler, L. S. 他、Appl. Phys. Lett. 1998, 73, 3842)。対照的に、可溶性ナノチューブは、プラスチックの機械的性能を著しく改善することができる。例えば、純粋なポリ(ビスフェノールAカーボネート)の引張強度と破壊歪みは、それぞれ26 MPaおよび1.23%であるが3.8 wt% SWNT<sub>S<sub>HiPco</sub></sub>充填物はポリ(ビスフェノールAカーボネート)(平均Mwおよそ64,000)の引張強度(43.7 MPa)と破壊歪み(19.1%)をそれぞれ68%および1800%増加させる。

40

【0053】

上記の様々な例では、カーボンナノチューブの機能化、特に単層ナノチューブについて述べてきたが、本発明の実施形態はカーボンナノチューブの応用のみに限定されるものでは

50

ない。ナノチューブは、例えば炭素、窒化ホウ素およびこれらの複合物などの様々な材料から形成することができる。ナノチューブは単層ナノチューブでもよいし多層ナノチューブでもよい。したがって、ここでは上記のようにカーボンナノチューブの機能化について例を挙げたが、本発明のある実施形態は他の様々な種類のナノチューブについて利用することができ、多層カーボンナノチューブ(MWNT)、窒化ホウ素ナノチューブやこれらの複合体も含まれる(但し、これらに限定されるものではない)。したがって、本明細書において、「ナノチューブ」という用語はカーボンナノチューブのみに限定されない。むしろ「ナノチューブ」という用語は本明細書では広い意味で用いており、特にことわらない限り、現在知られているか今後開発される任意のタイプのナノチューブを包含するように意図される。

10

#### 【0054】

本発明およびその利点を詳細に述べてきたが、本発明では、添付する特許請求の範囲によって定義されるような発明の思想および範囲から外れずに、様々な変更、置換および改変を行なうことができることは理解されるべきである。さらに、本願の範囲は、明細書に記載されたプロセス、機械、製造、組成物、手段、方法およびステップの特別の具体的実施形態に限定されるものではない。当業者は本発明の開示から、既存の、あるいは今後開発される、プロセス、機械、製造、問題の組成物、手段、方法またはステップであって、対応する実施形態において記述したのと同じ機能を実質的に実行し、あるいは同じ結果を実質的に達成するものも、本発明に従って利用され得ることを容易に理解するであろう。したがって、添付した特許請求の範囲は、その範囲内にそのようなプロセス、機械、製造、問題の組成物、手段、方法またはステップを含むものとして意図される。

20

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】1A~1Cは従来技術のカーボンナノチューブのポリマー包装の例を示す模式図である。

【図2】図2A~2Bは本発明の実施形態に従って非包装的態様においてカーボンナノチューブと結び付くポリマーの分子モデルの例を示す模式図である。

【図3】図3A~3Cは本発明の実施形態に従った例示的ポリマー構造を示す模式図である。

【図4】本発明の実施形態に従って非包装的態様でカーボンナノチューブに結合させるのに利用可能なポリマー構造の例を示す模式図である。

30

【図5】例示ポリマー(1a)の<sup>1</sup>H NMRスペクトル(300 MHz、CDCl<sub>3</sub>) (下段に示す)および例示ポリマーと単層カーボンナノチューブとの結び付きによって得られる複合体(1a-SWNT<sub>s<sub>HiPco</sub></sub>複合体)の<sup>1</sup>H NMRスペクトル(300 MHz、CDCl<sub>3</sub>) (上段に示す)を示すグラフである。

【図6A】SWNT<sub>s<sub>HiPco</sub></sub>薄膜の可視および近赤外(IR)スペクトルを示す(これと結び付くポリマーのない場合)グラフである。

【図6B】本発明の実施形態の例示ポリマーによって機能化されたSWNT<sub>s<sub>HiPco</sub></sub>薄膜の可視および近赤外(IR)スペクトルを示すグラフである。

【図7A】例示ポリマー(1a)の室温溶液相(CHCl<sub>3</sub>)を示す蛍光スペクトル(励起波長: 400 nm)および単層カーボンナノチューブ(1a-SWNT<sub>s<sub>HiPco</sub></sub>複合体)と例示的ポリマーとの結び付きに起因する複合体を示す蛍光スペクトル(励起波長: 400 nm)を示すグラフである。

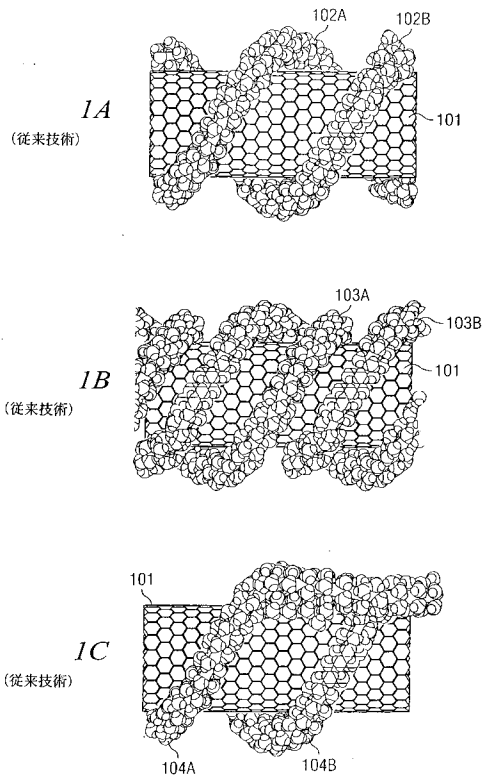
40

【図7B】例示ポリマー(1a)、および、単層カーボンナノチューブ(1-SWNT<sub>s<sub>HiPco</sub></sub>複合体)の例示ポリマーとの結び付きに起因する複体の室温溶液相UV可視スペクトルを示すグラフである。

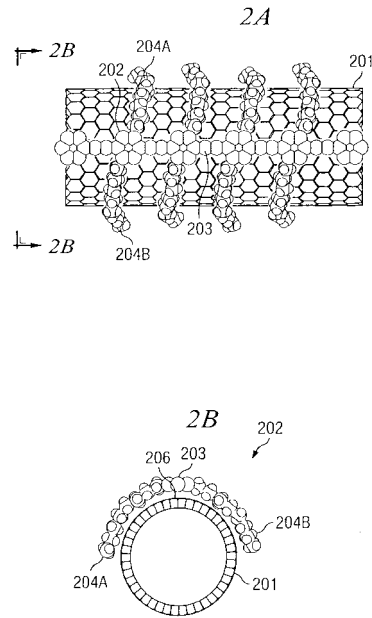
#### 【符号の説明】

- 201 カーボンナノチューブ
- 202 ポリマー
- 203 骨格

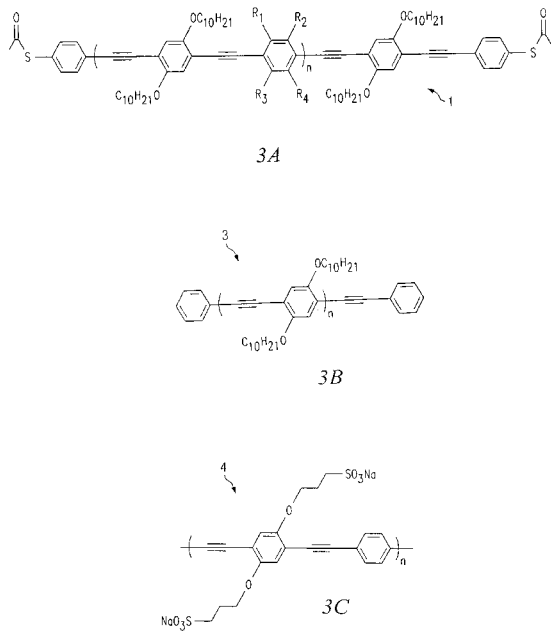
【図1】



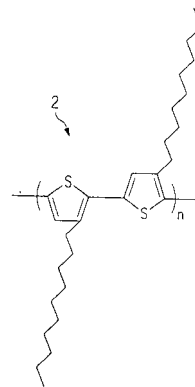
【図2】



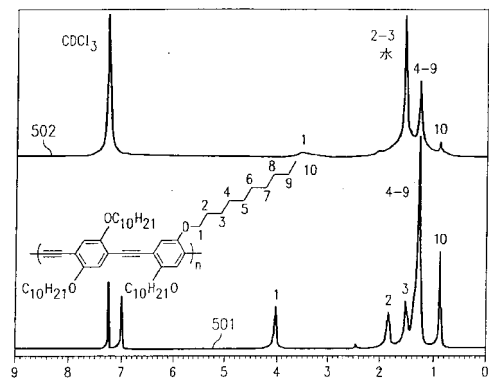
【図3】



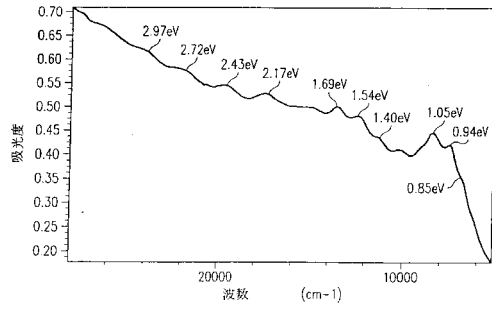
【図4】



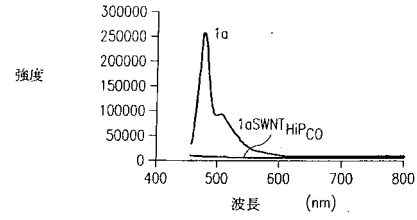
【図5】



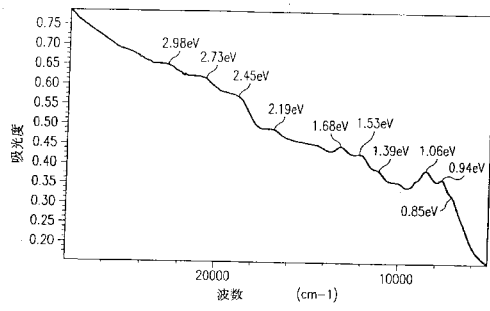
【図 6 A】



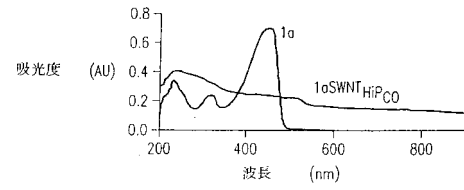
【図 7 A】



【図 6 B】



【図 7 B】



---

フロントページの続き

(74)代理人 100099656

弁理士 山口 康明

(72)発明者 ジェン、チェン

アメリカ合衆国テキサス州75081、リチャドスン、バッキンガム 411番 アパートメント  
434

(72)発明者 ヘイニング、リウ

アメリカ合衆国ミシガン州49931、ホウトン、ウッドマ・ドライブ 1810番B

合議体

審判長 一色 由美子

審判官 亀ヶ谷 明久

審判官 野村 康秀

(56)参考文献 特開2003-96313(JP,A)

特開2003-292801(JP,A)

特開2004-2850(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L65/00

C08G61/00-61/12