

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4097707号
(P4097707)

(45) 発行日 平成20年6月11日(2008.6.11)

(24) 登録日 平成20年3月21日(2008.3.21)

(51) Int.Cl.

F I

C 3 O B 29/62 (2006.01)

C 3 O B 29/62 A

C O 1 G 15/00 (2006.01)

C O 1 G 15/00 B

C O 1 G 31/02 (2006.01)

C O 1 G 31/02

C O 1 G 39/00 (2006.01)

C O 1 G 39/00 Z

C O 1 G 41/00 (2006.01)

C O 1 G 41/00 Z

請求項の数 25 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-524485
 (86) (22) 出願日 平成9年11月27日(1997.11.27)
 (65) 公表番号 特表2001-504794(P2001-504794A)
 (43) 公表日 平成13年4月10日(2001.4.10)
 (86) 国際出願番号 PCT/IL1997/000390
 (87) 国際公開番号 WO1998/023796
 (87) 国際公開日 平成10年6月4日(1998.6.4)
 審査請求日 平成16年11月16日(2004.11.16)
 (31) 優先権主張番号 119719
 (32) 優先日 平成8年11月29日(1996.11.29)
 (33) 優先権主張国 イスラエル(IL)

(73) 特許権者

イエダ リサーチ アンド デベロップメ
 ント カンパニー リミテッド
 イスラエル国 76 100 レホボト,
 ビー. オー. ボックス 95, ワイズマン
 インスティテュート オブ サイエンス

(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】 金属挿入フラーレン様金属カルコゲニドの製法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属IIをドーブした金属I酸化物(ここで、前記金属IはIn、Ga、Sn及び遷移金属から選択され、前記金属IIはどのような金属でもよい)のナノ粒子又はナノウィスカーを製造する方法において、

(i) 金属II塩の存在下で、金属I材料と水とを真空装置内で 1.3×10^{-2} ($10^{-3} \sim 10^{-5}$ トール)の底面圧で加熱するか又は金属I材料と水若しくは酸素含有揮発性溶媒とを真空装置中で $1.3 \times 10^{-2} \sim 1.3 \times 10^{-3}$ ($10^{-5} \sim 10^{-6}$ トール)の底面圧で電子ビーム蒸発させ、次いで

(ii) 真空装置の壁から金属IIをドーブした金属I酸化物粉末を回収する、
 ことからなる上記製法。

10

【請求項 2】

遷移金属Iには、Mo、W、V、Zr、Hf、Pt、Re、Nb、Ta、Ti、及びRuが含まれ、金属IIが、アルカリ金属、アルカリ土類金属、又は遷移金属から選択される、請求項1記載の製法。

【請求項 3】

金属II塩がアルカリ金属塩化物である、請求項1又は2に記載の製法。

【請求項 4】

金属IIをドーブした金属I酸化物が、二種類以上の異なった金属I原子の金属IIDーブ混合酸化物である、請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。

20

【請求項 5】

Na、K、Li又はCsをドーブした MoO_{3-x} 、又はNa、K、Li又はCsをドーブした WO_{3-x} 、又はNa、K、Li又はCsをドーブした、 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3$ （式中、 x は0～1である）からなる混合Mo/W酸化物、から選択されたドーブした金属酸化物のナノ粒子又はナノウィスカーを製造するための、請求項1～4のいずれか1項に記載の製法。

【請求項 6】

Csをドーブした MoO_2 及び MoO_3 のナノ粒子又はナノウィスカーを製造するための、請求項5に記載の製法。

【請求項 7】

Csをドーブした WO_3 及び $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ のナノ粒子又はナノウィスカーを製造するための、請求項5に記載の製法。

10

【請求項 8】

金属II塩を、水又は酸素含有揮発性溶媒に添加する、請求項1～7のいずれか1項に記載の製法。

【請求項 9】

金属IIがNaCl又はKClであり、それが既に水中に存在する、請求項1～7のいずれか1項に記載の製法。

【請求項 10】

金属Iカルコゲニドの金属II挿入及び（又は）金属II閉込め無機フラーレン様（IF）構造体（ここで、前記金属IはIn、Ga、Sn及び遷移金属から選択され、前記金属IIはどのような金属でもよい）の製法において、

20

（i）金属II塩の存在下で、金属I材料と水とを真空装置内で $1.3 - 1.3 \times 10^{-2}$ （ $10^{-3} \sim 10^{-5}$ トル）の底面圧で加熱するか、又は金属I材料と水又は酸素含有揮発性溶媒とを真空装置中で $1.3 \times 10^{-2} - 1.3 \times 10^{-3}$ （ $10^{-5} \sim 10^{-6}$ トル）の底面圧で電子ビーム蒸発させ、

（ii）工程（i）で得られた金属IIをドーブした金属I酸化物を、 H_2X ガス（ここでXはS、Se、又はTeである）を用いた還元雰囲気中でアニーリングし、次いで

（iii）金属Iカルコゲニドの金属II挿入及び（又は）金属II閉込め無機フラーレン様（IF）構造体を回収する、

ことからなる上記製法。

30

【請求項 11】

金属Iカルコゲニドの金属II挿入及び（又は）金属II閉込め無機フラーレン様構造体が、芯を囲む閉じた籠を形成するか、又は詰まった巢状層構造体を形成する一つの層若しくは巢状層を有する構造体である、請求項10に記載の製法。

【請求項 12】

金属Iカルコゲニドの金属II挿入及び（又は）金属II閉込め無機フラーレン様構造体が、単一及び二重層無機フラーレン様構造体、巢状層無機フラーレン様構造体、詰まった無機フラーレン様構造体、負の曲率を有する構造体（シュワルツァイト）、単一層ナノチューブ、巢状ナノチューブ、及び詰まったナノチューブである、請求項11に記載の製法。

【請求項 13】

工程（i）で得られる金属酸化物のナノ粒子が、単一層IF及び巢状層IFを生じ、工程（i）で得られる金属酸化物のナノウィスカーが、単一層及び巢状層ナノチューブを生じる、請求項10～12のいずれか1項に記載の製法。

40

【請求項 14】

遷移金属Iには、Mo、W、V、Zr、Hf、Pt、Re、Nb、Ta、Ti、及びRuが含まれ、金属IIが、アルカリ金属、アルカリ土類金属、又は遷移金属から選択される、請求項10～13のいずれか1項に記載の製法。

【請求項 15】

金属Iカルコゲニドの金属II挿入及び（又は）金属II閉込め無機フラーレン様（IF）構造体（ここで、前記金属IはIn、Ga、Sn及び遷移金属から選択され、前記金属IIは

50

どのような金属でもよい)。

【請求項 16】

構造体が、金属IIをドーブした金属I酸化物の芯を囲む金属Iカルコゲニドの金属1～2層を含む、請求項15に記載の金属Iカルコゲニドの金属II閉込め無機フラーレン様(IF)構造体。

【請求項 17】

構造体が、金属IIが挿入され、金属IIをドーブした金属I酸化物の芯を囲む、金属Iカルコゲニドの2つより多くの層を含む、請求項15に記載の金属Iカルコゲニドの金属II挿入無機フラーレン様(IF)構造体。

【請求項 18】

構造体が、金属IIが挿入され、芯を欠いた、金属Iカルコゲニドの2つより多くの層を含む、請求項15に記載の金属Iカルコゲニドの金属II閉込め無機フラーレン様(IF)構造体。

【請求項 19】

遷移金属Iには、Mo、W、V、Zr、Hf、Pt、Re、Nb、Ta、Ti及びRuが含まれ、金属IIが、アルカリ金属、アルカリ土類金属又は遷移金属から選択される、請求項15～18のいずれか1項に記載の、金属Iカルコゲニドの金属II挿入及び(又は)金属II閉込め無機フラーレン様(IF)構造体。

【請求項 20】

請求項15～19のいずれか1項に記載され且つ(又は)請求項10～14のいずれか1項に記載の請求項に記載の方法により製造された、金属Iカルコゲニドの金属II挿入及び(又は)金属II閉込めIF構造体を、極性溶媒中に入れた安定な懸濁物。

【請求項 21】

請求項20に記載の安定な懸濁物を、溶媒の蒸発に掛けるか、又は伝導性基体上へ電気泳動付着させることからなる、金属Iカルコゲニドの金属II挿入及び(又は)金属II閉込めIF構造体の薄膜の製法。

【請求項 22】

請求項21に記載の方法により得られた金属Iカルコゲニドの金属II挿入及び(又は)金属II閉込めIF構造体を、太陽電池の感光性素子として使用する方法。

【請求項 23】

請求項21に記載の方法により得られた金属Iカルコゲニドの金属II挿入及び(又は)金属II閉込めIF構造体を、二次バッテリー製造のために使用する方法。

【請求項 24】

請求項21に記載の方法により得られた金属Iカルコゲニドの金属II挿入及び(又は)金属II閉込めIF構造体を、エレクトロクロミック装置において使用する方法。

【請求項 25】

請求項16に記載の、金属Iカルコゲニドの金属II挿入及び(又は)金属II閉込めIFの単一層で被覆された走査プローブ顕微鏡のための先端。

【発明の詳細な説明】

発明の分野

本発明は、挿入金属粒子を含む金属酸化物のナノ粒子(nanoparticle)の製法及びそれから得られた金属カルコゲニドの金属挿入(metal-intercalated)及び(又は)金属閉込め(metal-encaged)「無機フラーレン様(inorganic fullerene-like)」(以下「IF」という)構造体に関する。本発明によれば、金属II塩の存在下で、金属I材料を水蒸気と共に加熱するか、前記金属I材料と水又は他の適当な溶媒とを電子ビーム蒸発すると、金属IIをドーブした金属I酸化物を生じ、続いて硫化すると、金属Iカルコゲニドの金属II挿入又は金属II閉込めIF構造体〔巢状(nested)フラーレン、ナノチューブ、及び負の曲率を持つ構造体)を生ずる。挿入された及び(又は)閉込められたIF構造体は、安定な懸濁物を、例えばアルコール中で形成し、その懸濁物からの電気泳動付着は、挿入IF材料の薄膜を生じ、太陽電池の感光性素子等、不活性(inert)走査プローブ顕微鏡〔S

10

20

30

40

50

P M、これはS T M = 走査トンネル顕微鏡及びS F M = 走査フォース (force) 顕微鏡の両方を含む) の先端 (tips) の製造、二次バッテリーの製造及びエレクトロクロミック装置の製造のための潜在的用途を有する。金属挿入又は金属閉込め I F 構造体は、更に固体潤滑剤として用いることもできる。

発明の背景

金属ジカルコゲニド - MX_2 ($M = Mo, W$; $X = S, Se$) のような種々の無機層状化合物のナノクラスター (nanocluster) は、平面形では不安定であり、巢状フラーレン及びナノチューブのような中空籠型 - 無機フラーレン様 (I F - MX_2) 構造体 [テネ (Tenne) 等、1992; フェルドマン (Feldman) 等、1995 及び 1996; 欧州特許出願 No. EP 0580019 公報] 及び負の曲率を有する構造体 [シュワルツァイト (Schwartzites)] を形成することが知られている。黒鉛型構造を有する六方晶形窒化硼素のナノ粒子が同様な挙動をすることは驚くに当たらない [ステファン (Stephan) 等、1994; チョプラ (Chopra) 等、1995]。更に、 MoS_2 の巢状フラーレン様多面体は、炭素巢状フラーレン [ウガルテ (Ugarte)、1992] に類似して電子ビームによる刺激 [ジョーゼ・ヤカマン (Jose-Yacamán) 等、1996] により、また走査トンネル顕微鏡 (S T M) の先端からの電気パルスの適用 [ホミオンファー (Homyonfer) 等、1996] により、室温で合成されている。

炭素ナノチューブに気相からアルカリ金属原子を挿入することは、最近報告されている [ツォウ (Zhou) 等、1994]。挿入されたフィルムは段層 (stage) - 1 ($n = 1$) 超格子状に配列することが判明している。即ち、アルカリ金属層は夫々二つの炭素層の間に積み重ねられている。複合ナノ構造体は、空気に曝すと崩壊することが判明しており、水に浸漬するとナノチューブの完全な破砕 (剥落) が起きる。 $2H-MoS_2$ 及び $2H-Ws_2$ 化合物の挿入は、詳細に論じられているが [ブレック (Brec) 及びロークセル (Rouxel)、1986; フレンド (Friend) 及びヨッフエ (Yoffe)、1987; ソモアノ (Sommano) 等、1973]、前者の化合物のいずれにも段層形成 (staging) は観察されておらず、即ち、アルカリ原子は無作為的な分布を有することが見出されている。ここでも空気に曝すと挿入離脱 (deintercalation) が起き、水に浸漬すると剥落が起きる。

発明の概要

本発明の目的は、I F 構造体への種々の金属原子の挿入を可能にする金属カルコゲニドの多量の I F 構造体を合成する新規な方法を与えることである。金属挿入は、非プロトン性溶媒に対するこれら I F 構造体の溶解度に顕著な影響を与える。金属挿入又は金属閉込め I F 構造体から安定な懸濁物を形成することにより薄膜の付着を可能にし、そのようなフィルム (膜) を、太陽電池の感光性素子として、不活性 S P M 先端の製造のために、二次バッテリーの製造のために、及びエレクトロクロミック装置の製造のために使用するような潜在的用途を有する。

本発明は、従って、一つの態様として、金属 II をドーブした金属 I 酸化物 (ここで前記金属 I は In、Ga、Sn 及び遷移金属から選択され、前記金属 II はどのような金属でもよく、好ましくはアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属から選択された金属である) のナノ粒子又はナノウィスカーを製造するための方法であって、

(i) 金属 II 塩の存在下で、金属 I 材料と水とを真空装置内で $10^{-3} \sim 10^{-5}$ トールの底面圧 (base pressure, ベース圧) で加熱するか、又は金属 I 材料と水若しくは酸素含有揮発性溶媒とを真空装置中で $10^{-5} \sim 10^{-6}$ トールの底面圧で電子ビーム蒸発させ、次いで

(ii) 真空装置の壁から金属 II をドーブした金属 I 酸化物を回収する、ことからなる上記製法に関する。

金属 I 材料は、金属 I 自身でもよく、或は二種類以上の異なった金属 I の混合物でもよく、或は金属 I を含む物質、又は二種類以上の異なった金属 I を含む物質の混合物でもよい。遷移金属の例には、Mo、W、V、Zr、Hf、Pt、Re、Nb、Ta、Ti、及び Ru が含まれるが、それらに限定されるものではない。電子ビーム蒸発の態様は、耐火性遷移金属、例えば、Nb、V、Ta、Ti に一層適している。

金属II塩の例には、 NaCl 、 KCl 、 LiCl 及び CsCl のようなアルカリ金属塩化物が含まれるが、それらに限定されるものではない。このようにして製造されたドーブした酸化物の例には、 Na 、 K 、 Li 又は Cs をドーブした MoO_{3-x} 、好ましくは MoO_2 及び MoO_3 、又は Na 、 K 、 Li 又は Cs をドーブした WO_{3-x} 、好ましくは WO_3 及び $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 、又は Na 、 K 、 Li 又は Cs をドーブした $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3$ のような混合酸化物（式中、 x は0～1である）、及び Na 、 K 、 Li 又は Cs をドーブした V_2O_5 、好ましくは Li をドーブした V_2O_5 が含まれるが、それらに限定されるものではない。

本発明によれば、金属II塩を水に添加するか又は酸素含有揮発性溶媒に添加してもよく、或はそれが NaCl 又は KCl である場合、それは既に水中に存在していてもよい。

適当な酸素含有揮発性溶媒の例は、アセトン、エタノール、メタノールであるが、それらに限定されるものではない。

10

このようにして製造された金属IIをドーブした金属I酸化物は、金属Iカルコゲニドの金属II挿入及び（又は）金属II閉込め無機フラーレン様（IF）構造体（ここで金属I及びIIは上で定義した通りである）を製造するための出発生成物として有用であり、その方法は、

（i）金属II塩の存在下、金属I材料と水とを真空装置内で 10^{-3} ～ 10^{-5} トールの底面圧で加熱するか又は金属I材料と水又は酸素含有揮発性溶媒とを真空装置中で 10^{-5} ～ 10^{-6} トールの底面圧で電子ビーム蒸発させ、次いで

（ii）工程（i）で得られた金属IIをドーブした金属I酸化物を、 H_2X ガス（ここでXはS、Se又はTeである）を用いた還元雰囲気中でアニーリングし、（iii）金属Iカルコゲニドの金属II挿入及び（又は）金属II閉込め無機フラーレン様（IF）構造体を回収する、

20

ことからなる。

ここで用いられている表現「無機フラーレン様」（「IF」）は、芯を囲むか、又は詰まった巢状層構造体を形成している閉じた籠として当分野では知られている所のもの〔テネ（Tenne）等、1992；マルグリス（Margulis）等、1993〕を形成する一つの層又は複数の巢状層を有する無機金属カルコゲニド構造体を指す。特に、この用語は、単一及び二重層無機フラーレン〔スロロビッツ（Srolovitz）等、1995〕、巢状層無機フラーレン〔テネ等、1992〕詰まった無機フラーレン（マルグリス等、1993）、負の曲率を持つ構造体（シュワルツァイト）、単一層ナノチューブ〔ベスネ（Bethune）等、1993；イイジマ（Iijima）及びイチアシ（Ichiashi）、1993〕、巢状ナノチューブ（イイジマ、1991）及び詰まったナノチューブ〔アジャヤン（Ajayan）及びイイジマ、1993〕として当分野では知られているもののような構造体を指す。

30

従って、金属II粒子を挿入した金属IカルコゲニドのIF構造体で、希望の大きさ及び形〔例えば、球、ナノチューブ、負の曲率を有する構造体（シュワルツァイト）、及び多面体の形〕を持つ一つ以上の金属Iカルコゲニド層を含み、中空になっているか、又は金属IIをドーブした金属I酸化物芯を有するIF構造体を、本発明の方法を用いて製造することができる。

ここで用いる「金属Iカルコゲニドの金属II閉込めIF構造体」とは、金属Iカルコゲニド、例えば硫化物の1～2層を含み、金属IIをドーブした金属I酸化物芯を閉込めたIF構造体を指し、「金属Iカルコゲニドの金属II挿入IF構造体」とは、金属Iカルコゲニド、例えば、硫化物の2層より多くの層を含み、金属IIが挿入され、金属酸化物芯が欠除している（酸化物を硫化物へ全て転化した後）か、又は金属IIが挿入されており、金属IIをドーブした金属I酸化物芯を囲んでいる（酸化物の部分的転化）IF構造体を指す。

40

金属IIをドーブした金属I酸化物は、反応因子の調節可能な変化によりナノ粒子及びナノウィスカーの形で得ることができる。例えば、 Na をドーブした WO_{3-x} を製造するためには、 W を水蒸気の下で約100A及び約10Vの電流を流すことにより加熱し、その間に羽毛状金属酸化物が真空装置内で形成され、ベルジャー（bell-jar）は、その壁に金属酸化物の微細な粉末が付着するために着色する。 Na をドーブした WO_{3-x} のナノ粒子を得るためには、水の使用量は約2～3ccであり、蒸発は5分以上かけないのがよい

50

。即ち、深青色の羽毛が観察された瞬間から数えてせいぜい5分で電流を止め、ナノウィスカーが得られる間、水の量を3～5ccにし、蒸発時間を5～10分にするのがよい。金属IIをドーブした金属I酸化物から得られた金属Iカルコゲニドの金属II挿入及び(又は)金属II閉込めIF構造体の形は、その酸化物の形に依存する。例えば、金属酸化物のナノ粒子は、単一層のIF及び巣状層IFを生ずるが、金属酸化物のナノウィスカーは単一層及び巣状層のナノチューブを生ずる。従って、本発明により、予め定められた形態を有する、芯に金属粒子を閉込めた金属カルコゲニドの金属挿入IF構造体を製造することが始めて可能になった。

従って、別の態様として、本発明は、新規な金属Iカルコゲニドの金属II挿入及び(又は)金属II閉込め無機フラーレン様(IF)構造体を与え、ここで金属I及び金属IIは上で定義した通りであり、前記構造体は金属酸化物芯又は空洞(即ち、金属酸化物を完全に転化した後、中空になる)を囲む、単一、二重、又は多重層を有する巣状フラーレン及びナノチューブのような希望の大きさ及び形、例えば、球、ウィスカー、及び多面体形状を有する一つ以上の層を含んでおり、更に負の曲率を有する構造体(シュワルツァイト)を与える。

本発明の新規な金属Iカルコゲニドの金属II挿入及び(又は)金属II閉込めIF構造体は、極性溶媒、例えば、水、アルコール等の中で安定な懸濁物を与える。即ち、それらは従来法の新規な金属挿入IF構造体のように分解も沈澱もしない。

更に別の態様として本発明は、金属Iカルコゲニドの金属II挿入及び(又は)金属II閉込めIF構造体の薄膜の製法を与え、その方法は前記金属II挿入及び(又は)金属II閉込めIFを極性溶媒中に入れて懸濁物とし、前記溶媒を蒸発するか、又は伝導性、例えば金の基体上に電気泳動付着させることからなる。これらの薄膜は、最も好ましくはここで定義するような基体Iカルコゲニドの金属II閉込めIF構造体から得られたフィルム(膜)は、太陽電池中の感光性素子として;エレクトロクロミック装置中で;Li再充電可能バッテリー、ハイブリッド、再充電可能なバッテリー等のバッテリー中で;及びSPM先端を被覆するために用いることができる。

更に別の態様として本発明は、金属Iカルコゲニドの金属II閉込め又は金属II挿入IFの単一層で被覆した、Si先端、Si₃N₄先端等の走査プローブ顕微鏡(STMとSFMの両方)のための先端に関する。これらのIF被覆先端は頑丈で低い接着性を示し、先端にIF構造体の膜を付着することにより製造される。

更に別の態様として、本発明は、本発明の金属Iカルコゲニドの金属II挿入及び(又は)金属II閉込めIF構造体を潤滑剤、特に固体潤滑剤として、例えば、液体潤滑剤が不適切な高温又は低温環境又は超高真空中[ディミゲン(Dimigen)等、1979参照]、及びフェロ流体(ferrofluid)潤滑、密封及び浮揚用途での潤滑剤として使用することに関する。IF材料の外側表面は、その化合物の基底面だけを露出するので、この材料自身が固体潤滑用途に適合する。実際、IFナノ粒子は互いに又は基体に粘着せず、低い表面付着性を示す。それらがほぼ球対称の形をしていることは、ナノ粒子が容易に滑り転がることを暗に示し、従って、基体表面上でそれらを動かすのに非常に小さな剪断力しか必要としない。

図面の説明

図1は、アルカリ金属挿入IF構造体を合成するため、及びフィルムを、例えばIF-Ws₂(MoS₂)から製造するために用いられる方法の工程図を例示している。懸濁物を得るためには、50mgのIF粒子(ナノチューブ)部分を、50mlのエタノールと混合し、その混合物を5分間超音波にかける。

図2(a)は、酸化物ナノ粒子及びウィスカーを合成するために用いられる蒸発装置を模式的に表す図である。第一段階としてベルジャー(bell-jar, 鐘形ガラス)を約10⁻⁵トールへ減圧する。タングステン(モリブデン)ワイヤーをその融点近くまで数分間加熱することにより清浄にし、然る後、装置を周囲温度まで冷却する。ベルジャーを短時間開き、約3mlの水の入ったピーカーを入れる。約10⁻³トールまで真空にし、ピーカーの中の水を凍らせる。この点でゲートバルブを占め、W線を再び加熱する。数分後、ベルジャ

10

20

30

40

50

一の壁が青色酸化物粉末で覆われ、それを収集してその特性を求め、更に処理する。酸化物粒子の大きさ及びそれらの形は、ポンプ吸引速度、真空度等のような工程因子に従って変化する。図2b～図2dは、酸化物前駆物質のTEM像であり、図2(b)は小さい(10nm未満)、図2(c)は大きい(約50nm)球状粒子を示し、図2(d)はウィスカーを示す。

図3a～図3dは、図2に示した酸化物前駆物質から得られたタングステン硫化物ナノ粒子のTEM像である。図3(a)は、扁平、擬球状IF粒子を示し、図3bはナノチューブを示し、図3cは負曲率を示す円環体(シュワルツァイト)を示す。図3dはAu基体上に生えそろうた羽根状IF-WS₂フィルムを示す。IFフィルムは次のようにして付着させた。まず雲母上に金のフィルム(35nm)を蒸着し、それを250℃へ12時間アニーリングし、その結果、典型的な1mmの大きさを持つ{111}組織Au結晶子を与える。挿入IF懸濁物中に浸漬したPt箔と金カソードとの間に20Vのバイアスを印加することによりIFフィルムが得られた。厚さ500nmまでのIFフィルムは、この手順により得られた。

図4は、図2aの装置により製造された夫々酸化物ナノ粒子から得られたVS₂巢状フラレン様粒子の格子像を示すTEM顕微鏡写真である。格子間隔(c)は0.61nmである。

図5の曲線(a)は、挿入物としてナトリウムを用いたIF-WS₂の粉末回折像を示し、曲線(b)はWS₂板状子(13°のピークはCuKβによるものである)を示す。寄生散乱を排除するため、試料はバックグラウンドのない単結晶石英板上に付着させた。ステップ幅は0.005°で、照射時間は1点当たり6秒であった。図の変動範囲を拡大するため、平方根強度表示法を用いた。

図6は、IF-WS₂の薄膜の光応答スペクトルを示す：(a)欠陥密度の低いIFフィルム；(b)欠陥密度の大きなIF粒子からなるフィルム；(c)ナノチューブ。挿入図はEETスペクトルを示す：(a)欠陥のないIFフィルム；(b)ナノチューブ。EETスペクトルは、光電極に0.45Vのac変調波を重ねながら、透過スペクトルを測定することにより得られた。

図7は、Pt-Ir先端を用いて、金基体上に付着したフラレン様WS₂フィルムの走査トンネル電流分光分析を示す。曲線aは約1.6eVの禁止帯幅を示すI-Vプロットであり；曲線bは照明がない場合のバックグラウンドac信号を示し；曲線cは、係数4により縮小した、変調650nm照明によるI-Vプロットを示す。変調信号は、任意単位でロック・イン(lock-in)出力を表すのに対し、I-V信号はnAで示してある。曲線b及びcでの負試料バイアスでのピークは、容量性ピックアップによる人工的なものである。測定前に試料をセレンサルフェート(selenosulfate)溶液で湿潤し、次に約30分間乾燥した。挿入図は50mVの試料バイアス、0.7nAの設定電流、cwレーザー照明(650nm)を用いて得られた、段地状の金の上の一群のフラレン様構造体を示すトポグラフィーである。照明によりIFに強いトンネル電流を誘発し、表面上の隆起部として見えるようにしている(曲線aと対照的)。

図8は、Si先端にIFフィルムを電気泳動付着することにより製造したSi/IF複合体先端を用いて得た、図5の実験で用いたIF-WS₂フィルムの接触方式のSEM像を示す。IF被覆先端を製造するため、平均粒径30nmのIF懸濁物中へSiカンチレバー(cantilever)を挿入した。Pt箔をアノードとして働かせ、カソードとアノードとの間に20Vのバイアスを約1分間印加した。

図9は、本発明の方法により得たIF-SnS₂ナノ粒子のTEM像を示す。

好ましい態様についての詳細な説明

本発明を、次の実施例及び図面に従い例示するが、それは本発明を何等限定するものではない。

例1：アルカリ金属挿入IF構造体を合成し、フィルムを製造するための一般的手順：図1の工程図に例示したように、アルカリ金属挿入IF構造体を合成し、フィルムを、例えばIF-WS₂から製造するのに用いられる方法は、次の諸工程からなる。

この体系での第一工程は、修正真空蒸着装置（図2 a 参照）中で酸化物粉末を合成することからなる。この目的のため、水蒸気の存在下でW（又は他の金属）線を加熱し、気化した。タングステンボートからは金属又は金属酸化物を気化することができたが、これは通常混合タングステン・金属酸化物（及び硫化後、硫化物）ナノ粒子を生ずることになる。IF粒子に金属原子を挿入するため、金属をドーブした酸化物ナノ粒子を先ず製造した。これは、水の中にNaCl、KCl、CsCl等のアルカリ金属塩を $10^{-3} \sim 10^{-2}$ M溶解し、それを加熱線と共に一緒に蒸発し、アルカリをドーブした金属酸化物を形成することにより行なった。更に装置及び作業の計画の実験的詳細な点は、図2の説明で記述する。この工程の結果として、ベルジャーの壁に青色金属酸化物フィルムが生成した。

この第一工程の別の態様として、真空装置中で $10^{-5} \sim 10^{-6}$ トールの基底圧力で水又は酸素含有揮発性溶媒と共に金属I材料の電子ビーム蒸発を行う。

図1の方式の第二工程では、酸化物粉末を H_2S ガスを用いた還元性雰囲気中でアニーリングすることにより、その酸化物粉末を巢状フラーレン又はナノチューブ構造体（一般に無機フラーレン様材料・IFとして知られている）を有する硫化物へ転化した〔フェルドマン等、1996〕。

第二工程で合成されたIF粒子の安定なアルコール懸濁物は、数mgの挿入IF粉末を3mlの種々のアルコール、例えばエタノールに入れて混合し、その混合物を超音波処理することにより得られた（図1の方式の第三工程）。IF粒子の溶解度は挿入物の量に比例することが判明しているのに対し、アルカリ金属原子を8%より多く含有するIF粒子は全く安定であり、挿入されていないIF粒子は安定な懸濁物を全く形成しなかった。

次に、懸濁物からの挿入IFフィルムの付着は、報告されている〔ゴラン（Golan）等、1992；アルパーソン（Alpersen）等、1995〕ようにして製造された金基体への溶媒蒸発又は電気泳動付着の二つの異なった経路を用いて達成された（図1の方式の第四工程）。一般に、電気泳動付着は一層接着性のフィルムを与える結果になり、従って本発明で用いるのに好ましい。

ナノ粒子の格子像及び電子回折を求めるべく透過電子顕微鏡（TEM）を用いた。酸化物及び硫化物のナノ粒子の組成は、5nmの大きさのプロープを持つ高解像力TEM（200kV、JEOL型2010）に取付けたエネルギー分散X線分析（EDS接続型ISIS）を用いて決定した。酸化物前駆物質中のアルカリ金属濃度は、誘導結合プラズマ（分光-、炎光分光-ICP）分析及びX線光電子分光分析〔単色Al α 放射線を用いたクラトス・アクシス（Kratos Axis）-HS〕により決定した。酸化物（硫化物）の結晶性及び相を決定するため、粉末X線回折〔Cu α アノードを具え、液体窒素冷却されたGe固体検出器を具えたシンターク・シイター・シイター（Scintag Theta-Theta）XRD〕を用いた。

非接触及び接触方式（SFM）及び光補助映像方式（STM）の両方でIFフィルム表面の映像を取るため、走査フォース顕微鏡（SFM）及び走査トンネル顕微鏡（STM）を用いた。全てのSFM及びSTMの操作は、トポメトリクス（Topometrix）TMX2010 ディスカバラー（Discoverer）装置で行なった。接触式のフォース顕微鏡の場合、検査プロープはSi $_3$ N $_4$ 〔パーク・サイエンティフィック（Park Scientific）〕又は単結晶Si〔ナノプロープ（Nanoprobe）〕微細製造先端（microfabricated tips）であった。フラーレン先端は、下に記載するように、後者の上に電気泳動付着することにより製造した。間欠的接触方式では、260～320kHzの共鳴周波数を有するSiプロープ（ナノプロープ）を用いた。STMは、機械的に切断したPtIr先端を用いて行なった。光補助測定では、650nmレーザーダイオード（東芝）を、集中フルエンス（focused fluence）が30～50mW/cm 2 になるように接合部へ集点を合わせた。レーザーはCWか、又は3～5kHzに変調して操作した。後者の場合、変調電流信号は、ロック・イン増幅器（SR530）により処理した。

光電流測定及び電解質電気透過（EET）は、光源、モノクロメータ、電位差計、ロック・イン増幅器、電圧変調器、及び光学装置を具えた標準コンピュータ光応答装置で行なった。これらの測定のために、IFフィルムの金基体に導線を取付け、全電極を、前面を除

10

20

30

40

50

き、絶縁樹脂で覆った。対電極としてPt網を、参照電極としてPt線を用いた標準光電気化学セルを用いた。

例2：上の例1に記載した蒸発方法を用いて、実験条件を変えることにより、粒子の大きさ（7～50nmの間で変動する）及び形態を変化させることができた。これは、図2b及び2cに示したように、酸化物ナノ粒子のTEM像により例示されている。それらの組成は、高解像力TEM（200kV）に取付けたエネルギー分散型X線分析（EDS）を用いて決定し、 $WO_{2.9} \sim WO_{2.5}$ の間で変化することが判明した。酸化タングステンはこの範囲で変化するO/W比を有する安定な非化学量論的相を有することが知られている〔ウエルズ（Wells）、1962〕。酸化物前駆物質中のアルカリ金属含有量は、誘導結合プラズマ（ICP）分析及びX線光電子分光分析（XPS）により決定し、4～8原子%の間で変動することが判明した。粉末X線回折（XRD）は、酸化物前駆物質が主に無定形であることを示していた。一層低い真空度（ 10^{-3} トール）及び一層大きなポンプ輸送速度を用いて一層多くの水蒸気を生成させると、平均粒径300nmの主に酸化物ナノウィスカーからなる青色粉末がベルジャー上に付着した（図2d）。蒸発条件の注意深い制御は、酸化物ナノ粒子及びナノウィスカーの高収率を維持するために不可欠であった。特に、蒸発前の金属清浄化工程は、この方法を成功させるために非常に重要であることが分かった。

例3：酸化物ナノ粒子の硫化法及び種々の種類のIF材料の製造方法が、本発明者により開発された〔フェルドマン等、1995、1996〕。硫化は酸化物の一番外側の表面で始まり、芯の酸化物が徐々に消費され、硫化物へ転化する。IF- WS_2 材料の場合、 WO_3 と H_2S との固体・気体反応が採用されたが、IF- MoS_2 を合成するためには MoO_3 と H_2S との気相反応が行われた。本発明の装置（図2a）で得られたアルカリ金属をドーブした酸化モリブデン粉末が、前に記載した非挿入ナノ粒子よりも遥かに揮発しにくいことは興味深いことである。従って、 MoO_3 粉末と H_2S ガスとの一層簡単な固体・気体反応をIF- MoS_2 を合成するために採用した。

酸化物ナノ粒子を硫化した後、擬球状酸化物粒子（図3a）から球形又は多面体に近いトポロジーを有するIF構造体を得られたのに対し、酸化物ウィスカー（図3b）からは両端が閉じたナノチューブが得られた。IF粒子の大きさは、酸化物前駆物質粒子の大きさを維持していた。三つの端部から閉じたT型の沢山の棒及び或る場合にはトーラス（torus、花托）状（図3c）でさえある構造体は、全て負の曲率を示し〔イイジマ（Iijima）等、1992；テロネス（Terrones）等、1995；ダンラップ（Dunlap）、1992〕、同様な手順で得られた。IF構造体中の閉じた硫化物層の数は、焼成時間により調節することができた。反応はどの時間でも中断することができるので、異なった数の硫化物層、及び酸化物芯を含む単一、二重若しくは多重の層（酸化物芯を有する）、又は完全に転化した（中空）IFを有する巨視的量のフラーレン様構造体及びナノチューブが得られた。一般に、挿入法は金属原子に限定されてはならず、溶液からの溶媒分子の挿入は回避することができない〔ソモアノ（Somoano）等、1979〕。しかし、本発明の方法では、水分子は、もし酸化物粒子中に少しでも入っていれば、硫化物合成中に脱ガスされるであろう。実際溶媒分子がホスト格子中に挿入される証拠は見出されていない。更に、これらの閉じた構造体には角柱エッジ面（1120）は存在しないので、2H板状子を溶媒挿入及び剥落を受け易くする溶媒分子の挿入〔ソモアノ等、1979；ジョンソン（Jonson）等、1986〕は回避された。

例4：上記方法は用途がかなり広く、Mo又はWカルコゲニドのIFに限定されるものではない。図4は、同じ装置で得られた VS_2 フラーレン様粒子の格子像を示している。 $Y-In_2S_3$ のIF構造体も得られたが、図示されていない。IF- VS_2 のための出発材料は、水蒸気の下でモリブデンボート中で加熱した V_2O_5 であった。このことから、ナノ粒子の幾らかが混合IF- $V_xMo_{1-x}S_2$ であったと言う観察を説明することができる。 In_2O_3 のための前駆物質はMoボートの中で加熱したIn粒子であった。このことは、本発明の方法の万能性を示しており、実際それは層状構造を有する実質的にどのような金属カルコゲニドからのIF構造体の合成に対しても用いることができる。従って、式

10

20

30

40

50

$M_{1-x}M_{1-x}S_2$ 及び $M_{1-x}S_2Se_x$ の混合IFを本方法で得ることができる。

例5：第二工程で合成したIF粉末は、超音波処理（図の方式の第三工程）により種々のアルコール中で非常に安定な懸濁物を形成した。図1には、酸化物（半透明青色、バイアルa）及びIF粒子（緑、褐色～黒色に着色、バイアルb、c、d）の懸濁物が入った幾つかのバイアルの絵が含まれている。前に報告された手順（フェルドマン等、1995、1996）に従って合成されたIF- MS_2 粉末は、長い超音波処理後でも安定な懸濁物を形成しなかった。これらの結果は、IF粒子のファデルワールス間隙中へのアルカリ金属原子の挿入は、ホスト格子への部分的電荷移動をもたらし、それがナノ構造体の分極性を増大し、それらを極性溶媒中で分散できるようにしていることを示す。懸濁物の透明性及びそれらの安定性は、IF構造体中に挿入されるアルカリ金属の量と共に増大した。多量（＞5％）の挿入物を含むIF粉末（フラーレン様粒子及びナノチューブの両方）から調製された懸濁物は、実質的に無期限に安定であることが判明した。IF懸濁物の光学的吸収性は、同じナノ粒子の薄膜のそれと非常に似ていた。

例6：次の工程として、電気泳動付着により金基体上にフィルムを付着させた。硫黄の金への化学的親和力を考えると、電気泳動付着が比較的良好に接着するIFフィルムを与えることになることは驚くに当たらない。更に、フィルム中のIFの大きさ及び MS_2 層の数に関連した或る選択性が、電極の電位を変えることにより達成された。フィルムの厚さは電気泳動時間を変えることにより調節された。図3dは、金基体と一緒にしたIF粒子の非常に薄い（数十nm）膜のTEM像を示している。非挿入IF粒子は安定な懸濁物を形成しないので、そのような材料のフィルムは、激しく超音波処理したIF粉末の分散物から電気泳動により得られた。

例7：X線光電子分光分析（XPS）を用いて、IF粒子のアルカリ含有量は、酸化物前駆物質製造及び後の硫化工程の因子により、4～10原子％で変動することが判明した。 $CuK\alpha$ 線を用いて、IF- WS_2 及び $2H-WS_2$ 粉末のX線回折像を測定した（図5）。フラーレン様粒子の形成に対する最も顕著な証拠は、（0002）ブラッグ回折ピークの低い角度への移行及び同時にそのピークの幅が広くなることである。その移行はS-W-S層の折れ曲がりに伴う歪み解消機構を反映している（フェルドマン等1995、1996）。ピークが広くなるのは、基底（0001）面に垂直な方向のコヒーレントX線散乱のためにドメイン（domain）粒径が減少することによる。IF粒子のc軸に沿った膨張（約2～4％）も、少なくともIF粒子の部分群では、挿入原子の無作為的な分布を反映している。しかし、異なったアルカリ原子をドーピングしたIF粒子の格子間隔（ d_{0002} ）の変動は小さい（Kの場合の6.45に比較して、Naの場合6.35）。小さな角度での超構造ブラッグ回折ピークが現れることは（図5）、段層形成と共に配列したIF層が存在することを強く示している。三つの（0001）ブラッグ反射は、IF- WS_2 中の6番目の段層（ $n=6$ ）を暗に示しており、即ち、二つのNa層が6つの WS_2 層によって分離されている。隣接した挿入層の間の反復距離はNaの場合の36.7から、Kの場合の38.9まで変化している。これらの結果は、フラーレン様粒子に二つの母集団、一つは $n=6$ で配列したドーパント原子（段層形成）を有し、他方は無作為的に分布したアルカリ原子を有するものがあることを示唆している。IF粒子中の MS_2 層の数は約4～10で変動するので、6より少ない層を持つこれらの粒子は段層形成を示すことはできず、従ってアルカリ金属原子の無作為的な分布がこの場合には熱力学的に好ましいものである。2H- MoS_2 の格子中へアルカリ金属原子が挿入されても段層形成をもたらさず、更に挿入された材料は極めて空気及び水分に敏感であることが判明していることが報告されている（ソモアノ等、1973）。最後に、2.81及び3.03の格子間隔を有する二つの付加的な弱い回折ピークが観察された。これらのピークは NaN_3 の微細相によるものとされ、それは酸化物の硫化中、形成用ガス（ N_2 95％/H₂5％）と酸素との反応により形成されたものかも知れない。

例8：挿入2H- MoS_2 の光学的吸収スペクトルは、30％未満のアルカリ金属濃度の認め得る変動は示しておらず、この場合室温で金属相への転移及び更に約3～7Kでの超伝導体への転移が報告されている〔ブレック（Brec）及びロークセル（Rouxel）、198

10

20

30

40

50

6 ; ソモアノ等、1979〕。挿入金属原子の濃度はここでは10%を越えなかったので、光学的透過スペクトルの変化は予測されず、起きているようにも見えなかった。IF粒子中へのアルカリ原子の挿入もホストのn型伝導性を誘発する。

例9：2H-W₂S₂結晶子の角柱面上にダングリングボンドが優勢に存在することは、光励起されたキャリアの再結合を早めることになる。結局、層状化合物の薄膜光電地装置の性能は失望するようなものであった。IF材料にダングリングボンドが存在しないことは、この問題がここでは軽減できることを我々に示唆していた。従って、セレンサルフェート(selenosulfate)溶液中でのIF-W₂S₂フィルムの光電流応答を調べ、2H-W₂S₂フィルムのそれと比較した。応答はフィルム中の転位密度に非常に敏感であることが判明した。図6の曲線aは、転位密度の低い典型的な巢状フラーレン(W₂S₂)フィルムの量子効率(収集電荷数/入射光子数)を、励起波長の関数として示している。一方、実質的な量の転位を有する巢状フラーレン様粒子を有するフィルムは、低い光応答を示し、短い波長で実質的な損失を示しており、それは転位がフィルム中の励起キャリアの寿命を損なうことを示している。ナノチューブのフィルムも実質的に光応答を示していた(曲線c)。最後に、角柱縁(1120)上に多くの再結合中心を有することが知られている2H-W₂S₂板状子(夫々大きさが約1mm)から作られたフィルムは、匹敵する条件下で測定可能な光応答は示さなかった。光電流は負のバイアスと共に減少し、Pt箔対電極に対し-1.0Vで0に達し、それによって挿入IF粒子がn-型であることが確認された。IFフィルムの光応答は、48時間の連続照明後でも何等劣化は示さなかった。IFフィルムの電解質光透過(EET)スペクトルも記録されている〔ボーダス(Bordas)、1976〕。図6の挿入図はそのようなスペクトルを示しており、それは、夫々2.02(エクシトン(exciton, 励起子)A)及び2.4eV(エクシトンB)でのフィルムの直接エクシトン転移を明確に表している。

例10：金フィルム上に電着した個々のIF粒子の光応答を調べるのにSTMを用いた。最初、STM測定は暗い中で行った。I/V分光分析及びトポグラフ影像の両方を行った。I/V分光分析は、表面上の露出した金領域に対応してオーム性挙動(図示されていない)を生ずるか、又は個々のIF粒子の「禁止帯幅」に対応して約0Vを中心とした無電流領域(図7の曲線a)を生じていた。これらのデータは、金属・半導体・金属構造体の枠組みとして解釈されなければならない。電流の対数は電圧と共に直線的に増大し、その挙動はプール(Poole)伝導を伴っている〔ゲデス(Geddes)、1990〕。正の試料バイアス領域中の僅かな電流増大が、実験でn-型IFに対し予想された。先端によってIF粒子を一掃することのないトンネル条件を決定するためI/V曲線を用いることができた。電流設定点1nA未満として、バイアスを1.5Vに設定した。次に接合部を変調650nm光で照射することにより光応答性を測定した。0.5Wを用い、光の焦点を穏やかに当てた時、光効果が観察されなかった後で、レーザーを適用した。光応答の尺度としてロック・イン出力を用いて、図7の曲線bとcを比較することにより二つの効果を観察することができる。第一は、全電圧走査に互って信号レベルが上昇する。第二に正の試料バイアスで信号のかなりの増大が観察された。図7の曲線cは、目盛り上に描けるようにするため係数4だけ縮小してあることに注意されたい。両方の曲線で見られる負のバイアスでのピークは、容量性ピックアップによる人工的なものである。

照明下での電流増大を活用して、個々のフラーレン様粒子のSTM影像を改良した。暗い中でのフラーレン様粒子の観察ができないような条件である50mVのバイアス電圧を用いて、CW照明中での試料の影像を行った。得られる像を図7の挿入図に示す。IF粒子と金基体とのコントラストは、前者の感光性に起因するものであり、それは小さなバイアスでさえも大きな電流コントラストを生じた。この効果は、その応答が光電圧によるものではなく、光電流によるものであることを示しており、それが持つ距離に対する電流依存性は遥かに小さいであろう。小さなバイアスの選定は、先端・表面距離、従って、インピーダンスを比較的低い値に設定し、それは光電流に対する感度を増大する。セレンサルフェート溶液の液滴によりフィルムを湿潤させた後でのみ、光補助STM影像を得た。

STM実験での先端近辺の影響も考慮しなければならない。表面空間・帯電領域による先

10

20

30

40

50

端誘導帯の屈曲により、低いバイアスの場合、電流の減少をもたらすことができる。もしアルカリ金属原子からホストへの完全な電荷移動があるならば、Na濃度は非常に小さな空間・帯電領域を与えるのに十分な大きいものであるが、実際の電荷移動は部分的でしかない。

例11：IFフィルムで観察された光電流は、半導体中の空間電荷層による光発生電荷の分離により説明することができるが、それはこれらのナノ構造体では非常に大きいとは思われない。第二の可能な説明は、光発生電子又はホールの優先的なトラップ/移動によって光電流の流れが決定されると言うことである。この筋書きでは、遊離電荷が照明によるフェルミ準位の位置を定める。この種の感光性フィルムは、水の光浄化、太陽エネルギーの光化学的貯蔵を含めた種々の目的に使用することができる。光励起過程のd-d性は、

10

長い期間に亘ってのフィルム光応答性の劣化を防ぐ(24)。

どの表面に対してもIFの親和力が比較的低いことが、走査フォース顕微鏡-SFMによるそれらの影像を問題のあるものにしていることが判明している。

Si又はSi₃N₄カンチレバー/先端を有する接触方式のSFMを用いて、フラーレン様粒子をブラシで掃きのけると、影像はぼやけ、再現性がなくなる。このことは、周囲条件及び低い湿度条件の両方で、最も低い有効荷重力、典型的には、5~20N/mで、3~250N/mの横(捩れ)ばね定数を有するカンチレバーを用いて当てはまる。非接触方式を用いると、IFは明確に見られ、そのことは、先端と表面との間の親和力にこの影像問題が関係していることを証明している。先端とIFとの間の相互作用を減少させるため、カソードとしてSiカンチレバー/先端を用いて、アルコール懸濁物からIF-Ws₂粒子の薄層を付着した。この新しい先端を用いて、接触方式でIFフィルム表面の明確な影像が得られた(図8)。この「IF先端は、極めて頑丈であり、劣化することなく大きな力及び小さな力で幾つかの表面の影像をとるのに用いた。蒸着又は電着IFフィルムに比較してこの複合体Si/IF先端の安定性の理由はまだ決定されていない。恐らくこの複合体先端の安定性は、鋭い先端のために大きな電場が存在し、それがIF粒子とSi先端との間の一層安定な結合を形成することに関係しているのであろう。鋭い輪郭を有するNb薄膜表面の影像を撮ることにより(一般的マイクロ装置)、この先端半径は20nmであると推定され、それは典型的な大きさのIF粒子と一致している。この新しい複合体先端は、現在種々の目的物のSFM撮影用として考えられている。

20

例12：タングステン線(0.5mm)をベルジャー内のCu電極に接続し、それをベルジャーの外にある電源に接続した。その線を清浄にするため、ベルジャーを10⁻⁵トールに減圧し、タングステン線をその融点近くまで数分間加熱した。その線を周囲温度へ冷却し、ベルジャーを開いた。6mgのNaClを1リットルの超純粋な水中に溶解し、それにより塩に関して10⁻⁴Mの母溶液を生成させた。他のアルカリ金属又は遷移金属の塩も10⁻⁴~10⁻³Mの範囲の濃度で溶解し、同時付着させて直径約30~50nmの粒子の金属ドーパ酸化物粉末を与えた。金属塩の一層大きな濃度も用いたが、H₂S雰囲気中でアニーリングした後、品質及び形態のよくないフラーレンを生じた。もし金属が水中に溶解していなければ、得られる酸化物中の金属含有は原料水の純度に依存するであろう。この時点で3~5mlの水が入ったビーカーを線に近いベルジャー内に入れた。水が凍結し、真空度が約10⁻³トールに達するまでベルジャーを再び減圧にした。この段階で真空ポンプを止め(ゲート遮蔽)、電源のスイッチを入れ、タングステン線を赤色になるまで加熱した。この工程を継続し、深い青紫色の粉末がベルジャーの壁上に生成した。電流が変動し始めた時(5~7分)、電源を切った。ベルジャーを冷却し、粉末を壁から収集した。多くの方法によりその酸化物粉末を調べた。ナノ粒子の粒径分布及び結晶化度を調べるため透過電子顕微鏡(TEM)及び電子回折(ED)を用いた。更に、粉末の相及び平均結晶化度を同定するのに粉末X線回折(XRD)を用いた。典型的な粒径は図2cに示したように50~60nmであり、それらは殆ど無定形であった。XPSは、粉末が平均式WO_{2.8}の亜酸化物からなっていることを示していた。酸化物中のアルカリ金属(Na)の量を推定するのにXPSも使い、それは4~8原子%で変動していることが判明した。

30

40

例13：この実験は、例12に記載したようにして行った。但し第一工程でのベルジャー

50

内の水の量は約2mlであり、酸化物粉末の付着時間は4分であった。この場合、得られたNaドーブ酸化タングステン粉末は一層深い青色を示し、XRD及びTEMの両方の測定により決定して、ナノ粒子は4~5nmの平均粒径をもち、図2bに示してある。

例14：前の例12~13と同様な手順により酸化タングステンのウィスカーを製造した。但し、第二工程で、タングステン線を加熱する過程中、真空装置を部分的に放置した。平均長さ300nm、直径15nmの酸化タングステンウィスカーが得られた(図2dに示してある)。

例15：この実験は例14と同様に行ったが、水に添加した塩は、濃度 10^{-3} Mの $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (原子比1/1)であった。 $\text{Co} + \text{Fe}$ ドーブ酸化タングステンウィスカーの平均長さは、遷移金属イオンが存在しない場合の平均粒径300nmの代わりに、500nmへ増大した。

10

例16：五酸化バナジウム(V_2O_5)のペレットをベルジャー内のタングステンポート中に入れ、Cu電極に接続した。方法の残りは例12及び例13に従ったが、この場合、第一(清浄化)工程は省略した。Naをドーブした V_2O_5 ナノ粒子が得られた。

例17：インジウムインゴットをタングステンポート中に入れ、 10^{-5} トールで溶融するまで加熱した。In溶融物の球状液滴が形成され、その球が金属光沢をもって輝くようになるまでこの工程を継続した(約6分)。電源を切り、この工程の残りは例12及び例13に従った。Naをドーブした In_2O_3 ナノ粒子が得られた。

例18：60nmの平均粒径をもつ粒子の $\text{WO}_{2.8}$ 粉末(NaCl又はKClドーブ)を、形成用ガス(H_2 5%; N_2 95%)雰囲気及び H_2S ガス中で800℃で、全ての酸化物が二硫化タングステン(WS_2)に転化するまで30分間アニーリングした。例1の方法の他に、低角X線回折法によっても粉末を調べた。粒子は平均粒径約30nmのフラーレン様構造(図3a)をもつことが示された。XRDスペクトル(図4)は、明らかに 14.0° で強い(0002)ピークを示していた。低角回折ピークは、ナトリウム挿入の証拠である。回折は $N=6$ の段層形成を強く示し、即ち、6層の WS_2 の後に一つのナトリウム層があることを示していた。それらピークはブラッグの法則により、挿入金属層の間の次の反復距離に換算することができる：Na挿入については3.67nm、K挿入については3.89nm。

20

例19：ナノウィスカーからなる酸化タングステン粉末を、例3の手順に従いアニーリングした。図3bは、 WS_2 ナノチューブの分類を示している。

30

例20：Snインゴットをタングステンポート中に入れ、 10^{-5} トールで溶融するまで加熱した。Sn溶融物の球状液滴が形成され、その球が金属光沢で輝くようになるまでこの工程を継続した。電源を切り、この工程の残りは例12及び例13に従った。得られたNaドーブ SnO_2 を H_2S と一緒にアニーリングした。図9はこの方法で得られたIF-Sn SnS_2 ナノ粒子を示している。

例21：Nbインゴット(20g)を電子ビーム蒸発装置中に入れた。電子ビームを20分間衝突させることにより 10^{-6} トールでインゴットを脱ガスし、真空を非常に短時間(1分未満)破り、15mlの水の入ったビーカーを挿入した。真空を再び回復し、電子ビーム源(タングステン線)を加熱することにより作動させた(20kV; 6mA)。この時点で無定形Naドーブ酸化ニオブの灰白色の粉末がベルジャー壁上に生成した。この工程が終わった時、酸化物粉末を収集し、エタノールで濯ぎ、その後でTEM、XRD等により分析した。水の代わりにアセトン又はエタノールのような酸素含有揮発性溶媒を用いることもできる。

40

例22：この実験は、Vインゴット(20g)を用いて、例2の場合と同様に遂行した。無定形Naドーブ酸化バナジウムのオリブグリーン色の粉末がベルジャー壁上に生成した。

例23：ドーブした金属酸化物及び金属閉込め金属カルコゲンドの用途

本発明の方法により製造した金属IIをドーブした金属酸化物は、種々の用途を有する。多くの遷移金属酸化物の基本単位ブロックは、八面体の中心金属原子及び頂点の6つの酸素原子からなる。 ReO_3 構造体では、八面体はこれらの角によって接続され、従って、

50

各酸素は二つの八面体によって共有されているのに対し、ルチル構造では、それらは縁によって接続されており、従って、各酸素原子は三つの八面体の間で共有されている。酸化物ナノ粒子の粉末は、セラミックス、触媒、エレクトロクロミズム（ホトクロミズム）、及びバッテリーで多くの「重要な用途を有する。全てのこれらの分野で、ナノ粒子の大きさ、その構造、化学的組成、及びその表面構造は、その機能性に主要な役割を演じている。

23(a) ホトクロミズム及びエレクトロクロミズム：中心金属原子の酸化状態により酸化物粒子がその吸収スペクトルを変えることができることを、例えば窓（風防ガラス）の透過率を、1日の時間により又は向かってくる車の光の強度に従って、制御するために用いることができる〔スマート・ウィンドー（smart window）〕〔S. K. デブ（Deb）、J. Chem. Phys., 37, 4818（1966）；Philos. Mag., 27, 807（1973）参照〕。情報記憶用途も、潜在的に非常に重要である〔R. J. コルトン（Colton）、A. M. グズマン（Guzman）及びJ. W. ラバライス（Rabalais）、ACC. Chem. Res., 11, 170（1978）参照〕が、結晶酸化物フィルムは大きな欠点を有する。即ち、色の変化がむしろ遅い。M（M = H、Li、Na、K...）イオンの挿入反応の速度が、無定形酸化物粒子の場合には遥かに速いことが判明している〔J. N. ヤオ（Yao）、K. ハシモト、及びA. フジシマ、Nature, 355, 624（1992）参照〕。

本発明により得た金属ドーピングした金属酸化物ナノ粒子は、遊離金属酸化物粒子よりも大きな伝導度を有し、従って、それらは適用したバイアスにより、一層小さな抵抗（ポテンシャル）損失で色の変化を示すことができ、それは特に大きな表面（窓等）の場合に有利である。金属ドーピング酸化物の一番外側の表面を硫化すると、僅かな色の変化（一層暗い色）をもたらす。しかし、それは、多くの充電／放電サイクル後でも、それが粒径及び形を保持すると言う長所を有する。

WS₂の金属閉込めIF構造体に基づくエレクトロクロミック装置を製造するために、50 nm程度の粒径を有するNaドーピングWO₃粉末を出発材料として用いた。還元及び表面硫化を、ここに記載したように、H₂S - H₂/N₂ス混合物中で行なった。IF - WS₂の二つの閉じた殻及び酸化物芯からなるナノ結晶子をこのやり方で製造した。出発材料は、この段階では非常に明るい褐色の色を持っていた。粉末をエタノールに懸濁し、典型的な85%の透明度及び20 Ω/□の抵抗率を有するインジウム錫酸化物（ITO）ガラス上に電気泳動により付着した。Pt板を対電極として働かせた。その電池のために0.3 MのLiClO₄及び0.03 MのLiBF₄を含有するプロピレンカルボネート溶液を用いた。カソード方向にフィルムを走査することによりフィルムに深い青色の着色を与える結果になった。フィルムの色はアノード走査により漂白された。この方法を5回繰り返した。

23(b) 挿入バッテリー及び燃料電池：再充電可能なLiバッテリーは電解質溶液中のLiイオンに基づいており、それらイオンは負電極へ挿入され、正電極から離脱する。ポテンシャル方向を逆にすると、反対の過程が起きる〔A. R. アームストロング（Armstrong）及びP. G. ブルース（Bruce）、Nature, 381, 499（1996）参照〕。従って、電極はLiイオンを挿入／離脱することができる材料から作られている。Liバッテリーでの挿入及び離脱のために、MnO₂、Mn₂O₄、V₂O₅、CoO₂、MoO₃、WO₃、及びTiO₂のような種々の酸化物ホストを使用することが徹底的に研究されつつある〔H. K. パーク（Park）、W. H. シミルル（Smyrl）、及びM. D. ワード（Ward）、J. Electrochem. Soc., 142, 1068（1995）；S. Y. ファング（Huang）、L. カバン（Kavan）、I. エクスナー（Exnar）、及びM. グレッツェル（Gratzel）、同上、142, L142（1995）参照〕。V₂O₅は、静電防止（電荷の蓄積を防ぐ）のために写真工業でも用いられている。燃料電池中のアノードとして用いることができる、メタノール及び蟻酸の酸性溶液中での酸化のための複合Pt/WO₃電極の用途も報告されている〔K. Y. チェン（Chen）、P. K. シェン（Shen）、及びA. C. C. ツェング（Tsueng）、J. Electrochem. Soc., 142, L54（1995）〕。

現在研究されている再充電可能なLiバッテリーの多くは、電極材料として酸化物又は硫

10

20

30

40

50

化物を用いている。二硫化バナジウム VS_2 の 1 ~ 2 層により囲まれた金属ドーブ、例えば、 Li ドーブ V_2O_5 ナノ粒子を使用することは、その硫化物層が、多くの充填 / 放電サイクルに対し、 Li の酸化物中への拡散性又は酸化物ナノ粒子から出てくるその拡散性に余り大きな影響を与えることなく、酸化物ナノ粒子の一体性を持続する利点を有する。

再充電可能な Li バッテリーのために、100 nm の平均直径を有する粒子からなる Li ドーブ V_2O_5 粉末を、例 1 2 及び 1 3 に記載した手順に従って製造した。この粉末を H_2S / 形成用ガス雰囲気中で 830 °C でアニーリングすることにより (1 分)、酸化物ナノ粒子の外側周辺に二硫化バナジウムの 1 ~ 2 の完全単分子層を形成した。このようにして、酸化バナジウム芯と薄い二硫化バナジウム殻を有するナノ結晶子からなる粉末が得られた。この粉末を重合体結合剤と混合し、 Ti 基体上に回転被覆した。次にその試料を 60 °C で乾燥した。この試料はバッテリー中でカソードとして働いた。アノードのためには $\text{Li}-\text{Al}$ 合金を用いた。その電池にはエチレンカーボネート・プロピレンカーボネート電解質を用いた。セパレータとしてポリプロピレン箔を用いた。電池の理論的開回路電圧は 3.2 V であった。電池の初期電圧は 2.95 V であることが測定された。電池は 1 mA / cm^2 で 10 時間放電した。この時間中、電圧は 2.9 から 2.5 V へ低下した。

水素化物バッテリーのために、平均粒径 100 nm の粒子からなる Na ドーブ WO_3 粉末を、例 1 2 及び 1 3 に記載した手順に従って製造した。この粉末を H_2S / 形成用ガス雰囲気中で 830 °C でアニーリングすることにより (1 分)、酸化物ナノ粒子の外側周辺に二硫化タングステンの 1 ~ 2 の完全単分子層を形成した。このようにして、(還元した) 酸化物芯と薄い硫化物殻を有するナノ結晶子からなる粉末が得られた。この粉末を重合体結合剤と混合し、 W 基体上に回転被覆した。次にその試料を 60 °C で乾燥した。この試料はバッテリー中でアノードとして働いた。第二電極 (カソード) のために、カーボンブラック粉末を重合体結合剤及び $\text{MnO}_4 / \text{MnO}_2$ 混合物と混合した。4 M の H_2SO_4 溶液を電解液として働かせた。二つの半電池を分離するため、イオン性膜を用いた。今の形では、電池は放電状態にある。電池の理論的開回路電圧は 1.65 V であった。電池の初期電圧は 1.6 V であることが測定された。電池は 1.0 mA / cm^2 で 8 時間放電した。この時間中、電圧は 1.65 から 1.2 V へ低下した。充電 / 放電サイクルを 3 回繰り返した。

再充電可能なバッテリーのために、平均粒径 100 nm の粒子からなる Co ドーブ WO_3 粉末を、例 1 2 及び 1 3 に記載した手順に従って製造した。この粉末を H_2S / 形成用ガス雰囲気中で 830 °C でアニーリングすることにより (1 分)、酸化物ナノ粒子の外側周辺に二硫化タングステンの 1 ~ 2 の完全単分子層を形成した。このようにして酸化物芯と薄い硫化物殻を有するナノ結晶子からなる粉末が得られた。この粉末を重合体結合剤と混合し、 Ti 基体上に回転被覆した。次にその試料を 60 °C で乾燥した。この試料はバッテリー中でアノードとして働いた。第二電極 (カソード) のために、カーボンブラック粉末を重合体結合剤及び MnO_2 と混合した。4 M の H_2SO_4 溶液を電解液として働かせた。二つの半電池を分離するため、イオン性膜を用いた。今の形では、電池は放電状態にある。電池の理論的開回路電圧は 1.5 V であった。定電流方式で 2 mA / 25 cm^2 で充電した後、電池を放電した。電池の初期電圧は 1.4 V であることが測定された。電池は 1 mA / cm^2 で 5 時間放電した。この時間中、電圧は 1.4 から 1.1 V へ低下した。この手順を 4 回繰り返した。

再充電可能なバッテリーのために、平均粒径 100 nm の粒子からなる Co ドーブ WO_3 粉末を、例 1 2 及び 1 3 に記載した手順に従って製造した。この粉末を H_2S / 形成用ガス雰囲気中で 830 °C でアニーリングすることにより (1 分)、酸化物ナノ粒子の外側周辺に二硫化タングステンの 1 ~ 2 の完全単分子層を形成した。このようにして酸化物芯と薄い硫化物殻を有するナノ結晶子からなる粉末が得られた。この粉末を重合体結合剤と混合し、 Ti 基体上に回転被覆した。次にその試料を 60 °C で乾燥した。この試料はバッテリー中でアノードとして働いた。第二電極 (カソード) のために、カーボンブラック粉末を重合体結合剤及び MnO_2 と混合した。4 M の H_2SO_4 溶液を電解液として働かせた。二つの半電池を分離するため、イオン性膜を用いた。今の形では、電池は放電状態にある。電池の理論的開回路電圧は 1.5 V であった。定電流方式で 2 mA / 25 cm^2 で充電した後、電池を放電した。電池の初期電圧は 1.4 V であることが測定された。電池は 1 mA / cm^2 で 5 時間放電した。この時間中、電圧は 1.4 から 1.1 V へ低下した。この手順を 4 回繰り返した。

参考文献

1. B. Alpersen, S. Cohen, I. Rubinstein and G. Hodes, Phys. Rev. 1995,
B 52: R17017.
2. Ayajan and Iijima, S. Nature 1993, 361:333.
3. Bethune et al., Nature 1993, 362:605.
4. R. Brec and J. Rouxel, in Intercalation in Layered Materials, Ed.
Dresselhaus, M. S., NATO ASI Series B: Physics Vol. 148, Plenum Press,
New York (1986), pp. 75-91. 10
5. N.G. Chopra, R.J. Luyken, K. Cherrey, V.H. Crespi, M.L. Cohen, S.G.
Louie and A. Zettl, Science 1995, 269:966.
6. H. Dimigen et al., Thin Solid Films. 1979, 64:221.
7. B. Dunlap, Phys. Rev. B. 1992, 46:1933.
8. Y. Feldman, E. Wasserman, D. j. Srolovitz and R. Tenne, Science 1995,
267:222. 20
9. Y. Feldman, G.L. Frey, M. Homyonfer, V. Lyakhovitskaya, L. Margulis,
H. Cohen, G. Hodes, J.L. Hutchison and R. Tenne, J. Am. Chem. Soc. 1996,
118:5362.
10. R.H. Friend and A.D. Yoffe, Adv. Phys. 1987, 36:1.
11. Y. Golan, L. Margulis and I. Rubinstein, Surf. Sci. 1992. 264:312.
12. M. Homyonfer, Y. Mastai, M. Hershfinkel, V. Volterra, J.L.
Hutchison and R. Tenne, J. Am. Chem. Soc. 1996, 118:7804. 30
13. S. Iijima, Nature 1991, 354:56.
14. S. Iijima, and T. Ichihashi and Y. Ando, Nature 1992, 356:776.
15. S. Iijima, and T. Ichiashi Nature 1993, 363:603.
16. P. Jonson, R.F. Frindt and S.R. Morrison, Mater. Res. Bull. 1986,
21:457. 40
17. Margulis et al. Nature 1993, 365:113.
18. R.B. Somoano, V. Hadek, and A. Rembaum, J. Chem. Phys. 1973,
58:697.
19. R.B. Somoano and J.A. Woollam, in Intercalated Layered
Materials, Ed. F. Levy, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht (1979),
pp. 307-319.

20. Srolovitz et al. Phys. Rev. Lett. 1995, 74:1779.
21. O. Stephan, P.M. Ajayan, C. Colliex, Ph. Redlich, J.M. Lambert, P. Bernier and P. Lefin, Science 1994, 266:1683.
22. R. Tenne, L. Margulis, M. Genut and F. Hodes, Nature 1992, 360:444.
23. H. Terrones, M. Terrones and W.K. Hsu, Chem. Soc. Rev. 1995, 341.
24. D. Ugarte, Nature 1992, 359:707.
25. A.F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, third ed., Oxford University Press, Oxford (1962); p. 468.
26. M. José Yacamán et al., Appl. Phys. Lett. 1996, 69:1065.
27. O. Zhou, R.M. Fleming, D.W. Murphy, C.H. Chen, R.C. Haddon, A.P. Ramirez and S.H. Glarum, Science 1994, 263:1744.

10

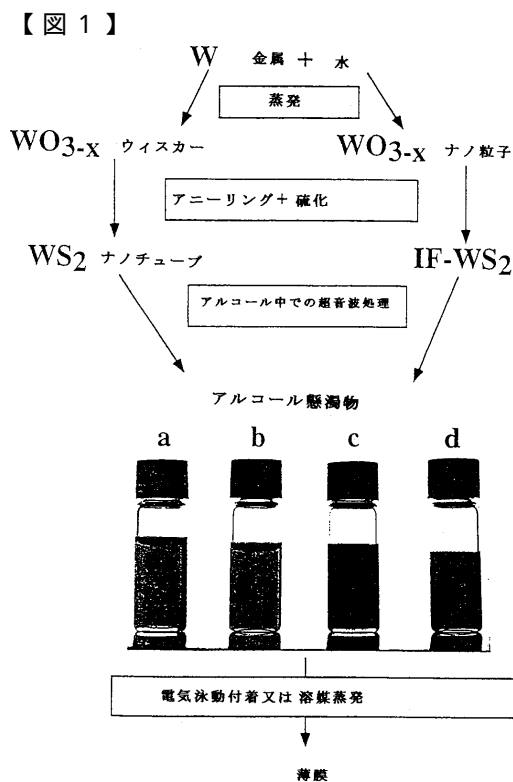
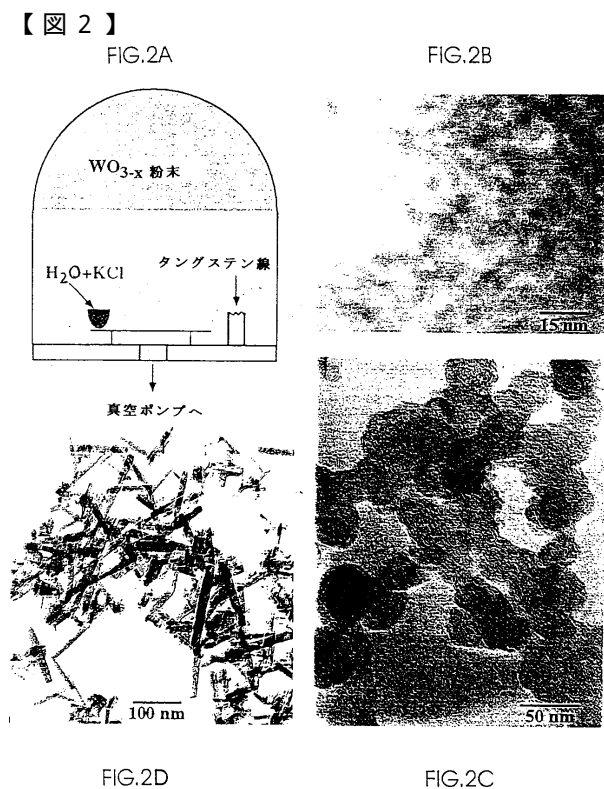


Fig. 1



【図 3】

FIG.3A



FIG.3B

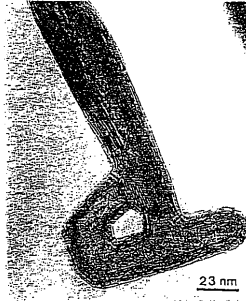
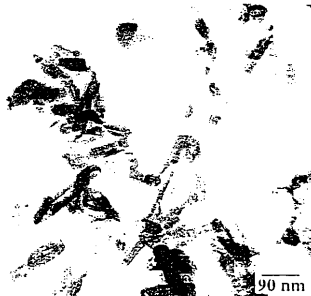


FIG.3C



FIG.3D

【図 4】



Fig. 4

【図 5】

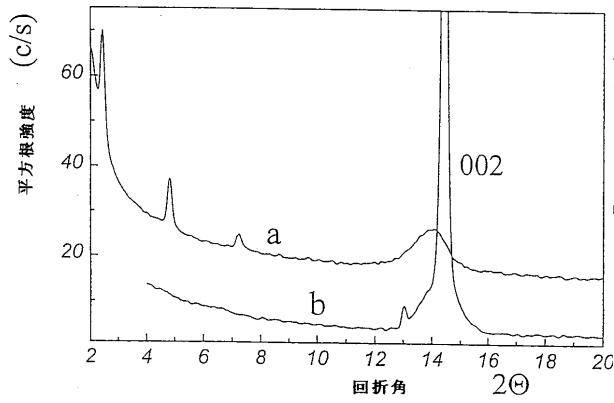


Fig. 5

【図 6】

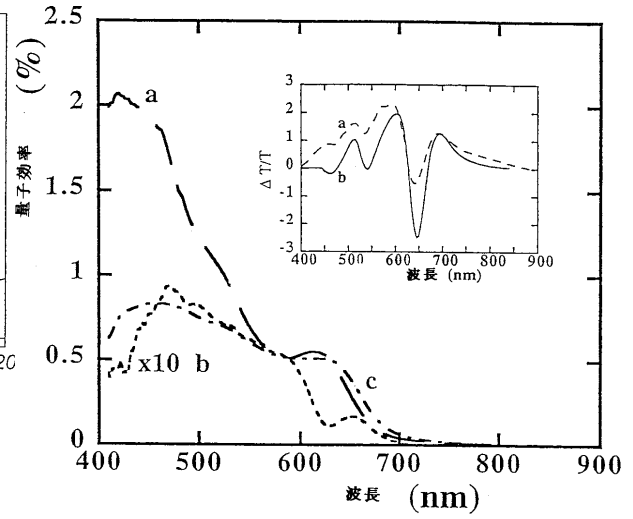


Fig. 6

【図 7】

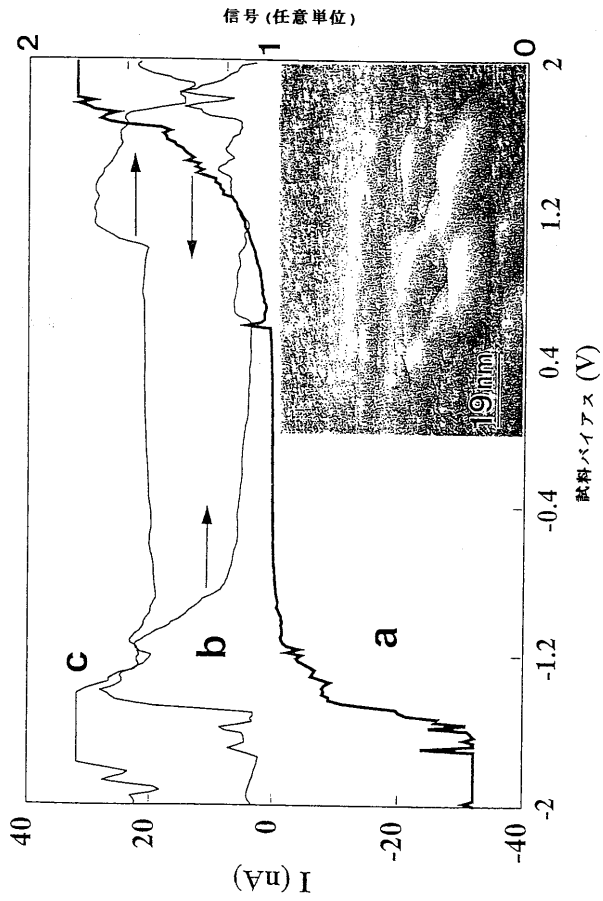


Fig. 7

【図 8】

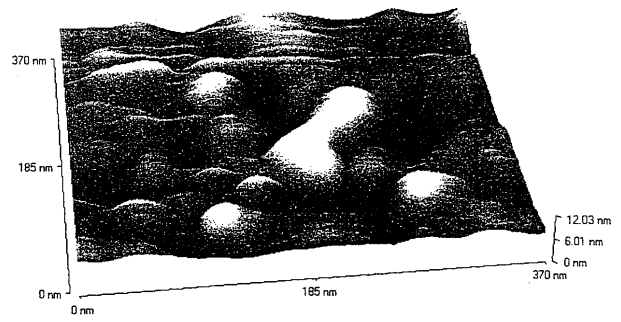


Fig. 8

【図 9】

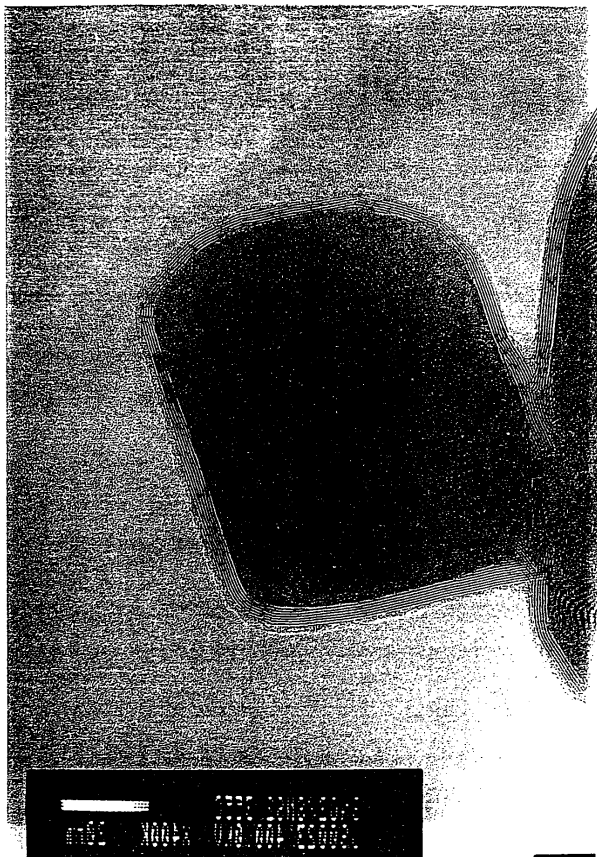


Fig. 9

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 4/58 (2006.01) H 0 1 M 4/58 1 0 1

- (72)発明者 ホムヨンファー, モシ
イスラエル国 ホロン, ダブノブ ストリート 27
- (72)発明者 テンネ, レシェフ
イスラエル国 レホボト, ハシヨムリム ストリート 21
- (72)発明者 フェルドマン, イイシェイ
イスラエル国 アシュドド, ハパルマツチ ストリート 30

審査官 横山 敏志

- (56)参考文献 特開平07-069782(JP,A)
特開昭62-087498(JP,A)
R. TENNE et al., Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulphide, Nature, 1992年12月3日, Vol.360, pp.444-446
L. MARGULLS et al., Nested fullerene-like structures, Nature, 1993年9月9日, Vol.365, pp.113-114
Y. FELDMAN et al., High-rate, gas-phase growth of MoS2 nested inorganic fullerenes and nanotubes, Science, 1995年1月13日, Vol.267, pp.222-225
M. REMSKAR et al., MoS2 as microtubes, Applied Physics Letters, 1996年7月15日, Vol.69, No.3, pp.351-353
M. JOSE-YACAMAN et al., Studies of MoS2 structures produced by electron irradiation, Applied Physics Letters, 1996年8月19日, Vol.69, No.8, pp.1065-1067
M. HOMYONFER et al., Scanning tunneling microscope induced crystallization of fullerene-like MoS2, Journal of American Chemical Society, 1996年8月21日, Vol.118, No.33, pp.7804-7808
D. YANG et al., Li-intercalation and exfoliation of WS2, Journal of Physics and Chemistry of Solids, June-August 1996, Vol.57, Nos.6-8, pp.1113-1116
D.M. D'AMBRA et al., The photoelectrochemical properties of MoS2 single crystals grown in the presence of cobalt, Journal of Solid State Chemistry, 1986, Vol.64, pp.108-112
Michael A. GEE et al., Inclusion compounds of MoS2, Materials Research Bulletin, May 1986, Vol.21, No.5, pp.543-549
S.K. BEHAL et al., Edge plane segregation in cobalt-doped MoS2 crystals, Materials Letters, July 1985, Vol.3, Nos.9-10, pp.381-384

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C30B 1/00 - 35/00
C01G 41/00
C01G 39/00
C01G 31/02
C01G 15/00
H01M 4/58
CAplus(STN)
JSTplus(JDream2)
Science Direct
WPI