

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3579689号
(P3579689)

(45) 発行日 平成16年10月20日(2004.10.20)

(24) 登録日 平成16年7月30日(2004.7.30)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C O 1 B 31/02
B 8 2 B 3/00
C O 1 B 21/064

C O 1 B 31/02 1 O 1 F
B 8 2 B 3/00
C O 1 B 21/064 Z

請求項の数 7 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2001-346418 (P2001-346418)	(73) 特許権者	503360115 独立行政法人 科学技術振興機構 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(22) 出願日	平成13年11月12日(2001.11.12)	(74) 代理人	100082876 弁理士 平山 一幸
(65) 公開番号	特開2003-146631 (P2003-146631A)	(73) 特許権者	301023238 独立行政法人物質・材料研究機構 茨城県つくば市千現一丁目2番1号
(43) 公開日	平成15年5月21日(2003.5.21)	(74) 代理人	100082876 弁理士 平山 一幸
審査請求日	平成14年12月4日(2002.12.4)	(74) 代理人	100069958 弁理士 海津 保三
		(72) 発明者	三井 正 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立 行政法人物質・材料研究機構内 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 吸熱性反応を利用した機能性ナノ材料の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

化学的気相成長法または液相成長法により多層カーボンナノチューブを生成する際に、上記化学的気相成長法または上記液相成長法の主反応剤の他に吸熱反応性の反応補助剤を添加して、単層カーボンナノチューブを生成することを特徴とする、吸熱性反応を利用した機能性ナノ材料の製造方法。

【請求項2】

吸熱反応性の反応剤を含む気相中、または、吸熱反応性の反応剤を含む液相中で多層ナノチューブを熱処理することにより、単層ナノチューブに転換することを特徴とする、吸熱性反応を利用した機能性ナノ材料の製造方法。

【請求項3】

気相中の吸熱反応性の反応剤の量を制御し、または、液相中の吸熱反応性の反応剤の量を制御して、上記気相中、または、上記液層中で多層ナノチューブを熱処理することにより、任意の層数のナノチューブに転換することを特徴とする、吸熱性反応を利用した機能性ナノ材料の製造方法。

【請求項4】

前記多層ナノチューブは、多層カーボンナノチューブ、多層窒化硼素ナノチューブ、または、多層炭化珪素ナノチューブであることを特徴とする、請求項2または3に記載の吸熱性反応を利用した機能性ナノ材料の製造方法。

【請求項5】

前記吸熱反応性の反応補助剤、及び、前記吸熱反応性の反応剤は、硫化水素（ H_2S ）、一酸化炭素（ CO ）、亜酸化窒素（ N_2O ）、硫黄（ S ）、水（ H_2O ）のいずれか、または、これらの組み合わせであることを特徴とする、請求項 1～4 のいずれかに記載の吸熱性反応を利用した機能性ナノ材料の製造方法。

【請求項 6】

前記化学的気相成長法は、揮発性炭化水素と水素を主反応剤とし、該主反応剤をマイクロ波プラズマで励起し、金属微粒子を触媒として多層カーボンナノチューブを生成することを特徴とする、請求項 1 に記載の吸熱性反応を利用した機能性ナノ材料の製造方法。

【請求項 7】

前記液相成長法は、有機液体を主反応剤とし、該有機液体を加熱し、金属微粒子を触媒として、多層カーボンナノチューブを生成することを特徴とする、請求項 1 に記載の吸熱性反応を利用した機能性ナノ材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、単層ナノチューブ、層数を制御した多層ナノチューブ、金属内包フラーレン、及び多層金属内包フラーレンの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

カーボンナノチューブ、窒化硼素ナノチューブ、窒化珪素ナノチューブ等の極めて微細な寸法と特異な構造を有するナノチューブは、従来にない新機能を実現できる材料として注目を集めている。

ナノチューブには外壁が一層で構成される単層ナノチューブと外壁が多層で構成される多層ナノチューブがあるが、単層ナノチューブは、特に優れた機能を有している。

【0003】

例えば、カーボンナノチューブは、負性電子親和力を有しているため電界放出による電子放射材料として優れた特性を有している。電子放出効率は先端の曲率に依存することから、径の太い多層ナノチューブよりも単層ナノチューブが優れる。単層ナノチューブを使用した冷陰極管のしきい値電圧は極めて低く、この冷陰極管を使用した発光素子の発光量子効率、現在、発光量子効率が極めて高いと言われる GaN 系発光ダイオードを凌ぐことが明らかになっている。

また、金属や合成樹脂の機械的強度を上げるために、ファイバー状の材料強化剤を混合し複合材料とする方法が従来より用いられている。例えば、グラスファイバー、カーボンファイバー、また最近では多層カーボンナノチューブが材料強化剤として用いられている。材料強化剤は、小さければ小さいほど、また均一に混合すればするほど機械的強度が増すことが知られており、多層カーボンナノチューブに代わって、径の小さい単層カーボンナノチューブを使用すればさらに機械的強度が増加する。

また、水素は、将来の主要な燃料として期待されているが、安全かつ高密度に貯蔵することが難しい。従来の水素貯蔵方法には、ニッケル系の水素貯蔵合金を用いる方法があるが、ニッケルの重量が重く、重量対エネルギー密度比が低いため、実用化に到っていない。一方、単層ナノチューブは水素吸蔵特性を有し、また重量が極めて小さいことから水素貯蔵材料として期待されるが、単層ナノチューブを量産することが極めて困難なため、実用化されていない。

【0004】

また、ナノチューブと構造が類似した機能性ナノ材料である金属内包フラーレンは、その特異な構造と内包する金属の種類により、様々な分野で触媒としての使用等が期待されているが、特定の構造のフラーレンを収率良く製造することが難しく、実用化に到っていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

従来の単層カーボンナノチューブを生成する方法には、多層カーボンナノチューブを生成し、多層カーボンナノチューブを酸素、二酸化炭素、あるいは水素のプラズマ中で熱処理して、多層カーボンナノチューブの多層壁のグラファイト層をガス化することによって多層壁を単層壁にし、単層カーボンナノチューブを生成する方法がある (J . M a t e r . S c i . 3 4 , 1 1 6 9 (1 9 9 9) 参照) 。しかしながらこの方法は、グラファイト層のガス化が発熱反応であるため反応速度が急激に変動し、ガス化する層数を制御することが難しく、また、生成物全体にわたって均一にガス化が進まないため、極めて収率が悪い。

また、 $KMnO_4$ 、 H_2O_2 、 O_3 または $HClO_4$ 等の酸化剤を用いて多層カーボンナノチューブの多層壁のグラファイト層をガス化することによって多層壁を単層壁にし、単層カーボンナノチューブを生成する方法がある (S o l i d S t a t e I o n i c s 1 4 1 - 1 4 2 , 2 0 3 (2 0 0 1) 参照) 。しかしながら、これらの酸化剤を用いる方法は、カーボンナノチューブの構造を变形し易く、完全な構造の単層カーボンナノチューブを収率良く生成することが難しい。

【 0 0 0 6 】

上記のように、単層ナノチューブや金属内包フラーレンは、様々な新機能を実現できる新材料として期待されているが、低コストで、すなわち、工業的に利用できるほどの収率で製造できる方法がない。

【 0 0 0 7 】

上記課題に鑑み本発明は、単層カーボンナノチューブ、単層窒化ホウ素ナノチューブ、単層炭化珪素ナノチューブ、層数の制御された多層カーボンナノチューブ、層数の制御された多層窒化ホウ素ナノチューブ、層数の制御された多層炭化珪素ナノチューブ、金属内包フラーレン、及び層数の制御された金属内包フラーレンを、収率良く生成できる製造方法を提供することを目的とする。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明の吸熱性反応を利用した機能性ナノ材料の製造方法は、化学的気相成長法 (C h e m i c a l V a p o r D e p o s i t i o n) 、または液相成長法 (特願 2 0 0 1 - 1 9 3 6 2 9 号明細書参照) により多層カーボンナノチューブを生成する際に、化学的気相成長法、または液相成長法の主反応剤の他に吸熱反応性の反応補助剤を添加して、単層カーボンナノチューブを生成することを特徴とする。

化学的気相成長法は、例えば、揮発性炭化水素と水素を主反応剤とし、鉄微粒子を触媒とし、マイクロ波プラズマで励起して多層カーボンナノチューブを生成する方法である。液相成長法は、例えば、有機液体を主反応剤とし、鉄微粒子を触媒とし、有機液体を加熱して多層カーボンナノチューブを生成する方法である。

吸熱反応性の反応補助剤は、例えば、硫化水素 (H_2S)、一酸化炭素 (CO)、亜酸化窒素 (N_2O)、硫黄 (S)、水 (H_2O) のいずれか、または、これらの組み合わせである。

これらの構成によれば、吸熱反応性の反応補助剤が、カーボンナノチューブの成長時に、カーボンナノチューブの多層壁の成長を吸熱を伴う抑止反応によって抑止するので、単層カーボンナノチューブが収率良く生成できる。

【 0 0 0 9 】

また、本発明の吸熱性反応を利用した機能性ナノ材料の製造方法は、吸熱反応性の反応剤を含む気相中、または、吸熱反応性の反応剤を含む液相中で熱処理し、多層ナノチューブを単層ナノチューブに転換することを特徴とする。

吸熱反応性の反応剤は、硫化水素 (H_2S)、一酸化炭素 (CO)、亜酸化窒素 (N_2O)、硫黄 (S)、水 (H_2O) のいずれか、または、これらの組み合わせである。多層ナノチューブは、例えば、多層カーボンナノチューブ、多層窒化硼素ナノチューブ、または多層炭化珪素ナノチューブである。

これらの構成によれば、吸熱反応性の反応剤が、多層ナノチューブの多層壁を吸熱を伴う

10

20

30

40

50

剥離反応によって剥離する。吸熱反応であるから剥離反応の反応速度の制御性が良く、多層ナノチューブを極めて収率良く単層ナノチューブに転換できる。

【 0 0 1 0 】

また、本発明の吸熱性反応を利用した機能性ナノ材料の製造方法は、気相中の吸熱反応性の反応剤の量を制御し、または、液相中の吸熱反応性の反応剤の量を制御して、気相中、または、液層中で多層ナノチューブを熱処理することにより、任意の層数のナノチューブに転換することを特徴とする。

また、吸熱反応性の反応剤は、硫化水素 (H_2S)、一酸化炭素 (CO)、亜酸化窒素 (N_2O)、硫黄 (S)、水 (H_2O) のいずれか、または、これらの組み合わせである。

また、多層ナノチューブは、例えば、多層カーボンナノチューブ、多層窒化硼素ナノチューブ、または多層炭化珪素ナノチューブである。

これらの構成によれば、吸熱反応性の反応剤の量によって、多層ナノチューブの剥離反応の反応速度を制御できるから、多層ナノチューブを任意の層数のナノチューブに収率良く転換することができる。

【 0 0 1 3 】

【 発明の実施の形態 】

以下、図面に基づいて本発明の実施の形態を詳細に説明する。

初めに、請求項 1 に記載の本発明の吸熱性反応を利用した機能性ナノ材料の製造方法を説明する。

この方法は、単層カーボンナノチューブを収率良く生成することができる。

図 1 は、本発明の単層カーボンナノチューブの製造方法、及び単層カーボンナノチューブの生成メカニズムを示す図である。

図 1 (a) は、化学的気相成長法において、吸熱反応性の反応補助剤を添加しない場合の工程、及び多層カーボンナノチューブの生成メカニズムを示す図であり、図 1 (b) は、化学的気相成長法において、吸熱反応性の反応補助剤を添加した場合の工程、及び単層カーボンナノチューブの生成メカニズムを示す図である。

【 0 0 1 4 】

図 1 (a) において、S T 1 は基板洗浄工程を示し、基板 1 は、ダイヤモンド基板、Si 基板等であり、洗浄方法は、例えば、有機洗浄と還元雰囲気中の熱処理である。S T 2 は触媒微粒子 2 の付着工程を示し、触媒微粒子 2 は、例えば鉄微粒子 2 であり、付着方法は鉄微粒子 2 を基板 1 に塗布等により付着させても良く、あるいは、基板 1 上に鉄薄膜を形成し、還元雰囲気中の熱処理によって鉄微粒子 2 に変換しても良い。S T 3 は化学的気相成長法によるカーボンナノチューブの成長工程を示すと共に、基板 1 上の鉄微粒子 2 を核として径の異なるグラファイトからなる円筒 w_1 , w_2 , w_3 が軸を揃えて成長する多層カーボンナノチューブ 3 を模式的に示している。

【 0 0 1 5 】

S T 3 に示すように、例えば、主反応剤であるメタン (CH_4) 及び水素 (H_2) ガスによるマイクロ波プラズマ中に鉄微粒子 2 が付着した基板 1 を配置することによって、鉄微粒子 2 を核として基板 1 に垂直方向に、径の異なるグラファイトからなる円筒 w_1 , w_2 , w_3 が軸を揃えて成長し、多層カーボンナノチューブ 3 が成長する。S T 4 は生成された、グラファイト円筒 w_1 , w_2 , w_3 , w_4 からなる多層カーボンナノチューブ 3 の構造を示している。

上記のように、主反応剤のみを用いた場合は、多層カーボンナノチューブが生成される。

【 0 0 1 6 】

図 1 (b) は本発明の単層カーボンナノチューブの製造方法を示しており、S T 1 及び S T 2 は図 1 (a) と同一であり、省略する。

図 1 (b) の S T 3 は、図 1 (a) の S T 3 と比べて、主反応剤の他に、 N_2O 、 H_2O 、 H_2S 、 CO 等の反応補助剤のいずれか一つ、又は複数を添加したプラズマ中で成長するところが異なる。

10

20

30

40

50

この場合には、図1(b)のST3に示すように、グラファイト円筒w1, w2, w3, w4, w5は、中心の円筒w1のみが成長して、他の円筒w2, w3, w4, w5はほとんど成長しない。

すなわち、円筒w2, w3は、円筒w1から分裂し、円筒w1の成長方向とは異なった方向に成長を始めるが、すぐ成長が停止する。また、基板1上から円筒w1を囲んで成長するグラファイト円筒w4, w5はすぐに成長が止まり、ほとんど成長しない。このようにして、単層カーボンナノチューブ4が成長する。

この現象は、吸熱反応性の反応補助剤によって、グラファイト円筒を分裂させる分裂反応、及び分裂したグラファイト円筒の成長を停止する終端化反応が生起されるためと考えられる。

10

【0017】

このように、本発明の方法によれば、吸熱反応性反応剤により、吸熱反応である分裂反応及び終端化反応を生起し、すなわち、多層壁の成長を抑止する抑止反応を生起して、単層カーボンナノチューブを生成するから、高収率で単層カーボンナノチューブを製造できる。

【0018】

上記説明では、化学的気相成長法による方法について説明したが、液相成長法によっても同様に単層カーボンナノチューブを生成することができる。液相成長法は、化学的気相成長法の場合と比べて、主反応剤として有機液体を用いることが異なる。有機液体に、上記のN₂, O₂, H₂, O₂, H₂, S, CO等の反応補助剤を添加することにより、上記の分裂反応及び終端化反応が生起され、単層カーボンナノチューブが生成されるから、高収率で単層カーボンナノチューブを製造できる。

20

なお、上記説明では、説明の便宜上、w1~w5の5個のグラファイト円筒を用いて説明したが、もちろん、5個以上であっても以下であっても良い。

【0019】

次に、実施例1を説明する。

実施例1は、請求項1に記載した本発明の吸熱性反応剤を利用した機能性ナノ材料の製造方法によって単層カーボンナノチューブが生成できることを示すものである。

ダイヤモンド単結晶基板(100)面を有機洗浄後、超高真空CVD成長装置に導入し、水素プラズマ法を用いて基板温度を800℃まで上昇させて加熱洗浄した後、触媒として鉄(Fe)を蒸着した。この鉄はカーボンナノチューブ成長時の高温によって成長開始前にナノメーターオーダーの鉄微粒子となる。

30

この基板を超高真空CVD成長装置に配置し、主反応剤であるメタンガス及び水素ガスを導入し、または、主反応剤と反応補助剤である硫化水素ガスを導入し、マイクロ波プラズマを励起してカーボンナノチューブを成長し、透過電子顕微鏡像により外観を比較した。

【0020】

試料作製条件は以下の3条件である。

(1) 硫化水素：メタン：水素 = 0.000 : 0.500 : 99.500

(2) 硫化水素：メタン：水素 = 0.100 : 1.000 : 98.900

(3) 硫化水素：メタン：水素 = 0.255 : 0.500 : 99.245

40

(ただし、モル比)。他の条件は全て同一である。

【0021】

図2は主反応剤と反応補助剤の割合を変えて生成したカーボンナノチューブの透過電子顕微鏡像を示す図であり、図2(a)は前記条件(1)の、図2(b)は前記条件(2)の、また、図2(c)は条件(3)の試料の透過電子顕微鏡像である。

図2(a)において、右上から左方向に伸びているものがカーボンナノチューブである。図から明らかなように、このカーボンナノチューブは径が約70µmに達しており、また、電子線透過強度比から、多層カーボンナノチューブであることがわかる。

図2(b)において、左下から立ち上がり、右方向に伸びているトウモロコシの皮をむいたような形状のフリル付きのものがカーボンナノチューブである。図から明らかなように

50

、このカーボンナノチューブは径が約40 μm であり、また、電子線透過強度比から単層カーボンナノチューブであることがわかる。

図2(c)において、トウモロコシの皮をむいたような形状のフリル付きのものがカーボンナノチューブである。図から明らかなように、このカーボンナノチューブは径が約40 μm であり、また、電子線透過強度比から単層カーボンナノチューブであることがわかる。また、図(b)に比べてフリルの密度及び大きさが増大していることがわかる。

【0022】

次に、上記のフリルについて説明する。

図3は、図2(c)に示したフリルの高解像度透過電子顕微鏡像である。

図3からわかるように、フリル部分はナノチューブ部分と一体の干渉縞を示しており、この干渉縞はグラファイト格子によるものである。このことはフリルがナノチューブ壁の一部であり、ナノチューブに付着した付着物ではないことを示している。

10

【0023】

図4は、図2(c)に示したフリルの尖端部分(APEX)及びフリルの付け根部分(Diverging Point)の構造を示す図であり、図4(a)は図2(c)の単層ナノチューブの低倍率透過電子顕微鏡像であり、図4(b)は図4(a)で印で示したフリルの高倍率透過電子顕微鏡像である。また、図4(c)は図4(b)の尖端部分(APEX)、及び付け根部分(Diverging Point)をEELS(Electron Energy Loss

Spectroscopy)により測定した結果を示す図である。

20

図4(c)において、横軸は電子の損失エネルギー値を示し、縦軸は各々の損失エネルギー値を有する電子の個数、すなわち強度を示す。なお、図のスペクトルは、291.6 eVのピーク、すなわち炭素の結合に基づき損失ピーク強度で正規化している。

【0024】

図4(c)から明らかなように、285.0 eVに対応するピーク、すなわち炭素の結合に基づく損失ピークは、尖端部分(APEX)の方が付け根部分(Diverging Point)よりも大きいことがわかり、このことは、尖端部分(APEX)はほとんどグラファイト炭素であり、付け根部分(Diverging Point)はダイヤモンド状炭素(Appl. Phys. Lett. 78, 3358 (2001) 参照)であることを示している。

30

このことは、フリルは、単層カーボンナノチューブの壁から分裂して成長したことを示している。また、フリルが極めて短いことは、分裂して成長するグラファイト層は、終端化反応により成長が停止することを示している。

このグラファイト層、すなわちフリルは、吸熱反応性の反応補助剤を添加しない場合には、多層カーボンナノチューブの多層壁を形成するものである。

【0025】

このように、図2~4から、化学的気相成長法によりカーボンナノチューブを生成する際に、主反応剤の他に吸熱反応性反応剤を添加すれば、吸熱反応である分裂反応及び終端化反応を生起し、多層壁の成長を抑止して単層カーボンナノチューブが生成することがわかる。

40

また、前記(3)の条件で生成したナノチューブをアルミニウム(Al)の材料強化剤として混合し、複合材料としたところ、従来の多層ナノチューブを材料強化剤とした場合に比べ、機械的強度が2.1倍に向上した。

この極めて大きな効果は、前記(3)の条件で生成した単層ナノチューブが多層ナノチューブに比べて径が小さいこと、及び、前記(3)の条件で生成した単層ナノチューブがナノチューブ壁から斜め横方向に伸びるフリルを有しているため、アンカー効果が生じるためと考えられる。

【0026】

このように、本方法によれば、極めて簡単な方法できわめて低コストで単層ナノチューブを大量生産することができ、単層ナノチューブの優れた特性を、様々な産業で利用できる

50

ようになる。

【0027】

次に、請求項2に記載の本発明の吸熱性反応を利用した機能性ナノ材料の製造方法を説明する。

この方法は、多層カーボンナノチューブを単層カーボンナノチューブに収率良く転換することができる。

図5は、本発明の多層カーボンナノチューブを単層カーボンナノチューブに転換する方法、及びメカニズムを示す図である。

図において、ST1は、多層カーボンナノチューブ3を溶融石英管等の耐高温性、耐腐食性の密封容器5に配置し、密封容器5に吸熱反応性の反応補助剤6、例えば硫化水素(H_2S)を密封して、所定の温度で熱処理する方法を示している。多層カーボンナノチューブ3は多層カーボンナノチューブであればどのような方法で生成したのもでも良い。ST2は、熱処理途中の多層カーボンナノチューブ3の多層壁の剥離状況を示しており、ST3は、最終生成物の単層カーボンナノチューブ4を示している。

10

【0028】

この方法は、図1に示した方法に比べると、メタン、水素等の主反応剤を含まないことが異なる。主反応剤を含まない場合には、図1に示した分裂反応、及び終端化反応の代わりに、多層カーボンナノチューブの多層壁を剥がす反応、すなわち、剥離反応が生じ、多層カーボンナノチューブ3の多層壁が剥がされて単層カーボンナノチューブ4が生成する。また、この剥離反応は吸熱反応である。化学反応速度は、活性化エネルギーをE、温度をT、ボルツマン定数をkとして、 $\exp(-E/kT)$ に比例するので、吸熱反応によって温度が下がった場合の反応速度の変化は、発熱反応で温度が上昇した場合の反応速度の変化に比べて小さく、本発明の方法は反応速度の制御性が良く、従って、単層カーボンナノチューブが収率良く生成できる。

20

また、上記説明では、本発明の方法をカーボンナノチューブに適用する場合について説明したが、窒化硼素ナノチューブ及び炭化珪素ナノチューブにも適用できる。

【0029】

また、添加する吸熱反応性の反応補助剤6の量によって、剥離反応の反応速度が変化するので、反応補助剤6の量を制御して所望の層数を有する多層ナノチューブを生成できることは明らかである。例えば、熱処理時間を一定にして、反応補助剤6の量を制御して所望の層数を有する多層ナノチューブを収率良く生成できる。

30

また、反応補助剤6は、 N_2O 、 H_2O 、 H_2S 、CO等の吸熱性反応補助剤であり、また、これらの補助剤を組み合わせても良い。

また、上記説明では、カーボンナノチューブについて説明したが、同様に、窒化硼素ナノチューブ、炭化珪素ナノチューブにも適用できる。

【0030】

次に、実施例2を示す。

実施例2は本発明の方法によって、多層カーボンナノチューブから単層カーボンナノチューブが生成できることを示すものである。

量産試験販売されている多層カーボンナノチューブを石英管内で硫化水素と反応させた。硫化水素を封入する前の石英管内の到達真空度は 1×10^{-6} Pa以下であり、硫化水素の封入圧力は 1×10^{-4} Paであり、熱処理温度は230以上である。

40

多層カーボンナノチューブの45%以上が単層カーボンナノチューブに転換された。このカーボンナノチューブを水素吸蔵材料として水素を吸蔵させたところ、重量対エネルギー密度比がニッケル系水素吸蔵合金の約1.05倍になった。

【0031】

このように、本方法によれば、極めて簡単な方法できわめて高収率に多層ナノチューブから単層ナノチューブを製造することができる。多層ナノチューブは従来法により低コストで大量生産が可能であるので、これらの方法で生産した多層ナノチューブと組み合わせて、本方法を用いれば、極めて低コストで単層ナノチューブを大量生産することができ、単

50

層ナノチューブの優れた特性を、様々な産業で利用できるようになる。

【0032】

次に、請求項5及び7に記載の本発明の吸熱性反応を利用した機能性ナノ材料の製造方法を説明する。

この方法は、金属内包フラーレン及び多層金属内包フラーレンを収率良く生成できる。図6は本発明の金属内包フラーレンの生成方法、及び生成メカニズムを模式的に示す図であり、図6(a)は金属を内包した単層カーボンナノチューブから生成する場合、図6(b)は金属内包フラーレンを内包したカーボンナノチューブから生成する場合を示す。図6(a)において、ST1に示すように、金属7を内包した単層ナノチューブ8を、図5で説明した密封容器5に配置し、密封容器5に吸熱反応性の反応補助剤6を密封し、所定の温度で熱処理する。ST2に示すように、熱処理時間の経過と共に、単層ナノチューブ8の金属7と金属7の間のグラファイト層Gがしだいに収縮し、ついには単層ナノチューブ8が切断され、ST3に示すように金属7を内包したフラーレン、すなわち金属内包フラーレン9が形成される。

10

【0033】

次に、多層金属内包フラーレンを生成する方法を説明する。

図6(b)に示すように、金属内包フラーレン9を内包したカーボンナノチューブ10を、図6(a)と同等の密封容器5に配置し、密封容器5に吸熱反応性の反応補助剤6を密封して所定の温度で熱処理する。図6(a)で説明したように、カーボンナノチューブ10の金属と金属の間のグラファイト層がしだいに収縮し、ついにはカーボンナノチューブ10が切断され、金属内包フラーレン9を内包したフラーレン、すなわち、多層金属内包フラーレン11が形成される。

20

上記の反応補助剤6は、 N_2 、 O 、 H_2 、 O 、 H_2 、 S 、 CO 等の吸熱性反応補助剤であり、また、これらの補助剤を組み合わせても良い。

また、上記説明では、カーボンナノチューブについて説明したが、同様に、窒化硼素ナノチューブ、炭化珪素ナノチューブにも適用できる。

【0034】

次に、実施例3を説明する。

実施例3は本発明の方法によって、金属内包フラーレン及び多層金属内包フラーレンが生成できることを示すものである。

30

Gd金属原子を内包した単層カーボンナノチューブを石英管中で硫化水素と反応させた。硫化水素を封入する前の石英管内の到達真空度は 1×10^{-6} Pa以下であり、硫化水素の封入圧力は 1×10^{-4} Paであり、熱処理温度は230℃以上である。

単層カーボンナノチューブ中にGd金属が等間隔で配列していないので、100%の収率は達成できなかったが、Gd金属個数の約20.5%に相当する個数の金属内包フラーレンが得られた。

また、Gd金属内包フラーレンを内包した多層カーボンナノチューブを同様に処理したところ、Gd金属内包フラーレンの個数の約5%~8%に相当する個数の多層金属内包フラーレンが生成できた。

【0035】

40

このように、本方法によれば、極めて簡単な方法できわめて高収率に金属内包フラーレンを生成できる。単層ナノチューブは、本発明の請求項1または2に記載の方法によって低コストで大量生産が可能であり、また、多層ナノチューブは従来法により低コストで大量生産が可能であり、また、層数の制御された多層ナノチューブは本発明の請求項3に記載の方法で大量生産が可能であり、これらの方法で生産した単層または多層ナノチューブと、本方法を用いれば、極めて低コストでフラーレンを大量生産することができ、フラーレンの優れた特性を様々な産業で利用できるようになる。

【0036】

なお、請求項2、3、5及び7に記載の本発明の方法の上記説明においては、密閉容器に反応補助剤を封入して熱処理する方法を説明したが、もちろん、反応補助剤の流気中、あ

50

るいは、反応補助剤と他のガスとの混合ガスの流気中で熱処理しても同様の結果が得られる。

【0037】

【発明の効果】

上記説明から理解されるように、本発明によれば、単層カーボンナノチューブ、単層窒化ホウ素ナノチューブ、単層炭化珪素ナノチューブ、層数の制御された多層カーボンナノチューブ、層数の制御された多層窒化ホウ素ナノチューブ、層数の制御された多層炭化珪素ナノチューブ、金属内包フラーレン及び層数の制御された金属内包フラーレンを収率良く生成することができる。

単層ナノチューブやフラーレンは、その特異な物性により、将来の新機能材料としての期待が極めて高いのであるが、従来は、極めて収率の低い生成方法しか知られておらず、産業に利用されることはなかった。

本発明は、極めて高い収率で、従って、極めて低コストで大量生産できる方法であるので、単層ナノチューブやフラーレンの産業上の利用に道を開くものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の単層カーボンナノチューブの製造方法及び単層カーボンナノチューブの生成メカニズムを示す図である。

【図2】主反応剤と反応補助剤の割合を変えて生成したカーボンナノチューブの透過電子顕微鏡像を示す図であり、図2(a)は条件(1)の、図2(b)は条件(2)の、図2(c)は条件(3)の試料の透過電子顕微鏡像である。

【図3】図2(c)に示したフリルの高解像度透過電子顕微鏡像である。

【図4】図4は、図2(c)に示したフリルの尖端部分(APEX)及びフリルの付け根部分(Diverging Point)の構造を示す図であり、図4(a)は図2(c)の単層ナノチューブの低倍率透過電子顕微鏡像であり、図4(b)は図4(a)で印で示したフリルの高倍率透過電子顕微鏡像であり、図4(c)は図4(b)の尖端部分(APEX)及び付け根部分(Diverging Point)をEELS(Electron Energy Loss Spectroscopy)により測定した結果を示す図である。

【図5】本発明の多層カーボンナノチューブを単層カーボンナノチューブに転換する方法及びメカニズムを示す図である。

【図6】本発明の金属内包フラーレンの生成方法及び生成メカニズムを模式的に示す図であり、図6(a)は金属を内包した単層カーボンナノチューブから生成する場合、図6(b)は金属内包フラーレンを内包したカーボンナノチューブから生成する場合を示す。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 触媒微粒子
- 3 多層カーボンナノチューブ
- 4 単層ナノチューブ
- 5 密閉容器
- 6 吸熱性反応補助剤
- 7 金属
- 8 金属内包単層ナノチューブ
- 9 金属内包フラーレン
- 10 多層金属内包ナノチューブ
- 11 多層金属内包フラーレン
- w1 ~ w5 グラファイト円筒
- G グラファイト層のくびれ部分

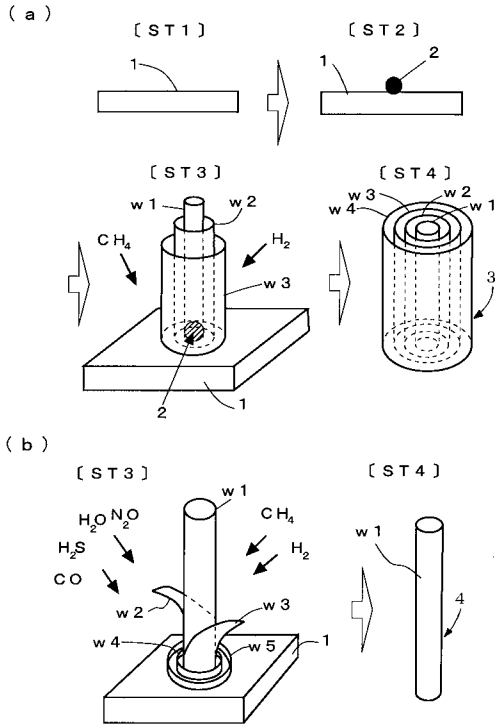
10

20

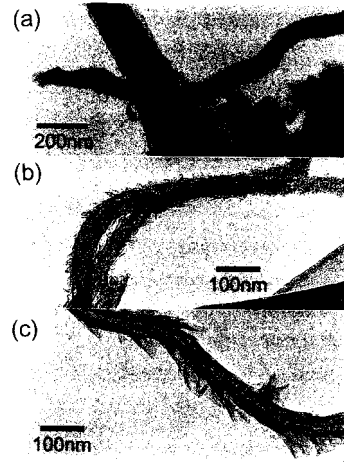
30

40

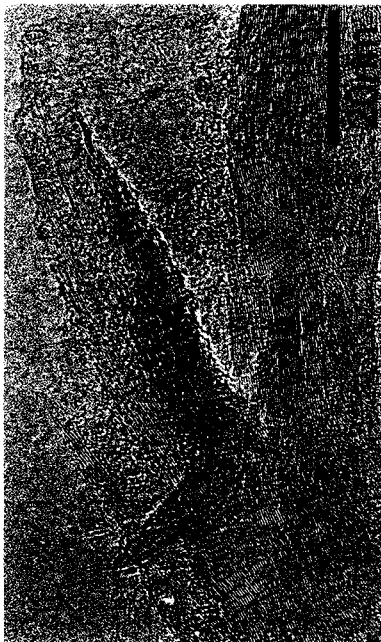
【 図 1 】



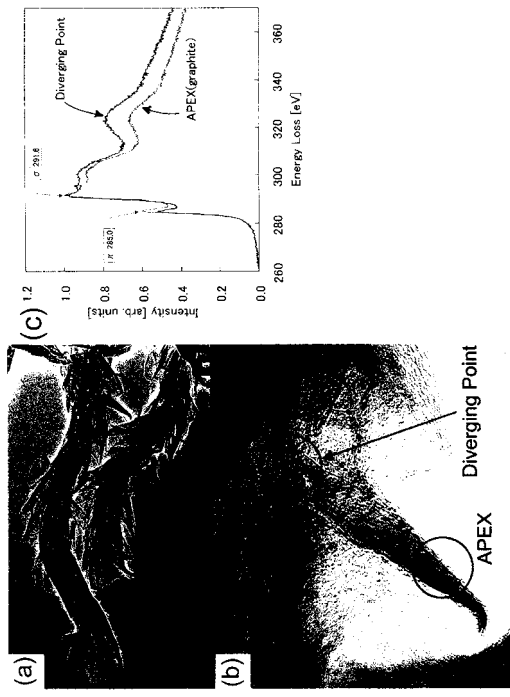
【 図 2 】



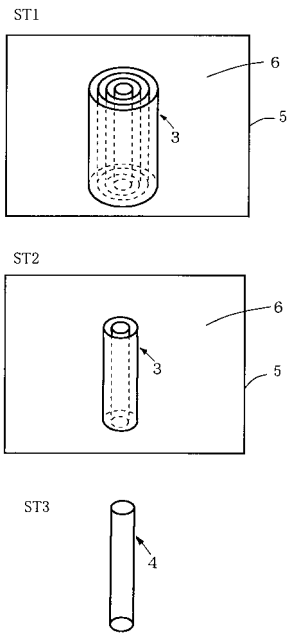
【 図 3 】



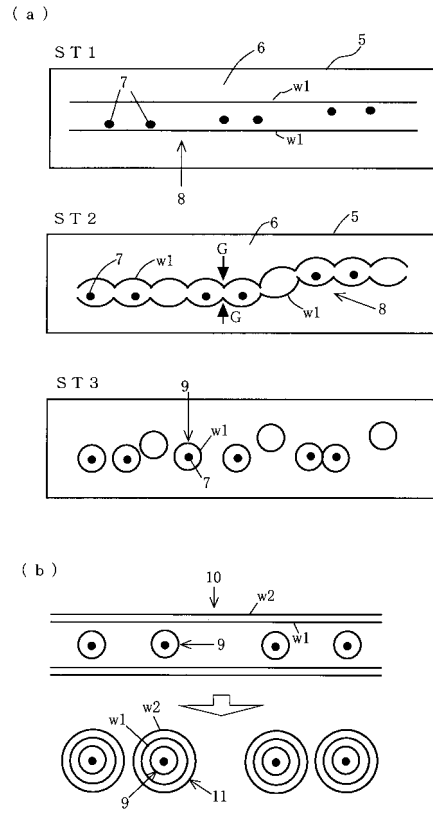
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

- (72)発明者 関口 隆史
茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研究機構内
- (72)発明者 蒲生 美香
茨城県つくば市並木2-114-103
- (72)発明者 張 亜非
茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研究機構内
- (72)発明者 安藤 寿浩
茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研究機構内

審査官 宮澤 尚之

- (56)参考文献 安藤義則, アーク放電法で作製した多層および単層カーボンナノチューブ, 日本結晶学会誌, 2001年10月31日, 第43巻、第353-359頁
Tak JEONG et.al, A new purification method of single-wall carbon nanotubes using H₂S and O₂ mixture gas, CHEMICAL PHYSICS LETTERS, 2001年 8月17日, Vol.344, p.18-22
P. M. AJAYAN et.al, Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling, NATURE, 1993年 4月 8日, Vol.362, p.522-525
S. C. TSANG et.al, Thinning and opening of carbon nanotubes by oxidation using carbon dioxide, NATURE, 1993年 4月 8日, Vol.362, p.520-522
Jie LIU et.al, Fullerene Pipes, SCIENCE, 1998年 5月22日, Vol.280, p.1253-1256
K. HIRAHARA et.al, One-Dimensional Metallofullerene Crystal Generated Inside Single-Walled Carbon Nanotubes, PHYSICAL REVIEW LETTERS, 2000年12月18日, Vol.85, No.25. p.5384-5387

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C01B 31/02

JICSTファイル(JOIS)