(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2005-306706
(P2005-306706A)
(43)公開日　平成17年11月4日(2005.11.4)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
C30B 29/62	C30B 29/62	S	4G077
C01B 31/02	C01B 31/02	101F	4G146

審査請求 未請求　請求項の数 7　OL　（全 20 頁）

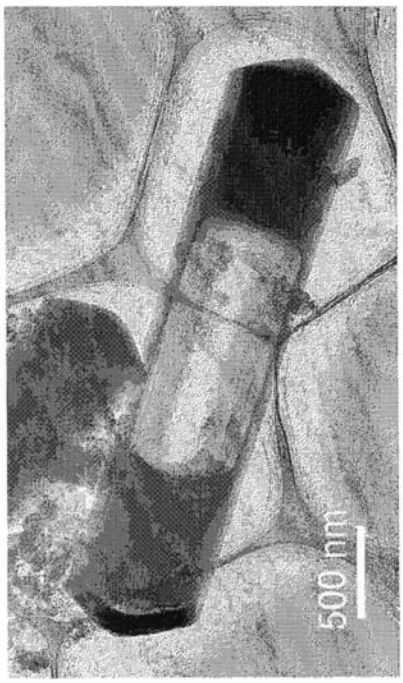
(21)出願番号　特願2004-192223 (P2004-192223)
(22)出願日　平成16年6月29日 (2004.6.29)
(31)優先権主張番号　特願2004-85588 (P2004-85588)
(32)優先日　平成16年3月23日 (2004.3.23)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(71)出願人　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
(72)発明者　宮澤　薫一
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　須賀　唯知
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

Fターム(参考)　4G077 AA04 BA02 CB01 FE20 FH07 HA20
4G146 AA08 AA09 AA13 AA16 AA29 AB06 AB08 AD35 BA04 CB40

(54)【発明の名称】フラーレン分子から成る中空構造を持つ針状結晶及びその製造方法

(57)【要約】
【課題】　新規な形状的特徴を持つフラーレンを提供すること。
【解決手段】　C_{60}やC_{60}白金誘導体などのフラーレン分子から構成される中空部を有するカプセル状の針状結晶（フラーレンシェルカプセル）を提供する。（１）フラーレンを溶解している第１溶媒を含む溶液と、前記第１溶媒よりもフラーレンの溶解能が小さな第２溶媒とを合わせる工程、（２）前記溶液と前記第２溶媒との間に液－液界面を形成する工程、及び（３）前記液－液界面にて炭素細線を析出させる工程を含む液－液界面析出法によって製造する。フラーレンシェルカプセルは、触媒担持材料、プラスチック複合材料素材、水素などのガス貯蔵材料、燃料電池触媒などとしての用途を持つ。
【選択図】　図２



【特許請求の範囲】
【請求項１】
フラーレン分子からなる中空構造部を持つ針状結晶。
【請求項２】
フラーレン分子がC_{60}、C_{70}以上の高次フラーレン、金属内包フラーレン又はフラーレン誘導体であることを特徴とする請求項１記載の針状結晶。
【請求項３】
加熱又は電子線により変性されたことを特徴とする請求項１又は２記載の針状結晶。
【請求項４】
閉じた形状もしくは穴が開いた形状を持つことを特徴とする請求項１ないし３のいずれかに記載の針状結晶。
【請求項５】
（１）フラーレンを溶解している第１溶媒を含む溶液と、前記第１溶媒よりもフラーレンの溶解能が小さな第２溶媒とを合わせる工程、（２）前記溶液と前記第２溶媒との間に液－液界面を形成する工程、及び（３）前記液－液界面にて炭素細線を析出させる工程を含む液－液界面析出法によるフラーレン分子からなる中空構造部を持つ針状結晶の製造方法。
【請求項６】
C_{60}の白金誘導体を添加したC_{60}の有機溶液にアルコール類を加えることによって行なう液－液界面析出法によってC_{60}の針状結晶、中空構造部を持つC_{60}針状結晶、白金もしくはC_{60}白金誘導体を含むC_{60}の針状結晶、又は白金もしくはC_{60}白金誘導体を含む中空構造部を持つC_{60}の針状結晶を製造する方法。
【請求項７】
C_{60}の白金誘導体（$(\eta^2\text{-}C_{60})Pt(PPh_3)_2$）を添加した$C_{60}$のトルエン飽和溶液とイソプロピルアルコールによる液－液界面析出法によって、C_{60}の針状結晶、中空構造部を持つC_{60}針状結晶，白金もしくは白金誘導体を含むC_{60}の針状結晶、又は白金もしくはC_{60}白金誘導体を含む中空構造部を持つC_{60}の針状結晶を製造する方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、フラーレン系炭素材料、特にフラーレン分子から成る中空構造を持つ針状結晶（フラーレンシェルカプセル）及びその製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
フラーレン細線（フラーレンナノウィスカー、フラーレンナノファイバー）は、内外の研究所、民間企業、大学で最近注目を集めており、開発競争が激化しつつある。本発明者らは、先に、液－液界面析出法を用いてフラーレン細線を製造する方法を開発した（特許文献１、２、非特許文献１）。
【０００３】
この方法は、フラーレンを構成要素とする炭素細線を得るにあたり、（１）フラーレンを溶解している第１溶媒を含む溶液と、前記第１溶媒よりもフラーレンの溶解能が小さな第２溶媒とを合わせる工程、（２）前記溶液と前記第２溶媒との間に液－液界面を形成する工程、及び（３）前記液－液界面にて炭素細線を析出させる工程を含む炭素細線の製造方法である。また、本発明者らは、フラーレン細線の成長中に可視光を照射することによって、著しく成長が促進されることを明らかにして来た（非特許文献２）。
【０００４】
さらに、本発明者の宮澤は、C_{60}ナノチューブを熱処理することにより非晶質炭素壁を持つフラーレンシェルチューブを発見した（非特許文献３、特願２００３－３４６１１７）。
【特許文献１】特開２００３－１６００号公報

【特許文献２】米国特許出願公開２００２０１９２１４３号明細書
【非特許文献１】K.Miyazawa, Y.Kuwasaki, A.Obayashi and M.Kuwabara, "C60 nanowhiskers formed by the liquid-liquid interfacial precipitation method", J.Mater.Res., 17[1](2002)83-88,
【非特許文献２】M.Tachibana, K. Kobayashi, T. Uchida, K. Kojima, M. Tanimura and K. Miyazawa, "Photo-assisted growth and polymerization of C60 nano whiskers", Chemical Physics Letters 374(2003) 279-285
【非特許文献３】宮澤薫一，工業材料，５２［１］（２００４）２４－２５
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
本発明は、新規な形状的特徴を持つフラーレンを提供することを課題とする。
【課題を解決するための手段】
【０００６】
本発明は、C_{60}やC_{60}白金誘導体などのフラーレン分子から構成される中空部を有するカプセル状の針状結晶（フラーレンシェルカプセル）を提供する。本発明者らは、先に、液－液界面析出法を用いてフラーレン細線を製造する方法を開発したが、本発明は、この方法を応用して、C_{60}フラーレン分子とC_{60}の白金誘導体で構成されるカプセル状針状結晶（フラーレンシェルカプセル）を作製することを可能とするものである。
【０００７】
このフラーレンシェルカプセルは、C_{60}などのフラーレン分子からなる中空構造を持つ針状結晶であることに、その特徴を有する。このフラーレンシェルカプセルは、フラーレンナノウィスカーの常温合成法として本発明者らが確立した液－液界面析出法によって初めて合成され、見出された物質である。フラーレン分子から成る中空な針状結晶は今までに報告されていない。フラーレンシェルカプセルは新しい形態のフラーレンであり、類例が無い。フラーレンシェルカプセルは、触媒担持材料、プラスチック複合材料素材、水素などのガス貯蔵材料、燃料電池触媒などとしての用途を持つ。
【０００８】
すなわち、本発明は、（１）フラーレン分子からなる中空構造部を持つ針状結晶である。
【０００９】
また、本発明は、（２）フラーレン分子がC_{60}、C_{70}以上の高次フラーレン、金属内包フラーレン又はフラーレン誘導体であることを特徴とする上記（１）の針状結晶である。
【００１０】
また、本発明は、（３）加熱又は電子線により変性されたことを特徴とする上記（１）又は（２）の針状結晶である。
【００１１】
また、本発明は、（４）閉じた形状もしくは穴が開いた形状を持つことを特徴とする上記（１）ないし（３）のいずれかの針状結晶である。
【００１２】
また、本発明は、（５）（１）フラーレンを溶解している第１溶媒を含む溶液と、前記第１溶媒よりもフラーレンの溶解能が小さな第２溶媒とを合わせる工程、（２）前記溶液と前記第２溶媒との間に液－液界面を形成する工程、及び（３）前記液－液界面にて炭素細線を析出させる工程を含む液－液界面析出法によるフラーレン分子からなる中空構造部を持つ針状結晶の製造方法である。
【００１３】
また、本発明は、（６）C_{60}の白金誘導体を添加したC_{60}の有機溶液にアルコール類を加えることによって行なう液－液界面析出法によってC_{60}の針状結晶、中空構造部を持つC_{60}針状結晶、白金もしくはC_{60}白金誘導体を含むC_{60}の針状結晶、又は白金もしくはC_{60}白金誘導体を含む中空構造部を持つC_{60}の針状結晶を製造する方法である。

【００１４】
また、本発明は、（７）C_{60}の白金誘導体（(η^2-C_{60})Pt(PPh_3)$_2$）を添加したC_{60}のトルエン飽和溶液とイソプロピルアルコールによる液－液界面析出法によって、C_{60}の針状結晶、中空構造部を持つC_{60}針状結晶，白金もしくは白金誘導体を含むC_{60}の針状結晶、又は白金もしくはC_{60}白金誘導体を含む中空構造部を持つC_{60}の針状結晶を製造する方法である。
【発明の効果】
【００１５】
本発明の形状的特徴を持つカプセル状フラーレンは、これまでに無かった。フラーレンシェルカプセルは、触媒担持材料、吸着剤、各種ガス貯蔵剤、軽量樹脂複合材料としての広い用途を持つ。使用後は、分解させてフラーレン分子を回収することにより、リサイクルすることが可能となる。本技術を発展させることにより、管壁がフラーレン分子のみからなる、中空なフラーレンナノファイバー（＝“真性フラーレンシェルチューブ“）を作製する可能性が開かれる。
【発明を実施するための最良の形態】
【００１６】
本発明者らが開発した前記の液－液界面析出法は下記のとおりである。
【００１７】
フラーレンを構成要素とする炭素細線を得るにあたり、（１）フラーレンを溶解している第１溶媒を含む溶液と、前記第１溶媒よりもフラーレンの溶解能が小さな第２溶媒とを合わせる工程、（２）前記溶液と前記第２溶媒との間に液－液界面を形成する工程、及び（３）前記液－液界面にて炭素細線を析出させる工程を含む。
【００１８】
フラーレンシェルカプセルは、前記液－液界面析出法における結晶成長速度を制御することによって生成することを可能にするものであり、常温常圧環境下、白金誘導体を添加した有機溶液（第２溶媒）を用いるのみという、簡便なプロセスで製造可能である。このプロセスは、通常の白色蛍光灯のもとで行なうことができるが、波長を選択した光のもとで行なっても良い。
【００１９】
本発明の方法により閉じた形状もしくは穴が開いた形状を持つフラーレンシェルカプセルを製造できる。例えば、フラーレン誘導体、すなわち、C_{60}の白金誘導体（(η_2-C_{60})Pt(PPh_3)$_2$）を数重量パーセント添加したC_{60}のトルエン飽和溶液とイソプロピルアルコールによる液－液界面を形成したガラスビンを、１０℃～２５℃（望ましくは２０℃）で、１日～１ヶ月以上静置し、析出法によって、中空な構造を持つ針状結晶を得ることができる。(η^2-C_{60})Pt(PPh_3)$_2$の添加量は、C_{60}に対して１－１０ｍａｓｓ％が望ましい。
【００２０】
得られる針状結晶の直径は、１０ナノメートルから１００マイクロメートルオーダーの範囲にある大きさであり、１０ナノメートルから数マイクロメートル以上の長さを持つ。また、長さに対する直径の比で定義されるアスペクト比は、１以上である。また、このようにして生じた針状結晶に電子線照射を施して、ナノメートルサイズの白金微粒子を析出させ、分散させることが可能である。この針状結晶は、６００℃以上の真空熱処理や100keV以上の高エネルギーの電子線照射などの二次的作用によって、非晶質構造とさせることができる。
【００２１】
さらに、本発明は、フラーレン分子からなる中空ファイバー（真性フラーレンシェルチューブ）を得る指針をも提供する。また、本方法は、上記フラーレンのみならず、C_{70}以上の高次フラーレン，金属内包フラーレンやC_{60}[$C(COOC_2H_5)_2$]などのフラーレン誘導体全般に適用することができる。
【実施例１】
【００２２】

＜作製方法＞
C_{60}の白金誘導体である$(\eta^2\text{-}C_{60})Pt(PPh_3)_2$のトルエン飽和溶液を用意した。$(\eta^2\text{-}C_{60})Pt(PPh_3)_2$は、株式会社　サイエンスラボラトリーズから購入した。トルエンは特級試薬を用いた。上記トルエンの飽和溶液を、適当な大きさ（内容量５ｍＬ～２０ｍＬの大きさが望ましい）の透明ガラスビンに、半分の高さまで入れ、冷却板上において、約２０℃以下に冷却した。上記のガラスビンに、約２０℃以下に冷却したイソプロピルアルコール（ＩＰＡ、純度は特級が望ましい）を、ピペットを用いて、静かに滴下するか、ビン壁を伝わらせるかして、注ぎ込み、フラーレンのトルエン溶液とＩＰＡの液－液界面を形成させた。ここまでの一連の作業は、通常の白色蛍光灯のもとで行なった。上記の液－液界面を形成したガラスビンを、２０℃で、１３日～５５日間静置し、針状結晶を成長させた。
＜透過電子顕微鏡による観察＞
図１には、$(\eta^2\text{-}C_{60})Pt(PPh_3)_2$のトルエン飽和溶液とイソプロピルアルコールの系による液－液界面析出法で作製した$(\eta^2\text{-}C_{60})Pt(PPh_3)_2$針状結晶のＴＥＭ像とそのＨＲＴＥＭ像及びＦＦＴ（高速フーリエ変換）図形を示す。ＨＲＴＥＭ像から明らかなように、$(\eta^2\text{-}C_{60})Pt(PPh_3)_2$分子の$C_{60}$ケージ同士の間隔は、０．９８ｎｍであって、$C_{60}$ナノウィスカーにおける$C_{60}$分子の中心間距離と一致する。このことは、$(\eta^2\text{-}C_{60})Pt(PPh_3)_2$針状結晶が成長できるためには、$C_{60}$分子が成長軸方向に稠密に配列することが必要であることを示しており、$(\eta^2\text{-}C_{60})Pt(PPh_3)_2$が長繊維のファイバーとなるための重要な指針が得られている。
【実施例２】
【００２３】
＜作製方法＞
$(\eta^2\text{-}C_{60})Pt(PPh_3)_2$を添加した$C_{60}$飽和トルエン溶液を用意した。$(\eta^2\text{-}C_{60})Pt(PPh_3)_2$は、株式会社サイエンスラボラトリーズから購入した。C_{60}は、純度９９．５％（ＭＴＲ社製）、トルエンは特級試薬を用いた。$(\eta^2\text{-}C_{60})Pt(PPh_3)_2$の添加量は、$C_{60}$に対して６mass%とした。その他は実施例１の条件と同じ条件で針状結晶を成長させた。
＜透過電子顕微鏡による観察＞
図２に、C_{60}-6%$(\eta^2\text{-}C_{60})Pt(PPh_3)_2$飽和トルエン溶液－ＩＰＡの系で生じた$C_{60}$の中空針状結晶（フラーレンシェルカプセル）の透過電子顕微鏡（ＴＥＭ）像の例を示す（ＪＥＭ－４０１０，　４００ｋＶで観察）。図３に、フラーレンシェルカプセルのカプセル部分の拡大図を示す。中空部の存在は、モアレフリンジが観察されることにより明らかである。
【００２４】
閉じたフラーレンシェルカプセルの他に、図４のＴＥＭ写真に示すように、穴が開いたフラーレンシェルカプセルも作製できる。穴あきフラーレンシェルカプセルは、官能基や触媒担持作業を容易にする。図５に、図３に示したフラーレンシェルカプセルのＥＤＸ分析結果を示す。白金が検出されるので、C_{60}の白金誘導体$(\eta^2\text{-}C_{60})Pt(PPh_3)_2$が取り込まれていることが分かる。銅（Ｃｕ）のピークは、観察に用いたＴＥＭのマイクログリッド支持体によるものである。
【００２５】
図６に、図３の中心部分の高分解能ＴＥＭ像（ＨＲＴＥＭ）を示す。C_{60}ケージが１．０ｎｍの間隔で並んでいる様子が示されている。図５と図６から、図２と図３の物質は、$(\eta^2\text{-}C_{60})Pt(PPh_3)_2$を含む$C_{60}$の中空針状結晶であることが明白である。図７に、$(\eta^2\text{-}C_{60})Pt(PPh_3)_2$を添加した空洞の無い$C_{60}$針状結晶のＴＥＭ像を示す。図８のＴＥＭ－ＥＤＸ分析により、図７のC_{60}針状結晶が、白金誘導体を含むことが確認される。
【実施例３】
【００２６】
実施例１で得られた針状結晶にエネルギー４００ｋｅＶ，ビーム密度約２００ｐＡｃｍ$^{-2}$の電子線照射を行った。図９に、非晶質となった$(\eta^2\text{-}C_{60})Pt(PPh_3)_2$添加$C_{60}$針状結晶のＴＥＭ像を示す。図１０には、図９の針状結晶に生じた白金ナノ粒子のＨＲＴＥＭ像と

白金ナノ粒子の（１１１）面の格子像を示す。このような白金ナノ粒子が分散したC_{60}針状結晶は、燃料電池触媒として有用であることが期待される。

【実施例４】

【００２７】

＜C_{60}ナノチューブ（中空ファイバー）及び中空部を持つC_{60}針状結晶の作製方法＞

C_{60}－1ｍｏｌ％(η^2-C_{60})Pt(PPh_3)$_2$組成（C_{60}－２ｍａｓｓ％(η^2-C_{60})Pt(PPh_3)$_2$組成）のフラーレン粉末（ＭＴＲ社製）をトルエン５ｍＬに超音波溶解して、飽和溶液を作製した。このフラーレン飽和トルエン溶液を１０ｍＬの透明ガラスビンに入れ、ほぼ等量のイソプロピルアルコール（ＩＰＡ）を、ピペットを用いて静かに加え、下部がトルエン溶液、上部がＩＰＡとなるようにして液－液界面を形成した。液温は、２０℃以下に保った。このガラスビンを、低温恒温器に入れ、２０℃で１０日間保管した。

＜透過電子顕微鏡による観察＞

このガラスビン中に生じた析出物を、カーボンマイクログリッドに載せて、透過電子顕微鏡（ＪＥＭ－４０１０，加速電圧４００ｋＶ）で観察した。図１１に、直径３４０ｎｍ，壁厚４６±９ｎｍ，５μｍ以上の長さを持つC_{60}ナノチューブ（C_{60}ＮＴ）を示す。このC_{60}ＮＴの壁には、ナノサイズの開口部が多数存在しているので、様々な分子をチューブの内部に取り込むことが可能であり、高い比表面積をもっていることがわかる。

【００２８】

また、図１２に図１１の高分解能透過電子顕微鏡（ＨＲＴＥＭ）像を示す。図１２に示すように、このC_{60}ＮＴは、格子定数ａ＝１．３６±０．０２ｎｍの面心立方晶（ｆｃｃ）で指数付けできる。また、常温常圧のC_{60}分子結晶（ｆｃｃ，格子定数ａ＝１．４１７ｎｍ）に比べて、４％ほどC_{60}分子間の中心距離が縮小していることがわかった。

【００２９】

図１３には、よりアスペクト比の小さいC_{60}ＮＴのＴＥＭ像を示す。この図１３中のＡのC_{60}ＮＴの電子回折図形に示すように、結晶質であることがわかる。さらに、このC_{60}ＮＴ表面は多数のナノサイズの開口部を有していることもわかる。

【００３０】

図１４に示すように、楔形の端部を持つC_{60}のチューブ状構造（楔形中空C_{60}針状結晶）も作製された。この図１４の矢印で示すように、表面層が単結晶であることを示すモアレ縞が観察されている。また、この楔形中空C_{60}針状結晶の表面は完全に閉じた構造を有していることがわかった。

【００３１】

図１５には、片端のみが閉じた構造を持つC_{60}針状結晶を示す。針状結晶Ａの矢印Ｃで示すように、モアレ縞が生じており、表面の殻構造C_{60}の単結晶であることがわかる。また、Ｂは、およそ２の小さなアスペクト比を持つC_{60}針状結晶であるが、形状から、中空構造部を持つC_{60}結晶の成長は、殻構造が最初に形成され、内部がその後で充填されると成長メカニズムを提案できる。

【００３２】

図１６は上記の成長メカニズムを支持するものである。図１６に、中空部Ａを持つC_{60}針状結晶の作製例である。中空部Ａは、C_{60}の針状結晶が、閉じた構造を持つ針状の結晶質殻構造が端部から成長して、内部を完全に充填できなかったためと考えられる。成長軸に沿って、より明るい、密度の薄い構造ができていることを示す線形コントラストＢは、空洞部が成長時に形成されたことを示唆する。

【産業上の利用可能性】

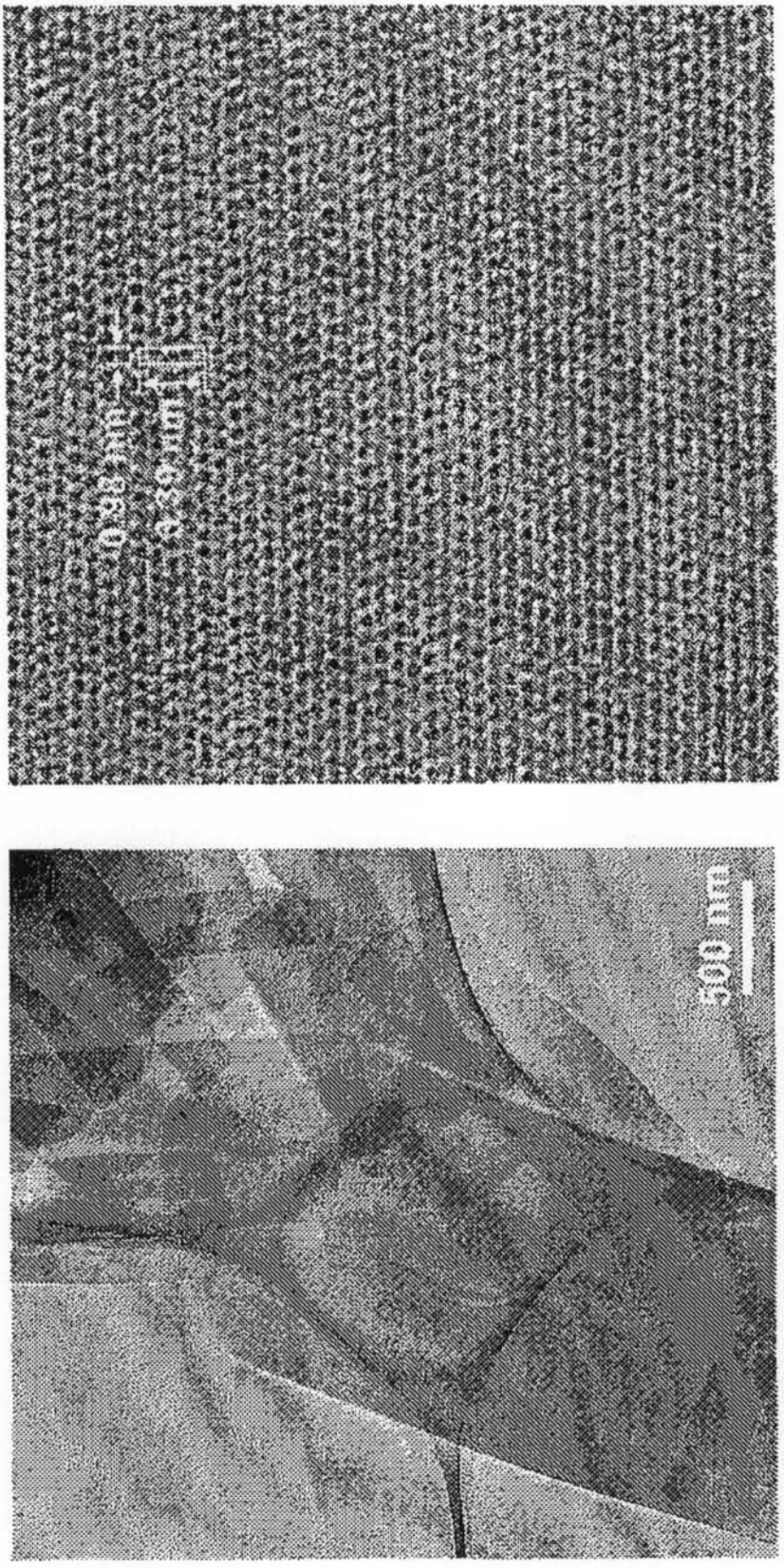
【００３３】

本発明の方法によって得られるフラーレンシェルカプセルや真性フラーレンシェルチューブは、管壁がフラーレン分子からなるので、水酸基、マロン酸基、スルホン酸基などの官能基で内外を修飾することができるため、触媒、抗菌剤、活性酸素発生媒体など多様な機能を付与することができる。

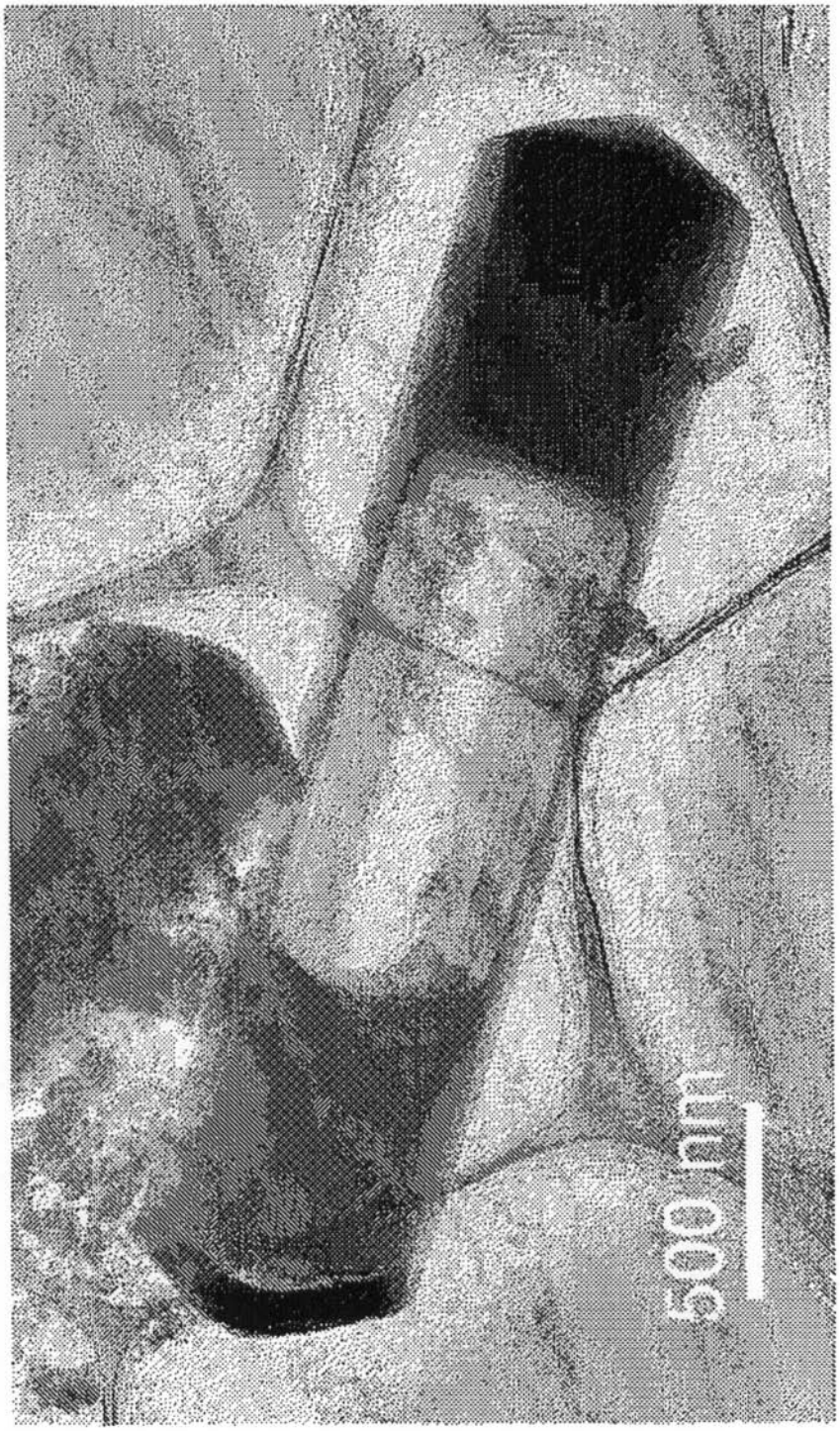
【図面の簡単な説明】

【００３４】
【図１】(η^2-C_{60})Pt(PPh_3)$_2$のトルエン飽和溶液とイソプロピルアルコールの系の液－液界面析出法を用いて作製した(η^2-C_{60})Pt(PPh_3)$_2$針状結晶のＴＥＭ像（ａ）とそのＨＲＴＥＭ像（ｂ）。単位胞を長方形で示す。
【図２】フラーレンシェルカプセルのＴＥＭ像（４００ｋＶ）。
【図３】C_{60}フラーレンシェルカプセルのＴＥＭ像。
【図４】穴が開いたC_{60}フラーレンシェルカプセルのＴＥＭ像。
【図５】C_{60}フラーレンシェルカプセル（図３）の透過電子顕微鏡ＥＤＸ分析。
【図６】図３のフラーレンシェルカプセルに対するＨＲＴＥＭ像。
【図７】(η^2-C_{60})Pt(PPh_3)$_2$を添加したC_{60}針状結晶のＴＥＭ像。
【図８】C_{60}のＰｔ誘導体（(η^2-C_{60})Pt(PPh_3)$_2$）を含有するC_{60}針状結晶（図７）のＴＥＭ－ＥＤＸ分析。
【図９】電子線照射によって非晶質となった(η^2-C_{60})Pt(PPh_3)$_2$添加C_{60}針状結晶のＴＥＭ像。
【図１０】（ａ）(η^2-C_{60})Pt(PPh_3)$_2$添加C_{60}針状結晶を電子線照射することにより生じた白金ナノ粒子（粒子直径＝３．２±０．８ｎｍ）と（ｂ）白金ナノ粒子のＨＲＴＥＭ像。
【図１１】C_{60}ナノチューブのＴＥＭ像。
【図１２】図１１のC_{60}ナノチューブのＨＲＴＥＭ像。
【図１３】両端部が閉じた構造を持つC_{60}ナノチューブのＴＥＭ像。
【図１４】閉じた殻構造を持つ中空な楔形C_{60}針状結晶のＴＥＭ像。
【図１５】片端のみが閉じた構造を持つC_{60}ナノチューブ（Ａ，Ｂ）のＴＥＭ像。
【図１６】中空部Ａを持つC_{60}針状結晶のＴＥＭ像。

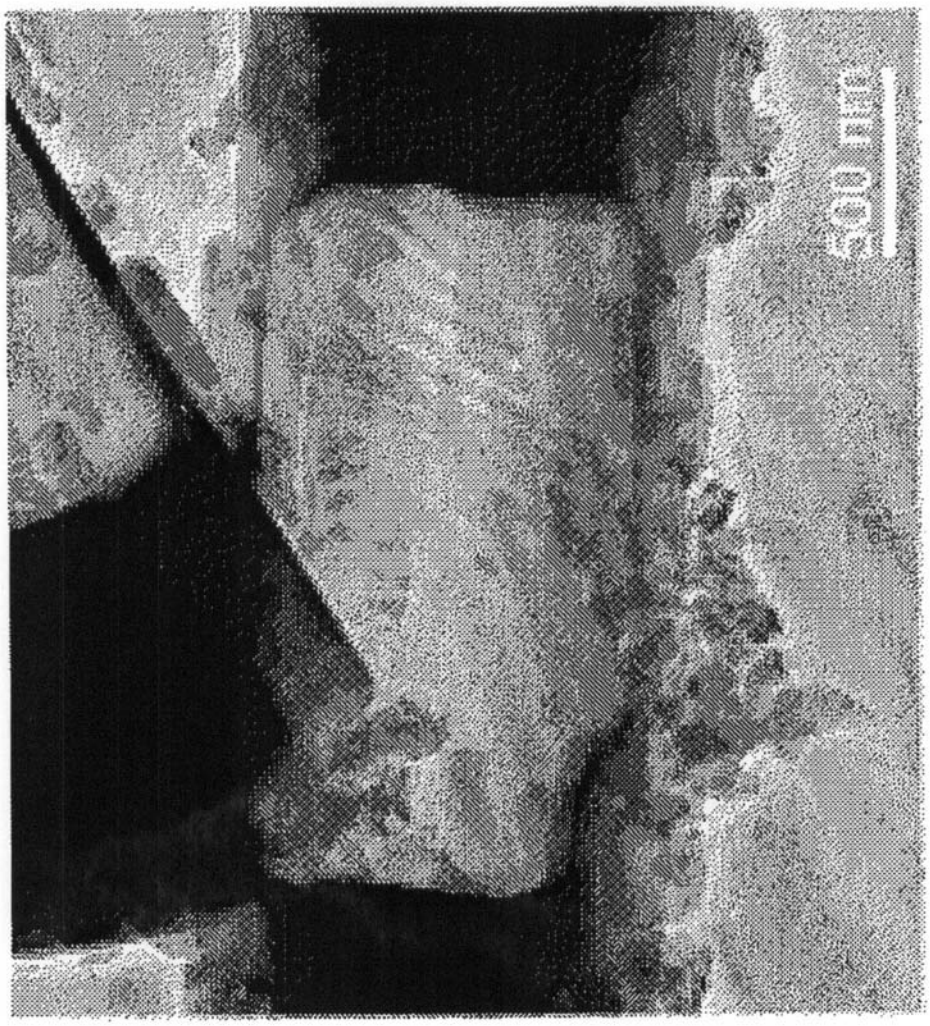
【図１】



【図２】



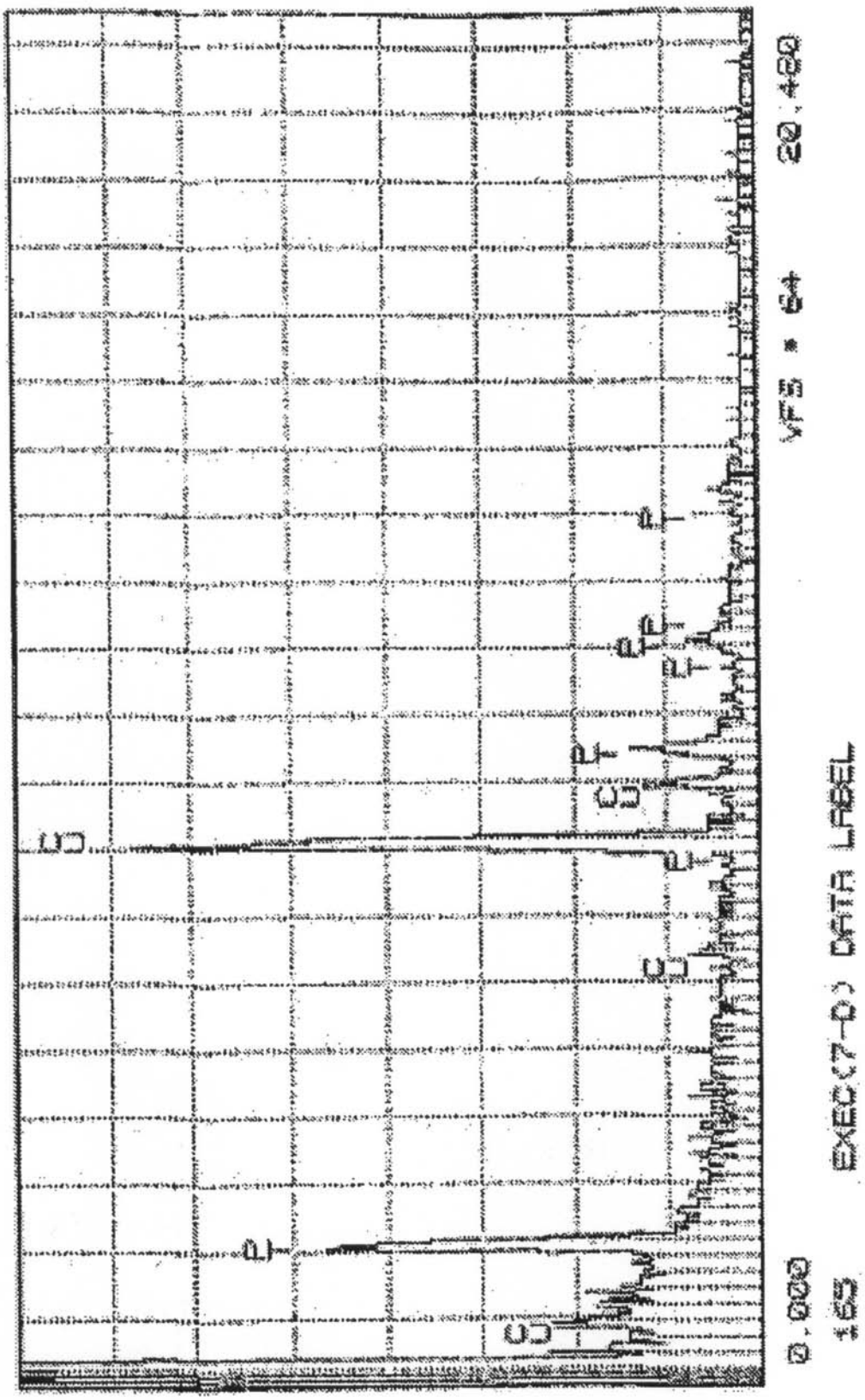
【図３】



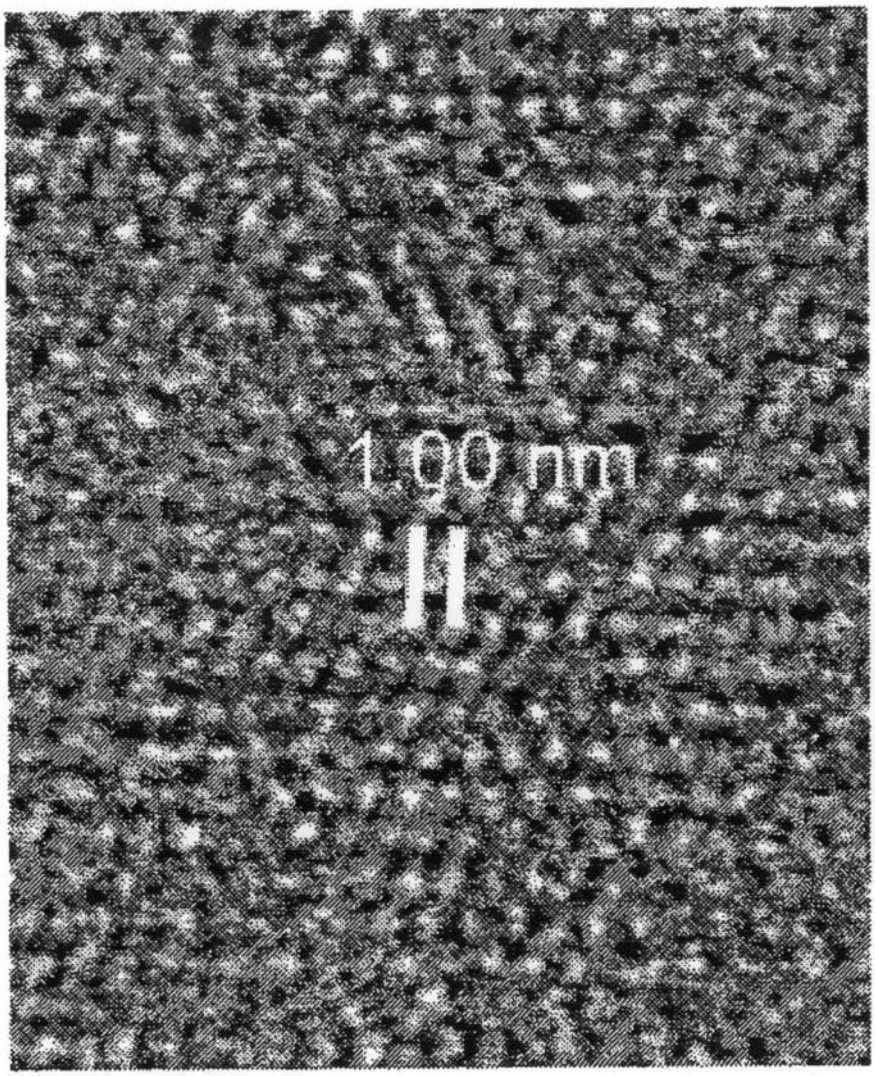
【図４】



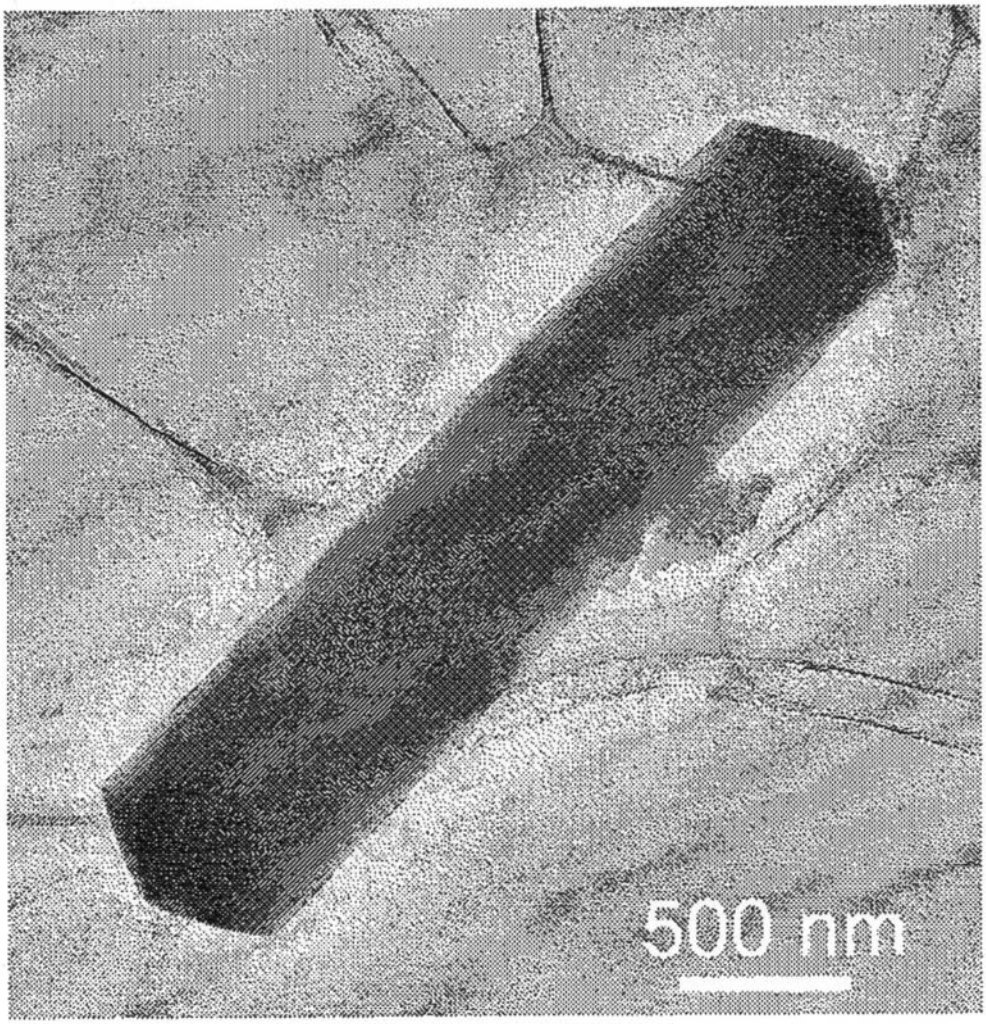
【図５】



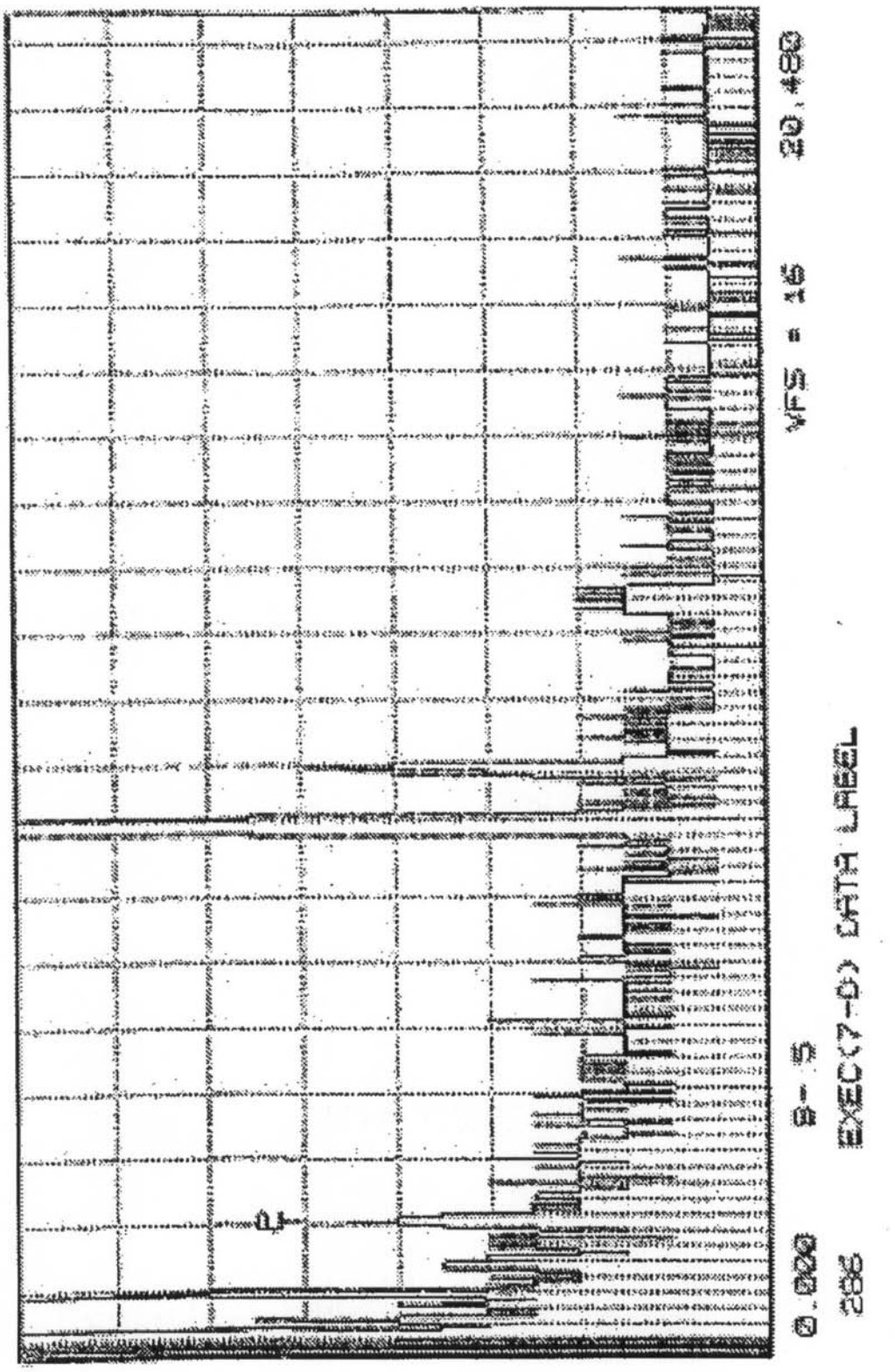
【図６】



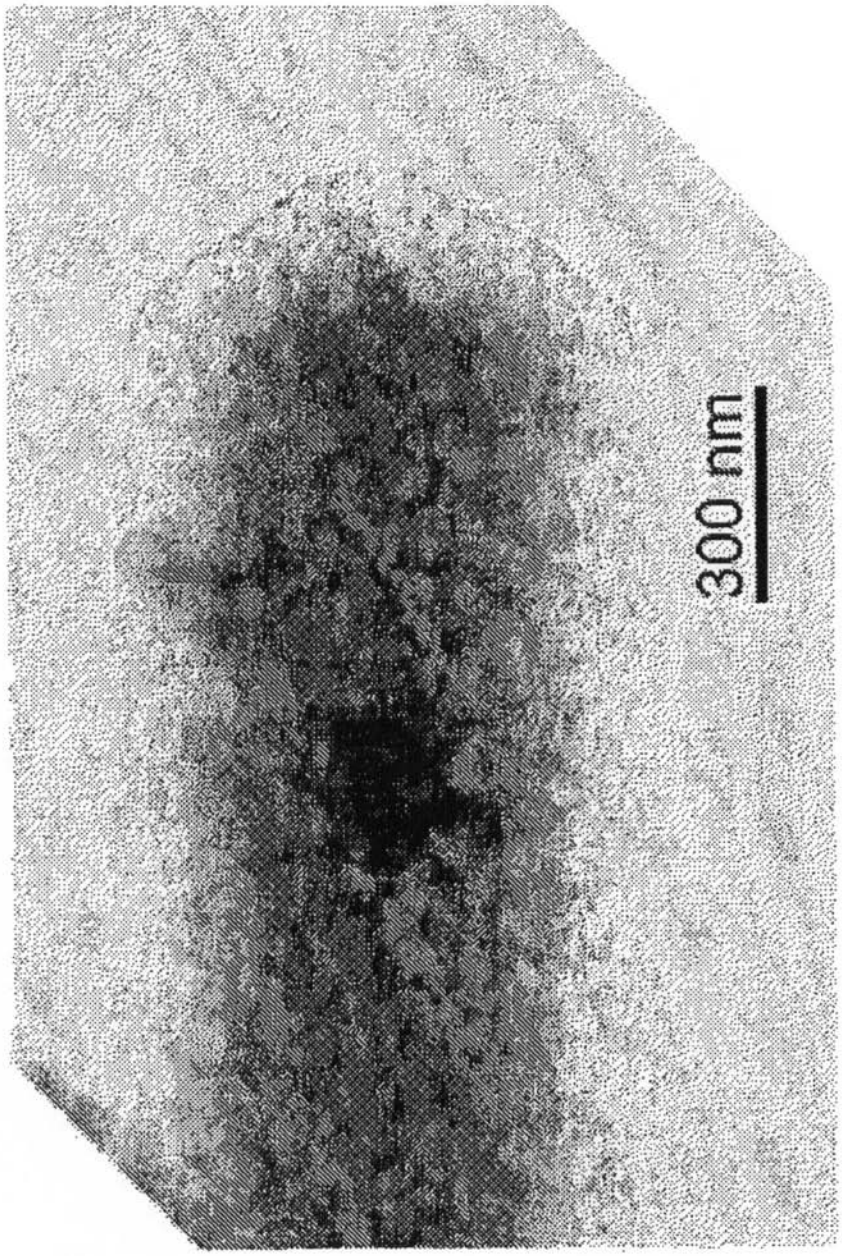
【図７】



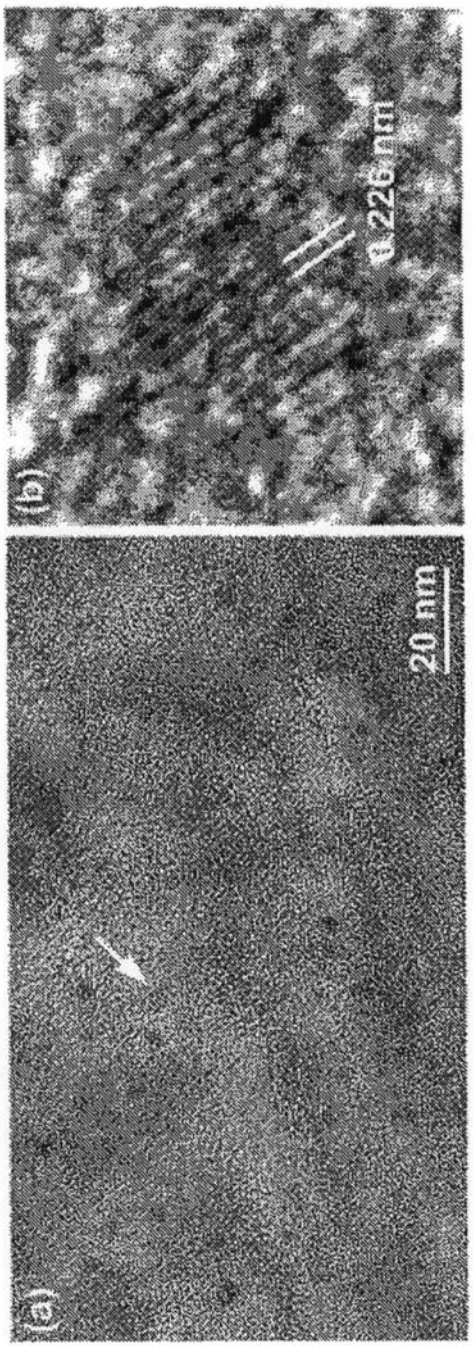
【図８】



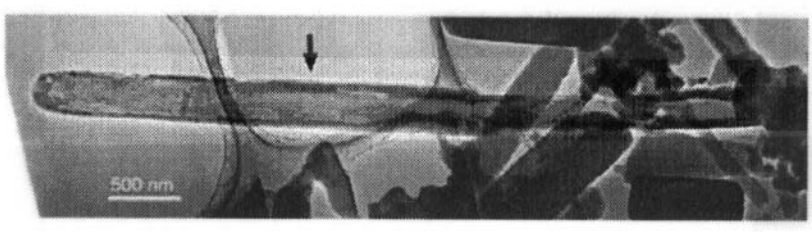
【図９】



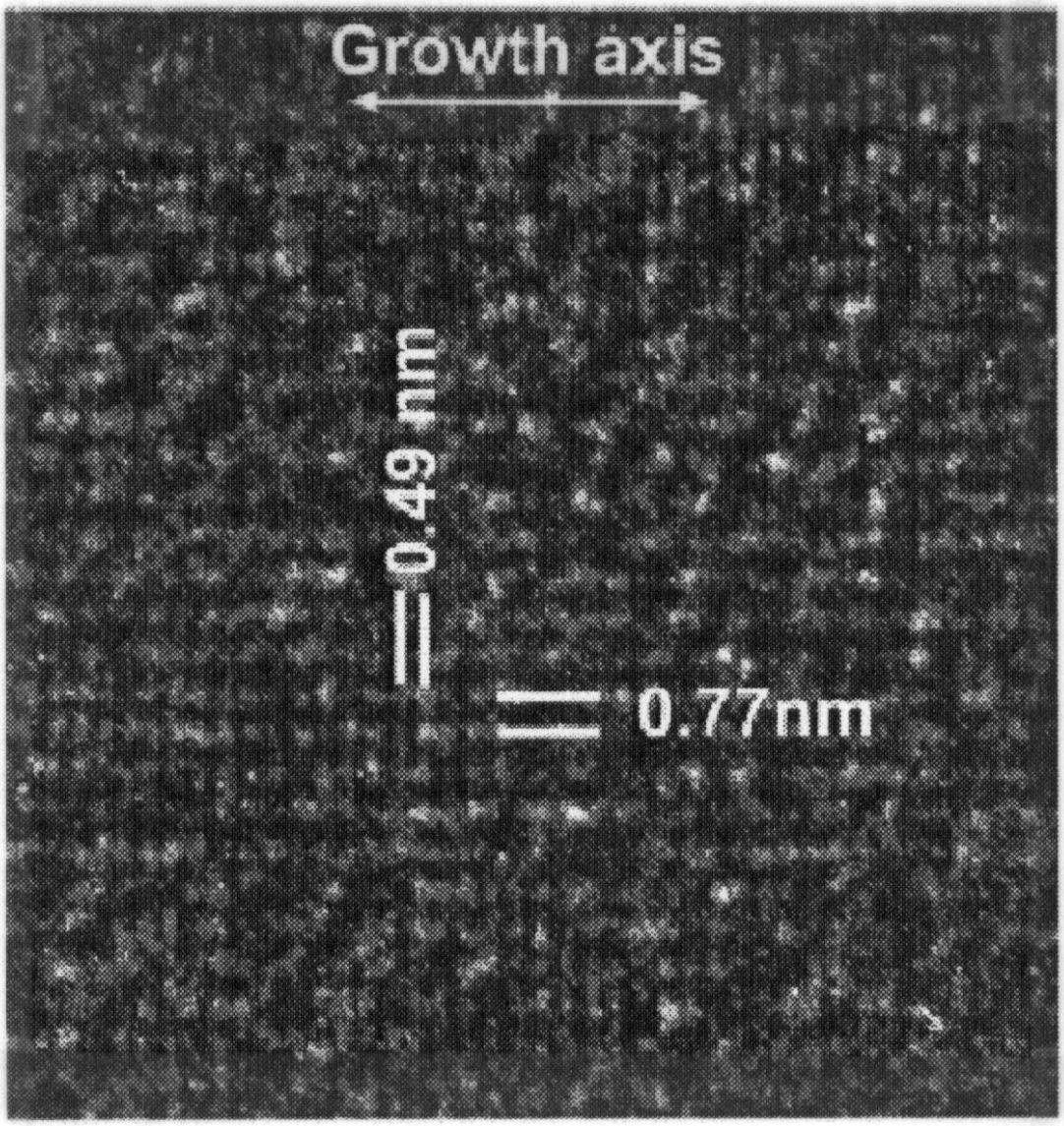
【図１０】



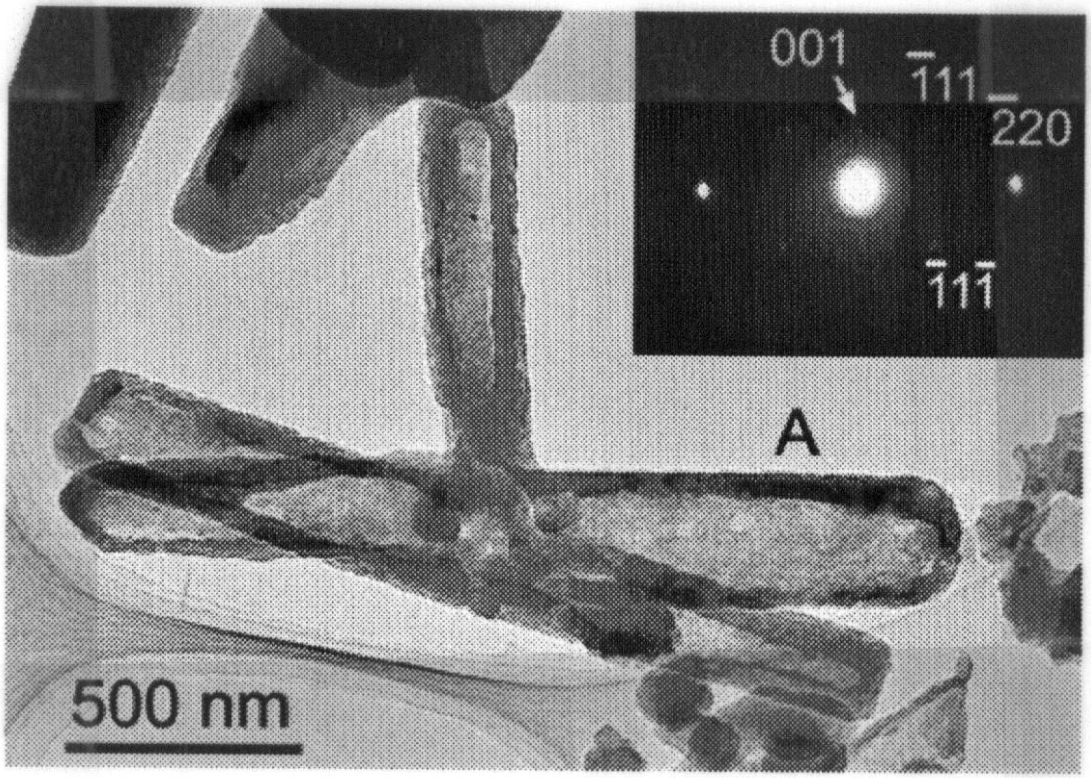
【図１１】



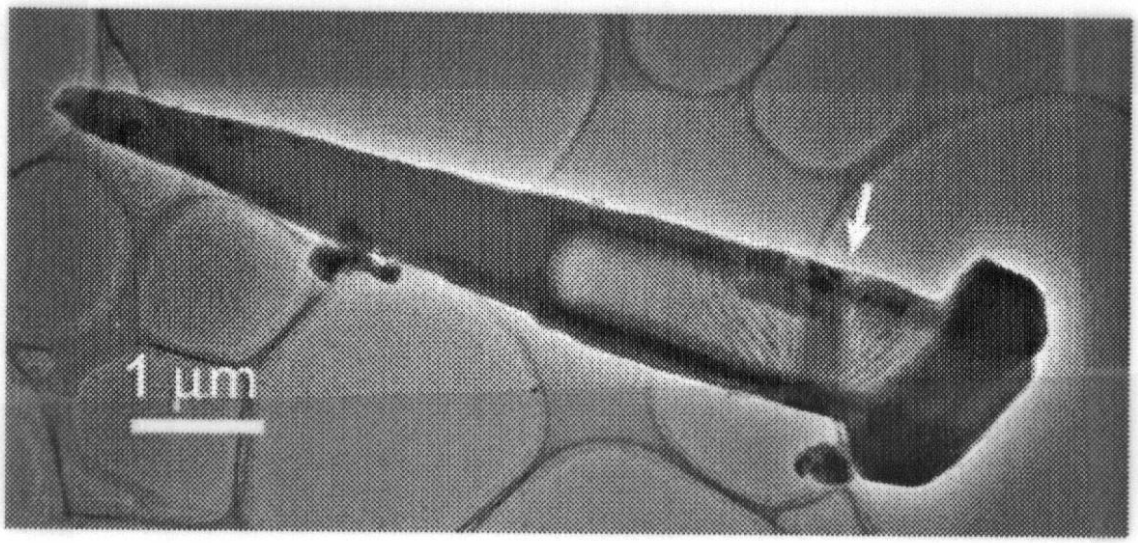
【図１２】



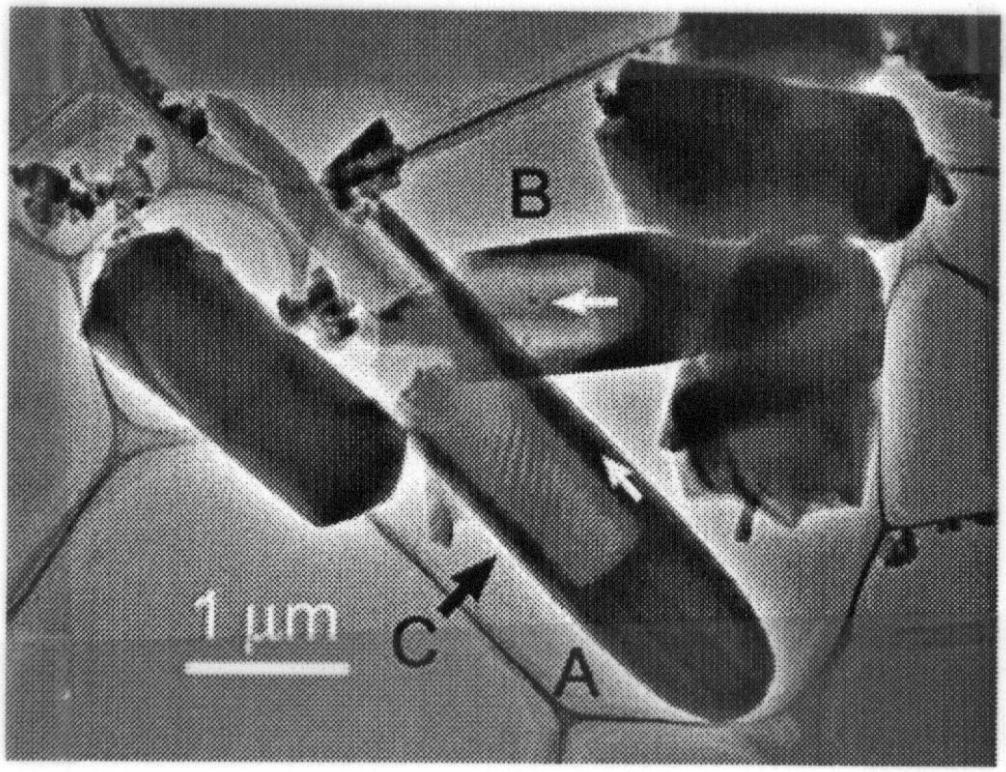
【図１３】



【図１４】



【図１５】



【図１６】

