

(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2004-161571

(P2004-161571A)

(43) 公開日 平成16年6月10日(2004.6.10)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C O 1 B 21/082

F I

C O 1 B 21/082

K

テーマコード (参考)

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2002-331409 (P2002-331409)

(22) 出願日 平成14年11月14日 (2002.11.14)

特許法第30条第1項適用申請有り 2002年9月15日 発行の「Carbon' 02 An International Conference on Carbon」に発表

(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 板東 義雄

茨城県つくば市千現一丁目2番1号

(72) 発明者 独立行政法人物質・材料研究機構内

(72) 発明者 レンチィ・マ

茨城県つくば市千現一丁目2番1号

(72) 発明者 独立行政法人物質・材料研究機構内

(72) 発明者 佐藤 忠夫

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

(54) 【発明の名称】 ホウ素・炭素・窒素ナノチューブとその製造方法

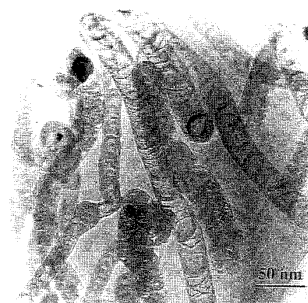
(57) 【要約】

【課題】 有用な特性と安定した物性を有するホウ素・炭素・窒素を構成元素とするナノチューブを安価に大量に製造する。

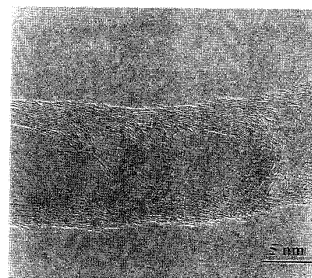
【解決手段】 窒素ガスを通過させた硝酸第二鉄水溶液を温度1300℃～1500℃の温度域で流動しているカーボンブラック中に流入し、発生した一酸化炭素ガスを垂直式誘導炉に導入し、 $B_4N_3O_2H$ を1600℃～1800℃の温度域で分解させて気体状の酸化ホウ素を生成させ、引き続き、窒素及び一酸化炭素の雰囲気中において硝酸第二鉄を触媒として還元させ、ナノチューブの長さ方向に構成元素比率が異なる若しくは中心から半径方向に構成元素比率の異なる層が積層しているホウ素・炭素・窒素ナノチューブを製造する。

【選択図】 図1

&lt;a&gt;



&lt;b&gt;



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

構成元素がホウ素、炭素及び窒素であるナノチューブであり、ナノチューブの長さ方向に構成元素比率が異なっていることを特徴とするホウ素・炭素・窒素ナノチューブ。

## 【請求項 2】

構成元素がホウ素、炭素及び窒素であるナノチューブであり、ナノチューブの中心から半径方向に構成元素比率の異なる層が積層していることを特徴とするホウ素・炭素・窒素ナノチューブ。

## 【請求項 3】

請求項 2 記載のホウ素・炭素・窒素ナノチューブの中空芯部に鉄が充填されていることを特徴とするホウ素・炭素・窒素ナノチューブ。 10

## 【請求項 4】

請求項 1、2 又は 3 いずれかに記載のホウ素・炭素・窒素ナノチューブの製造方法であり、窒素ガスを通させた硝酸第二鉄水溶液を温度 1300℃～1500℃の温度域で流動しているカーボンブラック中に流入し、発生した一酸化炭素ガスを垂直式誘導炉に導入し、 $B_4N_3O_2H$ を1600℃～1800℃の温度域で分解させて気体状の酸化ホウ素を生成させ、引き続き、窒素及び一酸化炭素の雰囲気中において硝酸第二鉄を触媒として還元させることを特徴とするホウ素・炭素・窒素ナノチューブの製造方法。

## 【請求項 5】

請求項 1 記載のホウ素・炭素・窒素ナノチューブの製造方法であり、鉄のナノ粒子を保持したアルミナを触媒とし、 $(CH_3)_2NH \cdot BH_3$ を窒素気流中で横型調整炉を用いて1000℃～1200℃の温度域に加熱し、熱分解反応させることを特徴とするホウ素・炭素・窒素ナノチューブの製造方法。 20

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

この出願の発明は、ホウ素・炭素・窒素ナノチューブとその製造方法に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、実用に適用できる有用な特性と容易に変容しない安定した物性を有し、安価で大量に提供できるホウ素・炭素・窒素ナノチューブとその製造方法に関するものである。 30

## 【0002】

## 【従来の技術】

カーボンナノチューブの発見以来、窒化ホウ素ナノチューブ、炭化ホウ素ナノチューブ、ホウ素・炭素・窒素（BCN）ナノチューブ等の多元素系のナノチューブの研究に多大な関心が寄せられるようになってきた。最近では、これらのナノチューブの中にモリブデン、鉄－ニッケル、銅などの金属を内含させてもいる。

## 【0003】

以上の多元素系ナノチューブは、絶縁性、化学的安定性、耐酸化性、耐食性等に優れているため、ナノスケールの電子デバイスやナノ構造のセラミック材料として用いられることが期待されている。しかしながら、現状では、実用に適した安定した物質を安価に、大量に提供できる段階に至ってはいない。このため、実用に適用可能な有用な特性と安定した物性を有し、安価で大量に、ホウ素・炭素・窒素を構成元素とするナノチューブを提供する方法が望まれている（たとえば、特許文献 1 参照）。 40

## 【0004】

## 【特許文献 1】

特開平 07-187883 号公報

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

この出願の発明は、上記のとおり事情に鑑みてなされたものであり、実用に適用できる有用な特性と容易に変容しない安定した物性を有し、安価で大量に提供できるホウ素・炭 50

素・窒素ナノチューブとその製造方法を提供することを解決すべき課題としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】

この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、構成元素がホウ素、炭素及び窒素であるナノチューブであり、ナノチューブの長さ方向に構成元素比率が異なっていることを特徴とするホウ素・炭素・窒素ナノチューブ（請求項1）を提供する。

【0007】

また、この出願の発明は、構成元素がホウ素、炭素及び窒素であるナノチューブであり、ナノチューブの中心から半径方向に構成元素比率の異なる層が積層していることを特徴とするホウ素・炭素・窒素ナノチューブ（請求項2）を提供する。

10

【0008】

請求項2に係る発明に関し、この出願の発明は、ホウ素・炭素・窒素ナノチューブの中空芯部に鉄が充填されていることを特徴とするホウ素・炭素・窒素ナノチューブ（請求項3）を提供する。

【0009】

さらに、この出願の発明は、請求項1、2又は3いずれかに記載のホウ素・炭素・窒素ナノチューブの製造方法であり、窒素ガスを通させた硝酸第二鉄水溶液を温度1300℃～1500℃の温度域で流動しているカーボンブラック中に流入し、発生した一酸化炭素ガスを垂直式誘導炉に導入し、 $B_4N_3O_2H$ を1600℃～1800℃の温度域で分解させて気体状の酸化ホウ素を生成させ、引き続き、窒素及び一酸化炭素の雰囲気中において硝酸第二鉄を触媒として還元させることを特徴とするホウ素・炭素・窒素ナノチューブの製造方法（請求項4）を提供する。

20

【0010】

さらにまた、この出願の発明は、請求項1記載のホウ素・炭素・窒素ナノチューブの製造方法であり、鉄のナノ粒子を保持したアルミナを触媒とし、 $(CH_3)_2NH \cdot BH_3$ を窒素気流中で横型調整炉を用いて1000℃～1200℃の温度域に加熱し、熱分解反応させることを特徴とするホウ素・炭素・窒素ナノチューブの製造方法（請求項5）を提供する。

【0011】

【発明の実施の形態】

30

この出願の発明のホウ素・炭素・窒素（BCN）ナノチューブは、以下の二つの方法で製造する。

[1] 硝酸第二鉄の水溶液に窒素ガスを吹き込み、流動しているカーボンブラックの中に導入し、1300℃～1500℃の温度域で一酸化炭素を発生させる。次いで、窒素及び一酸化炭素を含む気体を垂直式誘導炉に導入し、先駆物質である $B_4N_3O_2H$ を1600℃～1800℃の温度域で分解させて気体状の酸化ホウ素を生成させる。上記温度域は、最適反応温度の常識的な変動幅であり、すなわち、1400℃±100℃であり、1700℃±100℃である。そして、引き続き、窒素及び一酸化炭素の雰囲気中において硝酸第二鉄を触媒として還元させることにより、長さ方向に構成元素比率が異なる若しくは中心から半径方向に構成元素比率の異なる層が積層したホウ素・炭素・窒素（BCN）ナノチューブが得られる。さらに鉄が充填された上記のホウ素・炭素・窒素（BCN）ナノチューブが得られる。

40

[2] 先駆物質 $(CH_3)_2NH \cdot BH_3$ に、鉄のナノ粒子を保持したアルミナを触媒として作用させ、窒素ガス雰囲気下で横型調整炉中において1000℃～1200℃の温度域に加熱し、熱分解反応させることにより長さ方向に構成元素比率が異なるホウ素・炭素・窒素（BCN）ナノチューブが得られる。上記温度域も最適反応温度の常識的な変動幅であり、すなわち、1100℃±100℃である。

【0012】

ホウ素・炭素・窒素（BCN）ナノチューブは、透過型電子顕微鏡を用いて観察することにより、内部に中空部分を有するナノチューブ構造であり、内部に鉄が充填されている部

50

分が存在することが確認される。また、ナノチューブの中空部分はナノチューブの長さ方向に貫通してはなく、仕切られた区画室が形成されていることが確認される。一本のナノチューブの中に長い区画室と短い区画室が存在する。電子エネルギー損失スペクトル分析の結果から、長い区画室の成分組成は窒化ホウ素（BN）が多く、短い区画室の成分組成は炭素（C）が多いことが確認される。一方、鉄が充填されているホウ素・炭素・窒素（BCN）ナノチューブは、中心から半径方向に構成元素の比率が異なり、最外層は窒化ホウ素（BN）の含有量が多い層であり、内側の層は炭素（C）の含有量が多い層である。

#### 【0013】

$(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{BH}_3$  を先駆物質に用いて合成したホウ素・炭素・窒素（BCN）ナノチューブについて走査型電子顕微鏡で観察すると、ナノチューブが絡み合って屈曲し、コイル状となっていることが確認される。 10

#### 【0014】

いずれのホウ素・炭素・窒素（BCN）ナノチューブも大量に製造され、しかも上記のとおり方法により製造されるため、安価となる。

#### 【0015】

##### 【実施例】

##### （実施例1）

硝酸第二鉄の0.05モル水溶液に窒素ガスを吹き込み、流動しているカーボンプラックの中に移送し、約1400℃に加熱して一酸化炭素ガスを生成させた。その後、一酸化炭素ガス及び窒素ガスを垂直式誘導炉に導入し、 $\text{B}_4\text{N}_3\text{O}_2\text{H}$ を1700℃で分解させて気体状の酸化ホウ素を発生させるとともに、一酸化炭素ガス及び窒素ガスにより還元してホウ素・炭素・窒素（BCN）ナノチューブおよび鉄が充填されたホウ素・炭素・窒素（BCN）ナノチューブを大量に得た。 20

#### 【0016】

図1<a><b>は、それぞれ、上記のホウ素・炭素・窒素（BCN）ナノチューブを透過型電子顕微鏡で観察した顕微鏡像である。中空部分を有するナノチューブ構造であることが確認される。顕微鏡像で暗く写っている部分に鉄が充填されている。また、図1<b>に示したように、ナノチューブの中空部分は、ナノチューブの長さ方向に貫通してはなく、区画室で仕切られている。より詳しく観察すると、図2<a><b>に示したように、一本のナノチューブの中に長い区画室と短い区画室が存在していることが確認される。 30

#### 【0017】

それぞれの区画室について電子エネルギー損失スペクトルを測定したところ、長い区画室は窒化ホウ素（BN）の多い組成であり、短い区画室は炭素（C）の多い組成である。また、電子エネルギー損失スペクトルの測定結果から、鉄が充填されているホウ素・炭素・窒素（BCN）ナノチューブは、中心から半径方向に構成元素の比率が異なり、最外層は窒化ホウ素（BN）の含有量が多く、内側の層は炭素（C）が多い。

##### （実施例2）

鉄のナノ粒子を保持したアルミナを触媒として、先駆物質である $(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{BH}_3$ を窒素ガス気流中で横型調整炉を用いて1050℃に加熱し、熱分解反応を生起させ、ホウ素・炭素・窒素（BCN）ナノチューブを得た。 40

#### 【0018】

図3<a><b>は、それぞれ、得られたホウ素・炭素・窒素（BCN）ナノチューブを走査型電子顕微鏡を用いて観察した顕微鏡像である。ホウ素・炭素・窒素（BCN）ナノチューブが絡み合って屈曲し、コイル状の形態になり、大量に得られている。

#### 【0019】

もちろんこの出願の発明は、以上の実施形態及び実施例により限定されるものではない。細部については様々な態様が可能である。

#### 【0020】

##### 【発明の効果】

以上詳しく説明したとおり、この出願の発明によって、構成元素がホウ素、炭素、窒素で 50

あるナノチューブであり、ナノチューブの長さ方向若しくは中心から半径方向に構成元素比率が異なる特殊な形態をした、実用に適用できる有用な特性と容易に変容しない安定した物性を有するナノチューブを、安価に大量に提供することができる。

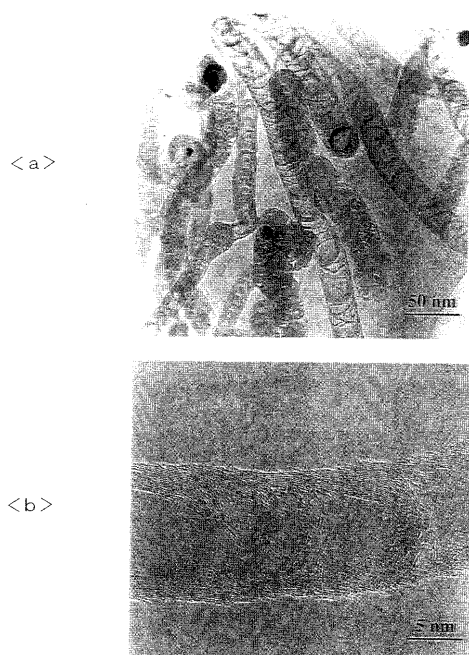
【図面の簡単な説明】

【図 1】< a > < b > は、それぞれ、実施例 1 で得られたホウ素・炭素・窒素ナノチューブの透過型電子顕微鏡像である。

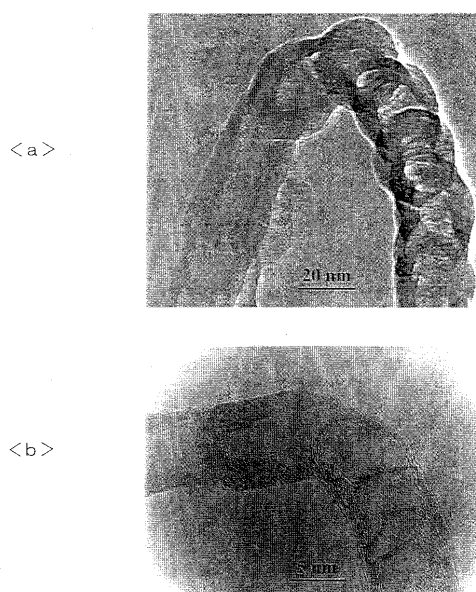
【図 2】< a > < b > は、それぞれ、実施例 1 で得られたホウ素・炭素・窒素ナノチューブの透過型電子顕微鏡像である。

【図 3】< a > < b > は、それぞれ、実施例 2 で得られたホウ素・炭素・窒素ナノチューブの走査型電子顕微鏡像である。

【図 1】

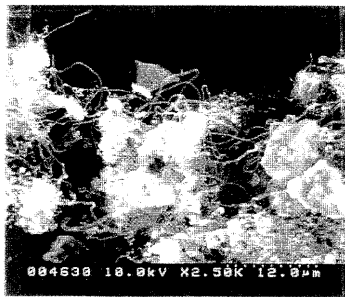


【図 2】



【図 3】

&lt;a&gt;



&lt;b&gt;

