

(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
2015 年 12 月 3 日(03.12.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/182648 A1

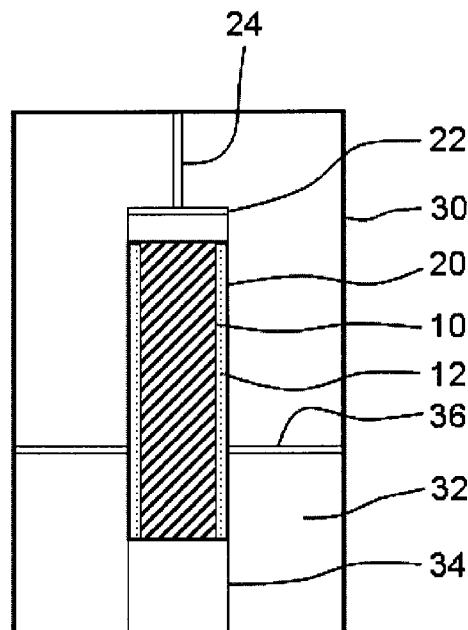
- (51) 国際特許分類:
C01B 31/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/065220
- (22) 国際出願日: 2015 年 5 月 27 日(27.05.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-113057 2014 年 5 月 30 日(30.05.2014) JP
- (71) 出願人: 株式会社神戸製鋼所(KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO (KOBELCO STEEL, LTD.)) [JP/JP]; 〒6518585 兵庫県神戸市中央区脇浜海岸通二丁目 2 番 4 号 Hyogo (JP). 国立研究開発法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関 1 丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 和田 隆太郎(WADA Ryutarō). 植田 雅也(UEDA Masaya). 角舘 洋三(KAKUDATE Yōzō). 藤原 修三(FUJIWARA Shūzō). 薄葉 州(USUBA Shū).
- (74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所, 外(EIKOH PATENT FIRM, P.C. et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 7 番 13 号 虎ノ門イーストビルディング 10 階 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CARBON PARTICLES BY DETONATION

(54) 発明の名称: 爆轟法による炭素粒子の製造方法

[図1]



(57) Abstract: The present invention is a method for producing carbon particles by detonation and relates to a production method that is characterized by comprising: a step in which an explosive material that is a liquid at normal temperature and normal pressure is arranged around a raw material that contains an aromatic compound having three or more nitro groups; and a step in which the explosive material is detonated. The production method of the present invention makes it possible to produce a good yield of diamonds by detonation.

(57) 要約: 本発明は、爆轟法により炭素粒子を製造する方法であって、3個以上のニトロ基を有する芳香族化合物を含む原料物質の周囲に常温・常圧で液体である爆発性物質を配置する工程と、前記爆発性物質を爆轟させる工程とを含むことを特徴とする製造方法に関する。本発明の製造方法によれば、爆轟法によりダイヤモンドを収率よく製造することができる。



ロシア (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))

明 細 書

発明の名称：爆轟法による炭素粒子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、爆轟法による炭素粒子の製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、3個以上のニトロ基を有する芳香族化合物を含む原料物質（火薬系原料とも呼ばれる）を用いた爆轟法により、ダイヤモンドとグラファイト質の炭素を含む炭素粒子を製造する方法に関する。

背景技術

[0002] ナノスケールのダイヤモンド（ナノダイヤモンドとも呼ばれる）は、高い硬度や極めて低い摩擦係数など、数多くの優れた特性を有するため、様々な分野で、すでに利用されており、また、極めて有望な新素材として、応用展開が検討されている。

[0003] ナノダイヤモンドは、例えば、爆薬の爆轟反応を利用して合成できることが知られている。この合成法は、炭素源である火薬系原料のみで爆轟を行い、爆轟反応により火薬系原料を構成する分子から分解・遊離した炭素原子が爆轟時の高温・高圧下でダイヤモンドとして生成されるというものであり、一般に爆轟法と呼ばれている。爆轟法によるナノダイヤモンドの製造については、例えば、非特許文献1を参照されたい。

[0004] 従来、爆轟法によるナノダイヤモンドの製造は、例えば、ロシアやウクライナなどの東欧諸国、米国、中国などで行われてきた。これらの国々では、炭素源である火薬系原料として、軍事用の廃棄火薬が安価に入手できることから、トリニトロトルエンを単独で用いるか、あるいは、トリニトロトルエンと、シクロトリメチレントリニトラミン（RDX、ヘキソーゲンとも呼ばれる）またはシクロテトラメチレントラニトラミン（HMX、オクトーゲンとも呼ばれる）を併用することが行われてきた。

先行技術文献

非特許文献

- [0005] 非特許文献1：角舘洋三（著），「2・3．動的高圧力（爆轟法）」，ダイヤモンド工業協会（編），「ダイヤモンド技術総覧」，エヌジーティー，2007年1月，pp. 28－33

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] ナノダイヤモンドの需要量は、その応用展開に伴って、今後ますます増加すると予想されている。ところが、軍事用の廃棄火薬を用いた製造では、生産量に限りがある。それゆえ、将来的に、国際市場において、供給量が不足する可能性がある。そこで、国内生産が期待されているが、上記した従来法では、ナノダイヤモンドを収率よく製造できないことから、経済的に採算が取れないという問題点がある。
- [0007] 本発明は、上記従来の問題点を解決するものであり、その目的は、火薬系原料を用いた爆轟法により、ナノダイヤモンドとグラファイト質の炭素を含む炭素粒子を製造する方法を提供すること、さらに詳しくは、ナノダイヤモンドを収率よく製造する方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明者らは、火薬系原料を用いた爆轟法により、ダイヤモンドとグラファイト質の炭素を含む炭素粒子を製造するにあたり、火薬系原料の周囲に常温・常圧で液体である爆発性物質を配置して爆轟反応を行えば、上記した従来法に比べて、ダイヤモンドを多く含む炭素粒子が得られることを見出し、本発明を完成した。
- [0009] 本明細書において、爆薬とは、爆轟反応を行うことができる物質を意味する。火薬系原料は、爆薬に含まれる。また、爆発性物質とは、急激な燃焼反応をもたらす物質を意味する。爆発性物質は、一般に、常温・常圧で流動性を有しない固体爆薬と流動性を有する液体爆薬に大別されるが、本明細書では、特に断りがない限り、常温・常圧で流動性を有する液体爆薬を意味する。なお、本明細書において、常温・常圧とは、25℃・1気圧の条件であることを意味するものとする。

- [0010] 爆発性物質が爆轟を起こすことにより、原料物質が原子レベルにまで分解され、酸化されずに遊離した炭素原子が固体状態に凝集して、ダイヤモンドやグラファイト質の炭素が生成される。爆轟時には、分解反応により原料物質は高温高压の状態になるが、直ちに膨張して冷却される。この高温高压状態から減圧冷却に至る過程は、通常の燃焼や、爆轟よりも遅い爆発現象である爆燃よりも非常に短い時間で起きるため、凝集した炭素が大きく成長する時間はなく、ナノスケールの炭素粒子が生成される。
- [0011] すなわち、本発明は、爆轟法により炭素粒子を製造する方法であって、3個以上のニトロ基を有する芳香族化合物を含む原料物質の周囲に常温・常圧で液体である爆発性物質を配置する工程と、前記爆発性物質を爆轟させる工程とを含むことを特徴とする製造方法を提供する。
- [0012] 本発明の製造方法に用いる原料物質は、3個以上のニトロ基を有する芳香族化合物として、トリニトロトルエン、シクロトリメチレントリニトラミン、シクロテトラメチレンテトラニトラミン、四硝酸ペンタエリスリトールおよびトリニトロフェニルメチルニトラミンよりなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。
- [0013] また、爆発性物質は、常温・常圧で流動性を有する液体爆薬である。爆発性物質は、ヒドラジンと硝酸ヒドラジンの混合物、ヒドラジンと硝酸アンモニウムの混合物、ニトロメタン、およびヒドラジンとニトロメタンの混合物よりなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。
- [0014] 本発明の製造方法では、原料物質と爆発性物質をチャンバー内に装填した状態で、および／または、チャンバー内で原料物質と爆発性物質の周囲に冷却材を配置した状態で、爆轟を行うことが好ましい。このとき、チャンバー内の雰囲気酸素ガスを含まなければ、および／または、冷却材が実質的に酸素やオゾンなどの酸化性物質を発生しない物質であれば、酸化反応を抑制できるため、原料物質中の炭素から炭素粒子を回収できる質量比率での割合が向上し、ひいては原料物質中の炭素からダイヤモンドを回収できる質量比率での割合が向上する。本明細書では、原料物質中の炭素から炭素粒子を回

収できる質量比率での割合を、原料物質に対する炭素粒子の質量比率である「炭素粒子の収率」という。また、原料物質中の炭素からダイヤモンドを回収できる質量比率での割合を、原料物質に対するダイヤモンドの質量比率である「ダイヤモンドの収率」という。

[0015] 本発明の製造方法は、爆轟工程で得られた残渣から炭素粒子を回収する工程をさらに含むことができる。回収工程において、例えば、分級・精製処理を行えば、炭素粒子を所望の粒径を有する粉末の形態で得ることができる。なお、前記した各好ましい実施形態は、それらの任意の二つ以上を組み合わせてもよい。

発明の効果

[0016] 本発明の製造方法によれば、火薬系原料と液体爆薬を併用する爆轟法により、ダイヤモンドとグラファイト質の炭素を含む炭素粒子が得られる。この炭素粒子は、火薬系原料を単独で用いるか、あるいは、火薬系原料と固体爆薬を併用する爆轟法により得られる従来品に比べて、ダイヤモンドの含有割合が高い炭素粒子である。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]図1は、本発明の製造方法に用いる爆発装置の一例を模式的に示す断面図である。

[図2]図2は、実験例3で得られた炭素粒子の透過型電子顕微鏡写真である。

[図3]図3は、実験例3で得られた炭素粒子のX線回折チャートである。

[図4]図4は、炭素粒子のダイヤモンド含有割合を求める際に用いた検量線グラフである。

発明を実施するための形態

[0018] 本発明の製造方法は、爆轟法により炭素粒子を製造する方法であって、3個以上のニトロ基を有する芳香族化合物を含む原料物質の周囲に常温・常圧で液体である爆発性物質を配置する工程と、前記爆発性物質を爆轟させる工程とを含むことを特徴とする。

[0019] 本発明の製造方法では、まず、3個以上のニトロ基を有する芳香族化合物

を含む原料物質の周囲に常温・常圧で液体である爆発性物質を配置する。3個以上のニトロ基を有する芳香族化合物は、爆轟法の炭素源である原料物質に含まれる火薬系原料である。常温・常圧で液体である爆発性物質は、原料物質から炭素粒子を生成させるために安定した爆轟を起こさせる物質である。なお、爆発性物質を構成する分子が炭素原子を含む場合には、当該爆発性物質が原料物質と共に炭素源となることがある。

[0020] 3個以上のニトロ基を有する芳香族化合物とは、ベンゼン、ナフタレン、アントラセンなどの芳香環の3個以上の水素原子がニトロ基で置換された構造を有する化合物である。前記芳香族化合物は、ニトロ基以外の置換基を有していてもよく、その置換基としては、アルキル基、ヒドロキシ基、ヒドロキシアルキル基、アミノ基、ハロゲン基などが挙げられる。ニトロ基や置換基の位置関係により、位置異性体が存在する場合があるが、その位置異性体のいずれもが本発明の製造方法に使用可能である。例えば、前記芳香族化合物がトリニトロトルエンであれば、3個のニトロ基と1個のメチル基との位置関係により、6種類の位置異性体が考えられる。本明細書では、特に断らない限り、トリニトロトルエンとは、2, 4, 6-トリニトロトルエンを意味する。

[0021] 前記芳香族化合物としては、トリニトロトルエン（TNTとも呼ばれる）、シクロトリメチレントリニトラミン（RDX、ヘキソーゲンとも呼ばれる）、シクロテトラメチレンテトラニトラミン（HMX、オクトーゲンとも呼ばれる）、四硝酸ペンタエリスリトール（PETNとも呼ばれる）、トリニトロフェニルメチルニトラミン（テトリルとも呼ばれる）などが挙げられる。これらの芳香族化合物のうち、入手が容易であることから、TNTが特に好ましい。前記芳香族化合物は、単独で用いても、2種以上を併用してもよい。前記芳香族化合物の2種以上を併用する具体例としては、RDXとTNTを主成分とする混合爆薬、例えば、コンポジションB、サイクロトール（75／25）、（70／30）、（65／30）、コンポジションB-2；HMXとTNTを主成分とする混合爆薬、例えば、オクトール（75／25

）；TNTとテトリルを主成分とする混合爆薬、例えば、テリトール；などが挙げられる。

[0022] 原料物質における３個以上のニトロ基を有する芳香族化合物の含有割合は、原料物質の合計質量に対して、通常、５０質量％以上、好ましくは８０質量％以上、より好ましくは９０質量％以上、さらに好ましくは９５質量％以上である。３個以上のニトロ基を有する芳香族化合物の含有割合は、最も好ましくは１００質量％を上限とするが、その上限は、好ましくは９９質量％もしくは９８質量％程度であってもよい。

[0023] 本発明の製造方法では、爆発性物質として、常温・常圧で流動性を有する液体爆薬を用いる。液体爆薬を用いれば、固体爆薬を用いた場合に比べて、形状の自由度が高く、大型化が容易であり、操作性や安全性を向上させることができる。液体爆薬は、構成元素に炭素を含まないものであってもよい。液体爆薬としては、ヒドラジンと硝酸ヒドラジンの混合物、ヒドラジンと硝酸アンモニウムの混合物、ヒドラジンと硝酸ヒドラジンと硝酸アンモニウムの混合物、ニトロメタン、およびヒドラジンとニトロメタンの混合物などが挙げられる。本明細書では、ヒドラジンは、その水和物である抱水ヒドラジンを包含する。

[0024] なお、爆発性物質については、周囲に配置する爆発性物質を単独で起爆させた際の爆速が内側に配置する原料物質を単独で起爆させた際の爆速よりも速くなるように、その種類や組成を適宜選択して使用することが重要である。

[0025] 原料物質と爆発性物質の使用量は、炭素粒子の所望量に応じて、それぞれ適宜調整すればよく、特に限定することはなく、爆発性物質／原料物質で表される比率は、質量比で、好ましくは０．１以上、より好ましくは０．２以上であり、また、好ましくは１以下、より好ましくは０．９以下、さらに好ましくは０．８以下である。当該使用量の比率が０．１未満であると、炭素粒子を生成するのに十分な爆轟反応を行うことができないため、収率が低下することがある。逆に、当該使用量の比率が１を超えると、必要以上に爆発

性物質を用いることになるため、生産コストが上昇することがある。

[0026] 以下、図面を参照しながら、本発明の製造方法を実施する形態について、詳しく説明する。図1は、本発明の製造方法に用いる爆発装置の一例を模式的に示す断面図である。図1に示す爆発装置は、単なる例示であって、本発明を限定することを意図するものではない。

[0027] まず、原料物質10の周囲に爆発性物質12を配置する。原料物質10の周囲に爆発性物質12を配置する際には、爆発性物質12の爆轟により生じる衝撃波に伴う高温高压が原料物質10に対して、できるだけ均一に加わるように、すなわち爆発形状の対称性が担保されるように、原料物質10と爆発性物質12を対称的に配置することが好ましい。そこで、原料物質10が固体であり、爆発性物質12が液体爆薬であることに鑑みれば、例えば、原料物質10を溶填、圧填などして、円柱状の成型体を作製し、前記成型体を円筒状の容器の内側中央部に軸方向を揃えて設置した後、その周囲に液体爆薬を注入すればよい。あるいは、液体爆薬を円筒状の容器に注入した後、前記成型体を前記容器の内側中心部に軸方向を揃えて設置してもよい。以下、原料物質と爆発性物質を収容する容器を「爆発容器」という。爆発容器20としては、金属などの不純物混入を防止できることから、アクリル樹脂などの合成樹脂製の容器を用いることが好ましい。

[0028] 本発明の製造方法では、次いで、爆発性物質12を爆轟させて原料物質10から炭素粒子を生成させる。爆発性物質12の爆轟反応により生じる衝撃波が原料物質10に向かって伝搬し、この衝撃波により原料物質10が圧縮されて爆轟を起こし、原料物質10を構成する有機分子から分解・遊離した炭素原子がダイヤモンドとグラファイト質の炭素を含む炭素粒子に変化する。

[0029] 爆轟は、開放系または密閉系のいずれで行ってもよい。開放系で爆轟を行うには、例えば、地下を掘削した土塁や坑道の内部で爆轟を行えばよい。しかし、残渣が広範囲に飛散することを防止できることから、密閉系で爆轟を行うことが好ましい。密閉系で爆轟を行うには、爆発容器を、例えば、チャ

ンバー内に装填した状態で爆轟を行えばよい。以下、爆轟を行うのに用いるチャンバーを「爆発チャンバー」という。爆発チャンバーは、爆轟に耐える十分な強度を有する限り、金属製やコンクリート製のいずれでもよい。爆発容器を爆発チャンバー内に懸架して装填することが好ましい。

[0030] 爆発チャンバー内で爆轟を行う場合には、爆轟に際して、爆発チャンバー内の雰囲気を実質的に酸素を含まないようにすれば、炭素分の酸化反応を抑制できるため、炭素粒子の収率を向上することができる。このような雰囲気を得るには、爆発チャンバー内の雰囲気を、窒素ガスやアルゴンガス、炭酸ガスなどの不活性ガスで置換するか、あるいは、 $-0.1 \sim -0.01$ MPa G程度まで真空引きするか、あるいは、真空引きして爆発チャンバーから大気（酸素）を放出した後、爆発チャンバーに不活性ガスを $+0.000 \sim +0.001$ MPa G程度の弱正圧まで注入すればよい。本明細書では、圧力単位の後付した記号Gは、ゲージ圧であることを意味する。

[0031] また、生成したダイヤモンドを急冷して、グラファイト質の炭素への相転移を防止できることから、爆発チャンバー内で爆発容器の周囲に冷却材を配置することが好ましい。このように冷却材を配置するには、例えば、爆発容器20を冷却容器30内に設置し、冷却容器30と爆発容器20との間隙に冷却材32を注入すればよい。このとき、冷却材32が実質的に酸素やオゾンなどの酸化性物質を発生しない物質であれば、酸化反応を抑制できるため、炭素粒子の収率が向上する。この冷却材を得るには、例えば、冷却材32に溶存する酸素ガスを除去するか、あるいは、酸素やオゾンなどの酸化性物質を発生する構成元素を含まない冷却材32を用いればよい。冷却材32としては、水、ハロゲン化アルキル、例えば、フロン類、四塩化炭素などが挙げられる。環境に対する悪影響がほとんどないことから、水が特に好ましい。

[0032] 爆発性物質12は、通常、雷管や導爆線を用いて起爆する。より確実に爆轟を起こさせるために、爆発性物質12と雷管や導爆線との間に伝爆薬を介在させてもよい。伝爆薬としては、例えば、コンポジションC-4、旭化成

ケミカルズ製SEPなどが挙げられる。この場合、爆発容器20に伝爆薬22と雷管や導爆線24を取り付けた後、例えば、爆発チャンバー内に装填する。冷却材32を用いる場合には、爆発容器20を液密性の容器に収納して、例えば、爆発容器20に冷却材32が浸入しないようにすることが好ましい。液密性の容器としては、例えば、ポリエチレンやポリプロピレンなどのオレフィン系合成樹脂を原材料とする袋が挙げられる。このように設定した後、爆発性物質12を起爆して爆轟させれば、その残渣として、ダイヤモンドとグラファイト質の炭素を含む炭素粒子が得られる。

[0033] 本発明の製造方法では、爆轟工程で得られた残渣が、不純物として、爆発容器の残骸や導線・ワイヤなどの爆破瓦礫を含むことがある。そのような場合には、爆轟工程で得られた残渣から瓦礫を除去して、炭素粒子を回収する工程を設けることが好ましい。この回収工程において、例えば、分級・精製処理を行えば、炭素粒子を所望の粒径を有する乾燥粉末の形態で得ることができる。

[0034] 典型的には、まず、得られた残渣から粗大な瓦礫を除去した後、篩などで分級し、篩通過分と篩上残分とに分離し、篩通過分を回収する。篩上残分は、解砕した後、再度、分級する。最終的に得られた篩通過分から水を分離して、乾燥粉末とする。このとき、篩の目開きを適宜調整して、分離・精製処理を繰り返し、所望の粒径に対応する目開きを有する篩の篩通過分を製品とすればよい。

[0035] さらに詳しくは、例えば、冷却材32として水を用いて、爆発チャンバー内で爆轟を行った場合には、爆発チャンバーから残渣を含む水を回収し、沈降分離する。そして、沈降物から粗大な瓦礫を除去した後、上澄み液を廃液として回収し、沈殿物を篩などで分級して、篩通過分を得る。生成した炭素粒子の一部が瓦礫に付着していることもあるため、篩上残分を超音波振動などにより、解砕分離し、再度、篩などで分級する。通常、30 μ m程度の篩上残分は、爆発容器20の残骸や導線・ワイヤなどの爆破瓦礫であることが多いため、回収後に産業廃棄物として処分し、30 μ m程度の篩通過分を製

品として回収することが好ましい。回収品は、遠心分離などにより水分を分離し、乾燥して、所望の粒径を有する炭素粒子の粉末として得る。

[0036] なお、爆発容器20として、例えば、アクリル樹脂製の容器を用いた場合には、炭素粒子にアクリル樹脂が混入していることがある。この場合には、例えば、アセトンでアクリル樹脂を溶出処理して、アクリル樹脂を除去すればよい。また、用途によっては、鉄などの金属が混入すると、望ましくない場合がある。このような場合には、例えば、熱濃硝酸で処理して、鉄などの金属を除去すればよい。

[0037] 本発明の製造方法により得られる炭素粒子は、ダイヤモンドとグラファイト質の炭素を含んでいる。それゆえ、そのままの状態であっても、あるいは、何らかの後処理を行っても、グラファイト質の炭素が十分に残存している状態であれば、ダイヤモンドとグラファイト質の炭素の優れた特性を活かして、様々な用途に有用である。例えば、ダイヤモンドの研磨性、耐久性、耐摩耗性などの優れた特性を活かして、工具や耐摩耗剤、潤滑剤、流動砥石、固定砥石、メッキ・コーティング、耐久性フィルム、リチウム電池部品などの用途に有用である。また、グラファイト質の炭素の導電性、撥水性、生体適合性などの優れた特性を活かして、繊維材料、機能性を付与する樹脂コーティング、ドラッグデリバリーシステム、電子素子カバー、電池の電極材、導電性フィルム、強化ゴム・撥水性ゴム、触媒、吸着剤などの用途に有用である。さらに、例えば、炭素粒子に過塩素酸処理および／またはプラズマ酸化処理を施して、グラファイト質の炭素を除去してもよい。この場合には、ダイヤモンドの高屈折性、透明性、耐久性などの優れた特性を活かして、特に光学レンズなどの光学部品の用途に有用である。

実施例

[0038] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例により制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

[0039] まず、本発明の炭素粒子を評価する方法について説明する。

[0040] < X R D 定量法 >

X線回折 (X R D) の測定結果から、 $2\theta = 75^\circ$ 付近に現れるダイヤモンドの (2 2 0) 面での回折ピークについて、面積強度を求め、予め作成した検量線を用いて、ダイヤモンドの含有割合を求めた。

[0041] ダイヤモンドを定量するための基準物質として、本発明で別途製造したダイヤモンドを含む炭素粒子からグラファイト質の炭素などを過塩素酸で除去して精製したダイヤモンドを用いた。基準物質には、内部標準として、シリコン結晶の粉末 (大阪薬研製 S t a n s i l - G 0 3 A、 $D 5 0 = 5.2 \mu m$) を添加した。

[0042] ダイヤモンド用の検量線は、5つの標準試料を用いて、上記回折ピークの面積強度と、各試料に添加したシリコン結晶の (2 2 0) 面および (3 1 1) 面での回折ピークの面積強度との比率から、4点検量して作成した。シリコン結晶の2つのピークを用いたのは、粉末シリコンの配向の影響を抑えるためである。5つの標準試料は、上記精製ダイヤモンドに、上記シリコン結晶の粉末を、ダイヤモンドの含有割合が0質量%、25質量%、50質量%、75質量または100質量%となるように混合したものである。

[0043] ダイヤモンド用の検量線は、縦軸をダイヤモンドの含有割合、横軸をダイヤモンドとシリコンとの回折ピークの面積強度比 $D 2 2 0 / (S i 2 2 0 + S i 3 1 1)$ として、5つの標準試料のデータをプロットすることにより得た。最小二乗法による直線近似により、含有割合 y と面積強度比 x との関係式は、 $y = 117.12x$ となった。得られた検量線を図4に示す。

[0044] 測定試料には、内部標準として、全炭素量に対して10質量%の上記シリコン結晶の粉末を添加した。X線回折 (X R D) の測定結果から、上記回折ピークの面積強度比を算出し、図4に示す検量線を用いて、ダイヤモンドの含有割合を求めた。得られたダイヤモンドの含有割合を炭素粒子の合計回収量に掛けて、ダイヤモンドの合計回収量を算出した。本発明の製造方法で得られた炭素粒子は、ダイヤモンドとグラファイト質の炭素を主成分とするこ

とがわかった。それ以外の構造の炭素成分は、実質的に認められなかった。
X線回折の測定条件を以下に示す。

- ・ X線回折装置の装置名：リガク製水平型X線回折装置 S m a r t L a b
- ・ 測定方法： $\theta - 2\theta$
- ・ X線源：C u - K α 線
- ・ 励起電圧－電流：4 5 k V - 2 0 0 m A
- ・ 発散スリット：2 / 3 °
- ・ 散乱スリット：2 / 3 °
- ・ 受光スリット：0 . 6 m m

[0045] <透過型電子顕微鏡観察>

透過型電子顕微鏡を用いた測定の結果から、本発明の製造方法で得られた炭素粒子は、ダイヤモンドとグラファイト質の炭素とから形成されていることを確認した。そのため、これらの炭素成分の格子像が観察できるCCDカメラと撮影倍率を有する透過型電子顕微鏡を用いた。透過型電子顕微鏡の測定条件を以下に示す。

- ・ T E Mの装置名：日本電子製透過型電子顕微鏡 J E M - A R M 2 0 0 F
- ・ 測定方法：懸濁法、分散溶媒：メタノール
- ・ 加速電圧：2 0 0 k V
- ・ C C Dカメラ：G a t a n 製 U l t r a S c a n
- ・ 撮影倍率：3 0 万倍、8 0 万倍
- ・ 写真倍率：2 2 0 万倍、A 4 サイズに印刷時は5 9 0 万倍

[0046] 次に、本発明の製造方法により炭素粒子を製造した実験例について説明する。

[0047] <<実験例1>>

本実験例では、原料物質としてT N Tを用いて、かつ、爆発性物質としてヒドラジン系液体爆薬を用いて、爆轟法により炭素粒子を製造した。

[0048] T N Tは、市販されている円柱状の成型体（中国化薬製T N Tの円柱形溶填物、直径1 0 c m×長さ2 0 c m）を用いた。T N T成型体の質量は2 .

52 kg、密度は1.60 g/cm³であった。また、硝酸ヒドラジンと抱水ヒドラジンを質量比3:1で混合して、0.93 kgのヒドラジン系液体爆薬を調製した。

[0049] 次に、図1に示すような爆発装置を用いて、爆轟反応を行った。原料物質10としての前記成型体を内径12 cm、高さ20 cmの爆発容器20の中央部に設置し、その周囲に爆発性物質12としての前記液体爆薬を充填した。爆発容器20の頂部に伝爆薬22 (SEP)、導爆線および6号電気雷管24を装着し、蓋をした後、液密性のポリエチレン袋に収納した。容量200 Lの容器を冷却容器30として用いた。爆発容器20を冷却容器30内に設置した。このとき、鉄製の架台34と鉄製の穴あき円板36を用いて、爆発容器20の外底面が冷却容器30の内底面から高さ29.5 cmに位置するように調整した。そして、冷却容器30に冷却材32として蒸留水を入れて、冷却容器30と爆発容器20との間隙に冷却材32を充填した。また、蒸留水を入れたポリエチレン袋を冷却容器の上部に載置した。合計200 Lの蒸留水を用いた。冷却容器30に蓋をした後、ワイヤスリングを用いて、内容積30 m³の爆発チャンバー内に天井から懸架した。前記爆発チャンバー内を大気圧から真空引きし、残留する酸素ガスの量を計算値で約25.5 gとした。

[0050] このように設定した後、前記導爆線を前記雷管で起爆することにより、爆発性物質12を爆轟させた。そして、前記爆発チャンバー内から残渣を含む水約200 Lを回収し、沈降分離して粗大な瓦礫を除去した。このとき、上澄み液は、強アルカリ性であるため、クエン酸を添加して弱酸性にpH調整した。弱酸性になった上澄み液は、そのまま廃液として回収した。沈殿物は、振動篩装置 (KOWA製「KG-700-2W」) を用いて、目開き100 μm/16 μmの篩で分級した。16 μm篩通過分は、そのまま回収した。篩上残分は、超音波振動装置 (クレスト製「4G-250-3-TSA」) で約5分間解砕して、瓦礫表面から炭素分を分離した後、振動篩装置 (KOWA製「KG-700-2W」) を用いて、目開き100 μm/32 μm

／ $16\mu\text{m}$ の篩で再度分級し、篩通過分を回収した。なお、各篩通過分は、 80°C の乾燥機（アズワン製「OF-450S」）内に24時間放置して、水分を蒸発させた後、乾燥粉末とした。

[0051] かくして、 $16\mu\text{m}$ 篩通過分 104.5g 、 $32\mu\text{m}$ 篩通過分 243.9g および $100\mu\text{m}$ 篩通過分 144.1g として、合計 492.5g の炭素粒子を得た。本実験例における実験内容、炭素粒子の回収量および収率、ならびに、上記XRD定量法により求めたダイヤモンドの合計回収量および収率を下記表1に示す。

[0052] ≪実験例2≫

本実験例では、原料物質として、質量 2.52kg 、密度 $1.60\text{g}/\text{cm}^3$ のTNT成型体を質量 3.82kg 、密度 $1.61\text{g}/\text{cm}^3$ のTNT成型体（中国化薬製TNTの円柱形溶填物、直径 10cm ×長さ 30cm ）に変更したこと、爆発性物質であるヒドラジン系液体爆薬の使用量を 0.93kg から 1.29kg に変更したこと以外は、実験例1と同様にして、 $16\mu\text{m}$ 篩通過分 192.1g 、 $32\mu\text{m}$ 篩通過分 356.5g および $100\mu\text{m}$ 篩通過分 222.2g の炭素粒子を得た。炭素粒子の合計回収量は、 770.8g であった。本実験例における実験内容、炭素粒子の回収量および収率、ならびに、上記XRD定量法により求めたダイヤモンドの合計回収量および収率を下記表1に示す。

[0053] ≪実験例3≫

本実験例では、原料物質として、質量 2.52kg 、密度 $1.60\text{g}/\text{cm}^3$ のTNT成型体を質量 6.30kg 、密度 $1.59\text{g}/\text{cm}^3$ のTNT成型体（中国化薬製TNTの円柱形溶填物、直径 10cm ×長さ 50cm ）に変更したこと、爆発性物質であるヒドラジン系液体爆薬の使用量を 0.93kg から 2.17kg に変更したこと、冷却材である蒸留水の使用量を 200L から 220L に変更したこと以外は、実験例1と同様にして、 $16\mu\text{m}$ 篩通過分 257.4g 、 $32\mu\text{m}$ 篩通過分 531.8g および $100\mu\text{m}$ 篩通過分 336.4g の炭素粒子を得た。炭素粒子の合計回収量は、 1125

． 6 g であった。本実験例における実験内容、炭素粒子の合計回収量および収率、ならびに、上記 X R D 定量法により求めたダイヤモンドの合計回収量および収率を下記表 1 に示す。

[0054] 得られた炭素粒子のうち、16 μm 篩通過分の透過型電子顕微鏡写真を図 2 に示し、100 μm 篩通過分の X 線回折チャートを図 3 に示す。図 2 の左写真から、粒径約 4.1 nm の炭素粒子を観察することができる。また、図 2 の右写真から、粒径約 9.5 nm の炭素粒子を観察することができる。

[0055] [表 1]

		実験例 1 (3#2)	実験例 2 (3#3)	実験例 3 (3#4)
原料物質	種類	TNT	TNT	TNT
	質量(kg)	2.52	3.82	6.30
	体積(cm^3)	1580	2380	3960
	密度(g/cm^3)	1.60	1.61	1.59
爆発性物質	種類	NH+HH ¹⁾	NH+HH ¹⁾	NH+HH ¹⁾
	質量(kg)	0.93	1.29	2.17
冷却容器	容量(L)	200	200	200
冷却材	容量(L)	200	200	220
爆発チャンバー	内容積(m^3)	30	30	30
	残留酸素ガス量(g)	25.5	25.5	25.5
炭素粒子	16 μm 篩通過分(g)	104.5	192.1	257.4
	32 μm 篩通過分(g)	243.9	356.5	531.8
	100 μm 篩通過分(g)	144.1	222.2	336.4
	合計回収量(g)	492.5	770.8	1125.6
	収率(質量%) ²⁾	19.5	20.2	17.9
ダイヤモンド	合計回収量(g)	231.1	432.0	616.5
	収率(質量%) ³⁾	9.2	11.3	9.8

¹⁾ 硝酸ヒドラジン($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2 \cdot \text{HNO}_3$)と抱水ヒドラジン($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)を質量比 3:1 で混合したヒドラジン系液体爆薬

²⁾ 収率(%) = $100 \times (\text{炭素粒子の合計回収量(g)} / [\text{原料物質の質量(kg)} \times 1000])$

³⁾ 収率(%) = $100 \times (\text{ダイヤモンドの合計回収量(g)} / [\text{原料物質の質量(kg)} \times 1000])$

[0056] 表 1 から、火薬系原料の TNT とヒドラジン系液体爆薬を併用しても、爆轟法によりダイヤモンドとグラファイト質の炭素を含む炭素粒子を製造できることがわかる。しかも、得られた炭素粒子は、従来品に比べて、ダイヤモンドの含有割合が高い炭素粒子である。実際、ダイヤモンドの収率は、9.2%～11.3%という高い値である。これに対し、非特許文献 1 の表 2 によれば、従来法におけるダイヤモンドの収率は、TNT を単独で用いた場合に 2.8%、TNT と RDX を併用した場合に 4.1%～8.3%、TNT と H

MXを併用した場合に3.75～8.2%である。それゆえ、火薬系原料と液体爆薬を併用する本発明の製造方法によれば、火薬系原料を単独で用いるか、あるいは、火薬系原料と固体爆薬を併用する従来法に比べて、ダイヤモンドの収率が向上することがわかる。

[0057] 本発明を特定の態様を参照して詳細に説明したが、本発明の精神と範囲を離れることなく様々な変更および修正が可能であることは、当業者にとって明らかである。

なお、本出願は、2014年5月30日付けで出願された日本特許出願（特願2014-113057）に基づいており、その全体が引用により援用される。

産業上の利用可能性

[0058] 本発明の製造方法によれば、爆轟法により火薬系原料からダイヤモンドを収率よく製造することができる。それゆえ、本発明の製造方法は、ダイヤモンドの優れた特性を活かした用途に関連する様々な分野で多大の貢献をなすものである。

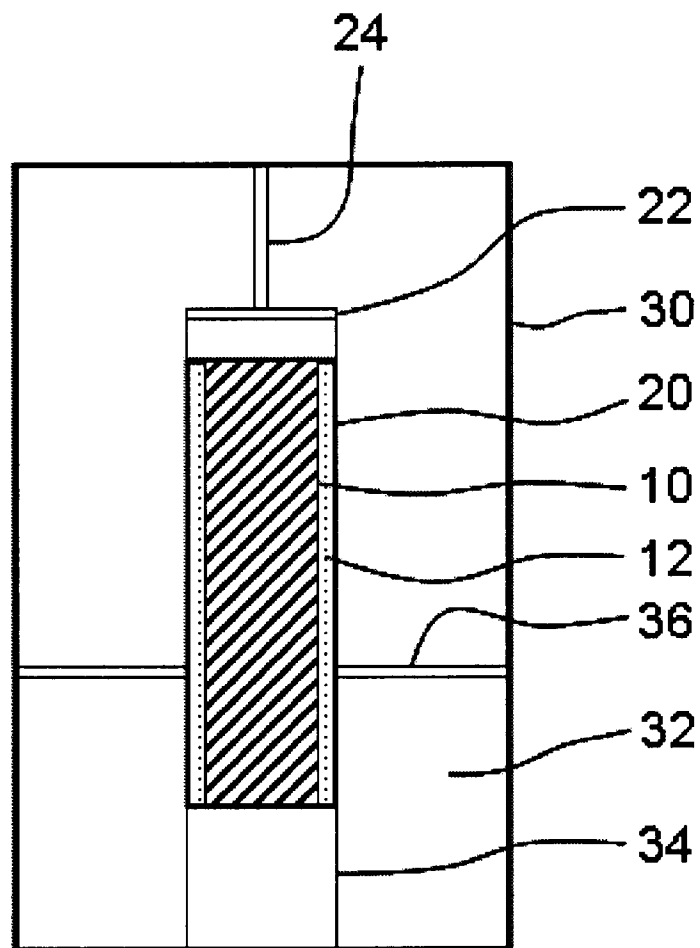
符号の説明

- [0059] 10 原料物質
12 爆発性物質
20 爆発容器
22 伝爆薬
24 雷管や導爆線
30 冷却容器
32 冷却材
34 架台
36 穴あき円板

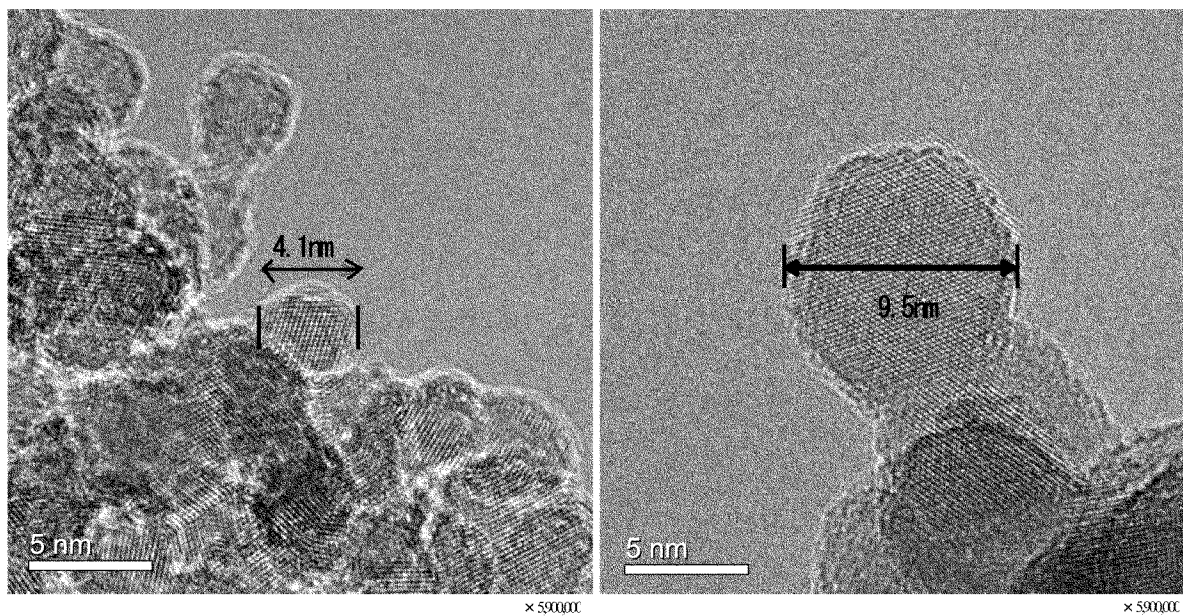
請求の範囲

- [請求項1] 爆轟法により炭素粒子を製造する方法であって、3個以上のニトロ基を有する芳香族化合物を含む原料物質の周囲に常温・常圧で液体である爆発性物質を配置する工程と、前記爆発性物質を爆轟させる工程とを含むことを特徴とする製造方法。
- [請求項2] 前記原料物質が、トリニトロトルエン、シクロトリメチレントリニトラミン、シクロテトラメチレンテトラニトラミン、四硝酸ペンタエリスリトールおよびトリニトロフェニルメチルニトラミンよりなる群から選択される少なくとも1種を含む請求項1に記載の製造方法。
- [請求項3] 前記爆発性物質が、ヒドラジンと硝酸ヒドラジンとの混合物、ヒドラジンと硝酸アンモニウムとの混合物、ニトロメタン、およびヒドラジンとニトロメタンとの混合物よりなる群から選択される少なくとも1種を含む請求項1に記載の製造方法。
- [請求項4] 前記原料物質と前記爆発性物質をチャンバー内に装填した状態で前記爆轟を行う請求項1に記載の製造方法。
- [請求項5] 前記チャンバー内の雰囲気を実質的に酸素ガスを含まない請求項4に記載の製造方法。
- [請求項6] 前記チャンバー内で前記原料物質と前記爆発性物質との周囲に冷却材を配置する請求項4に記載の製造方法。
- [請求項7] 前記冷却材が実質的に酸化性物質を発生しない物質である請求項6に記載の製造方法。
- [請求項8] 前記爆轟工程で得られた残渣から炭素粒子を回収する工程をさらに含む請求項1～7のいずれか1項に記載の製造方法。

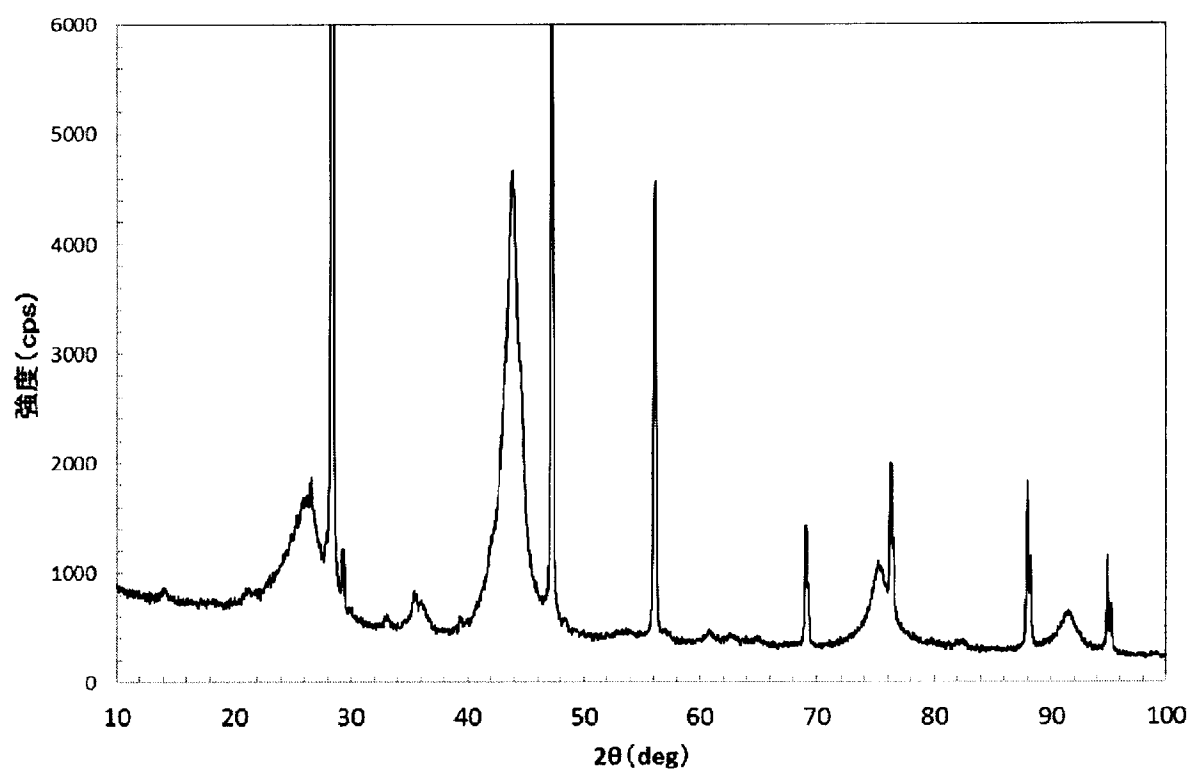
[図1]



[図2]

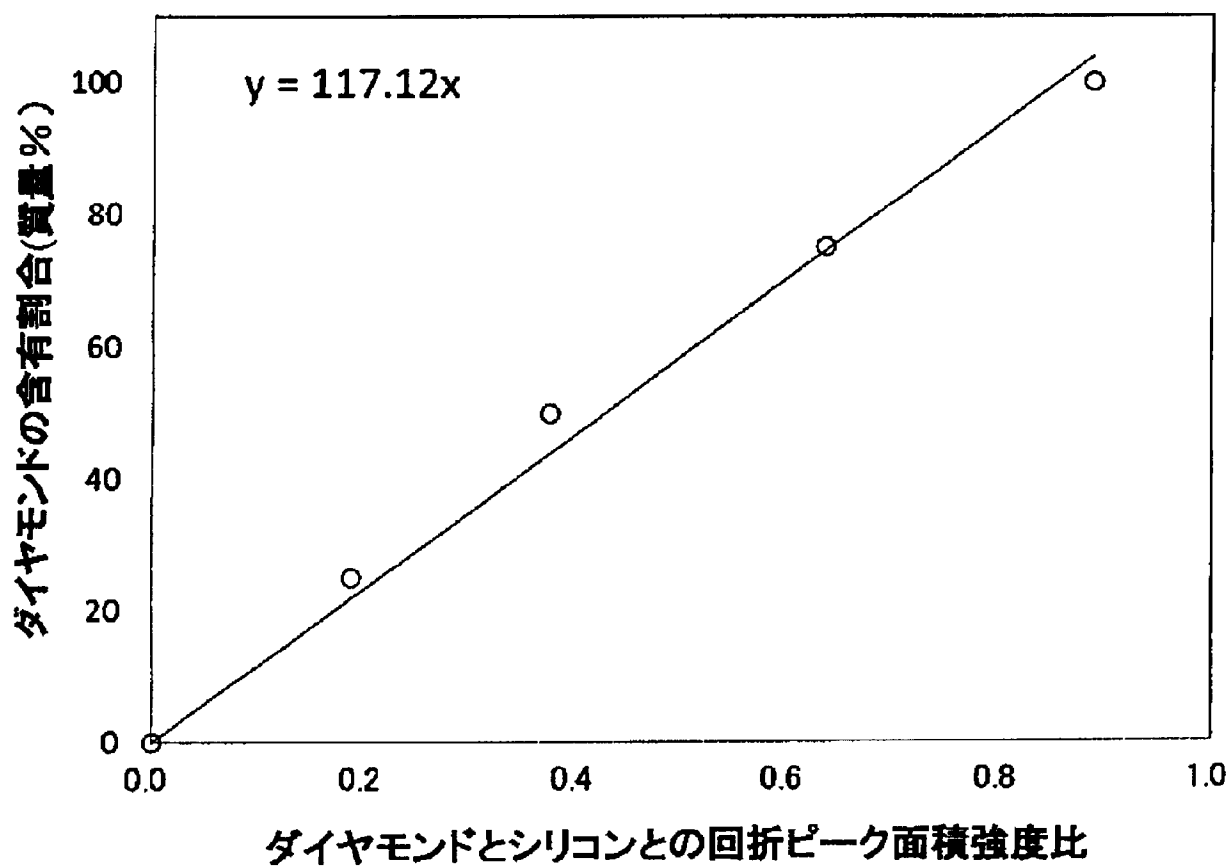


[図3]



[図4]

ダイヤモンドの検量線



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/065220

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B31/06(2006.01) i

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)

C01B31/00-31/34

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

JSTPlus/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 2012-135718 A (Vision Development Co., Ltd.), 19 July 2012 (19.07.2012), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2012-170913 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 10 September 2012 (10.09.2012), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2007-269576 A (NOF Corp.), 18 October 2007 (18.10.2007), entire text (Family: none)	1-8

☒ 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
07 August 2015 (07.08.15)

Date of mailing of the international search report
18 August 2015 (18.08.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/065220

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2006/075763 A1 (Hiroshi ISHIZUKA), 20 July 2006 (20.07.2006), entire text & JP 5325387 B & US 2009/0175776 A1 & WO 2006/075763 A1 & EP 1837307 A1 & CA 2594669 A & KR 10-2007-0104588 A & CN 101115680 A & RU 2007130690 A & KR 10-1107916 B	1-8
A	JP 2006-102656 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 20 April 2006 (20.04.2006), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2005-289677 A (NOF Corp.), 20 October 2005 (20.10.2005), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 3-271109 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 03 December 1991 (03.12.1991), entire text (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C01B31/06(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. C01B31/00-31/34

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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/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 2012-135718 A（ビジョン開発株式会社）2012.07.19, 全文（ファミリーなし）	1 - 8
A	JP 2012-170913 A（日本化薬株式会社）2012.09.10, 全文（ファミリーなし）	1 - 8
A	JP 2007-269576 A（日本油脂株式会社）2007.10.18, 全文（ファミリーなし）	1 - 8

☒ 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

0 7 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 8 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

廣野 知子

4 G

9 2 6 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

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 請求項の番号
A	WO 2006/075763 A1 (石塚 博) 2006. 07. 20, 全文 & JP 5325387 B & US 2009/0175776 A1 & WO 2006/075763 A1 & EP 1837307 A1 & CA 2594669 A & KR 10-2007-0104588 A & CN 101115680 A & RU 2007130690 A & KR 10-1107916 B	1 - 8
A	JP 2006-102656 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2006. 04. 20, 全文 (ファミリーなし)	1 - 8
A	JP 2005-289677 A (日本油脂株式会社) 2005. 10. 20, 全文 (ファミリーなし)	1 - 8
A	JP 3-271109 A (工業技術院長) 1991. 12. 03, 全文 (ファミリーなし)	1 - 8