(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
2022年5月19日(19.05.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/102741 A1

(51) 国際特許分類:
C01B 21/064 (2006.01) *B82Y 40/00* (2011.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/041701

(22) 国際出願日： 2021年11月12日(12.11.2021)

(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 2020-190291 2020年11月16日(16.11.2020) JP

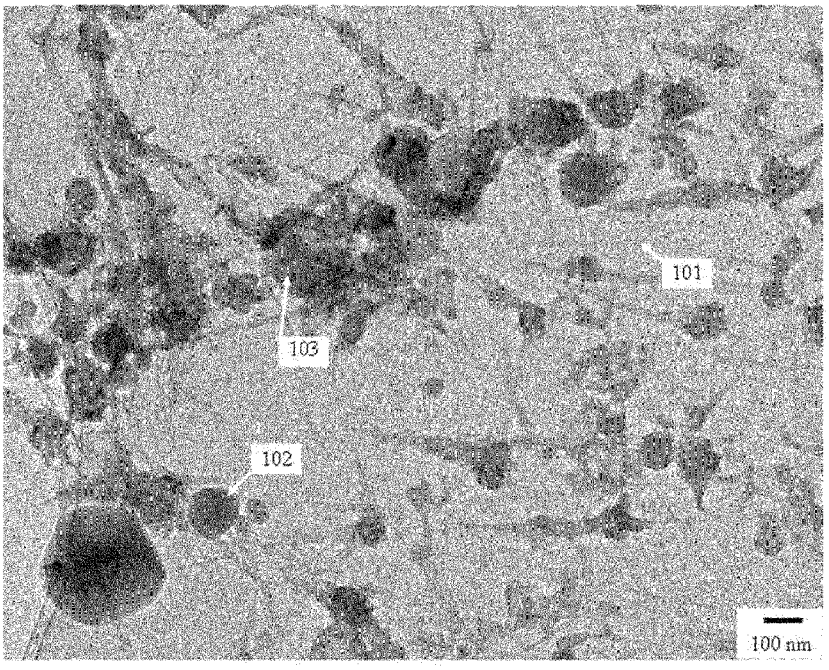
(71) 出願人:日立金属株式会社(**HITACHI METALS, LTD.**) [JP/JP]; 〒1088224 東京都港区港南一丁目２番７０号 Tokyo (JP). 国立大学法人 奈良先端科学技術大学院大学(**NARA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**) [JP/JP]; 〒6300192 奈良県生駒市高山町８９１６番地の５ Nara (JP).

(72) 発明者:藤枝 正(**FUJIEDA, Tadashi**); 〒1088224 東京都港区港南一丁目２番７０号 日立金属株式会社内 Tokyo (JP). 野々口 斐之(**NONOGUCHI, Yoshiyuki**); 〒6300192 奈良県生駒市高山町８９１６番地の５ 国立大学法人奈良先端科学技術大学院大学内 Nara (JP). フロレンシオ デレン デ ロス レイエス(**Florencio Delen de los Reyes**); 〒6300192 奈良県生駒市高山町８９１６番地の５ 国立大学法人奈良先端科学技術大学院大学内 Nara (JP). 河合 壯(**KAWAI, Tsuyoshi**); 〒6300192 奈良県生駒市高山町８９１６番地の５ 国立大学法人奈良先端科学技術大学院大学内 Nara (JP). 竹内 明史(**TAKEUCHI,**

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING BORON NITRIDE NANOTUBES

(54) 発明の名称： 窒化ホウ素ナノチューブの製造方法

[図1]



(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide a method for producing boron nitride nanotubes, said method reducing the ratio of by-products having less reinforcing effects such as boron nitride fullerenes and boron nitride thin pieces, while enhancing the yield at the same time, without requiring a thermal oxidation treatment. The present invention provides a method for producing boron nitride nanotubes, said method being characterized by comprising: a step for obtaining a suspension by mixing a starting material that contains boron nitride nanotubes, a nonionic polymer

WO 2022/102741 A1

[続葉有]

Akifumi); 〒1088224 東京都港区港南一丁目２番７０号 日立金属株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 井上 誠一 **(INOUE, Seiichi)**; 〒1600005 東京都新宿区愛住町２２ 第３山田ビル７Ｆ 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

dispersant having an sp3-bonded CH group, and an organic solvent; and a step for obtaining a dispersion liquid containing boron nitride nanotubes by subjecting the thus-obtained suspension to centrifugal separation, thereby removing by-products contained in the starting material.

(57) 要約：本発明の目的は、窒化ホウ素フラーレンや窒化ホウ素薄片などの強化効果の小さい副生成物の割合を低減し、同時に収率を高められ、さらに熱酸化処理の必要ない窒化ホウ素ナノチューブの製造方法を提供することである。 本発明は、窒化ホウ素ナノチューブを含む原料と、ｓｐ３結合性のＣＨ基を有する非イオン性ポリマー分散剤と、有機溶媒と、を混合し、懸濁液を得る工程と、得られた懸濁液を遠心分離し、原料に含まれる副生成物を除去し、窒化ホウ素ナノチューブを含む分散液を得る工程と、を有することを特徴とする窒化ホウ素ナノチューブの製造方法である。

明　細　書

発明の名称 ： 窒化ホウ素ナノチューブの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、窒化ホウ素ナノチューブの製造方法に関する。

背景技術

[0002] たとえば、特許文献１に記載されるように、窒化ホウ素ナノチューブは、酸化マグネシウム、酸化鉄(II)（ＦｅＯ）及びホウ素粉末の混合物を１１００～１７００℃でアンモニアガスと反応させることにより得られる。得られた窒化ホウ素ナノチューブは硝酸で処理することにより、触媒として使用したマグネシウムや鉄が除去される。この方法により、直径が２０～５０ｎｍの均一な窒化ホウ素ナノチューブを製造することができる。得られた窒化ホウ素ナノチューブを高分子であるポリ［ｍ－フェニレンビニレン－ｃｏ－（２，５－ジオクトキシ－ｐ－フェニレンビニレン）］をクロロホルム等の有機溶媒に溶解させた有機溶媒溶液に窒化ホウ素ナノチューブを添加して、窒化ホウ素ナノチューブを上記ポリマーで被覆し、即ち、ポリマーラッピングすることで、均一で透明な窒化ホウ素ナノチューブ分散液とすることが開示されている。また、この時、室温で２時間超音波処理と遠心分離処理により不溶物を除去し均一透明な分散液を製造し、この分散液から有機溶媒を蒸発させ、さらに、ＰｍＰＶを熱分解により除去することで、直径の均一な窒化ホウ素ナノチューブを得る精製方法が開示されている。なお、以下の説明において、ポリ［ｍ－フェニレンビニレン－ｃｏ－（２，５－ジオクトキシ－ｐ－フェニレンビニレン）］を略してＰｍＰＶと表示する。

[0003] 近年、特許文献２に示されるように、触媒としての金属を使用する必要なく、大気圧において、もしくは大気圧周辺で、非常に効率的に、細く（直径１０ｎｍ以下）、適度に純粋なＢＮＮＴを、継続的に高収率で製造可能である。具体的には、０．６ａｔｍ超、且つ、２ａｔｍ未満の圧力下にあるプラズマ内にホウ素，窒素及び水素の反応混合物を形成するため、１，０００－

１０，０００Ｋの範囲のプラズマ温度における安定な誘導プラズマにホウ素，窒素及び水素の１以上のソースを提供するステップと、ＢＮＮＴを形成するため前記反応混合物を冷却するステップと、を含み、前記１以上のホウ素ソースは、元素ホウ素，窒化ホウ素，ボラン，アンモニアボラン，ボラジン，又はこれらのいずれの混合物を含む、窒化ホウ素ナノチューブ（ＢＮＮＴ）を製造する方法が開示されている。

[0004] これを用いて、特許文献３には、窒化ホウ素ナノチューブと、窒化ホウ素フラーレン中空粒子とを含み、前記窒化ホウ素フラーレン中空粒子が前記窒化ホウ素ナノチューブの間に分散され、前記窒化ホウ素ナノチューブの間に前記窒化ホウ素フラーレン中空粒子が接触して介在している窒化硼素ナノチューブを含んでいることを特徴とする窒化ホウ素ナノチューブ材料が開示されている。これは、例えば特許文献２などで得られた窒化ホウ素ナノチューブにおいて、酸化熱処理によりホウ素を酸化ホウ素（B_2O_3）へ変換した後、酸化ホウ素が溶解するエタノールやメタノール、水、等により洗浄除去する方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００７－２３０８３０号公報

特許文献2：特表２０１６－５２１２４０号公報

特許文献3：国際公開第２０２０/０３１８８３号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献１及び特許文献２の製造方法で合成された生成物には、窒化ホウ素フラーレンや、窒化ホウ素薄片など、窒化ホウ素ナノチューブに比べてアスペクト比が小さく、金属やセラミックスなどと複合化した場合の強化効果が小さい副生成物が高い割合で含まれていることが課題である。窒化ホウ素ナノチューブと、窒化ホウ素フラーレン及び窒化ホウ素薄片などの副生成物

と、は結晶構造が類似しており、合成過程で生成されやすい。そのため、特許文献１では、それら副生成物の割合を低減する精製方法が開示されているが、窒化ホウ素ナノチューブの収率が低下することが課題であった。さらに、特許文献２及び特許文献３に記載の熱酸化処理による窒化ホウ素ナノチューブと、副生成物と、の固着による窒化ホウ素ナノチューブの分散性の低下も課題であった。

[0007] 本発明の目的は、窒化ホウ素フラーレンや窒化ホウ素薄片などの強化効果の小さい副生成物の割合を低減し、同時に収率を高められ、さらに熱酸化処理の必要ない窒化ホウ素ナノチューブの製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、窒化ホウ素ナノチューブを含む原料と、ｓｐ３結合性のＣＨ基を有する非イオン性ポリマー分散剤と、有機溶媒と、を混合し、懸濁液を得る工程と、得られた懸濁液を遠心分離し、原料に含まれる副生成物を除去し、窒化ホウ素ナノチューブを含む分散液を得る工程と、を有することを特徴とする窒化ホウ素ナノチューブの製造方法である。

[0009] 好ましくは、ポリマー分散剤が、セルロース系ポリマー又はビニル系ポリマーを含むことを特徴とする。

である。

発明の効果

[0010] 本発明は、窒化ホウ素フラーレンや窒化ホウ素薄片などの強化効果の小さい副生成物の割合を低減し、同時に収率を高められ、さらに熱酸化処理の必要ない窒化ホウ素ナノチューブの製造方法を提供できる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]回収したＢＮＮＴ生成物の低倍率のＴＥＭ像。

[図2]実施例１のＢＮＮＴ分散液から溶媒を除去した試料の低倍率のＴＥＭ像。

[図3]実施例１のＢＮＮＴ分散液から溶媒を除去した試料の高分解能ＴＥＭ像。

[図4]実施例１のＢＮＮＴ分散液を乾燥後、大気中において５００℃で１ｈｒ間加熱処理した試料の高分解能ＴＥＭ像。

[図5]実施例２のＢＮＮＴ分散液から溶媒を除去した試料の低倍率のＴＥＭ像。

[図6]比較例１のＢＮＮＴ分散液から溶媒を除去した試料の低倍率のＴＥＭ像。

[図7]比較例２のＢＮＮＴ分散液から溶媒を除去した試料の低倍率のＴＥＭ像。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の実施形態である窒化ホウ素ナノチューブの製造方法について、図面を参照しながら説明する。尚、以下の説明では窒化ホウ素ナノチューブをＢＮＮＴと省略することもある。

[0013] まず、水分を除去した合成後の生成物、すなわち窒化ホウ素ナノチューブを含む原料と、ｓｐ３結合性のＣＨ基を有する非イオン性ポリマー分散剤と、有機溶媒と、を混合し、懸濁液を得る工程を説明する。このうち、ｓｐ３結合性のＣＨ基を有する非イオン性ポリマー分散剤を有機溶媒に溶解させ、事前に均一な溶液としておくことは、ポリマー分散剤で窒化ホウ素ナノチューブを均一に被覆するために好ましい。この溶液に、合成後の生成物を添加し、ホモジナイザー等により超音波分散させることにより、窒化ホウ素ナノチューブを前記ポリマー分散剤により均一に被覆する。超音波分散中の液温上昇防止のため、冷却しながら処理することが好ましい。

なお、本発明において、「合成後の生成物」とは、合成した直後の状態の生成物のみではなく、ＢＮＮＴを合成した後であって、本発明にかかる工程よりも前に、他の処理を施したものを含む。すなわち、窒化ホウ素ナノチューブを含む原料としては、合成したままの生成物に限らず、合成したままの生成物に含まれる副生成物を他の処理等によりある程度除去した窒化ホウ素ナノチューブ生成物も含む。したがって、以下の説明において、「合成後の生成物」は、後述する本発明にかかるＢＮＮＴの製造工程に用いられる窒化

ホウ素ナノチューブを含む原料を全て含むものとする。

[0014] ｓｐ３結合性のＣＨ基を有する非イオン性ポリマー分散剤としては、置換可能な２、３、６位の水酸基のうち、少なくとも一か所がアルキルエーテルである置換グルコース構造を繰り返し単位に有し、１、４位で連結した高分子であるエチルセルロース、メチルセルロース、プロピルセルロース、ブチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、アセチルセルロース、等のセルロース系ポリマー、または、少なくとも一つ以上のメチレン基と、少なくとも一つ以上の置換メチレン基を繰り返し単位に有する高分子であるポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリ酢酸ビニル、エチレン－酢酸ビニルポリマー、ポリスチレン、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリビニルメチルケトン、ポリメタクリル酸メチル等のビニル系ポリマーを用いることが好ましい。これは、窒化ホウ素ナノチューブのπ軌道の対称性が低いため、特許文献１で適用されているポリマーのように、窒化ホウ素ナノチューブとπ／π相互作用するポリマーよりも、窒化ホウ素ナノチューブとＣＨ／π相互作用するポリマーの方が窒化ホウ素ナノチューブと結合し易い。また、ｓｐ３結合性のＣＨ基を有する非イオン性ポリマーの主鎖は、特許文献１で適用されているポリマーのｓｐ２結合性の主鎖よりも柔軟性があるため、細径の窒化ホウ素ナノチューブに巻き付き易い。このため、特に、特許文献２や特許文献３で得られる細径の窒化ホウ素ナノチューブに対して、ｓｐ３結合性のＣＨ基を有する非イオン性ポリマー分散剤を用いることで、被覆され易いと考えられる。

なお、カーボンナノチューブ（ＣＮＴ）のポリマー分散剤として広く適用されるカルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）は、ｓｐ３結合性のＣＨ基を有するイオン性ポリマーであり、水系溶媒が用いられる。このＣＭＣを細径のＢＮＮＴの分散剤として適用した場合、ＢＮＮＴ周辺にミセルが形成され、ミセルによって形成される疎水性空間にＢＮＮＴが内包されることでＢＮＮＴが可溶化する。しかし、ミセルのサイズが物質の形状に追従し、形状によらず可溶化するため、ＢＮＮＴ以外の副生成物も可溶化する。このため、

ＣＭＣは、細径のＢＮＮＴのみを選択的に可溶化させにくいと考えられる。一方、ｓｐ３結合性のＣＨ基を有する非イオン性ポリマーの場合、有機溶媒を使用するため、ＢＮＮＴ周辺にミセルは形成されない。このため、ＢＮＮＴと不純物（ＢＮＮＴ以外の副生成物）の形状やサイズの差異により、それぞれへの分散剤の吸着性および、これらの可溶化性に差異が生じ、ＢＮＮＴと不純物を分離しやすく、選択的にＢＮＮＴを分散できると考えられる。

[0015] 有機溶媒としては、ベンジルアルコール、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、N-メチルピロリドン、N.N-ジメチルホルムアミド、シクロヘキサノン、イソホロン、テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフラン、乳酸エチル、乳酸ブチル、エチレングリコールジメチルエーテル等を用いればよい。

[0016] 原料と分散剤と有機溶媒とを混合したのちに、たとえば、超音波ホモジナイザーなどで撹拌しても良い。撹拌の条件としては、所定の撹拌条件により撹拌後、後述する分離工程を行い、上澄み液や残渣のＳＥＭ像等を確認して、副生成物の分離性やＢＮＮＴの破壊防止効果に応じて設定される。例えば、複数条件で撹拌を行い、分離後のそれぞれの画像から、相対的に上澄み液において副生成物の量が少なくなり、ＢＮＮＴの破壊・破断の目立たない条件や、残渣において破断したＢＮＮＴの量が目立たないような条件で設定される。例えば、周波数２０ｋＨｚ、超音波の振幅４０～８０μｍ、撹拌時間２０～４０分間程度が好ましく、窒化ホウ素ナノチューブが破壊されにくく、窒化ホウ素ナノチューブを分散させやすい。以上の操作により懸濁液を得られる。

[0017] 合成後の生成物、すなわち窒化ホウ素ナノチューブを含む原料と、ｓｐ３結合性のＣＨ基を有する非イオン性ポリマー分散剤と、有機溶媒と、を混合し、得られた懸濁液の組成としては、たとえば、窒化ホウ素ナノチューブを含む原料を１質量部と、ｓｐ３結合性のＣＨ基を有する非イオン性ポリマー分散剤を１～２０００質量部と、前記有機溶媒２００～１００００質量部

とすればよい。分散剤の添加量の下限は、例えば、後述する分離工程を行い、上澄み液や残渣のＳＥＭ像等を確認し、副生成物の分離性に応じて設定される。例えば、複数条件で分散剤の添加量を変えて、分離後のそれぞれの画像から、相対的に上澄み液におけるＢＮＮＴの量が多く、かつＢＮＮＴがバンドル化していない条件や、残渣においてＢＮＮＴの量が目立たないような条件で設定される。また、分散剤の添加量の上限は、例えば、後述する分離工程後の分散液の紫外域における光吸収特性を確認して、最大吸収量と添加量との関係から、添加量の増加に伴い光吸収量の増加が略飽和した条件で設定される。このように、分散剤及び溶媒の範囲について、上限以下であることで、無駄なく、経済的であるため好ましく、下限以上であることで、ＢＮＮＴの分散性が良くなるため好ましい。なお、ＢＮＮＴのバンドル化の有無の判断は、例えばＳＥＭ画像などにおいて、原料中のＢＮＮＴに対して、分散後のＢＮＮＴが太くなっている場合には、分散時に数本から数十本のＢＮＮＴがバンドル化したものと判断される。

[0018] 次に、得られた懸濁液を遠心分離する工程を説明する。この操作により、副生成物を除去する。ここで、副生成物とは上記溶液中に含まれているボロン粒子をコアとしたＢＮフラーレンやｈ－ＢＮ薄片などを指している。これらの副生成物を分離する遠心分離の条件としては、分離工程後の上澄み液や残渣のＳＥＭ像等を確認し、副生成物の分離性に応じて設定される。例えば、複数条件（時間、遠心力）を変えて、分離後のそれぞれの画像から、相対的に上澄み液における副生成物量が少なく、残渣において分散剤ポリマー（副生成物を全体的に被覆した膜状物質）の量が多くなる条件で設定される。例えば、遠心加速度は３００００Ｇ以上、処理時間は１時間以上、液温：２５℃とすればよい。

[0019] 最後に得られた懸濁液を遠心分離し、原料に含まれる副生成物を除去し、窒化ホウ素ナノチューブを含む分散液を得る工程について説明する。懸濁液からの副生成物の除去は、例えば高速冷却遠心機などで行えばよい。原料に含まれる副生成物を除去することにより、ｓｐ３結合性のＣＨ基を有する非

イオン性ポリマーで被覆されたＢＮＮＴが、有機溶媒に分散したＢＮＮＴ分散液を得ることができる。

[0020] さらに、ＢＮＮＴ分散液から、ＢＮＮＴを得る方法を説明する。最初に、上記のＢＮＮＴ分散液から有機溶媒を蒸発させる。この工程でＢＮＮＴは固体状のポリマー分散剤で被覆された状態となる。次に、上記分散剤で被覆されたＢＮＮＴを、大気中で３００℃以上９００℃以下の温度に加熱することにより、分散剤を熱分解させて除去する。これにより、分散液に含まれているＢＮＮＴを高純度に精製することができる。３００℃以上であれば、分散剤が十分熱分解しやすいため好ましい。一方、９００℃以下であれば、ＢＮＮＴが燃焼消失せず残留することができるため好ましく、６５０℃未満であれば、ホウ素粒子の熱酸化処理の温度より低いため、窒化ホウ素ナノチューブと、副生成物と、の固着を避け、窒化ホウ素ナノチューブが分散しやすいため好ましい。

実施例 1

[0021] 次に、実施例を説明する。

まず、評価に用いられる窒化ホウ素ナノチューブ分散液を下記の方法で準備した。まず、小型プラズマ装置（ＴＥＫＮＡ Ｐｌａｓｍａ Ｓｙｓｔｅｍｓ ｉｎｃ.製 ＴｅｋＮａｎｏ－１５）を用い、以下の要領で副生成物を含有するＢＮＮＴ生成物、すなわち窒化ホウ素ナノチューブを含む原料を合成した。始めに、反応容器内をアルゴンガスでパージした。次に、中央領域にアルゴンガス（流速：１０Ｌ/ｍｉｎ）を流し、アルゴン（３０Ｌ/ｍｉｎ）と水素（２.５Ｌ/ｍｉｎ）の混合ガスを流すことにより、プラズマを閉じ込める管の外周にシースガスを流す。窒素ガスは、トーチノズル（１０Ｌ/ｍｉｎ）と反応容器を取り囲むポーラスウォール（４７Ｌ/ｍｉｎ）の両方を通して流される。プラズマ着火から数分後、反応容器とサイクロンの間に設置した熱電対の温度が一定になった時点で、素原料のｈ－ＢＮ粉末（平均粒径：５μｍ）をプラズマトーチの上部に設置したフィーダから、アルゴン（２.５Ｌ/ｍｉｎ）をキャリアガスとして連続供給した。供給速度は０．５ｇ/ｍ

ｉｎ、運転時間は２ｈｒ、反応チャンバ内圧力は１ａｔｍとした。合成が終了した後、装置を分解して、プラズマトーチ、リアクタ、サイクロン及びフィルター部に付着した生成物を回収した。

[0022] 回収した合成後の生成物について顕微鏡観察を行った。図１は、得られた生成物についての低倍率の透過型電子顕微鏡（Ｔｒａｎｓｍｉｓｓｉｏｎ Ｅｌｅｃｔｒｏｎ Ｍｉｃｒｏｓｃｏｐｅ：ＴＥＭ）像である。生成物はＢＮＮＴ１０１と、ＢＮフラーレン１０２およびｈ－ＢＮ薄片１０３を有している。ＢＮフラーレン１０２とは、Ｂ原子とＮ原子が交互に結合したグラフェン構造を有し、球状または長球状に閉じた構造を有する物質である。また、ｈ－ＢＮ薄片１０３とは、結晶性のｈ－ＢＮからなるシート状の物質である。なお、ＢＮフラーレン１０２の中にはホウ素粒子（黒色コントラスト部）が取り込まれている。なお、生成物の合成方法としては、他の合成方法でもよい。

[0023] 次に、合成後の生成物を用いて、実施例１として下記の方法により各処理を行った。分散剤として東京化成工業社製のエチルセルロース（ＥＣ）を２５ｍｇと、有機溶媒としてベンジルアルコールを２０ｃｍ^{3}と、を混合した後、この溶液に、上記で合成した生成物を１５ｍｇ添加した。すなわち、合成後の生成物、すなわち窒化ホウ素ナノチューブを含む原料を１質量部に対し、ｓｐ３結合性のＣＨ基を有する非イオン性ポリマー分散剤を１．７質量部と、前記有機溶媒１３３３質量部とした。この混合物を室温で超音波ホモジナイザーにより２０分間分散処理した。引き続き、遠心加速度３００００Ｇで３時間遠心分離し、原料に含まれる副生成物を除去し、ＢＮＮＴ分散液を得た。

[0024] 図２は前記ＢＮＮＴ分散液から溶媒を除去した試料の低倍率のＴＥＭ像である。図１で示した合成後の生成物に含まれていたＢＮフラーレンやｈ－ＢＮ薄片が除去されていることが確認された。このことから、窒化ホウ素フラーレンやｈ－ＢＮ薄片などの強化効果の小さい副生成物の割合が低減されていることが分かった。

[0025] 図３は図２の試料の高分解能ＴＥＭ像である。ＢＮＮＴ３０１表面はエチルセルロースと思われる非晶質物質３０２で覆われていた。

[0026] 次に、ＢＮＮＴ表面に付着しているエチルセルロースを熱分解除去するため、前記ＢＮＮＴ分散液を乾燥後、大気中において５００℃で１ｈｒ間加熱処理した。特許文献２においては、熱酸化処理として６５０℃乃至８５０℃の範囲内の温度で大気空気酸化するステップを必要とするが、実施例１では、そのステップを行わなかった。

[0027] 図４は大気中熱処理したＢＮＮＴをイソプロピルアルコール中に添加し、超音波処理したＢＮＮＴ分散液を炭素膜で被覆した銅グリッドに滴下して作製した試料の高分解能ＴＥＭ像である。ＢＮＮＴ表面の非晶質層が消失しているとともに、ＢＮＮＴ４０１の側壁が明瞭に観察され、ＢＮＮＴは完全な結晶状態を保持していることが確認された。

実施例 2

[0028] 実施例２として、分散剤をビニル系ポリマーであるポリビニルブチラール（ＰＶＢ）としたこと以外は、実施例１と同様にしてＢＮＮＴを得た。図５は前記ＢＮＮＴ分散液から溶媒を除去した試料の低倍率のＴＥＭ像である。実施例１と同様に、窒化ホウ素フラーレンやｈ－ＢＮ薄片などの強化効果の小さい副生成物の割合が低減していることが分かった。

比較例１

[0029] 比較例１として、分散剤をｓｐ２結合性のＣＨ基を有する非イオン性ポリマーであるポリ［ｍ－フェニレンビニレン－ｃｏ－（２，５－ジオクトキシ－ｐ－フェニレンビニレン）］（ＰｍＰＶ）としたこと以外は、実施例１と同様にしてＢＮＮＴを得た。図６は前記ＢＮＮＴ分散液から溶媒を除去した試料の低倍率のＴＥＭ像である。窒化ホウ素フラーレンやｈ－ＢＮ薄片などの強化効果の小さい副生成物の割合が低減していることが分かった。

比較例２

[0030] 比較例２として、分散剤をｓｐ３結合性のＣＨ基を有するイオン性ポリマーであるＣＭＣ（カルボキシメチルセルロースは）とし、溶媒として水を用

いたこと以外は、実施例１と同様にしてＢＮＮＴを得た。図７は前記ＢＮＮＴ分散液から溶媒を除去した試料の低倍率のＴＥＭ像である。窒化ホウ素フラーレンやｈ－ＢＮ薄片などの強化効果の小さい副生成物が多数残存していることが分かった。

[0031] 実施例１、実施例２、比較例１、比較例２において、ＢＮＮＴ分散液から溶媒を除去した試料のＴＥＭ像から、残留している副生成物（ＢＮフラーレンやｈ－ＢＮ薄片）量は、概ね、実施例２が最も少なく、次いで、実施例１と比較例１が少なく、比較例２は、最も副生成物量が多いことがわかった。これは、比較例２は分散剤がイオン性ポリマーであり、溶媒として水を用いたため、前述したように、ＢＮＮＴの周囲にミセルが生成され、比較的粗大な副生成物（ＢＮフラーレンやｈ－ＢＮ薄片）も、ＢＮＮＴと同様に可溶化し、ＢＮＮＴの選択的な分散性が劣ったためと考えられる。

また、実施例１、実施例２、比較例１、比較例２について、それぞれ、以下の式にて、分散したＢＮＮＴの収率を求めた。

収率(%)＝{(［合成後の生成物質量］－［遠心分離後の残渣の質量］)/［合成後の生成物質量］}×100

その結果、実施例１（５５％）＞実施例２（５１％）＞比較例１（３２％）＞比較例２（２０％）の順で、収率が高いことが分かった。

比較例１の分散液は、ｓｐ２結合性の主鎖を持つため、ｓｐ３結合性の主鎖を有するＥＣ、ＰＶＢと比較して剛直であり、特に細径のＢＮＮＴに巻き付きにくく、分散性が劣ったものと考えられる。

これらの結果より、本発明の分散剤を適用した場合、比較例の分散剤を適用した場合に比べて、副生成物の残量が少なく（ＢＮＮＴの純度が高く）、かつ、ＢＮＮＴの収率が高くなることがわかった。

[0032] 本発明はこれらの実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載した発明の範囲内で種々の変更が可能であり、それらも本発明の範囲内に

含まれることはいうまでもない。例えば、分散液の製造に用いる超音波や遠心分離の条件は、ＢＮＮＴ、分散剤、溶媒の質量の混合比率に応じて適宜に選定すればよい。

符号の説明

[0033] １０１、３０１、４０１・・・ＢＮＮＴ

１０２・・・ＢＮフラーレン

１０３・・・ｈ－ＢＮ薄片

３０２・・・エチルセルロース

請求の範囲

[請求項1] 窒化ホウ素ナノチューブを含む原料と、

ｓｐ３結合性のＣＨ基を有する非イオン性ポリマー分散剤と、

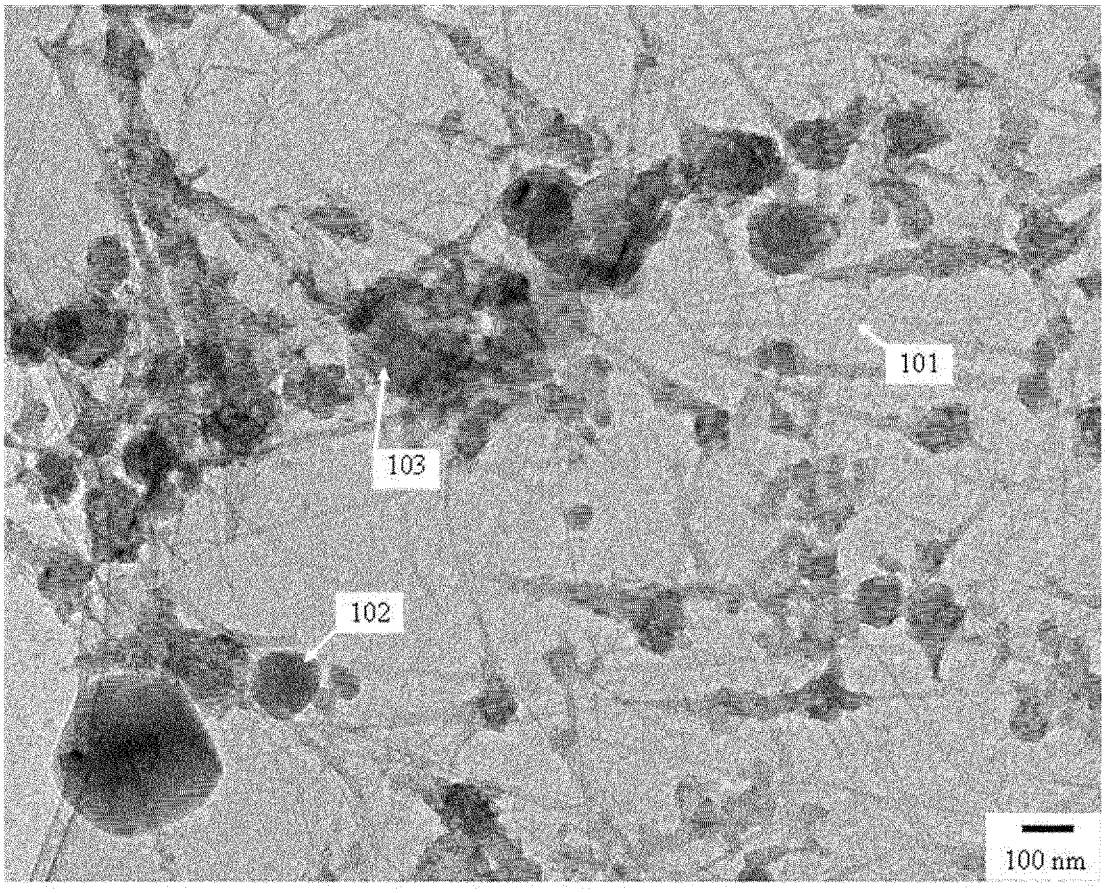
有機溶媒と、を混合し、懸濁液を得る工程と、

得られた懸濁液を遠心分離し、原料に含まれる副生成物を除去し、窒化ホウ素ナノチューブを含む分散液を得る工程と、

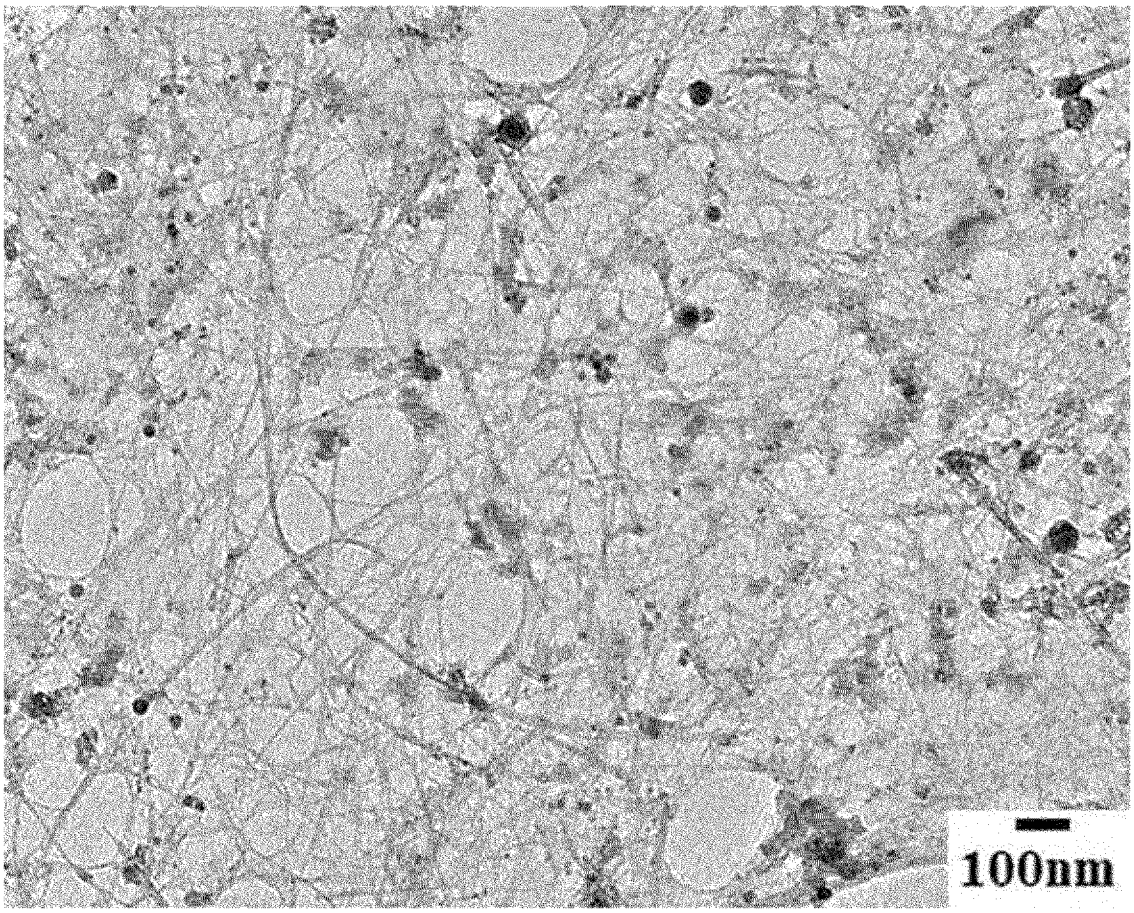
を有することを特徴とする窒化ホウ素ナノチューブの製造方法。

[請求項2] 前記ポリマー分散剤が、セルロース系ポリマー又はビニル系ポリマーを含むことを特徴とする請求項１に記載の窒化ホウ素ナノチューブの製造方法。

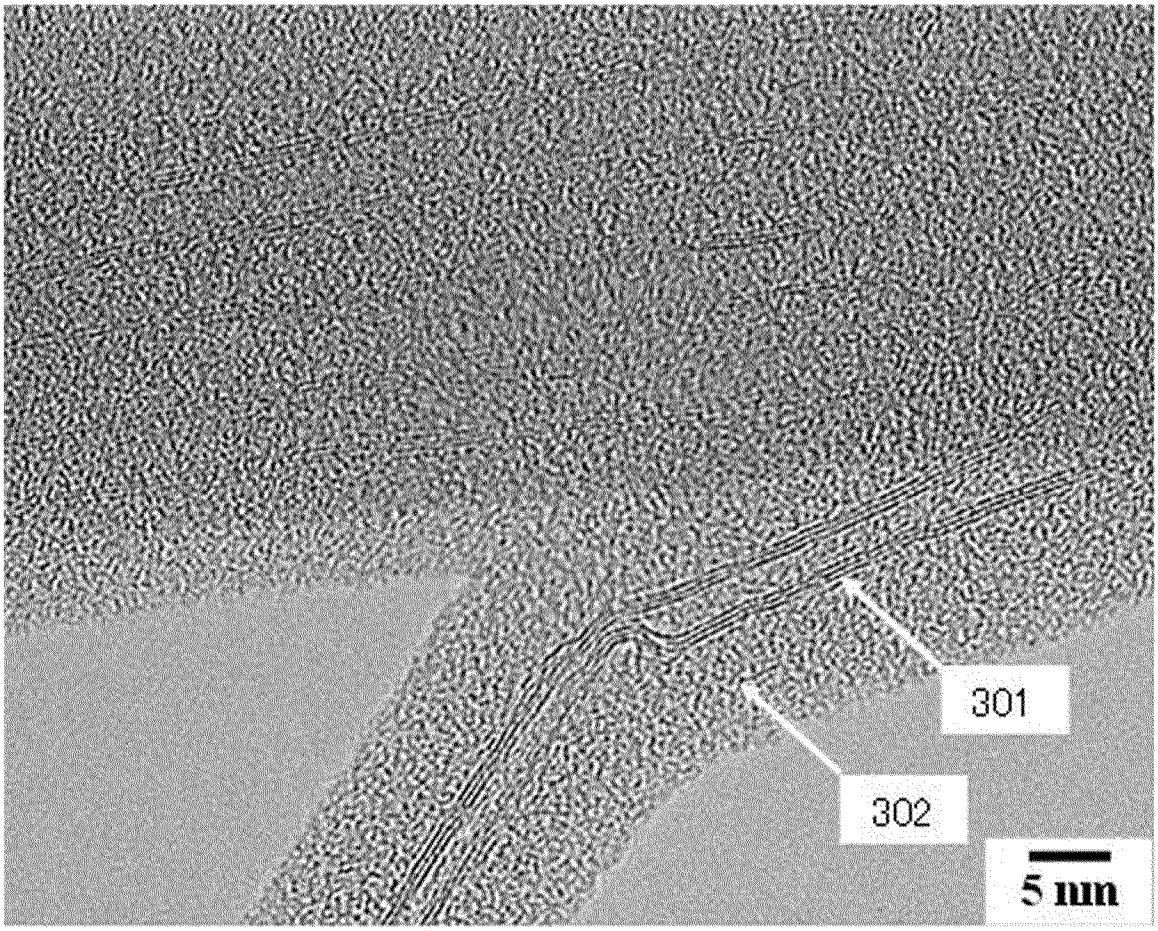
[図1]



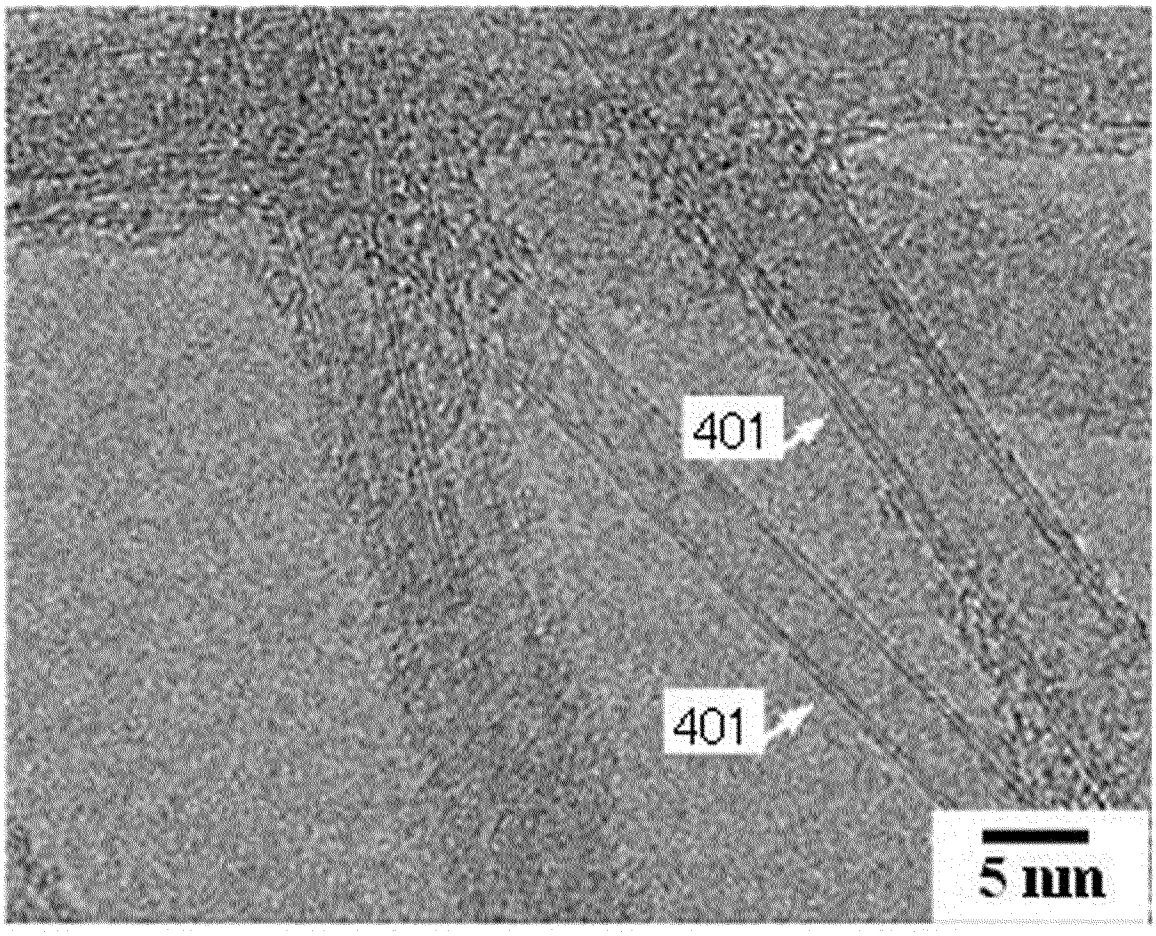
[図2]



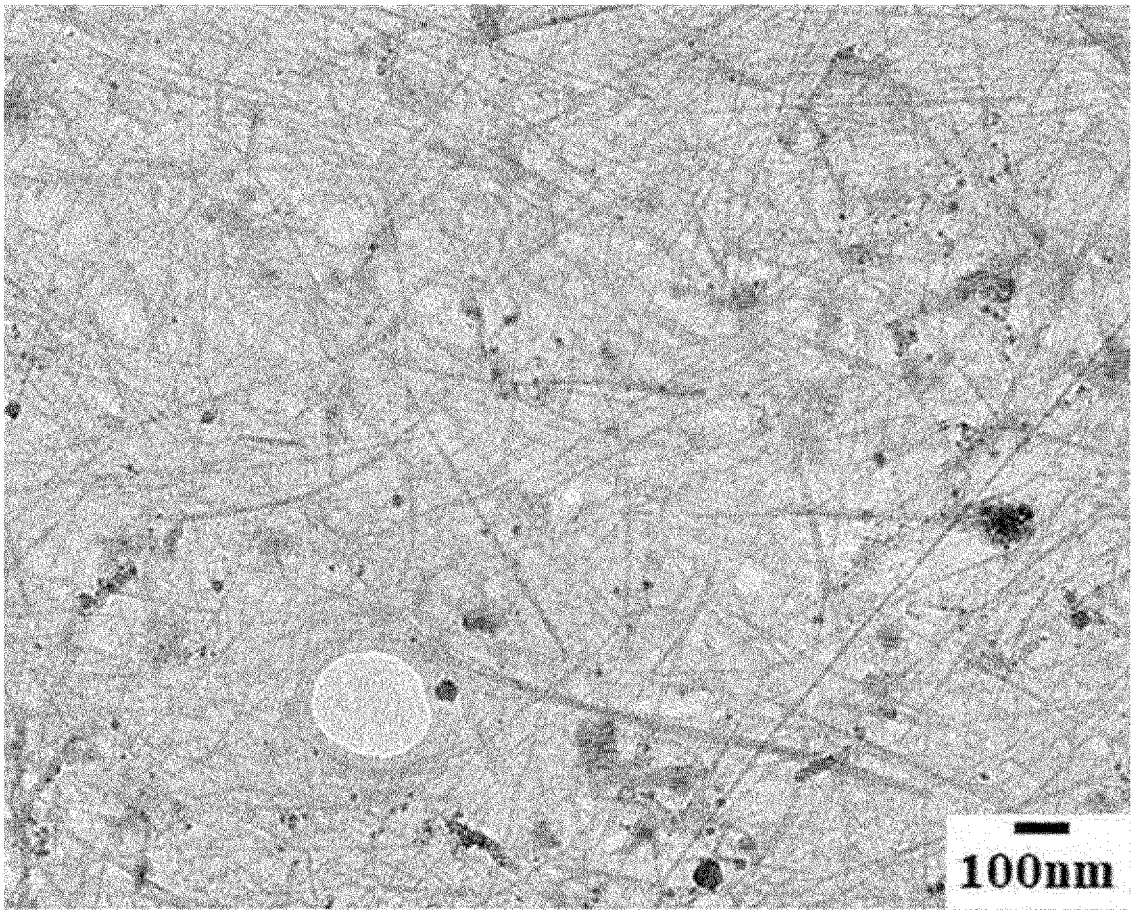
[図3]



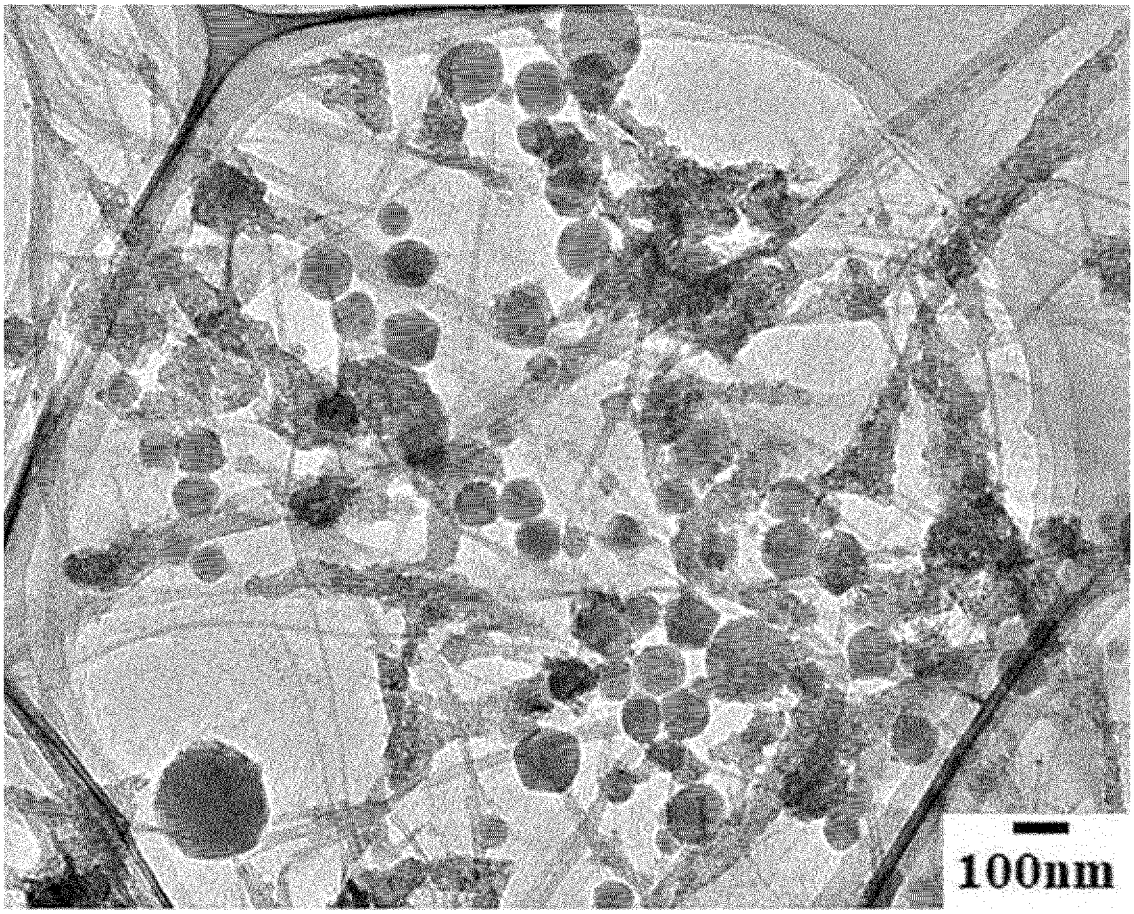
[図4]



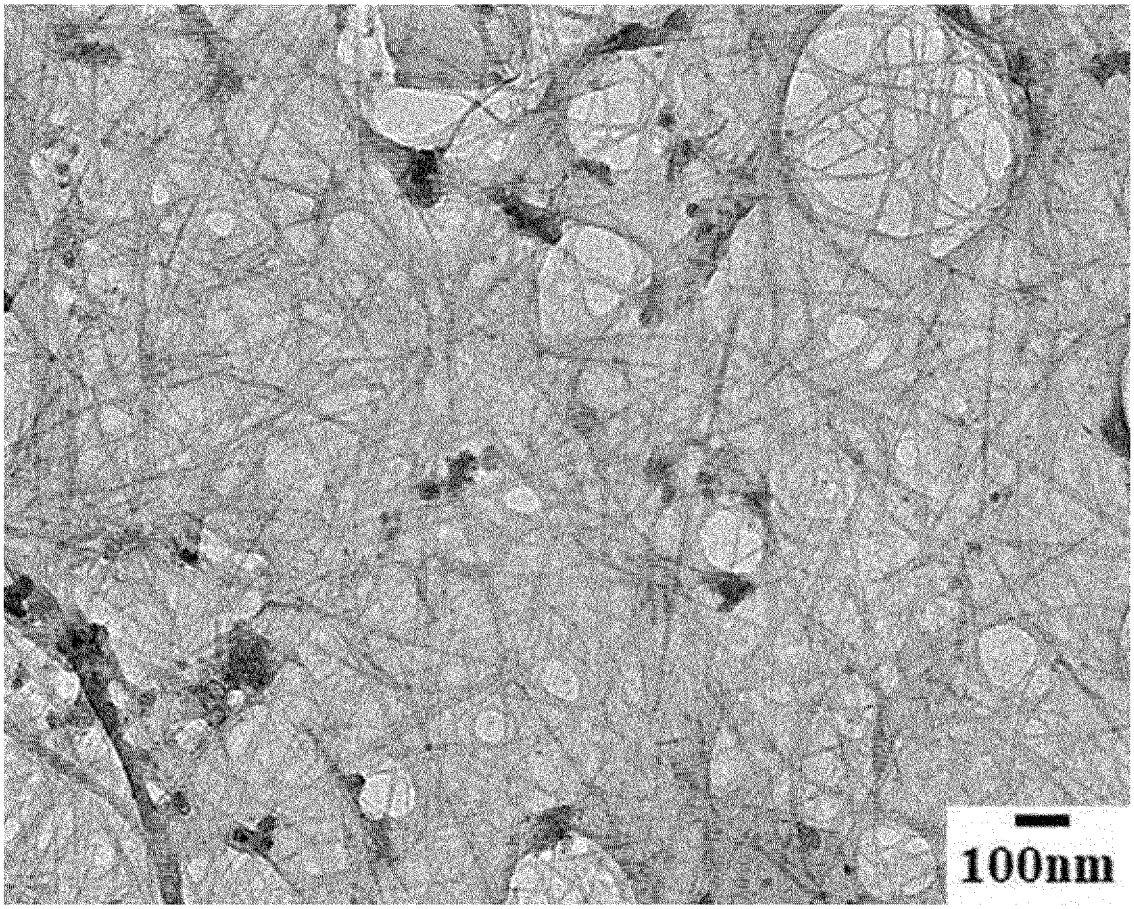
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/041701

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 21/064(2006.01)i; ***B82Y 40/00***(2011.01)i
FI: C01B21/064 M; B82Y40/00

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)

C01B21/064; B82Y40/00

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

JSTPlus/JSTChina/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2020-514230 A (BNNT, LLC) 21 May 2020 (2020-05-21) entire text	1, 2
A	JP 2011-102203 A (TEIJIN LTD) 26 May 2011 (2011-05-26) entire text	1, 2
A	JP 2004-161546 A (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) 10 June 2004 (2004-06-10) entire text	1, 2

☐ 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
19 January 2022	**01 February 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/041701

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2020-514230 A	21 May 2020	US 2019/0292052 A1 entire text WO 2018/102423 A1 CA 3043507 A1 KR 10-2019-0087492 A	
JP 2011-102203 A	26 May 2011	(Family: none)	
JP 2004-161546 A	10 June 2004	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/041701

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C01B 21/064(2006.01)i; B82Y 40/00(2011.01)i
FI: C01B21/064 M; B82Y40/00

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））

C01B21/064; B82Y40/00

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	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２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）

JSTPlus/JSTChina/JST7580 (JDreamIII)

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	JP 2020-514230 A (ビイエヌエヌティ・エルエルシイ) 21.05.2020 (2020-05-21) 全文	1,2
A	JP 2011-102203 A (帝人株式会社) 26.05.2011 (2011-05-26) 全文	1,2
A	JP 2004-161546 A (独立行政法人物質・材料研究機構) 10.06.2004 (2004-06-10) 全文	1,2

☐ 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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
19.01.2022	01.02.2022

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
青木　千歌子 4G 9351
電話番号 03-3581-1101 内線 3416

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/041701

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2020-514230 A	21.05.2020	US 2019/0292052 A1 全文 WO 2018/102423 A1 CA 3043507 A1 KR 10-2019-0087492 A	
JP 2011-102203 A	26.05.2011	（ファミリーなし）	
JP 2004-161546 A	10.06.2004	（ファミリーなし）	