

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010年1月7日(07.01.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/001791 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 31/02 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)
B01J 23/88 (2006.01) H01M 4/96 (2006.01)
B82B 1/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/061555
- (22) 国際出願日: 2009年6月18日(18.06.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2008-169942 2008年6月30日(30.06.2008) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本電気株式会社(NEC Corporation) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 弓削亮太 (YUGE, Ryota) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五

- 丁目7番1号日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 服部貞則(HATTORI, Sadanori) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 湯田坂雅子(YUDASAKA, Masako) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 飯島澄男(IJIMA, Sumio) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号日本電気株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 池田憲保, 外(IKEDA, Noriyasu et al.); 〒1000011 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 日比谷ダイビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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,

[続葉有]

(54) Title: NANOTUBE-NANOHORN COMPOSITE AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: ナノチューブ・ナノホーン複合体、およびその製造方法

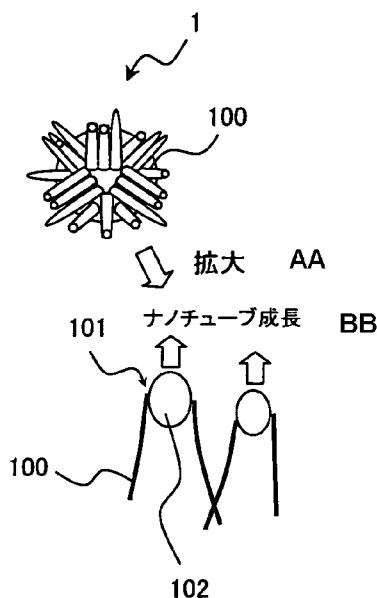


図1

AA ENLARGEMENT
BB GROWTH OF NANOTUBE

(57) Abstract: Provided is a nanotube-nanohorn composite which has both an aspect ratio higher than that of conventional nanohorns and high dispersibility and which enables the growth of diameter -controlled carbon nanotubes. The nanotube-nanohorn composite is characterized by being provided with both carbon nanohorns and catalyst fine particles carried inside the carbon nanohorns, and is characterized in that each carbon nanohorn has an opening, that each catalyst fine particle is bogged and immobilized in the opening in such a way that part of the catalyst fine particle is exposed to the outside of the carbon nanohorn, and that the composite is further provided with carbon nanotubes grown from the catalyst fine particles.

(57) 要約: 本発明の課題は、従来よりも高いアスペクト比を持ち、高分散性をも有し、さらに、直径制御されたカーボンナノチューブ成長も可能にしたナノチューブ・ナノホーン複合体を提供することにある。本発明の本発明のナノチューブ・ナノホーン複合体は、カーボンナノホーンと、前記カーボンナノホーンの内部に担持された触媒微粒子とを備え、前記カーボンナノホーンには開孔が形成され、前記触媒微粒子はその一部が前記カーボンナノホーン外に露出する状態にて前記開孔にはまりこんで固定化され、前記触媒微粒子からカーボンナノチューブが成長していることを特徴としている。

WO 2010/001791 A1



PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

ナノチューブ・ナノホーン複合体、およびその製造方法

技術分野：

本発明は、ナノチューブ・ナノホーン複合体およびその製造方法に関するものである。

背景技術：

カーボンナノチューブは、高いアスペクト比をもち、化学的に安定で、機械的にも強靱であるという特徴をもつことから電界放出発光素子として非常に期待され、例えば特開2001-143645号公報（特許文献1）や特開2000-86219号公報（特許文献2）に記載されているように、鋭意研究が行われてきた。

電界放出素子としてカーボンナノチューブを利用する場合、例えば特開2007-103313号公報（特許文献3）や特開2007-265749号公報（特許文献4）に記載されているように、多くは電極上にスプレーやスクリーン印刷などで塗布するために、バインダーなどを混ぜてペーストにするのが一般的であるが、カーボンナノチューブの分散性が悪いため、均質なペーストができず、発光の均一性において大きな課題があった。

また近年、特開2002-159851号公報（特許文献5）に記載のように、カーボンナノチューブのような鞘構造を有し、先端が閉じているホーン型の構造を持つカーボンナノホーンの集合体が発見され、その特異な構造により、燃料電池や、特開2007-7599号公報（特許文献6）に記載のように、メタン等の炭化水素から水素を得るための炭化水素の水蒸気改質の触媒担体として工業的に注目され、最近では特開2003-77385号公報（特許文献7）や特開2009-076314（特許文献8）に記載されているように、電界放出素子としても大きな期待が持たれている。

このカーボンナノホーンは、チューブの構造を有するため伝導性も高いカーボンであることがすでに知られており、直径が1～5 nm、ホーン構造を有する鞘の長さが30～200 nmの球状の集合体である。しかしながら、カーボンナノチューブに比べると高分散性であるが、アスペクト比が小さく電界放出素子などには不向きであった。

また国際公開第2007/088829号（特許文献9）では、カーボンナノホーンに内包または外壁に担持された触媒から化学堆積法によりカーボンナノチューブが成長することが可能であることが報告されているが、触媒サイズを均一に高分散化できず、また直径制御されたカーボンナノチューブを高分散に成長させることは困難であった。

発明の開示：

そこでこの出願の発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、従来の問題点を解消し、高いアスペクト比を持ち、高分散性をも有し、さらに触媒サイズがナノホーンの鞘の直径で決まるため、直径制御されたカーボンナノチューブ成長も可能にしたナノチューブ・ナノホーン複合体を提供することを目的としている。

すなわち、この出願の第1の発明は、ナノチューブ・ナノホーン複合体であって、カーボンナノホーンとその内部に担持された触媒微粒子とを備え、前記カーボンナノホーンには開孔が形成され、前記触媒微粒子はその一部が前記カーボンナノホーン外に露出する状態にて前記開孔にはまりこんで固定化され、その前記触媒微粒子からカーボンナノチューブが成長していることを特徴としている。

また、この出願の発明第2の発明は、ナノチューブ・ナノホーン複合体であって、カーボンナノホーンとその内部に担持された触媒微粒子とを備え、前記触媒微粒子はその一部が前記カーボンナノホーン外に露出する状態にて前記カーボンナノホーンの先端部に担持され、その前記触媒微粒子からカーボンナノチューブが成長していることを特徴としている。

また、この出願の第3の発明は、ナノチューブ・ナノホーン複合体の製造方法

であって、カーボンナノホーンに開孔を形成する過程（a）と、前記開孔を介して前記カーボンナノホーンの内部に前記触媒微粒子またはその前駆体を導入する過程（b）と、導入された前記触媒微粒子またはその前駆体の接触している周囲のカーボンナノホーンを除去して前記触媒微粒子またはその前駆体の一部を前記カーボンナノホーン外に露出させる過程（c）と、その前記触媒微粒子またはその前駆体からカーボンナノチューブを成長させる過程（d）とを有することを特徴としている。

また、この出願の第4の発明は、電界放出素子であって、第1の発明または第2の発明のいずれかに記載のナノチューブ・ナノホーン複合体を有することを特徴としている。

また、この出願の第5の発明は、燃料電池であって、第1の発明または第2の発明のいずれかに記載のナノチューブ・ナノホーン複合体を有することを特徴としている。

また、この出願の第6の発明は、水蒸気改質用の触媒担体であって、第1の発明または第2の発明のいずれかに記載のナノチューブ・ナノホーン複合体を有することを特徴としている。

（発明の効果）

この出願の発明によれば、従来よりも高いアスペクト比を持ち、高分散性をも有し、さらに直径制御されたカーボンナノチューブ成長も可能にしたナノチューブ・ナノホーン複合体を提供することができ、これを利用した電界放出素子を作製することで、直径制御されたカーボンナノチューブからの均一な発光が期待できる。

また、ナノチューブとナノホーンの複合体であるため、適度に電極表面上でナノチューブが分散しており電界集中しやすく高輝度な電解放出素子には最適である。

図面の簡単な説明：

図1は本発明のナノチューブ・ナノホーン複合体1の一例の概要を示す図であ

る。

図 2 A は本発明のナノチューブ・ナノホーン複合体 1 の製造方法を示す図である。

図 2 B は本発明のナノチューブ・ナノホーン複合体 1 の製造方法を示す図である。

図 2 C は本発明のナノチューブ・ナノホーン複合体 1 の製造方法を示す図である。

図 2 D は本発明のナノチューブ・ナノホーン複合体 1 の製造方法を示す図である。

図 3 は本発明によって作製された先端部に Fe 触媒を露出させた触媒担持カーボンナノホーンの TEM (透過型電子顕微鏡) 写真を模した図である。

図 4 A は本発明で作製したナノチューブ・ナノホーン複合体の電子顕微鏡写真を模した図である。

図 4 B は本発明で作製したナノチューブ・ナノホーン複合体の電子顕微鏡写真を模した図である。

図 4 C は本発明で作製したナノチューブ・ナノホーン複合体の電子顕微鏡写真を模した図である。

図 5 A は本発明によって作製されたナノチューブ・ナノホーン複合体のラマンスペクトルであり、触媒は、Fe であり、図中の温度は、CVD 温度を示す。

図 5 B は本発明によって作製されたナノチューブ・ナノホーン複合体のラマンスペクトルであり、触媒は、Fe であり、図中の温度は、CVD 温度を示す。

図 6 A は本発明によって作製されたナノチューブ・ナノホーン複合体のラマンスペクトルであって、触媒は、Fe、Co、CoMo、Gd であり、図中の温度は、CVD 温度を示す。

図 6 B は本発明によって作製されたナノチューブ・ナノホーン複合体のラマンスペクトルであって、触媒は、Fe、Co、CoMo、Gd であり、図中の温度は、CVD 温度を示す。

図 7 は実施例によって作製された電子放出源から放出された電子の電流密度を

電場の強さに対応させて示したグラフであって、図中のNTNH、MWNT、CNHは、それぞれナノチューブ・ナノホーン複合体、多層ナノチューブ、カーボンナノホーンを示す。

符号の説明：

- 1 ナノチューブ・ナノホーン複合体
- 100 カーボンナノホーン
- 101 開孔
- 102 内包物質

発明を実施するための形態：

この出願の発明は、上記の通りの特徴を持つものであるが、以下に実施の形態について説明する。

まず、本実施形態に係るナノチューブ・ナノホーン複合体1の構造の概略について説明する。

図1は、本発明のナノチューブ・ナノホーン複合体1の一例を示す模式図である。

図1に示すように、ナノチューブ・ナノホーン複合体1は球状の集合体を形成している複数のカーボンナノホーン100を有している。

カーボンナノホーン100の少なくとも一部の先端もしくは側面には開孔101が形成され、開孔101には後述する触媒微粒子102が、その一部がカーボンナノホーン100外に露出する態様にてはまりこんで形成されている。

もしくは、触媒微粒子102が、その一部がカーボンナノホーン100外に露出する態様にてカーボンナノホーン100の先端に担持されている。

また、触媒微粒子102から図示しないカーボンナノチューブが成長している。

次に、本発明のナノチューブ・ナノホーン複合体1の製造プロセスの概要を説明する。

図2A～図2Dは、本発明のナノチューブ・ナノホーン複合体1の製造プロセ

スの概要を模式的に示す図である。

以下、本発明の製造プロセスについて（１）～（４）の４つの過程に分けて説明する。

（１）カーボンナノホーンに開孔を形成する。

本発明によるナノチューブ・ナノホーン複合体１の製造方法では、図２Ａに示されるように、最初に酸化開孔カーボンナノホーンを作製するための酸化処理を行う。この際、カーボンナノホーン１００の側面や先端部などの五員環や七員環を有する部位が開孔し、開孔１０１が形成される。

（２）開孔を介してカーボンナノホーンの内部に触媒微粒子をまたはその前駆体を導入する。

次に、図２Ｂ中の矢印に示されるように、この開孔１０１からカーボンナノホーン１００内部に前記触媒微粒子またはその前駆体としての内包物質１０２が取り込まれる。すなわち、内包物質１０２は、昇華させて直接内部に導入するかあるいは、溶媒に溶かされた状態でカーボンナノホーン１００内部に導入される。

内包物質１０２は、例えばFe、Ni、Co、Pt、Au、Cu、Mo、W、Mg、または、これらを含む合金などの金属を用いた触媒物質ないしその前駆体である。

（３）図２Ｃに示されるように導入された触媒微粒子または、その前駆体とカーボンナノホーン１００とが接触する部位のカーボンナノホーン１００を空気中などで、触媒作用により燃焼開始する温度付近で加熱処理することにより、内包物の触媒効果を利用して先端部のカーボン層を取り除くことで触媒微粒子またはその前駆体の一部をカーボンナノホーン外に露出させ、鞘によって触媒を固定化する。この時、内包物質の周囲が燃焼し、カーボンナノホーン１００がある程度燃えてしまうため、カーボンナノホーン１００の鞘が短くなり、開孔１０１が拡大する。

（４）上記のように作製したサンプルは、図２Ｄに示すように、例えば電気炉内で化学気相堆積（CVD）法によりカーボンナノホーン１００の先端部の触媒からカーボンナノチューブを成長させる。

このようにして、ナノチューブ・ナノホーン複合体1が製造される。

出発物質として用いるカーボンナノホーン100は、各々は1-5 nmの直径を持つナノホーンがホーンの先端を外側にして球形に集合した凝集体であるが、その凝集体の直径は30-150 nmのものが使用可能である。このカーボンナノホーン100に微細な孔（開孔101）を開けるためには、様々な酸化条件により、開孔するサイズを制御できる。酸素雰囲気中での熱処理による酸化では、酸化処理温度を変えることにより、カーボンナノホーン100の穴のサイズが制御でき、350から550℃で直径0.3~1 nmの孔を開けることができる。また、特願2001-294499（特開2003-95624号公報）に示されるように、酸などによる処理でも可能である。例えば、硝酸溶液であれば、110℃、15分で1 nmの孔を空けることが可能で、過酸化水素であれば、100℃、2時間で1 nmの孔を空けることができる。

触媒などを内包したカーボンナノホーン100の先端を除去するためには、200~400℃の温度範囲で、酸素ガス雰囲気は、30 vol%以下の濃度が適当である。この場合、温度が200℃以下では、内包物の触媒作用が利用できず、先端のカーボン層を除去できないという問題がある。400℃以上では、酸化によりカーボンナノホーンの孔が大きくなったり、その影響で触媒がナノホーンから外れたりするなど好ましくない。また、30 vol%以上の酸素濃度でも上記と同様に好ましくない。

また、酸による溶液中での酸化処理でナノホーンの先端を除去するためには、室温で30 vol%以下の濃度で行うことが望ましい。濃度が高い（30 vol%を超える）と酸化が進んでしまい、カーボンナノホーンの孔が大きくなったり、触媒がナノホーンから外れたりするなど好ましくない。

内包物質102としてカーボンナノチューブに担持および内包される物質としては、従来からナノチューブ生成能を有することが知られている公知のものをはじめ各種であってよく、例えば金属であれば前述のFe、Ni、Co、Pt、Mo、Al、W、Mg、あるいはこれらを含む合金が例示される。また、化合物についても従来から知られている無機酸塩や有機酸塩、あるいは錯体、有機金属化

化合物等の形態であってよい。無機物としては、上記金属の酸化物が好ましく、有機物は、金属内包フラーレン類のような有機機能性分子、フェロセン、フタロシアニン、シスプラチンなどの金属錯体を用いることが好ましい。これらを導入する雰囲気において、気相では、1気圧（101325Pa）以下が好ましく、導入量、温度、時間など変えることでサイズや量を制御することができる。導入量は、ナノカーボンの量に対して重量比で80%程度までが好ましい。また、導入する際の温度は、室温～1800℃程度が好ましく、時間は～48時間程度まで可能である。液相では、溶媒の種類や溶液中のpH、濃度、温度、時間などを変えて、その導入する物質のサイズや量を制御することができる。この時濃度は、各溶媒での飽和濃度まで利用でき、温度は室温から300℃程度が好ましく、時間は～200時間程度まで可能である。

内包物質102として上記触媒金属あるいは化合物を使用し、CVD反応条件を変えることで単層、2層、3層などのカーボンナノチューブを選択的に作製することができる。さらに直径制御も可能である。例えば、Fe、Ni、Crの単体あるいは、合金において、触媒サイズが3～10nmに制御することで、主に2層カーボンナノチューブを成長させることもできる。

化学気相堆積法（CVD法）については、触媒金属あるいはその化合物を担持させたカーボンナノホーンを基板上に散布等により配置するか、あるいはガス中に浮遊もしくは搬送するようにして使用することができる。

CVD反応においては、炭素源化合物としてのメタン、エタン、エチレン、アセチレン、ベンゼン等の炭化水素化合物やメタノール、エタノール等のアルコール、CO等を反応系に導入し、雰囲気ガスとしてのアルゴン、窒素等の不活性ガス、あるいはこれらと水素との混合ガスの存在下で、400～1200℃の温度に加熱する。

このように、本実施形態によれば、ナノチューブ・ナノホーン複合体1は、カーボンナノホーン100と、カーボンナノホーン100に形成された開孔101と、開孔101に設けられ、その一部がカーボンナノホーン100外に露出する態様にて形成された触媒微粒子102と、触媒微粒子102から成長しているカ

ーボンナノチューブとを有している。

そのため、ナノチューブ・ナノホーン複合体1は、従来よりも高いアスペクト比を持ち、高分散性をも有し、さらに直径制御されたカーボンナノチューブ成長も可能である。

(実施例)

以下に実施例を示し、さらに詳しく本発明について例示説明する。もちろん、以下の例によって発明が限定されることはない。

(実施例1)

本発明に係るナノチューブ・ナノホーン複合体を製造し、電界放出特性を評価した。

(カーボンナノホーンの開孔処理及び金属内包)

カーボンナノホーン(CNH)の開孔処理は、乾燥空气中で500℃まで1℃/minで昇温し、その後自然放冷することにより行った(以下、この生成物をCNHoxと称す)。この時の、空気の流量は、200ml/minで行った。次に、金属内包を以下の手順により行った。まず、酢酸鉄(50mg)とCNHox(50mg)をエタノール溶液20ml中で混合し、室温で約24時間攪拌した。その後、フィルターを使って2回ろ過した後、24時間真空乾燥を行い、含まれている溶媒などを蒸発させて完全に取り除いた。

なお、同様の手法で、酢酸Co、酢酸Gd、酢酸Moと酢酸Co混合物を使って、金属を内包させた触媒内包カーボンナノホーンのサンプルを作製した。

(触媒内包カーボンナノホーン触媒の先端部露出)

酢酸鉄を内包したCNHox(以下、Fe@CNHoxと称す)は、200ml/minの空気フローしている電気炉で10℃/minの昇温速度で350℃まで加熱し、そのまま冷却した。その時の、電子顕微鏡結果を図3に示す。黒い部分が鉄微粒子を示しており、サイズの上限は、鞘の大きさと大体決まっており、1~3nm程度であった。また図3の矢印から分かるようにナノホーンの鞘の先端部に触媒金属が露出していることが分かった。

(CVD法によるナノチューブ・ナノホーン複合体の作製)

上記手法で作製した Fe@CNH_x をアルミナ製ポート内に置き、アルゴンと水素の混合ガス気流中 (Ar 500 ml/min、水素 50 ml/min) で 400℃まで加熱し、30 分間還元した。その後アルゴン気流中で 700℃まで到達させた。次にアルゴンガスをエタノール中でバブリングさせ、アルゴンとエタノールの混合ガス中で 20 分間ナノチューブ成長を行った。得られたサンプルの電子顕微鏡像を図 4 A、図 4 B、および図 4 C に示す。各図よりナノチューブがナノホーン上の触媒から成長していることが明らかになった。また、得られたナノチューブは単層、2 層ナノチューブが生成し、上記条件では単層が多く観察された。また、成長温度を変化させたときの得られたサンプルのラマン結果を示す (図 5 A、図 5 B)。この結果、成長温度が増加するとナノチューブの量が増加するが、高温になるとアモルファスも生成されることが分かった。また、他の触媒についても CVD 法を使ってナノチューブ成長を試みた。その結果が図 6 A および図 6 B である。Gd 以外の CoMo、Co ではナノチューブが成長した。

(ナノチューブ・ナノホーン複合体の電界放出特性)

得られた上記試料 (200 mg) は、 α テルピネオール (15 ml) 中で 30 分間超音波分散を行った。その分散液に 200 mg のセルロース系有機バインダーと 400 mg のガラスフリットを混ぜ、30 分間超音波分散を行った。ペーストは、ITO (Indium-Tin-Oxide) をスパッタしたガラス基板上に厚みが 100 μ m 程度になるようにスクリーン印刷した。その後、有機バインダーを除去するために窒素中で 500℃で熱処理を行った。また比較のために、多層ナノチューブとカーボンナノホーンを使って上記と同様の手法でペースト化し、電極を作製した。カソードの電流電圧特性は、 10^{-6} Torr (133.322×10^{-6} Pa) の真空度で測定した。図 7 が、ナノチューブ・ナノホーン複合体 (NT・NH)、多層ナノチューブ (MWNT)、カーボンナノホーン (CNH) の電界電子放出特性の測定結果である。MWNT と CNH に比べ電界放出する電位が低くなっていることが分かる。

以上の結果より、本発明に係るナノチューブ・ナノホーン複合体は多層ナノチューブやカーボンナノホーンと比べて電界放出特性が優れていることが分かった。

上記した実施形態および実施例では、ナノチューブ・ナノホーン複合体を電界放出素子の材料として用いた場合について説明したが、本発明は、何等、これに限定されることなく、燃料電池、メタン等の炭化水素から水素を得るための炭化水素の水蒸気改質用の触媒担体等、ナノチューブ・ナノホーン複合体が用いられる全ての構造に適用できる。

また、本出願は、2008年6月30日に出願された、日本国特許出願第2008-169942号からの優先権を基礎として、その利益を主張するものであり、その開示はここに全体として参考文献として取り込む。

請 求 の 範 囲

1. カーボンナノホーンと、
前記カーボンナノホーンの内部に担持された触媒微粒子とを備え、
前記カーボンナノホーンには開孔が形成され、
前記触媒微粒子はその一部が前記カーボンナノホーン外に露出する様態にて前記開孔にはまりこんで固定化され、
前記触媒微粒子からカーボンナノチューブが成長していることを特徴としているナノチューブ・ナノホーン複合体。
2. カーボンナノホーンとその内部に担持された触媒微粒子とを備え、
前記触媒微粒子はその一部が前記カーボンナノホーン外に露出する様態にて前記カーボンナノホーンの先端部に担持され、
その前記触媒微粒子からカーボンナノチューブが成長していることを特徴としているナノチューブ・ナノホーン複合体。
3. 前記触媒微粒子は、Fe、Ni、Co、Pt、Au、Cu、Mo、W、Mgやそれらの前駆体または、これらを含む合金であることを特徴とする請求項1または2のいずれかに記載のナノチューブ・ナノホーン複合体。
4. 前記開孔は前記カーボンナノホーンの先端に形成されていることを特徴とする請求項1記載のナノチューブ・ナノホーン複合体。
5. 前記開孔は前記カーボンナノホーンの側面に形成されていることを特徴とする請求項1に記載のナノチューブ・ナノホーン複合体。
6. カーボンナノホーンに開孔を形成する過程（a）と、
前記開孔を介して前記カーボンナノホーンの内部に前記触媒微粒子またはその前駆体を導入する過程（b）と、
導入された前記触媒微粒子またはその前駆体の接触している周囲のカーボンナノホーンを除去して前記触媒微粒子またはその前駆体の一部を前記カーボンナノホーン外に露出させる過程（c）と、
前記触媒微粒子またはその前駆体からカーボンナノチューブを成長させる過程

(d) と、

を有するナノチューブ・ナノホーン複合体の製造方法。

7. 前記過程(c)は、前記カーボンナノホーンの内部の前記触媒微粒子またはその前駆体とカーボンナノホーンと接触している部位の前記カーボンナノホーンを酸化除去して前記触媒微粒子および前駆体の一部を前記カーボンナノホーン外に露出させて、その触媒表面からカーボンナノチューブを成長させる工程を有することを特徴とする請求項6に記載のナノチューブ・ナノホーン複合体の製造方法。

8. 前記過程(c)は、

前記カーボンナノホーンの酸化除去を、酸素濃度が30 vol%以下の雰囲気中、200～400℃の温度範囲の熱処理によって行うことを特徴とする請求項7記載のナノチューブ・ナノホーン複合体の製造方法。

9. 前記過程(c)は、

前記カーボンナノホーンの酸化除去を、酸化剤の濃度が30 vol%以下で温度が室温から100℃の酸化性溶液中で前記カーボンナノホーンを酸化処理して前記触媒微粒子またはその前駆体の一部を前記カーボンナノホーン外に露出させる過程であることを特徴とする請求項7記載のナノチューブ・ナノホーン複合体の製造方法。

10. 前記過程(b)は、

前記触媒微粒子として、Fe、Ni、Co、Pt、Au、Cu、Mo、W、Mgまたはそれらの前駆体、もしくはこれらを含む合金を導入する過程であることを特徴とする請求項6～9のいずれかに記載のナノチューブ・ナノホーン複合体の製造方法。

11. 前記過程(d)は、

前記カーボンナノホーン外に露出している触媒微粒子から、炭素源化合物を用いて、不活性ガスもしくは不活性ガスと水素との混合ガス雰囲気下において、350～1000℃の範囲で化学気相堆積法によってカーボンナノチューブを成長させる工程であることを特徴とする請求項6～10のいずれかに記載のナノチュ

ーブ・ナノホーン複合体の製造方法。

12. 請求項1～請求項5のいずれかに記載のナノチューブ・ナノホーン複合体を有することを特徴とする電界放出素子。

13. 請求項1～請求項5のいずれかに記載のナノチューブ・ナノホーン複合体を有することを特徴とする燃料電池。

14. 請求項1～請求項5のいずれかに記載のナノチューブ・ナノホーン複合体を有することを特徴とする水蒸気改質用の触媒担体。

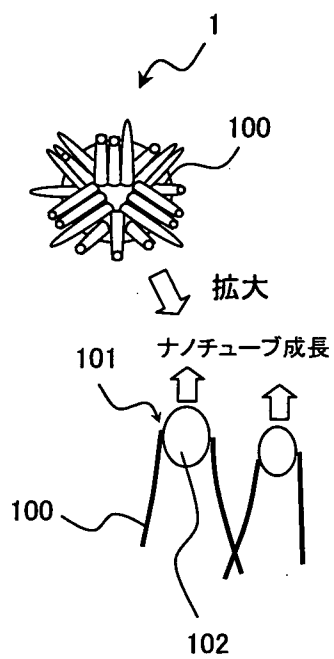


図 1

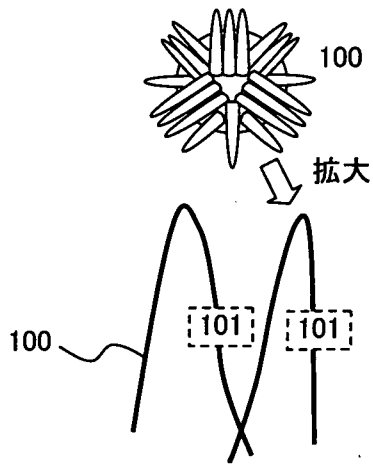


図2A

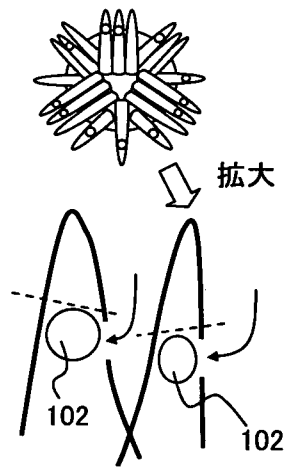


図2B

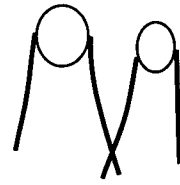


図2C

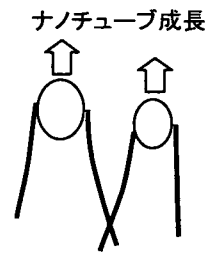


図2D

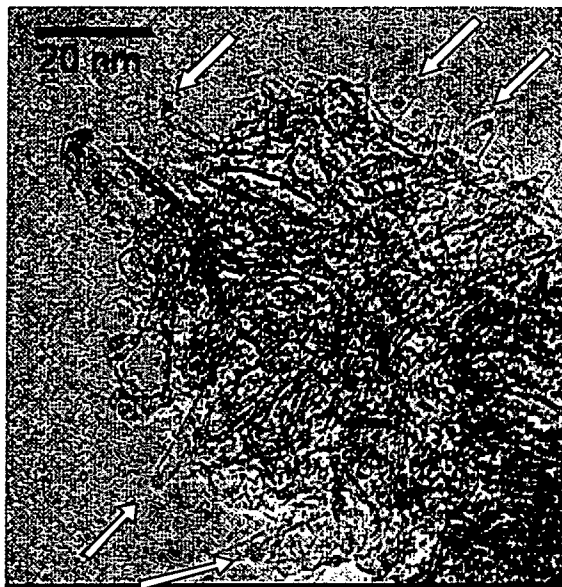


図3

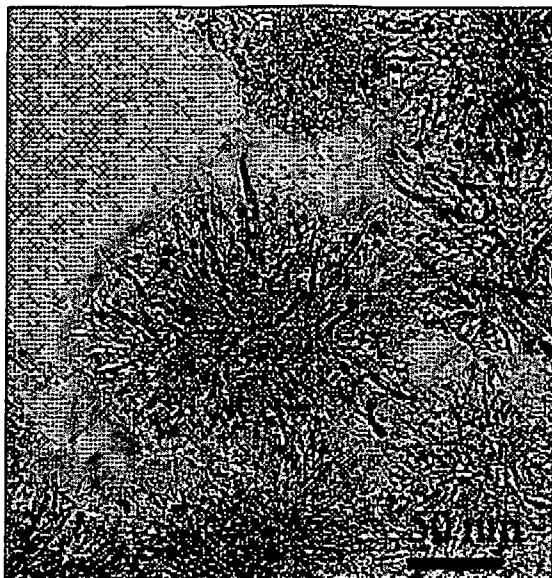


図4A

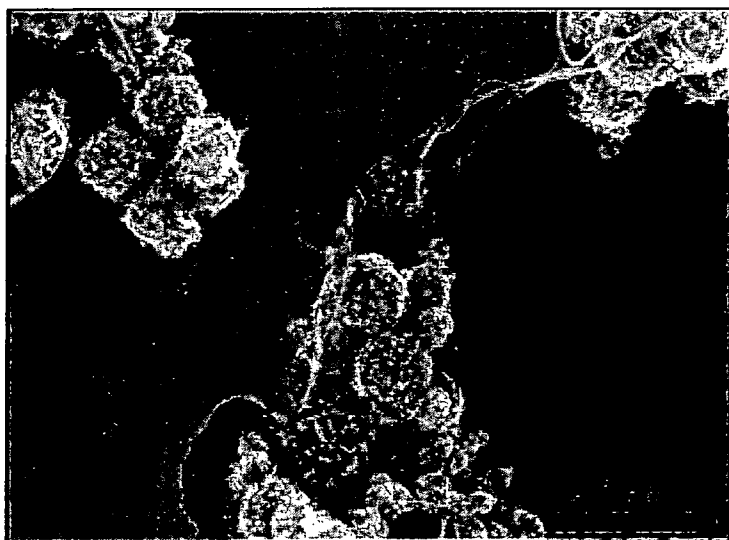


図4B



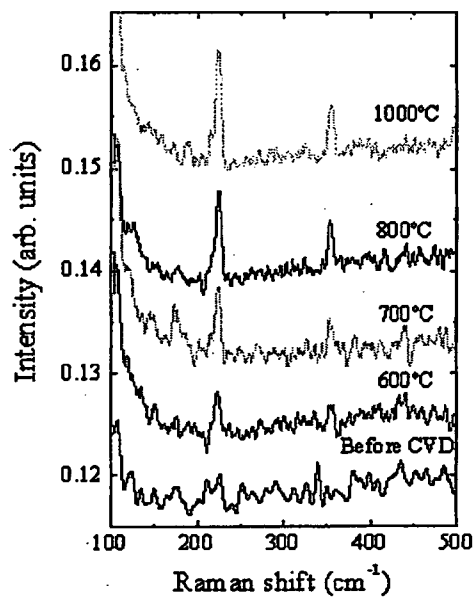


図5A

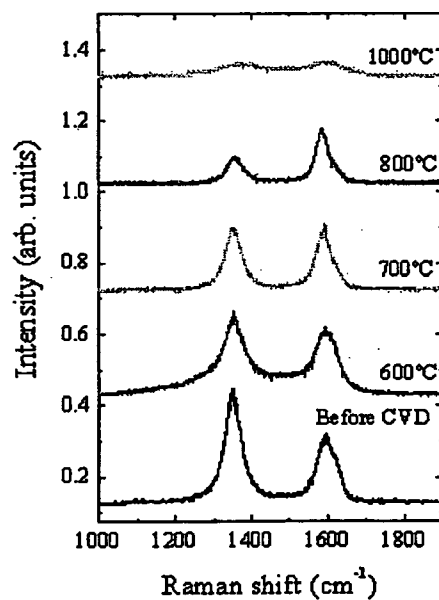


図5B

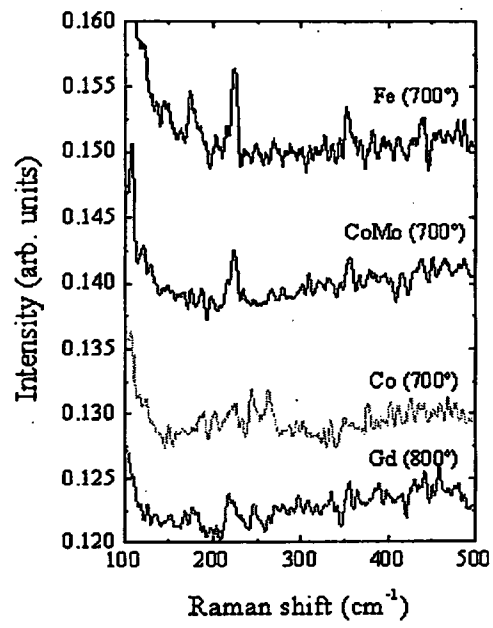


図6A

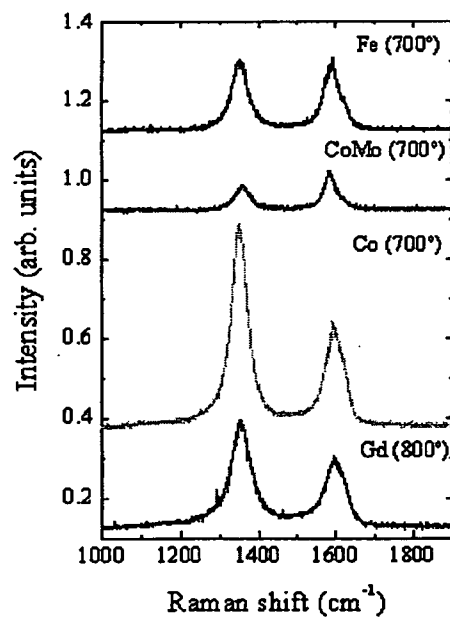


図6B

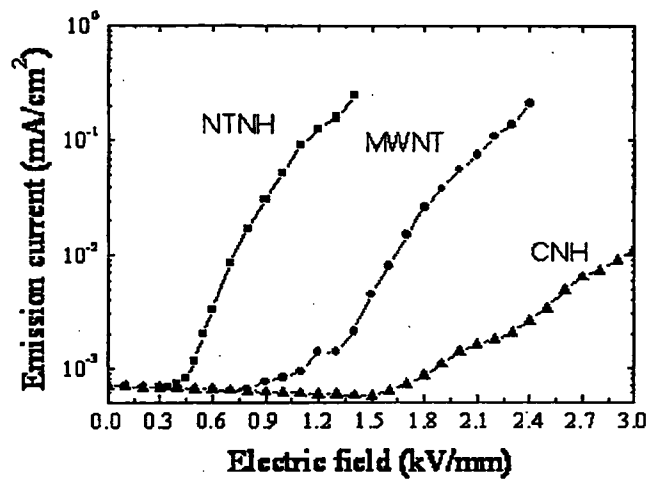


図 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP2009/061555
--

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 C01B31/02(2006.01)i, B01J23/88(2006.01)i, B82B1/00(2006.01)i, B82B3/00(2006.01)i, H01M4/96(2006.01)i

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)
 C01B31/02, B01J23/88, B82B1/00, B82B3/00, H01M4/96

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2007/088829 A1 (Japan Science and Technology Agency), 09 August, 2007 (09.08.07), The entire specification (Family: none)	1-14
A	JP 2006-052115 A (Japan Science and Technology Agency et al.), 23 February, 2006 (23.02.06), The entire specification & US 2008/0019893 A1 & WO 2006/016673 A1	1-14

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 07 September, 2009 (07.09.09)	Date of mailing of the international search report 15 September, 2009 (15.09.09)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/061555

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-326032 A (Japan Science and Technology Corp. et al.), 12 November, 2002 (12.11.02), The entire specification & US 2004/0048744 A1 & EP 1364704 A1 & WO 2002/060579 A1 & CN 1525883 A	1-14
A	JP 2005-170739 A (The New Industry Research Organization), 30 June, 2005 (30.06.05), Par. No. [0054] (Family: none)	12,13
A	JP 2007-007599 A (Japan Science and Technology Agency et al.), 18 January, 2007 (18.01.07), Claims 1, 2; examples & WO 2007/004544 A1	14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01B31/02(2006.01)i, B01J23/88(2006.01)i, B82B1/00(2006.01)i, B82B3/00(2006.01)i, H01M4/96(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01B31/02, B01J23/88, B82B1/00, B82B3/00, H01M4/96

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2009年
日本国実用新案登録公報	1996-2009年
日本国登録実用新案公報	1994-2009年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2007/088829 A1 (独立行政法人科学技術振興機構) 2007.08.09, 明細書全体 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2006-052115 A (独立行政法人科学技術振興機構 外1名) 2006.02.23, 明細書全体 & US 2008/0019893 A1 & WO 2006/016673 A1	1-14
A	JP 2002-326032 A (科学技術振興事業団 外2名) 2002.11.12, 明細書全体 & US 2004/0048744 A1 & EP 1364704 A1 & WO 2002/060579 A1 & CN 1525883 A	1-14

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.09.2009

国際調査報告の発送日

15.09.2009

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

岡田 隆介

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4G

3442

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2005-170739 A (財団法人新産業創造研究機構) 2005.06.30, 段落【0054】 (ファミリーなし)	12, 13
A	JP 2007-007599 A (独立行政法人科学技術振興機構 外1名) 2007.01.18, 請求項 1, 2, 実施例 & WO 2007/004544 A1	14