(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
2005 年10 月13 日 (13.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/095275 A1

(51) 国際特許分類[7]: C01B 31/02

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/006441

(22) 国際出願日: 2005 年3 月25 日 (25.03.2005)

(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2004-097875 2004 年3 月30 日 (30.03.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東海カーボン株式会社 (TOKAI CARBON CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1078636 東京都港区北青山一丁目２番３号 Tokyo (JP). 双葉電子工業株式会社 (FUTABA CORPORATION) [JP/JP]; 〒2978588 千葉県茂原市大芝６２９ Chiba (JP).

(71) 出願人 および
(72) 発明者: 滝川 浩史 (TAKIKAWA, Hirofumi) [JP/JP]; 〒4418066 愛知県豊橋市王ヶ崎町字上原１番地の３（１－１０４） Aichi (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 近藤 明 (KONDO, Akira) [JP/JP]; 〒1078636 東京都港区北青山一丁目２番３号 東海カーボン株式会社内 Tokyo (JP). 吉川 和男 (YOSHIKAWA, Kazuo) [JP/JP]; 〒1078636 東京都港区北青山一丁目２番３号 東海カーボン株式会社内 Tokyo (JP). 伊藤 茂生 (ITOH, Shigeo) [JP/JP]; 〒2978588 千葉県茂原市大芝６２９ 双葉電子工業株式会社内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 福田 保夫, 外 (FUKUDA, Yasuo et al.); 〒1010041 東京都千代田区神田須田町１－１６ 本郷ビル５階 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: CARBON NANOBALLOON STRUCTURE AND METHOD FOR PREPARATION THEREOF, AND ELECTRON RELEASING ELEMENT

(54) 発明の名称: カーボンナノバルーン構造体とその製造方法および電子放出素子



(57) Abstract: A carbon nanoballoon structure having a hollow structure of a relatively large closed space, characterized in that it comprises a hollow structure wherein graphite layers are bound and arranged in such a manner that they form a curved surface as a whole; and a method for preparing the carbon nanoballoon structure with ease and stability, which comprises heating a soot formed by an arc discharge using a carbon electrode or by the laser irradiation to a carbon material or heating a carbon black having a specific surface area of 1000 m^2/g or more and a primary particle diameter of 20 nm or more, to a high temperature in an inert gas atmosphere.

(57) 要約: 比較的大きな閉空間を有する中空構造を有するカーボンナノバルーン構造体、およびこのような構造体を容易且つ安定的に得るカーボンナノバルーン構造体の製造方法を提供するものであり、炭素電極を用いたアーク放電により発生した煤または炭素へのレーザー照射により蒸発した煤、または比表面積が１０００m^2／ｇ以上で、一次粒子径が２０ｎｍ以上のカーボンブラックを、不活性ガス雰囲気中で高温加熱することにより得られ、グラファイト層が結合して全体として曲面を形成するよう配置された中空構造からなることを特徴とする。

WO 2005/095275 A1

(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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(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, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

カーボンナノバルーン構造体とその製造方法および電子放出素子

技術分野

本発明は、中空構造を有するカーボンナノバルーン構造体とその製造方法および電子放出素子に関する。

背景技術

不活性雰囲気中での黒鉛電極のアーク放電や炭素へのレーザー照射などによって炭素を気化させ、徐冷し凝集させることにより得られる煤には、ナノメートルスケールの微細構造を有する炭素物質、いわゆるフラーレンスートが含まれており、フラーレンスートの形態としては、C_{60}に代表される単層球形、内部に小さな空隙を有する多層球形（カーボンナノ粒子）、アーク放電において黒鉛にある種の金属触媒を混合して気化する際に煤の中に含まれる単層チューブ形（単層カーボンナノチューブ）、単層ナノチューブが同心的に数層重なった構造をそなえた多層チューブ形（多層カーボンナノチューブ：金属触媒を混合していない黒鉛を用いた場合に陰極表面に堆積する）があることが知られている。

これらの炭素物質は新しい材料分野への応用が期待されており、従来、その製造技術として、炭化水素、芳香族油など炭素含有化合物を不完全燃焼または熱分解して得られる煤状炭素、例えばカーボンブラックに電子線、ガンマ線、X線などの高エネルギービームを照射してナノサイズの真球状黒鉛を得る方法（特開２００１－４８５０８号公報参照）、固体状炭素単体物質、例えば焼結炭素に、不活性ガス雰囲気中で、レーザー光を照射して炭素を蒸発させ、得られた煤状物質を溶媒に懸濁して分散させ、ついで単一または複数個が集合した球状粒子を回収することにより単層カーボンナノホーン構造体を得る方法（特開２００１－６４００４号公報参照）が提案されている。また、５～１０気圧の不活性ガス雰囲気中で、炭素に炭酸ガスレーザーを照射することにより１０００℃以上に加熱されたクラスター状の炭素を発生させてナノグラファイト球状体を得る方法（特開２

００３－２０６１２０号公報参照）なども提案されている。

上記の方法で得られるものは、いずれも中実構造もしくは内部に微細な空隙が存在する構造のものであり、光吸収材、超硬度材料、水素貯蔵体、メタンガス貯蔵体、ガス改質材、研磨材、潤滑材、その他の新規機能材として期待されているが、さらに大きな内部空間を有するナノサイズの中空炭素構造体を得ることができれば、外殻部を構成するグラファイト構造と内部の中空構造をそなえた構造的特徴によって、さらに多くの製品分野への応用を期待することが可能となる。

中空構造をそなえたナノサイズの炭素構造体を得る方法として、二酸化炭素および水素を含む混合ガスを４５０～７５０℃の反応温度で、金属微粒子を含む遷移金属触媒に接触させ、二酸化炭素を接触水素還元することにより、金属微粒子を内包するカーボンナノカプセルを製造する方法（特開２０００－３４４５０６号公報参照）や、マイクロ波によって発生されるグロー放電プラズマに、炭素を含む原料ガスを供給して分解し、外径１００ｎｍ以上のカーボンナノカプセルを製造する方法（特開２００３－８１６１９号公報参照）が提案されているが、前者は中空構造内に金属を内包するものであり、後者も、Ｃｏの微粒子を内包させ、これをディスクに接着して記録媒体を製造したり、発光材料や光学材料を閉じ込めるためのもので、完全な閉空間を有する中空体ではない。またアーク放電法により稀に、数層から数十層のグラファイトが入れ子構造状に積み重なる多面体構造を持つカーボンポリヘドロンが得られるが（Ｃｈｅｍ．Ｐｈｙｓ．Ｌｅｔｔ．２０４，２２７（１９９３）参照）、カーボンポリヘドロンは内部が中空でないものもあり、また粒子径が数ｎｍから大きくても数十ｎｍであるため、多くの物質を内蔵することはできない。従って、大きな内部空間を有するナノサイズの中空炭素中空体を効率的且つ安定的に得る手法は実用化されていないのが現状である。

発明の開示

発明者らは、大きな内部空間を有するナノサイズの中空炭素構造体を得ることを目的とする試験、検討の過程において、炭素電極を用いたアーク放電で発生した煤、または炭素をレーザー照射することにより蒸発させた煤を観察したところ、

第１図に示すような繭玉状の炭素が存在すること、これを不活性ガス雰囲気中で高温に加熱すると、自己組織化によって、第２図に示すような球形状、ひょうたん形状、三角おむすび形状など、種々の形状を有する中空構造のカーボンナノバルーンが得られることを見出した。

本発明は、上記の知見に基づいてなされたものであり、その目的は、比較的大きな閉空間をそなえた中空構造を有するカーボンナノバルーン構造体、およびこのような構造体を容易且つ安定的に得るカーボンナノバルーン構造体の製造方法を提供することにある。本発明はまた、このようなカーボンナノバルーン構造体の好適な適用例として、電子放出特性に優れた電子放出素子を提供することを目的とする。

上記の目的を達成するための本発明によるカーボンナノバルーン構造体は、グラファイト層が結合して全体として曲面を形成するよう配置された中空構造からなり、その直径が２０～５００ｎｍであることを特徴とする。但し、直径とは、構造体の中心を通るようにＸ軸をとり、該中心を通り且つＸ軸に直交するようＹ軸をとり、構造体のＸ軸方向の長さとＹ軸方向の長さの平均をいう。

また、上記カーボンナノバルーン構造体において、グラファイト層が１～３０層であること、および／または、空隙率が３０～９９％であることを特徴とする。但し、空隙率は、構造体の中心部を通るようにＸ軸をとり、該中心を通り且つＸ軸に直交するようＹ軸をとり、構造体のＸ軸方向の長さとＹ軸方向の長さの平均を構造体の直径とし、球形に近似して構造体の体積を求め、該構造体の直径からグラファイト層の厚さの２倍を引いた値を空隙部の直径とし、球形に近似して空隙部の体積を求め、（空隙部の体積／構造体の体積）×１００％を計算して求める。

さらに、上記カーボンナノバルーン構造体のいずれかにおいて、前記構造体が空隙部まで達する開口部が設けられたものであることを特徴とする。

本発明によるカーボンナノバルーン構造体の製造方法は、炭素電極を用いたアーク放電により発生した煤または炭素へのレーザー照射により蒸発した煤、または比表面積が１０００m^2／ｇ以上、一次粒子径が２０ｎｍ以上のカーボンブラックを、不活性ガス雰囲気中で高温加熱することを特徴とする。

また、上記カーボンナノバルーン構造体の製造方法において、炭素電極を用いたアーク放電または炭素へのレーザー照射を、窒素雰囲気、酸素雰囲気、水素雰囲気、または窒素、酸素および水素のうちの２種以上のガスの混合雰囲気中で行い、発生した煤の一部にカーボンナノホーンを含むことを特徴とする。

本発明による電子放出素子は、引き出し電極と、該引き出し電極に近接して配置されたエミッタ材料を有するカソード電極の間に電界を印加して電界電子放出を行う電子放出素子において、前記エミッタ材が上記カーボンナノバルーン構造体のいずれかを含んでなることを特徴とする。

本発明によれば、比較的大きな閉空間をそなえた中空構造を有するカーボンナノバルーン構造体、およびこのような構造体を容易且つ安定的に得るカーボンナノバルーン構造体の製造方法が提供される。本発明によるカーボンナノバルーン構造体は、外殻部が黒鉛（グラファイト）構造であるため電気伝導性に優れ、潤滑性が良好であり、耐熱性が高く、化学的に安定で、耐薬品性に優れている。また、内部は中空構造であるため嵩密度が低く、断熱性に優れている。

図面の簡単な説明

第１図は、炭素電極を用いたアーク放電で発生した煤、または炭素をレーザー照射することにより蒸発させた煤中に存在する繭玉状の炭素を示す透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）写真である。

第２図は、第１図の煤を高温加熱して生じた構造体、すなわち、グラファイト層（黒鉛層）が結合して全体として曲面を形成するよう配置され、全体としてまたは部分的に球形状、ひょうたん形状、三角おむすび形状など、種々の形状を有する中空構造のカーボンナノバルーン構造体を示すＴＥＭ写真である。

第３図は、第１図の煤を高温加熱する前のＴＥＭ写真である。グラファイト層は認められず、内部は中実である。なお、第３図と第１図は同一サンプルであり、第３図は第１図の低倍率観察写真である。

第４図は、第１図の煤を１７５０℃で加熱した後のＴＥＭ写真である。約２０％の粒子の外郭部にグラファイト層の形成が認められるが、内部は依然中実である。

第５図は、第１図の煤を２０００℃で加熱した後のＴＥＭ写真である。約８０％の粒子の外郭部にグラファイト層の形成が認められ、内部の中空化も進みはじめている。

第６図は、第１図の煤を２４００℃で加熱した後のＴＥＭ写真である。ほぼ全ての粒子の外郭部にグラファイト層の形成が認められ、内部もほぼ中空化している。

第７図は、第１図の煤を２８００℃で加熱した後のＴＥＭ写真である。ほぼ全ての粒子の外郭部にグラファイト層の形成が認められ、内部もほぼ中空化している。なお、第７図と第２図は同一サンプルであり、第７図は第２図の低倍率観察写真である。

第８図は、酸化処置により開口部が形成されたカーボンナノバルーン構造体のＴＥＭ写真である。

第９図は、第８図のＴＥＭ写真を模式化した図である。

第１０図は、本発明のカーボンナノバルーン構造体を電子放出材料とする電子放出装置の一実施例を示す断面図である。

第１１図は、本発明のカーボンナノバルーン構造体を電子放出材料とする電子放出装置の他の実施例を示す断面図である。

第１２図は、本発明のカーボンナノバルーン構造体を電子放出材料として使用して電子放出素子（電子放出源）としての電子放出特性を測定するための装置の概略を示す図である。

第１３図は、第１２図の測定装置を用いて測定された本発明のカーボンナノバルーン構造体の電圧（Ｖ）－電流（Ｉ）特性を示すグラフである。

第１４図は、第１２図の測定装置を用いて測定された本発明のカーボンナノバルーン構造体のＦｏｗｌｅｒ－Ｎｏｒｄｈｅｉｍ（Ｆ－Ｎ）プロットである。

第１５図は、市販のカーボンブラック（東海カーボン（株）製、シーストＳ）を２８００℃で加熱した後のＴＥＭ写真であり、内部まで中実なグラファイト層を有する中実構造が形成されているのが認められる。

第１６図は、市販のカーボンブラック（旭カーボン（株）製、アサヒサーマル）を２８００℃で加熱した後のＴＥＭ写真であり、内部まで中実なグラファイト

層を有する中実構造が形成されているのが認められる。

発明を実施するための最良の形態

本発明のカーボンナノバルーン構造体は、炭素電極、好ましくは黒鉛電極を用いたアーク放電で発生した煤、または炭素、好ましくは黒鉛をレーザー照射することにより蒸発させた煤、または比表面積が１０００m^2／ｇ以上、一次粒子径が２０ｎｍ以上のカーボンブラックを、窒素や、アルゴン、ヘリウムなどの希ガスからなる不活性ガス雰囲気において高温加熱することにより製造され、第２図に示すように、球形状、ひょうたん形状、三角おむすび形状（三角形状で三つの先端部が円弧状のもの）など、種々の形状を有する中空構造のナノサイズのバルーン構造体が得られる。第２図からわかるように、カーボンナノバルーン構造体は、ＴＥＭ写真中の濃い領域で示される黒鉛構造からなる外郭部１と、ＴＥＭ写真中の該濃い領域で囲まれた薄い領域で示される内部の中空部２から構成されている。そして、カーボンナノバルーン構造体が複数個接合してストラクチャーを構成している。さらに、巨視的にみると、これらが集合して粉体を構成している。なお、第２図のＴＥＭ写真については、わかり易いように引き出し線と数字を追加してある。

炭素電極を用いたアーク放電で発生した煤、または炭素をレーザー照射することにより蒸発させた煤中には、前記のように、カーボンナノバルーン構造体の前駆体となる第１図に示すような繭玉状の炭素が存在するが、この前駆体の合成雰囲気としては、窒素雰囲気、酸素雰囲気、水素雰囲気、または窒素、酸素および水素のうちの２種以上のガスの混合雰囲気が好ましく、当該雰囲気中で、炭素電極を用いたアーク放電または炭素へのレーザー照射を行うことにより前駆体が得られ、また発生した煤の一部には前記のカーボンナノホーンが含まれたものとなる。雰囲気ガスを窒素または水素とすると合成される煤の量が多くなり、また酸素とすると合成時に混入するカーボン片などのゴミをある程度取り除くことができる。

前記繭玉状の炭素が高温加熱によりカーボンナノバルーン構造体に変化する現象に着目して、同様の現象が得られるカーボン材料について試験、検討を行った

結果、比表面積が１０００m^2／ｇ以上、一次粒子径が２０ｎｍ以上のカーボンブラックを不活性ガス雰囲気中で高温加熱した場合、同様の構造を有するカーボンナノバルーン構造体に変化することが見出された。市販のカーボンブラックではケッチェンブラックがこれに該当する。

炭素電極を用いたアーク放電で発生した煤を、不活性ガス雰囲気中で高温加熱する場合の加熱温度を変えて、繭玉状の炭素がカーボンナノバルーン構造体に変化して行く過程を透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）で観察した結果は第３～７図のとおりである。第３図は高温加熱する前の繭玉状の炭素を示すものであり、グラファイト層は認められず、内部は中実である。なお、第３図と第１図とは同一サンプルであり、第３図は第１図の低倍率観察写真である。第４図は１７５０℃に加熱処理したもので、約２０％の粒子の外郭部にグラファイト層の形成が認められるが、内部は依然中実である。第５図は２０００℃で加熱処理したもので、約８０％の粒子の外郭部にグラファイト層の形成が認められ、内部の中空化が進みはじめている。

第６図は２４００℃で加熱処理したもので、ほぼ全ての粒子の外郭部にグラファイト層の形成が認められ、内部もほぼ中空化している。第７図は２８００℃で加熱処理したもので、第６図と同様、ほぼ全ての粒子の外郭部にグラファイト層の形成が認められ、内部もほぼ中空化している。なお、第７図と第２図は同一サンプルであり、第７図は第２図の低倍率写真である。従って、カーボンナノバルーン構造体を得るための高温加熱温度は２０００℃以上が好ましく、より好ましくは２４００℃以上であることが見出された。

炭素電極を用いたアーク放電で発生した煤、炭素をレーザー照射することにより蒸発させた煤の中には、前記のカーボンナノホーン類なども含まれるが、試験の結果、不活性ガス雰囲気中での高温加熱処理前後の重量変化がほとんどなかったことから、明らかに合成時に混入したカーボン片などのゴミ以外は、不活性ガス雰囲気中での高温加熱によりカーボンナノホーン類も含めて全てナノバルーン構造体に変化することが確認された。

上記の方法により得られるカーボンナノバルーン構造体は、グラファイト層（黒鉛層）が曲面を形成するよう配置され、全体としてまたは部分的に、前記のよ

うに、球形状、ひょうたん形状、三角おむすび形状など、種々の形状を有する中空構造となる。

グラファイト層は１～３０層の単層または複数層からなり、カーボンナノバルーン構造体の直径は２０～５００ｎｍである。また、中空構造の空隙率は３０～９９％であり、直径とは、構造体の中心部を通るようにＸ軸をとり、該中心を通り且つＸ軸に直交するようＹ軸をとり、構造体のＸ軸方向の長さとＹ軸方向の長さの平均値として求めた値であり、空隙率は、この直径から球形に近似して構造体の体積を求め、構造体の直径からグラファイト層の厚さの２倍を引いた値を空隙部の直径とし、球形に近似して空隙部の体積を求め、（空隙部の体積／構造体の体積）×１００％を計算して求める。

本発明においては、製造条件を変えることにより、カーボンナノバルーン構造体が２個以上接合した形態のものからなる構造体、あるいはこの形態のものを含む構造体で、ＤＢＰ吸油量で３０～５００ｍｌ／１００ｇのストラクチャー構造のものを得ることもできる。

本発明によるカーボンナノバルーン構造体を、カプセルとして利用する場合には、構造体に空隙部まで達する開口部を設ける。開口部を設ける手法としては、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、フラーレン類に穴を開ける手法として一般的に用いられる酸素を含む雰囲気中で酸化処理する方法を用いるのがよい。

具体的には、酸素を含む雰囲気中で、４００～７００℃、好ましくは６００℃前後の温度（５５０～６５０℃）で酸化処理するのが望ましく、この範囲の温度で酸化処理することによって、炭素原子１個分に相当する０．１ｎｍ～５０ｎｍの開口部が形成される。開口部が形成されたカーボンナノバルーン構造体の透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）観察結果を第８図に、その模式図を第９図にそれぞれ示した。４００℃未満では酸化が進行せず穴が開かない場合があり、７００℃を越える温度で処理するとバルーン構造が焼失し易くなる。

本発明によるカーボンナノバルーン構造体は、前記のように、とくに電子放出素子（電界電子放出素子）として好適に使用し得る特性をそなえている。以下、その実施形態を図面により説明する。第１０図は、電子放出素子を有する電子放

出装置の一実施例を示す断面図である。第１０図において、ガラス基板１０１と、ガラス基板１０２と、両基板の周囲を封着するガラスの側面板１０３から真空容器１００が構成される。ガラス基板１０１の上には、第１電極としてカソード電極１０４が、アルミニウムなどの金属の蒸着などにより形成され、カソード電極１０４上には、電子放出材料（エミッタ材料）１０５の層が形成されている。電子放出材料１０５は、本発明のカーボンナノバルーン構造体からなり、カソード電極１０４上に例えばペーストとして塗布形成する。なお、カソード電極１０４と電子放出材料１０５の層は一体に形成することができる。

また、ガラス基板１０１に対向するガラス基板１０２の上には、電子放出材料１０５に対向（近接）して、第２の電極（引き出し電極）としてのアノード電極１０６が、アルミニウムなどの金属の蒸着などにより形成されている。アノード電極１０６の上には、ＺｎＯ：Ｚｎなどの蛍光体層１０７がスクリーン印刷法などにより形成されている。

上記２極管構造の電子放出装置において、カソード電極１０４とアノード電極１０６の間に電圧を印加すると、カソード電極１０４に接続された上記本発明のカーボンナノバルーン構造体からなる電子放出材料１０５から電子が放出される。放出された電子は、アノード電極１０６に引き寄せられ、蛍光体層１０７に射突して光を放出する。この時、カーボンナノバルーン構造体は、粒径が揃っており曲率半径が揃っているため、電圧を印加した際に電界強度をほぼ均一に揃え易い。

第１１図は、電子放出装置の他の実施例を示す断面図である。なお、第１０図と同一の部材については同一の符号を付した。第１０図に示す装置と異なるのは、ガラス基板１０１の上に、電子放出材料１０５に対向（近接）して、第２の電極（引き出し電極）として金属メッシュからなるグリッド電極１０８が形成されている点である。

上記３極管構造の電子放出装置において、カソード電極１０４とグリッド電極（ゲート電極）１０８の間に電圧を印加すると、カソード電極１０４に接続された前記本発明のカーボンナノバルーン構造体からなる電子放出材料１０５から電子が放出される。放出された電子は、アノード電極１０６に引き寄せられ、蛍光体層１０７に射突して光を放出する。この時、カーボンナノバルーン構造体は、

粒径が揃っており曲率半径が揃っているため、電圧を印加した際に電界強度をほぼ均一に揃え易い。

電子放出源としてのカーボンナノバルーン構造体の電子放出特性の測定結果を以下に説明する。第１２図は、本発明のカーボンナノバルーン構造体を電子放出材料として使用した電子放出装置において、その電子放出特性を測定するための装置である。

第１２図に示すように、測定装置の真空チャンバー２００内に、ガラスからなるカソード基板２０１と同じくガラスからなるアノード基板２０２を対向配置し、カソード基板２０１の上には、ＩＴＯからなるカソード電極２０３と本発明のカーボンナノバルーン構造体２０４含むエミッタ層を形成し、アノード基板２０２の上には、アルミニウムからなるアノード電極（兼引き出し電極）２０５を形成する。

カソード基板２０１とアノード基板２０２の間の距離を５０μｍに設定し、カソード電極２０３とアノード電極２０５の間には、直流電源２０６と電流計２０７を直列接続してカーボンナノバルーン構造体２０４を電子放出材料として使用し、電子放出素子（電子放出源）としての電子放出特性を測定した。結果を第１３図および第１４図（図中、ＣＮＢはカーボンナノバルーン構造体）に示す。

第１３図は、電圧（Ｖ）－電流（Ｉ）特性の評価結果を示し、第１４図は、そのＦｏｗｌｅｒ－Ｎｏｒｄｈｅｉｍ（Ｆ－Ｎ）プロットを示す。第１３～１４図にみられるように、電子放出源から電界電子放出が行われているのが確認される。

つぎに、本発明のカーボンナノバルーン構造体をガス吸蔵材として適用する場合を説明する。この場合には、まず、容器の内部に特定ガス（水素、窒素、その他のガス、またはそれらの混合ガス）を導入して残留させておく。ついで、その容器の内部の特定ガス雰囲気中にカーボンナノバルーン構造体を導入して加熱または加圧する。すなわち、熱的・機械的な処理により、前記特定ガスをカーボンナノバルーン構造体の中空部（内壁表面を含む）に導入し、必要に応じて、加熱または加圧などを通じて特定ガスを中空部から外郭部の外へ排出する。このように、カーボンナノバルーン構造体の中空部に導入した特定ガスの導入、排出を行うことによりガス吸蔵材としての利用が可能となる。なお、上記手法では、特定

ガスのカーボンナノバルーン構造体への導入を、カーボンナノバルーン構造体の製造後に行う場合について説明したが、特定ガスの導入はカーボンナノバルーン構造体の製造中に行うこともできる。また、特定ガスは、カーボンナノバルーン構造体が集合した粒子の空隙に導入してもよい。

実施例

以下、本発明の実施例を比較例と対比して説明し、その効果を立証する。なお、これらの実施例は本発明の一実施態様であり、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例１

２本の黒鉛電極を窒素雰囲気中でアーク放電した際に発生した煤を、タンマン炉を用いて、アルゴンガス雰囲気において、２８００℃の温度で１時間加熱した。得られた煤を、透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）で観察したところ、複数のグラファイト層が結合して全体として曲面を形成するよう配置され、全体としてまたは部分的に、球形状、ひょうたん形状、三角おむすび形状など、種々の形状を有する中空構造となっているのが認められた。おおよそ７０％以上の粒子において、グラファイト層の数は１０～１６層、構造体の直径は３０～１００ｎｍ、中空部の空隙率は４５～８０％であった。なお、最大長径は５００ｎｍ、最小短径は２０ｎｍであった。構造体中には、２個以上の構造体が接合しているものもあり、ストラクチャーの発達度合を示すＤＢＰ吸油量は約１００ｍｌ／１００ｇであった。

また、２本の黒鉛電極を酸素雰囲気中でアーク放電して発生した煤を、アルゴン雰囲気中２８００℃で加熱処理した場合にも、同様なナノバルーン構造体が得られた。酸素雰囲気中でアーク放電した場合は、煤の発生量は少ないが、合成時に混入するカーボン片などのゴミの量は少なかった。水素雰囲気中でアーク放電して発生した煤を、アルゴン雰囲気中２８００℃で加熱処理しても、同様なナノバルーン構造体が得られた。水素雰囲気中でアーク放電した場合と窒素雰囲気中でアーク放電した場合で、得られるナノバルーン構造体にほとんど差はなかった。さらに、窒素と酸素を８：２の割合で混合した雰囲気中でアーク放電して発生した煤を、アルゴン雰囲気中２８００℃で加熱しても、同様なナノバルーン構造体

が得られた。窒素のみでアーク放電した場合と比べて、カーボン片などのゴミがやや少なかった。このように、アーク放電における雰囲気を、窒素雰囲気、酸素雰囲気、水素雰囲気、または窒素、酸素、水素のうちの１種以上のガスの混合雰囲気と変えた場合でも、発生する煤をアルゴン雰囲気中２８００℃で加熱処理することにより同様のナノバルーン構造体が得られることが確認された。炭素へのレーザー照射により発生する煤についても、同様に雰囲気を変えた試験を実施し、アーク放電の場合と同一結果であることを確認した。高温加熱処理時の不活性ガスをアルゴンからヘリウムに変えても結果は変わらなかった。

実施例２

市販のケッチェンブラック（ケッチェンブラック・インターナショナル（株）製、ケッチェンブラックＥＣ－６００ＪＤ）を、タンマン炉を用いて、アルゴンガス雰囲気において、２８００℃の温度で１時間加熱した。得られた煤を、ＴＥＭで観察したところ、おおよそ７０％以上の粒子において、グラファイト層の数８～１４層、直径３０～５０ｎｍ、空隙率４０～７５％であるカーボンナノバルーン構造体が得られた。

実施例３

実施例１で得られたカーボンナノバルーン構造体を、空気雰囲気中において、６００℃で１時間酸化処理した。比表面積は、酸化処理前の３５m^2／ｇに対して７０m^2／ｇであり、比表面積が２倍になっていることから、構造体に内部の中空部まで通じる開口部が設けられていることが確認できる。酸化処理した構造体をＴＥＭで観察したところ、開口部の直径は５～２０ｎｍであった。

比較例１

市販のカーボンブラック（東海カーボン（株）製、シーストＳ）を、タンマン炉を用いて、アルゴンガス雰囲気中において、２８００℃の温度で１時間加熱した。得られた煤をＴＥＭで観察したところ、第１５図に示すように、内部まで中実なグラファイト層を有する中実構造体が形成されているのが認められた。

比較例２

市販のカーボンブラック（旭カーボン（株）製、アサヒサーマル）を、タンマン炉を用いて、アルゴンガス雰囲気中において、２８００℃の温度で１時間加熱

した。得られた煤をＴＥＭで観察したところ、第１６図に示すように、内部まで中実なグラファイト層を有する中実構造体が形成されているのが認められた。

比較例３

２本の金属触媒入り黒鉛電極をアーク放電させてカーボンナノチューブを得た。得られたカーボンナノチューブを、タンマン炉を用いて、アルゴンガス雰囲気中において、２８００℃の温度で１時間加熱したが、ＴＥＭ観察の結果、加熱前と比べて構造の変化は認められなかった。

比較例４

実施例１で得られたカーボンナノバルーン構造体を、空気雰囲気中において、３５０℃で１時間酸化処理した。比表面積は、酸化処理前の３５m^2／ｇに対して、同じく３５m^2／ｇであり、比表面積が同じであることから、構造体には中空部まで通じる開口部が形成されていないことが確認できる。酸化処理した構造体をＴＥＭで観察したところ、処理前後における構造の変化が認められなかった。

比較例５

実施例１で得られたカーボンナノバルーン構造体を、空気雰囲気中において、７５０℃で１時間酸化処理した。酸化処理した構造体をＴＥＭで観察したところ、カーボンナノバルーン構造体の破片が観察されたのみであり、構造体の大半は焼失していた。

産業上の利用可能性

本発明によるカーボンナノバルーン構造体は、例えば酸化処理によって内部の中空部に通じる開口部を設けることができるのでカプセルとして利用することができる。バルーン構造が２個以上接合してストラクチャーを形成しているものもあり、複合材用フィラーとして良電気伝導性や補強効果も期待することもできる。

本発明によるカーボンナノバルーン構造体の用途例としては、一次電池、二次電池、燃料電池などの電池電極材料、電子放出素子、ガス貯蔵装置、ガス・液体浄化装置、ガス・液体改質装置、ゴム・樹脂（プラスチック）・ウレタン・エラストマー添加剤、潤滑剤、研磨剤、切削剤、光吸収材、ペースト、化粧品、薬剤などのカプセルなどが挙げられる。とくに、本発明のカーボンナノバルーン構造

体は、粒径が揃っているため、電圧を印加した際に電界強度をほぼ均一に揃え易いから、電子放出素子として好適である。

請求の範囲

１．グラファイト層が結合して全体として曲面を形成するよう配置された中空構造からなり、その直径が２０～５００ｎｍであることを特徴とするカーボンナノバルーン構造体。但し、直径とは、構造体の中心を通るようにＸ軸をとり、該中心を通り且つＸ軸に直交するようＹ軸をとり、構造体のＸ軸方向の長さとＹ軸方向の長さの平均をいう。

２．グラファイト層が１～３０層であることを特徴とする請求項１記載のカーボンナルーン構造体。

３．空隙率が３０～９９％であることを特徴とする請求項１または２記載のカーボンナノバルーン構造体。但し、空隙率は、構造体の中心部を通るようにＸ軸をとり、該中心を通り且つＸ軸に直交するようＹ軸をとり、構造体のＸ軸方向の長さとＹ軸方向の長さの平均を構造体の直径とし、球形に近似して構造体の体積を求め、該構造体の直径からグラファイト層の厚さの２倍を引いた値を空隙部の直径とし、球形に近似して空隙部の体積を求め、（空隙部の体積／構造体の体積）×１００％を計算して求める。

４．前記構造体が空隙部まで達する開口部が設けられたものであることを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載のカーボンナノバルーン構造体。

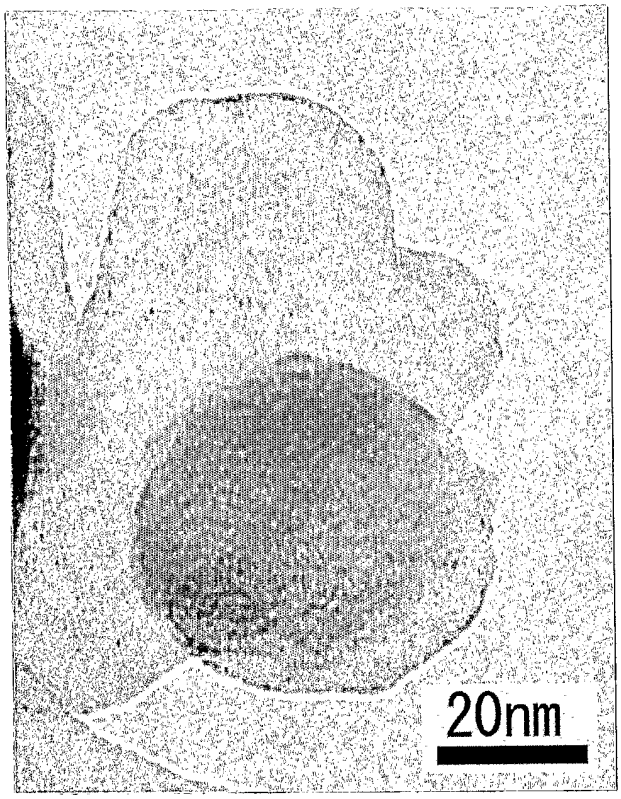
５．炭素電極を用いたアーク放電により発生した煤または炭素へのレーザー照射により蒸発した煤、または比表面積が１０００m^2／ｇ以上、一次粒子径が２０ｎｍ以上のカーボンブラックを、不活性ガス雰囲気中で高温加熱することを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載のカーボンナノバルーン構造体の製造方法。

６．炭素電極を用いたアーク放電または炭素へのレーザー照射を、窒素雰囲気、酸素雰囲気、水素雰囲気、または窒素、酸素および水素のうちの２種以上のガスの混合雰囲気中で行い、発生した煤の一部にカーボンナノホーンを含むことを特徴とする請求項５記載のカーボンナノバルーン構造体の製造方法。

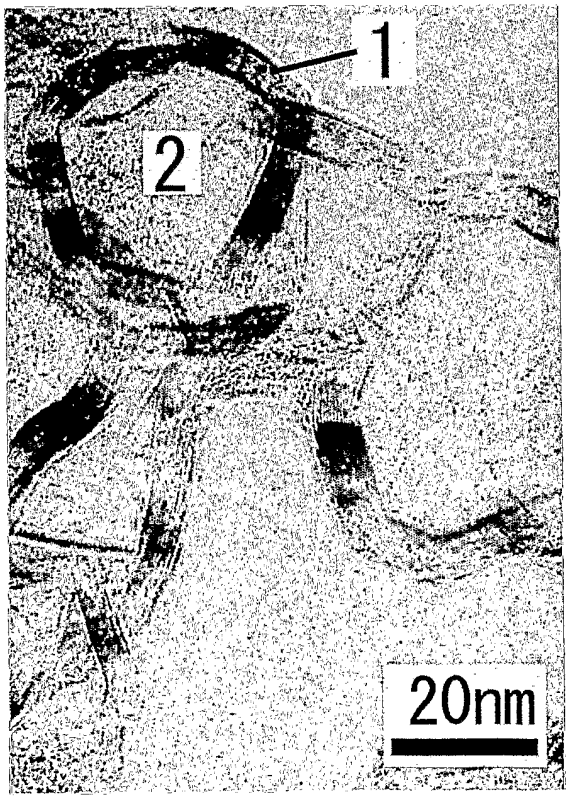
７．引き出し電極と、該引き出し電極に近接して配置されたエミッタ材料を有するカソード電極の間に電界を印加して電界電子放出を行う電子放出素子において、前記エミッタ材が請求項１～３のいずれかに記載のカーボンナノバルーン構造体

を含んでなる電子放出素子。

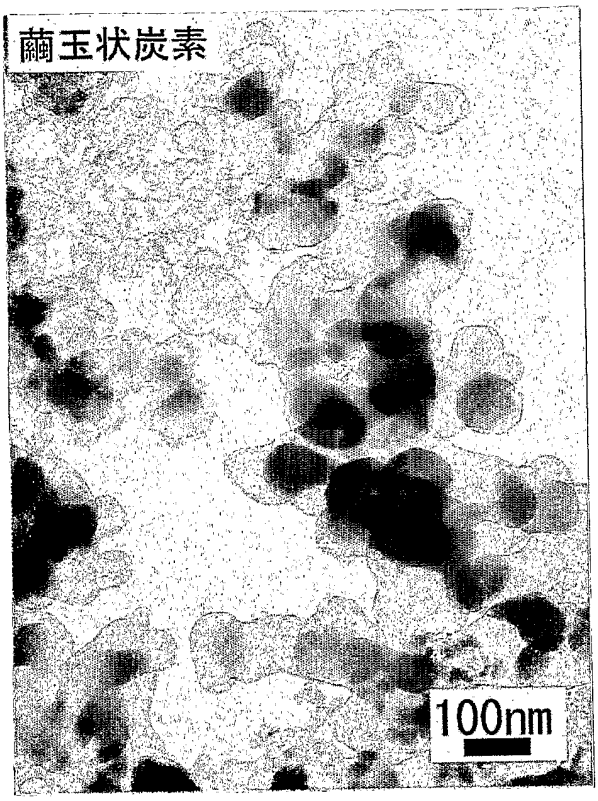
第1図



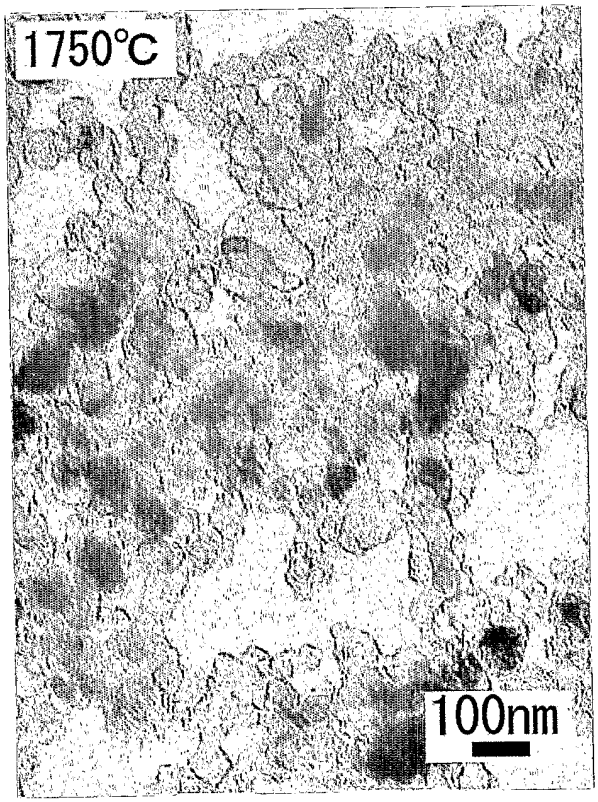
第2図



第3図



第4図



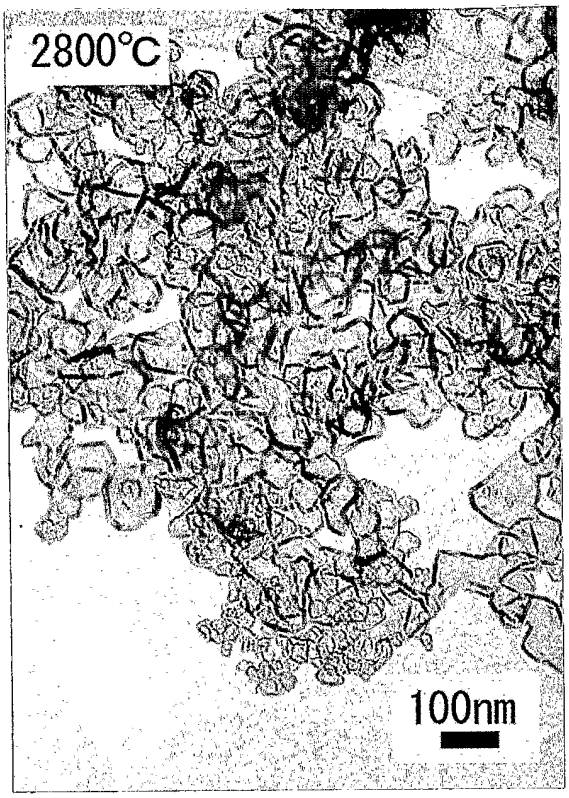
第5図



第6図



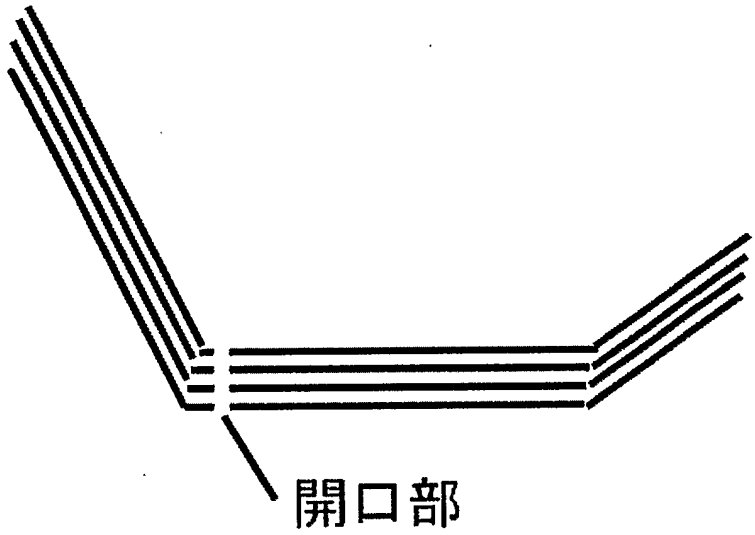
第7図



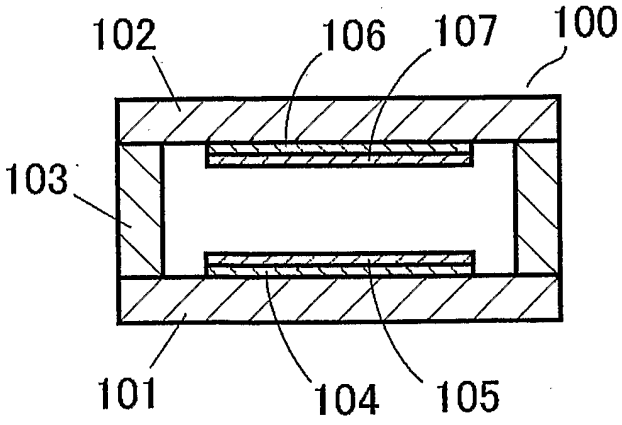
第8図



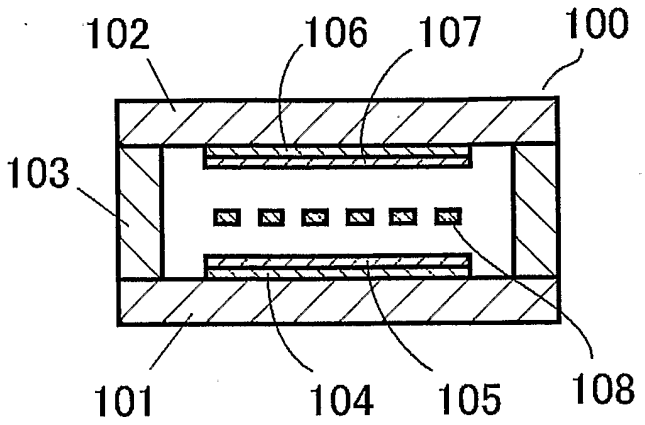
第9図



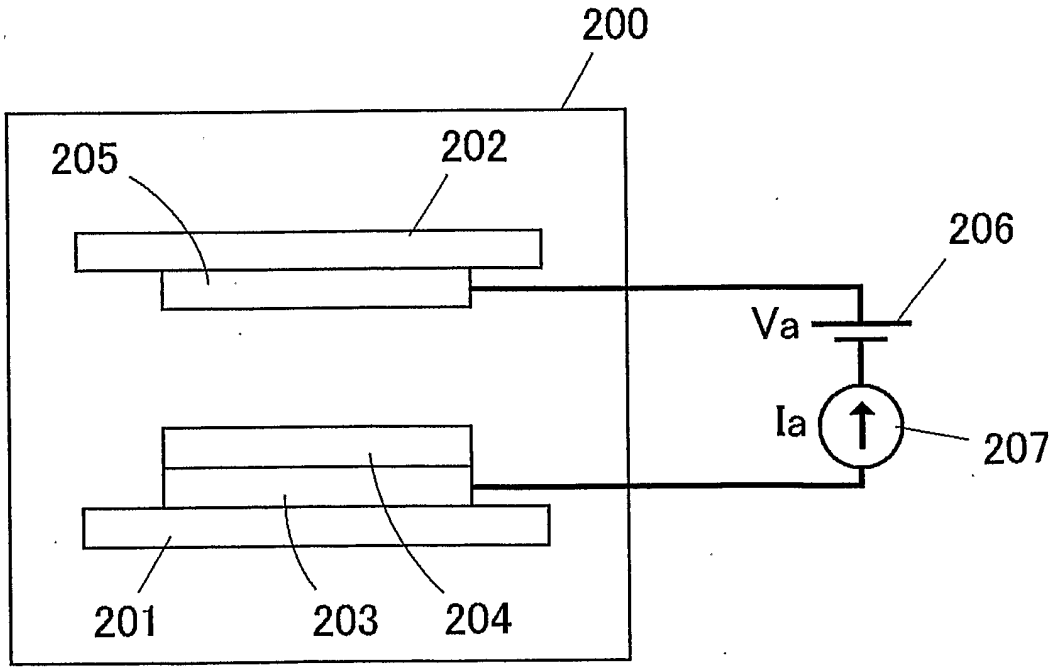
第10図



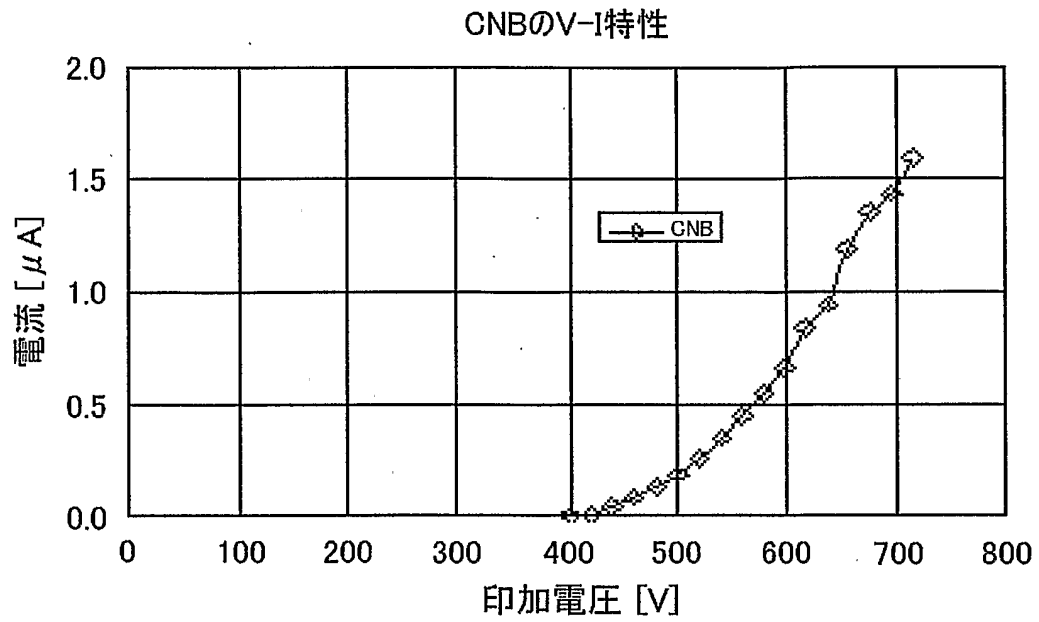
第11図


102
106
107
100
103
101
104
105
108

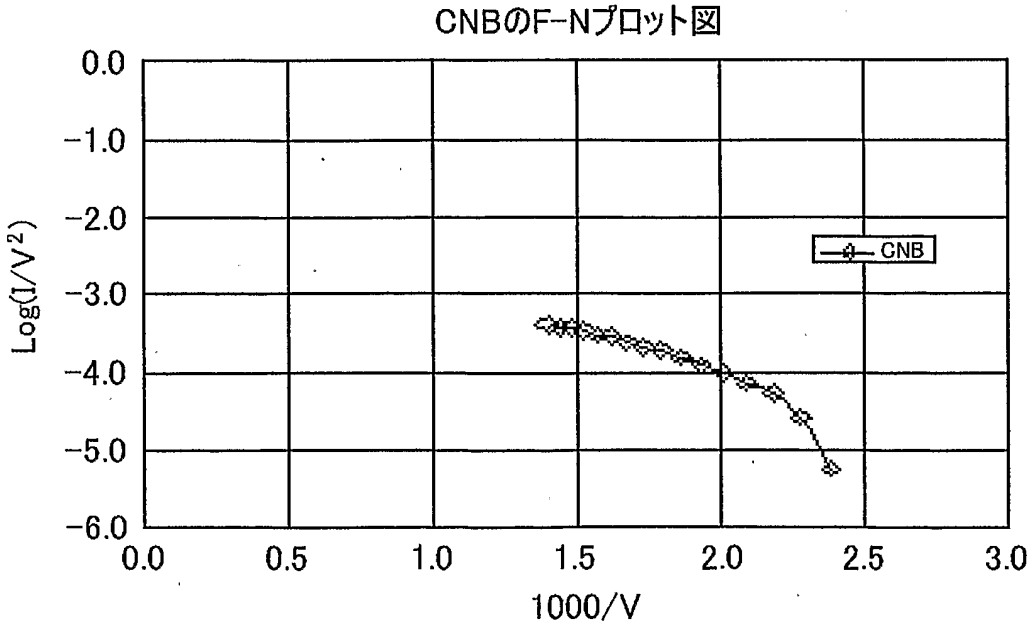
第12図


200
205
202
206
Va
Ia
207
201
203
204

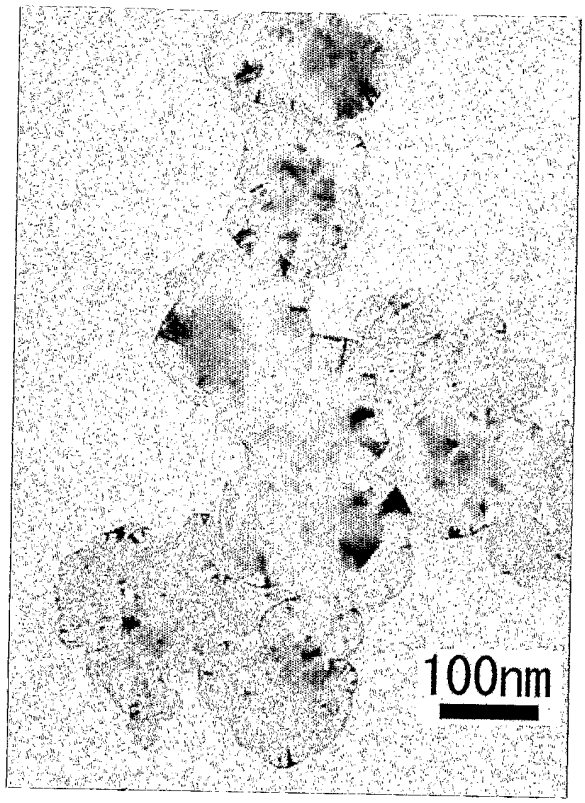
第13図


CNBのV-I特性
電流 [μA]
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
CNB
0
100
200
300
400
500
600
700
800
印加電圧 [V]

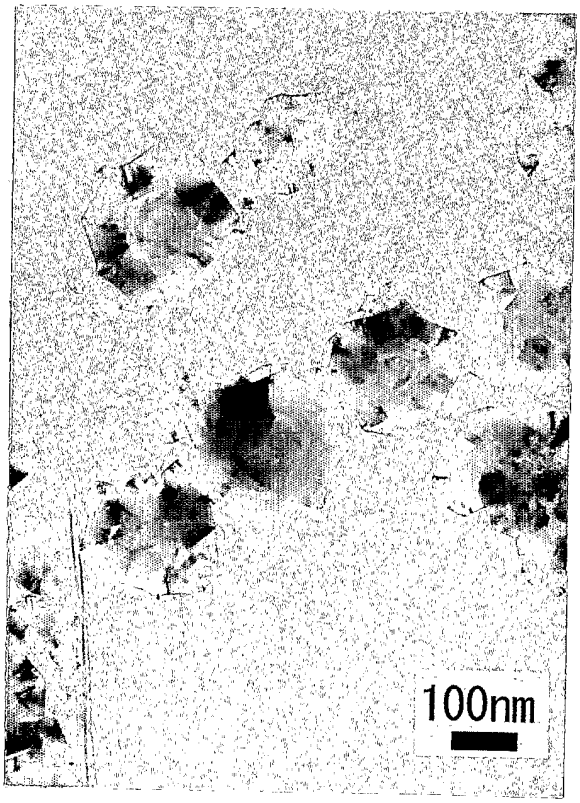
第14図


CNBのF-Nプロット図
Log(I/V²)
0.0
-1.0
-2.0
-3.0
-4.0
-5.0
-6.0
CNB
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
1000/V

第15図



第16図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/006441

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] C01B31/02

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)
Int.Cl[7] C01B31/00-31/36

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 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

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.
X Y A	JP 2003-300713 A (Hiroshi TAKIGAWA et al.), 21 October, 2003 (21.10.03), Par. No. [0071] & US 2003/188963 A1	1-3 4,7 5,6
Y	JP 2002-326032 A (Japan Science and Technology Corp. et al.), 12 November, 2002 (12.11.02), Claims 1, 6 & EP 1364704 A1 & US 2004/48744 A1	4
Y	JP 2004-60130 A (Futaba Corp. et al.), 26 February, 2004 (26.02.04), Claim 8 (Family: none)	7

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
30 June, 2005 (30.06.05)	19 July, 2005 (19.07.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００５／００６４４１

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.[7]　C01B31/02

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.[7]　C01B31/00-31/36

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	１９７１－２００５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００５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	関連する請求の範囲の番号
X Y A	JP 2003－300713 A(滝川浩史, 外2名)2003. 10. 21, 【0071】 &US 2003／188963 A1	1－3 4, 7 5, 6
Y	JP 2002－326032 A(科学技術振興事業団, 外2名) 2002. 11. 12, 請求項1, 請求項6 &EP 1364704 A1 &US 2004／48744 A1	4

☑ 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 ３０．０６．２００５	国際調査報告の発送日 19. 7. 2005
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　4G　3129 西山　義之 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

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	関連する請求の範囲の番号
Y	JP 2004－60130 A(双葉電子工業株式会社, 外1名) 2004. 02. 26, 請求項8(ファミリーなし)	7