

(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
2020年5月7日(07.05.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/090240 A1

(51) 国際特許分類:

C01B 21/064 (2006.01) C08K 3/38 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01) C08L 101/00 (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/035695

(22) 国際出願日: 2019年9月11日(11.09.2019)

(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 2018-203104 2018年10月29日(29.10.2018) 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). テクナ・プラズマ・システムズ・インコーポレーテッド(TEKNA PLASMA SYSTEMS INC.) [CA/CA]; JIL2T9 ケ

ベック・シャープブルック・インダストリアル・ブールバード・2935 Quebec (CA).

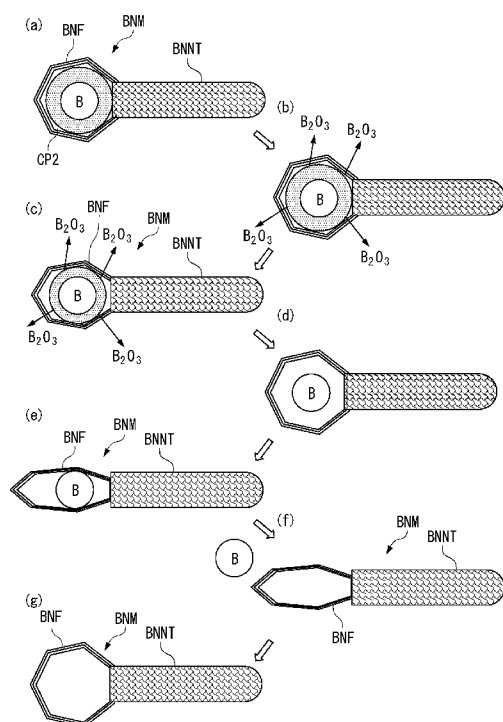
(72) 発明者: 岡井 誠(OKAI, Makoto); 〒3608577 埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金属株式会社グローバル技術革新センター内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 大場 充, 外 (OBA, Mitsuru et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町1丁目4番3号 KMビル8階 大場国際特許事務所 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, 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,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING BORON NITRIDE NANOMATERIAL, BORON NITRIDE NANOMATERIAL, METHOD FOR PRODUCING COMPOSITE MATERIAL, COMPOSITE MATERIAL, AND METHOD FOR PURIFYING BORON NITRIDE NANOMATERIAL

(54) 発明の名称: 窒化ホウ素ナノ物質の製造方法および窒化ホウ素ナノ物質、複合材料の製造方法および複合材料、ならびに窒化ホウ素ナノ物質の精製方法



(57) Abstract: [Problem] To provide a method for producing a boron nitride nanomaterial, the method making it possible to more reliably remove boron from a boron nitride composition that includes boron, the boron nitride composition being produced using, e.g., thermal plasma vapor deposition. [Solution] This method for producing a boron nitride nanomaterial in which boron grains are encapsulated in boron nitride fullerene; an oxidation treatment step for forming boron oxide on at least the surface layer of the boron grains by exposing the boron nitride nanomaterial to an oxidizing environment; and a mechanical shock application step for applying mechanical shock to remove the boron grains in the boron nitride nanomaterial that has undergone the oxidation treatment step, the boron nitride nanomaterial being immersed in a solvent that dissolves boron oxide.

WO 2020/090240 A1

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 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約 : 【課題】例えば熱プラズマ気相成長法を用いて製造された、ホウ素を含む窒化ホウ素組成物からホウ素をより確実に除去できる窒化ホウ素ナノ物質の製造方法を提供すること。【解決手段】本発明の窒化ホウ素ナノ物質の製造方法は、窒化ホウ素フラーレン中にホウ素粒が内包された窒化ホウ素ナノ物質を生成するナノ物質生成工程と、窒化ホウ素ナノ物質を酸化環境に曝すことでホウ素粒の少なくとも表層に酸化ホウ素を形成する酸化処理工程と、酸化ホウ素を溶解する溶媒中に浸漬される、酸化処理工程を経た窒化ホウ素ナノ物質に、ホウ素粒を除去するための機械的衝撃を与える機械的衝撃付与工程と、を備える。

明 細 書

発明の名称：

窒化ホウ素ナノ物質の製造方法および窒化ホウ素ナノ物質、複合材料の製造方法および複合材料、ならびに窒化ホウ素ナノ物質の精製方法

技術分野

[0001] 本発明は、窒化ホウ素フラーレンを有する窒化ホウ素ナノ物質が、窒化ホウ素フラーレン中にホウ素粒が内包された状態にて生成されたとき、当該内包されたホウ素粒が除去された窒化ホウ素ナノ物質を得る方法に関する。

背景技術

[0002] 窒化ホウ素ナノチューブ (Boron Nitride Nanotubes : B N N T) は、カーボンナノチューブ (Carbon Nano Tube : C N T) に似た構造を持つナノ繊維材料であり、樹脂材料、金属材料などとの複合材料のフィラーとして利用可能な材料として知られている。また、窒化ホウ素ナノチューブは、アーク放電法、気相成長法、C N T 置換法、ボールミル法、レーザアブレーション法等により製造できることが報告されている。

これらの製造方法は、窒化ホウ素ナノチューブを効率よく大量生産することが困難であったが、近年、非特許文献 1、2 に記載されているような、熱プラズマ気相成長法 (Thermal plasma vapor growth method) による製造方法が提案された。この方法によれば、窒化ホウ素ナノチューブの効率のよい大量生産が可能になると期待されている。

先行技術文献

非特許文献

[0003] 非特許文献1 : Hydrogen-Catalyzed, Pilot-Scale Production of Small-Diameter Boron Nitride Nanotubes and Their Macroscopic Assemblies, ACS Nano, vol.8, no.6, pp.6211-6220 (2014)

非特許文献2 : Hydrogen-Catalyzed, Pilot-Scale Production of Small-Diameter Boron Nitride Nanotubes and Their Macroscopic Assemblies, ACS Nano

N0, vol.8, no.6, pp.6211-6220 (2014), Supporting Information

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 非特許文献1、2に記載されているように、熱プラズマ気相成長法を用いて窒化ホウ素ナノチューブを製造すると、空間に析出したホウ素を起点に窒化ホウ素ナノチューブが成長するとともに、ホウ素の周囲には、窒化ホウ素ナノチューブに性質が似た窒化ホウ素フラーレン (Boron Nitride Fullerene : BNF) が形成される。つまり、熱プラズマ気相成長法によれば、ホウ素 (B) を内包する窒化ホウ素フラーレンと前記ホウ素を起点に成長した窒化ホウ素ナノチューブとを構成要素とする窒化ホウ素ナノ物質が得られる。なお、本明細書において、特に断わりのない限り単に「ホウ素 (B)」、「ホウ素」または「B」と記すホウ素は、以下の意味を有する。これらは、BNNTの製造過程で窒素と反応することなくBNF内部に残留した単体の元素として存在するホウ素であって、BNNTまたはBNFを形成する窒化ホウ素、つまり化合物として存在するホウ素と区別される。

窒化ホウ素ナノ物質を複合材料のフィラーとして用いると、窒化ホウ素フラーレンに含まれるホウ素は、複合材料において材料欠陥の起点になるおそれがある。そのため、フィラーとしては、窒化ホウ素フラーレンからホウ素が除去された窒化ホウ素ナノ物質であることが好ましい。

窒化ホウ素ナノ物質からホウ素を除去する方法について、非特許文献1、2は、熱プラズマ気相成長法によって得た窒化ホウ素ナノ物質を熱処理してホウ素を酸化させた後、生成された酸化ホウ素を水またはアルコールなどの溶媒に溶解してホウ素を除去することを提案している。

[0005] しかし、本願発明者の検討によれば、非特許文献1、2が提案するホウ素除去方法では、ホウ素が十分に酸化されず、酸化されなかったホウ素が除去されない可能性のあることが明らかになった。つまり、非特許文献1、2の提案では、熱処理によりホウ素の表面からある深さまでの表層は酸化されるが、それよりも深い中心部分は酸化されずにホウ素 (B) のままで窒化ホウ

素フラーレンの中に残る可能性があった。したがって、非特許文献1, 2の
ホウ素除去方法によれば、表層に位置する酸化ホウ素を溶媒に溶解して除去
できるが、酸化ホウ素よりも内層のホウ素（B）は水またはアルコールなど
の溶媒に対する溶解度が小さいため溶解除去できない可能性があった。

そこで、本発明は、例えば熱プラズマ気相成長法を用いて製造された、窒
化ホウ素ナノ物質からホウ素をより確実に除去できる窒化ホウ素ナノ物質の
製造方法および窒化ホウ素ナノ物質を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の窒化ホウ素ナノ物質の製造方法は、窒化ホウ素フラーレン中にホ
ウ素粒が内包された窒化ホウ素ナノ物質を生成するナノ物質生成工程と、窒
化ホウ素ナノ物質を酸化環境に曝すことでホウ素粒の少なくとも表層に酸化
ホウ素を形成する酸化処理工程と、酸化ホウ素を溶解する溶媒中に浸漬され
る、酸化処理工程を経た窒化ホウ素ナノ物質に、ホウ素粒を除去するための
機械的衝撃を与える機械的衝撃付与工程と、を備えることを特徴とする。

[0007] 本発明の機械的衝撃付与工程は、好ましくは、機械的衝撃を繰り返し与え
る。

また、本発明の機械的衝撃付与工程において、好ましくは、窒化ホウ素ナ
ノ物質、溶媒および衝撃媒体を含む混合物を攪拌することにより機械的衝撃
を与える。

[0008] 本発明の酸化処理工程において、好ましくは、窒化ホウ素ナノ物質を酸化
性雰囲気下で熱処理する。この熱処理は、好ましくは、700～900℃の
温度範囲で行われる。

[0009] 本発明の製造方法において、好ましくは、機械的衝撃付与工程を経た窒化
ホウ素ナノ物質を、酸化ホウ素を溶解する溶媒中で洗浄する洗浄工程をさら
に備える。

[0010] 本発明は、酸化ホウ素からなる外層と外層に取り囲まれるホウ素からなる
内層とからなる複合粒子または酸化ホウ素からなる単一粒子を内包する窒化
ホウ素フラーレンを有する窒化ホウ素ナノ物質から、複合粒子または単一粒

子を取り除く精製方法を提供する。この精製方法は、酸化ホウ素を溶解する溶媒中に浸漬された窒化ホウ素ナノ物質に、機械的衝撃を与えることを特徴とする。

[0011] 以上の製造方法、精製方法で得られる窒化ホウ素フラーレンを含む窒化ホウ素ナノ物質は、X線光電子分光分析で測定したときのホウ素含有量が18.0質量%以下であることを特徴とする。ここでいうホウ素含有量とは、単体として存在するホウ素および酸化ホウ素の一方または双方に由来するものをいう。

[0012] また、窒化ホウ素フラーレンを有する窒化ホウ素ナノ物質を金属材料または樹脂材料に分散させる複合材料の製造方法を提供する。この複合材料の製造方法における窒化ホウ素ナノ物質は、複合粒子または単一粒子を内包する窒化ホウ素フラーレンを有する窒化ホウ素ナノ物質を酸化ホウ素を溶解する溶媒中に浸漬し、窒化ホウ素ナノ物質に機械的衝撃を与え、複合粒子または単一粒子を取り除く工程を経て得られる。

複合粒子は、酸化ホウ素からなる外層と外層に取り囲まれるホウ素からなる内層とからなる。また、単一粒子は、酸化ホウ素からなる。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、窒化ホウ素フラーレン中にホウ素粒が内包された状態にて窒化ホウ素ナノ物質が生成されたとき、ホウ素粒の少なくとも表層に酸化ホウ素を形成した窒化ホウ素ナノ物質に、酸化ホウ素を溶解する溶媒中で機械的衝撃が与えられる。これにより、窒化ホウ素フラーレンからホウ素を効率的に溶出および放出の一方又は双方により低減し、好ましくは完全に除去することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明の一実施形態に係る、窒化ホウ素ナノ物質の製造方法の手順を示すフロー図である。

[図2]熱プラズマ気相成長法で生成された窒化ホウ素ナノ物質の透過電子顕微鏡写真であり、(a)および(b)は異なる視野を示している。

[図3]熱プラズマ気相成長法で生成された窒化ホウ素ナノ物質の透過電子顕微鏡写真であり、(a)および(b)は異なる視野を示している。

[図4]熱プラズマ気相成長法で生成される窒化ホウ素ナノ物質の三つの構成要素を示す図である。

[図5]熱処理工程における窒化ホウ素ナノ物質の挙動を模式的に示す図である。

[図6]機械的衝撃付与工程における窒化ホウ素フラーレンの挙動を示す図である。

[図7]本実施例における、熱処理、ビーズミル処理およびエタノール濯ぎ処理を順に経た後の窒化ホウ素ナノ物質の透過型電子顕微鏡写真であり、(a)および(b)は異なる視野を示している。

[図8]実施例および比較例の結果を示す表である。

[図9]比較例に係る窒化ホウ素ナノ物質の透過型電子顕微鏡写真であり、(a)および(b)は異なる視野を示している。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、添付図面を参照しながら、本発明の一実施形態に係る窒化ホウ素ナノ物質の製造方法について説明する。

本実施形態に係る製造方法は、図1に示すように、窒化ホウ素ナノ物質を生成するナノ物質生成工程(S101)と、生成された窒化ホウ素ナノ物質の酸化処理工程(S103)と、酸化処理された窒化ホウ素ナノ物質からホウ素(B)を除去するための機械的衝撃付与工程(S105)と、好ましい工程として機械的衝撃力が付与された窒化ホウ素ナノ物質の洗浄工程(S107)と、を備えている。本実施形態に係る製造方法は、酸化処理工程の後に機械的衝撃付与工程を行うことにより、窒化ホウ素フラーレンからホウ素を効率よく除去するところに特徴を有している。また、本実施形態に係る製造方法は、好ましくは、窒化ホウ素ナノ物質の酸化処理工程における保持温度が非特許文献1, 2に比べて高く設定されるところに特徴を有している。

以下、本実施形態に係る製造方法の各工程を順に説明する。

[0016] [窒化ホウ素ナノ物質の生成工程 (図1 S101)]

本実施形態において、熱プラズマ気相成長法 (Thermal plasma vapor growth method) により窒化ホウ素ナノ物質が生成される。熱プラズマ気相成長法は、非特許文献1, 2に詳しく記載されているのでその説明を省略し、ここでは生成される窒化ホウ素ナノ物質について説明する。

[0017] 熱プラズマ気相成長法で生成された窒化ホウ素ナノ物質は、窒化ホウ素ナノチューブと不純物として粒状のホウ素を含む窒化ホウ素フラーレンを有する。本実施形態はこのホウ素を窒化ホウ素フラーレンから除去することを目的とする。

熱プラズマ気相成長法で生成された窒化ホウ素ナノ物質の透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope; TEM) による写真を、図2および図3に示す。

[0018] 図2 (a) において、糸状に見えるものが窒化ホウ素ナノチューブ201であり、中が詰まった粒状に見えるのがホウ素202である。ここでは、グレーが濃く示されていればホウ素が存在しており、図示を省略する窒化ホウ素フラーレンの中が詰まって見えると表現している。以降も同様である。窒化ホウ素ナノチューブは、一本単独で存在することは稀で、ほとんどの場合、数本から数十本の窒化ホウ素ナノチューブが束 (バンドル) として存在する。さらに、バンドルは他のバンドルと複雑に絡み合っているのが一般的である。

図2 (b) は、図2 (a) とは異なる視野の透過型電子顕微鏡写真である。図2 (a) と同様に、糸状に見えるものが窒化ホウ素ナノチューブ301であり、中が詰まった粒状に見えるものが、ホウ素302である。

[0019] 図3 (a) は図2 (a), (b) よりも高倍率の透過型電子顕微鏡写真である。同様に、糸状に見えるものが窒化ホウ素ナノチューブ401であり、中が詰まった粒状に見えるものが、ホウ素402である。ホウ素402は、線状物質で覆われているように見える。

図3 (b) は、図2 (a), (b), 図3 (a) よりも高倍率でホウ素粒

子を捉えた透過型電子顕微鏡写真である。ホウ素501は、窒化ホウ素フラーレン502に内包されている。窒化ホウ素フラーレン502は、複数の層から構成される。さらに、窒化ホウ素フラーレン502の表面には、窒素、ホウ素、水素から構成されたアモルファス成分503が付着している。窒化ホウ素フラーレン502は、閉じた楕円球状の形態を有し、その内部にはホウ素501が密に收容されている。図3(b)には明示されていないが、窒化ホウ素フラーレン502にはその内部と外部を貫通する欠陥が不可避免的に存在し、そこから酸素が内部に侵入して、内包されたホウ素を表面から中心部に向かって徐々に酸化させる。

[0020] 熱プラズマ気相成長法を用いて窒化ホウ素ナノチューブを製造しようとすると、空間に析出したホウ素を起点に窒化ホウ素ナノチューブ(BNNT)が成長するとともに、ホウ素の周囲には、窒化ホウ素ナノチューブに性質が似た窒化ホウ素フラーレン(BNF)が形成される。通常、熱プラズマ気相成長法により製造される窒化ホウ素ナノ物質(BNM)の構成要素には図4に示すように次の三種類がある。構成要素SE1はホウ素(B)を内包する窒化ホウ素フラーレンBNFの単体からなる。構成要素SE2はホウ素(B)を内包する窒化ホウ素フラーレンBNFと当該窒化ホウ素フラーレンBNFに連なる窒化ホウ素ナノチューブBNNTとからなる。構成要素SE3は窒化ホウ素ナノチューブBNNTの単体からなる。構成要素SE1~SE3は互いに独立して存在している。図4に示した窒化ホウ素ナノ物質の各構成要素の存在比率は、実際の窒化ホウ素ナノ物質のそれを必ずしも正確に反映したものではない。本発明においてホウ素を除去する対象物は、少なくとも構成要素SE1および構成要素SE2のいずれか一方または双方を含む窒化ホウ素ナノ物質(BNM)である。窒化ホウ素ナノ物質(BNM)の製造方法は熱プラズマ気相成長法に限定されない。

[0021] [窒化ホウ素ナノ物質の酸化処理工程(図1 S103)]

次に、窒化ホウ素ナノ物質は窒化ホウ素フラーレンを伴って酸化処理工程に供される。この酸化処理は、酸化環境に曝すことで窒化ホウ素フラーレン

に含まれるホウ素を酸化することを目的として行われる。また、この酸化処理は、窒化ホウ素フラーレンに生成当初より存在する欠陥を拡大させることを目的として行われる。酸化の推進および欠陥拡大のためには、酸化処理工程における保持温度を高め設定することが推奨される。以下、酸化処理工程の具体的な内容を説明する。

[0022] <酸化処理工程の目的>

酸化処理工程は、ホウ素を酸化することを目的とするが、窒化ホウ素フラーレンに内包される粒状のホウ素の全体を酸化して酸化ホウ素にすることは容易ではない。それは、ホウ素の中心に向かうほど酸素が侵入しにくいためであり、中心部分には酸化されないホウ素が残留し易い。したがって、本実施形態の酸化処理工程において、次の機械的衝撃付与工程におけるホウ素の除去の観点からはホウ素の全体を酸化することが最も好ましいが、ホウ素の少なくとも一部が酸化されるが、一部のホウ素が酸化されないまま残ることを許容する。一例として、酸化処理工程において、ホウ素粒子の体積の1/2以上が酸化されていることが好ましく、さらにホウ素粒子の体積の3/4以上が酸化されていることがより好ましい。

[0023] ホウ素を酸化して生成した酸化ホウ素を溶融させるとホウ素の除去に更に有利であるので、その点について説明する。ホウ素を酸化処理して生成した酸化ホウ素は、ホウ素に対して体積膨張する。酸化ホウ素の融点は450℃程度であるから酸化処理温度を450℃以上に設定すると酸化ホウ素はフラーレン内部で溶融する。溶融した酸化ホウ素の一部はフラーレン内部に保持しきれなくなり、欠陥を通じて窒化ホウ素フラーレンの外部に排出溶出されてその外表面に被着するものと考えられる。窒化ホウ素フラーレン外部の酸化ホウ素は、内部に留まる酸化ホウ素に比べて更に容易に溶融により除去することができる。

[0024] 前述したとおり酸化処理工程は、ホウ素の酸化に加えて、窒化ホウ素フラーレンに生成当初より存在する欠陥を拡大させることを目的とする。次の機械的衝撃付与工程において、窒化ホウ素フラーレンの内部のホウ素を拡大さ

れた欠陥を通じて外部に放出することで、ホウ素の除去が促進されると考えられる。なお、本明細書において、酸化ホウ素が溶解された後に窒化ホウ素フラーレンの外部に出ることを溶出いい、固体のホウ素が窒化ホウ素フラーレンの外部に出ることを放出というものとする。

窒化ホウ素フラーレンの欠陥は窒化ホウ素ナノ物質が生成された当初から不可避免的に存在するが、ホウ素の窒化ホウ素フラーレンからの除去を効率よく行うことを考慮すると、当初から存在する欠陥を更に拡大させることが望ましい。酸化処理工程において、熱処理温度が高いほど生成当初より存在する欠陥の拡大が容易である。欠陥の拡大に好適な熱処理温度は800℃以上である。

[0025] 窒化ホウ素フラーレンの欠陥の拡大は、ホウ素の酸化によっても生じる。つまり、ホウ素が酸化されると体積膨張が生じ、内側から外側に向けて窒化ホウ素フラーレンに応力が付与される。これにより、当初より存在する欠陥が拡大される。

[0026] <熱処理雰囲気>

酸化処理工程はホウ素を酸化することが目的であることから、その処理は酸化環境の一例である酸化性雰囲気下における加熱により行われる。酸化性雰囲気の典型例は大気であるが、大気よりも酸素を多く含む雰囲気で熱処理することもできるし、大気よりも酸素を少なく含む雰囲気で熱処理することもできる。同じ保持温度で熱処理を行うこととすれば、酸素を多く含む雰囲気で熱処理をする方が、短い時間で所望する酸化状態を得ることができる。

[0027] <熱処理温度>

熱処理温度は、ホウ素を酸化しうる温度とするが、温度が低ければ熱処理時間が長くなるので、700℃から900℃の温度範囲とするのが好ましい。例えば、処理温度が700℃の場合は、処理時間は5時間が適当であり、処理温度が900℃の場合は、処理時間は1時間が適当である。700℃未満では熱処理時間が長くなり過ぎるため好ましくない。900℃を超えると一部の窒化ホウ素ナノチューブが燃焼して収率が低下するため好ましくない

。

[0028] 完全な結晶構造を有する窒化ホウ素ナノ物質の大気中における燃焼温度は少なくとも1000℃以上であると解されている。これに対して、結晶欠陥の多い窒化ホウ素ナノチューブは、700℃から900℃の温度で燃焼する。そのため、この温度範囲で熱処理することは、結晶欠陥の多い窒化ホウ素ナノチューブを燃焼により除去し、より結晶性の高い窒化ホウ素ナノチューブを選択できる効果を奏する。

[0029] ここで、熱処理は昇温領域、温度の保持領域および降温領域という一連の経過を辿るが、本実施形態における熱処理温度とは、保持領域における温度をいう。もっとも、保持領域における温度は厳密に一定である必要はなく、所定の範囲で昇降してもよい。

[0030] 窒化ホウ素ナノ物質は、酸化の過程で質量が増加する要素と質量が減少する要素を備えており、これらが相殺されることで約30%だけ質量が増加する。質量が増加する要素としては、ホウ素の酸化が掲げられる。質量が減少する要素としては、窒化ホウ素ナノチューブや窒化ホウ素フラーレンの欠陥部分の燃焼による消失、および、当初より存在するアモルファス成分の燃焼による消失が考えられる。

[0031] 図5は窒化ホウ素ナノ物質を代表して図4の構成要素SE2である窒化ホウ素ナノ物質BNMを示す。図5を参照して、酸化処理工程における窒化ホウ素ナノ物質の挙動をBNM（構成要素SE2）について説明する。

図5（a）に示すように、構成要素SE2に係る窒化ホウ素ナノ物質BNMは、窒化ホウ素ナノチューブBNNTと窒化ホウ素フラーレンBNFを備えており、酸化処理前は窒化ホウ素フラーレンBNFの内部には粒状のホウ素Bが存在している。

[0032] 酸化処理がはじまると、窒化ホウ素フラーレンBNFを通過してきた酸素がホウ素Bの表面から内部に向けて拡散し、ホウ素Bの表層には酸化ホウ素 B_2O_3 が生成される。これにより、ホウ素Bは、図5（b）に示すように、酸化ホウ素からなる外層と外層に取り囲まれるホウ素からなる内層とからな

る複合粒子CP1になる。複合粒子CP1は、酸化処理前のホウ素Bよりも体積が増え、窒化ホウ素フラーレンBNFの内側から外側に向けて圧力を加える。この圧力は、窒化ホウ素フラーレンBNFにひずみを与えることで、当初より存在する欠陥を拡大する。

[0033] 酸化ホウ素の融点は450℃程度であるから熱処理温度が700～900℃であれば、生成される酸化ホウ素は酸化処理工程の過程で溶融する。溶融するのは複合粒子CPの表面近傍の範囲の酸化ホウ素である。溶融した酸化ホウ素 B_2O_3 の一部は、窒化ホウ素フラーレンBNFの欠陥を通じて窒化ホウ素フラーレンBNFの外部に溶出され、窒化ホウ素フラーレンBNFの外周面に被着する。なお、この酸化ホウ素の図示は省略される。溶出される以外の酸化ホウ素は窒化ホウ素フラーレンの内部に留まる。溶融した酸化ホウ素は、酸化処理を終えて融点未満の温度になると凝固する。

[0034] 酸化処理の過程で、窒化ホウ素ナノチューブ自体は、物理的および化学的な変化を起こさないが、前述したように、結晶欠陥の多い窒化ホウ素ナノチューブは燃焼して消失する。

[0035] 以上の通りであり、酸化処理を終えた低純度窒化ホウ素ナノ物質は、図5(c)に示すように、窒化ホウ素ナノチューブBNNTと窒化ホウ素フラーレンBNFを備えており、窒化ホウ素フラーレンBNFの内部には複合粒子CP2が存在し、その内部には図5(b)に示すホウ素Bより小さい未酸化のホウ素Bが残留している。また、窒化ホウ素フラーレンBNFの外周面には図示を省略する酸化ホウ素 B_2O_3 が被着している。この窒化ホウ素ナノ物質が次の機械的衝撃付与工程における処理対象物である。

なお、以上では酸素を含む気体からなる酸化環境に窒化ホウ素ナノ物質を曝して熱処理する例を示すが、液体からなる酸化環境に窒化ホウ素ナノ物質を曝すことでホウ素を酸化してもよい。

[0036] [機械的衝撃付与工程 (図1 S105)]

機械的衝撃付与工程は、窒化ホウ素フラーレンからホウ素および酸化ホウ素を除去して精製することを目的として行われる。機械的衝撃付与工程は、

酸化ホウ素を溶解できる溶媒を有する湿式環境下で行うことが好ましい。酸化ホウ素はエタノール、メタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、あるいは水に溶解する。溶媒は酸化ホウ素およびホウ素を溶解できるものを使用することが好ましい。ホウ素の除去は、以下の三つの要素が関連して実現される。

要素1：複合粒子に機械的衝撃力が媒体を介して繰り返し付与されることにより、酸化ホウ素の溶媒への溶解が促進される。

要素2：窒化ホウ素フラーレンの中に酸化されていないホウ素が残ったとしても、機械的衝撃力が繰り返し付与されることにより残留ホウ素が窒化ホウ素フラーレン内部で動く。動いているうちに残留ホウ素は窒化ホウ素フラーレンの同程度の大きさの欠陥、またはより大きな欠陥から窒化ホウ素フラーレン外部に放出される。

要素3：窒化ホウ素フラーレンの外部に放出されたホウ素は溶媒中において機械的衝撃力を受けて酸化されやすくなり、最終的にホウ素の全てが溶媒に溶解しやすくなる。

[0037] 以上により、ホウ素を含む窒化ホウ素ナノ物質から、ホウ素を除去することが容易になり、実質的にホウ素を含まない窒化ホウ素ナノ物質を得ることが可能になる。

[0038] 機械的衝撃付与工程を行う機器としては、いわゆる微粉砕機、超微粉砕機を用いることができる。微粉砕機としては、遊星ミル（ボールミル）、振動ミルなどの容器駆動型ミルの他にジェットミルを用いることができる。また、超微粉砕機としては、アトライタ、ビーズミルなどの媒体攪拌ミルを用いることができる。

[0039] 機械的衝撃付与工程を行う機器としては、ビーズミル(Beads Mill)が好ましい。

ビーズミルとは、ビーズを粉砕媒体とする媒体攪拌ミルである。ビーズミルには乾式と湿式があるが、本実施形態には湿式のビーズミルが適用される。ビーズは、例えば遊星ミルに粉砕媒体として用いられるボールよりも、直

径が0.03～2mmと小径な球状の粉碎媒体である。ビーズの材質は、セラミックス、金属、ガラスの中から粉碎対象に応じて適宜定められるが、本実施形態においては、 ZrO_2 （ジルコニア）が好適に用いられる。

[0040] ビーズミルは、粉碎室（ベッセル）の中に粉碎対象物と液体を混合してなるスラリーとビーズとを入れて攪拌する。粉碎室の中には攪拌機構としてのディスクが設けられており、このディスクを高速回転させることで発生した遠心力によって、エネルギーが与えられたビーズが砕料対象を捕捉して機械的衝撃を繰り返し付与する。この遠心力によるエネルギーは、ビーズミルの機種、サイズなどによって異なるが、遊星ミルの数十～数百倍と著しく大きい。

[0041] 図6を参照して、機械的衝撃付与工程における窒化ホウ素ナノ物質BNMの挙動を説明する。

図6(a)、(b)に示すように、酸化処理を経たホウ素および酸化ホウ素を内包する窒化ホウ素フラーレンBNFを有する窒化ホウ素ナノ物質BNM（粉碎対象物）を例えばビーズミルに投入する。ビーズミルには酸化ホウ素を溶解できる溶媒が蓄えられており、窒化ホウ素ナノ物質はこの溶媒に浸漬される。溶媒、窒化ホウ素ナノ物質、および衝撃媒体であるビーズを含む混合物を収容した粉碎室が回転して混合物を攪拌することにより窒化ホウ素ナノ物質に機械的衝撃が付与される。窒化ホウ素フラーレンにはその内外を貫通する欠陥が設けられており、この欠陥を通じて窒化ホウ素フラーレンの内部に当該溶媒が浸入するので、複合粒子CP2の表層にある酸化ホウ素が溶解し、窒化ホウ素フラーレンの外部に溶出される。なお、酸化処理工程により窒化ホウ素フラーレンの外周面に被着した酸化ホウ素 B_2O_3 も溶媒に溶解される。

[0042] 図6(b)は、原形を留めている窒化ホウ素フラーレンBNFを示しているが、ビーズが衝突することにより、窒化ホウ素フラーレンBNFは、変形（図6(c)）および回復（図6(d)）を繰り返す。これにより、複合粒子CP2の表層にある酸化ホウ素がすべて溶解し、図6(d)に示すように、窒化ホウ素フラーレンBNFの内部には、ホウ素Bのみが残るものと推定

される。ここでいう変形とは、当初より形が変わることに加えて、相似形に収縮することを含む概念を有している。また、回復とは、変形したものが変形する前の形に戻ることを意味するが、変形する前の形に完全に戻ることまでを要求されるものではない。

[0043] その後も窒化ホウ素フラーレンBNFは変形および回復を繰り返すと、図6(e), (f), (g)に示すように、ホウ素Bは窒化ホウ素フラーレンBNFに導入されている図示しない欠陥を通じて外部に放出され、窒化ホウ素フラーレンBNFの内部からホウ素を除去できる。

[0044] 以上の図6を用いた説明は、それぞれの要素を明確にするために、複合粒子CP2からの酸化ホウ素の溶解を終えてから、残ったホウ素Bが窒化ホウ素フラーレンの外部に放出されるという順に説明した。しかし、実際には、機械的衝撃付与工程において、複合粒子CP2からの酸化ホウ素の溶解が終えないうちに複合粒子CP2が窒化ホウ素フラーレンの外部に放出されることが起こりえる。

また、以上の説明では、単一の窒化ホウ素ナノ物質を対象にし、酸化ホウ素が生成された部分を含むホウ素が除去された例を示した。しかし、実際に多数の窒化ホウ素ナノ物質を対象として酸化処理工程、機械的衝撃付与工程を行う場合には、一部の窒化ホウ素ナノ物質についてはホウ素が窒化ホウ素フラーレンに残留することを否定できない。この場合であっても、大多数の窒化ホウ素ナノ物質についてはホウ素が窒化ホウ素フラーレンから除去される限り、本実施形態による効果を楽しむことができる。

[0045] [洗浄工程 (図1 S107)]

機械的衝撃付与工程後であっても、窒化ホウ素ナノ物質には窒化ホウ素フラーレンの外部に溶出および放出された微量のホウ素、酸化ホウ素が残存する可能性を否定できない。そこで、残存するホウ素、酸化ホウ素を除去するために、好ましくは、洗浄工程が行われる。洗浄工程は、一例として以下の手順で行われる。

機械的衝撃付与工程後の窒化ホウ素ナノ物質を含むエタノール懸濁液をろ

紙でろ過する。ろ紙上に残った物質（残渣）を清浄なエタノール中に投入し、超音波振動を印加し攪拌する処理を施す。洗浄工程は、これらのろ過およびエタノール中での超音波処理を複数回繰り返すことにより実行される。酸化ホウ素はエタノール液に溶解するが、超音波振動を印加することにより、酸化ホウ素のエタノールへの溶解を促進することができる。

[0046] [実施例]

次に本発明を具体的な実施例に基づいて説明する。

本実施例は、熱プラズマ気相成長法を用いて生成された窒化ホウ素ナノ物質（サンプル）を、以下に示す酸化処理工程、機械的衝撃付与工程および洗浄工程を経て、実質的にホウ素を含まない窒化ホウ素ナノ物質を得る。

[0047] [酸化処理工程]

10.0gのサンプルをアルミナ（ Al_2O_3 ）製の容器に入れて、内部が大気雰囲気とされた石英管からなる熱処理炉にこの容器を挿入する。この状態で、700℃で5時間保持、800℃で3時間保持、900℃で1時間保持する熱処理を実施した。

[機械的衝撃付与工程]

酸化処理後の試料（10.0g）を、20℃に維持した溶媒としてのエタノール500mL中に投入して分散させた。試料の分散の程度を向上するために、溶媒に超音波処理を30分間だけ施した。その後、ビーズミル装置を用いて、試料に機械的衝撃を付与した。

使用したビーズは直径200 μ mのZrO₂製、ビーズミル装置における溶媒の循環流速は8m/Sの条件で5時間の連続処理を行った。

[0048] [洗浄処理工程]

機械的衝撃付与工程を経た試料を含むエタノール懸濁液をろ過し、ろ紙上に残った物質（試料）を清浄なエタノール500mL中に投入し、超音波処理を30分間だけ施した。このろ過およびエタノール中での超音波処理を数回繰り返した。

[0049] [比較例]

機械的衝撃付与工程を行わないことを除いて、実施例と同様に酸化処理工程および洗浄処理工程を経て得られた窒化ホウ素ナノ物質を比較例とする。

[0050] 実施例に係る窒化ホウ素ナノ物質の透過型電子顕微鏡写真を図7に示す。

図7(a)において、糸状に見えるものが窒化ホウ素ナノチューブ601であり、中空の楕円球状に見えるものが、ホウ素が除去された窒化ホウ素フラーレン602である。図7(a)の窒化ホウ素フラーレン602が図2(a)のホウ素202に対応するが、グレーが薄く窒化ホウ素フラーレン602の中にはホウ素が存在しないであろうことが視覚的に認識できる。視野の異なる図7(b)において、同じく、糸状に見えるものが窒化ホウ素ナノチューブ701であり、中空の楕円球状に見えるものが、ホウ素が除去された窒化ホウ素フラーレン702である。

このように、上記の酸化処理工程、機械的衝撃付与工程および洗浄処理工程の一連の処理を経ることにより、不純物であるホウ素を実質的に含まない窒化ホウ素ナノ物質が得られることが確認された。

[0051] 実施例に係る窒化ホウ素ナノ物質のホウ素含有量をXPS分析(XPS=X-ray Photoelectron Spectroscopy=X線光電子分光)により下記の条件で分析した結果、ホウ素は検出できなかった。この結果を比較例の結果とともに図8に示す。

[XPS分析条件]

分析機器：アルバック・ファイ社製走査型X線光電子分光装置 PHI5000 VersaProbe II

X線源：モノクロ Al

X線径：100 μm

光電子取出し角角：45° (試料法線から)

測定面積：500×250 μm²

帯電中和：あり

[0052] 比較例に係る窒化ホウ素ナノ物質の透過型電子顕微鏡写真を図9に示す。

図9(a)において、糸状に見えるものが窒化ホウ素ナノチューブ801

であるが、中空の楕円球状に見えるものが、ホウ素が除去された窒化ホウ素フラーレン802であり、内部が詰まったように見えるものが、残留ホウ素を含有した窒化ホウ素フラーレン803である。

図9(b)において、同じく、糸状に見えるものが窒化ホウ素ナノチューブ901であり、中空の楕円球状に見えるものが、ホウ素が除去された窒化ホウ素フラーレン902であり、内部が詰まったように見えるものが、残留ホウ素を含有した窒化ホウ素フラーレン903である。

このように、機械的衝撃付与を省くと、ホウ素は窒化ホウ素フラーレンの内部に残存してしまう。XPS分析の結果、比較例に係る窒化ホウ素ナノ物質のホウ素含有量は18.3質量%であった。

[0053] [複合材料の作製と評価]

本発明の窒化ホウ素ナノ物質を用いて、窒化ホウ素ナノ物質を分散相とし金属を母相とする金属複合材料や樹脂を母相とする樹脂複合材料を作製することが可能である。以下の実施例および比較例ではその一例としてアルミニウム複合材料とフッ素樹脂複合材料を作製した。

[0054] [アルミニウム複合材料]

<実施例1>

実施例(酸化処理における雰囲気温度800℃)で得た窒化ホウ素ナノ物質1質量部とSi粉末を混合した粉末混合体を用意し、この粉末混合体をアルミニウム99質量部の溶湯中に投入した。この混合物における溶湯を凝固させて窒化ホウ素ナノ物質を分散相としアルミニウムを母相とするアルミニウム複合材料を作製した。

[0055] <比較例1>

実施例で得た窒化ホウ素ナノ物質に替えて比較例で得た窒化ホウ素ナノ物質を使用したことを除き、実施例1と同様にしてアルミニウム複合材料を作製した。

[0056] <引張強度>

実施例1によるアルミニウム複合材料は、比較例1によるアルミニウム複

合材料と比較して引張強度が35.0%向上した。なお、金属複合材料の母相は、アルミニウムの他にチタン、ニッケル、鉄またはこれらの合金を用いることができる。

[0057] [フッ素樹脂複合材料]

<実施例2>

実施例（酸化処理における雰囲気温度800℃）で得た窒化ホウ素ナノ物質を分散した有機溶液とフッ素含有樹脂の有機溶液とを混合し、その後、有機溶媒を乾燥除去することにより、窒化ホウ素ナノ物質を分散相としフッ素含有樹脂を母相とするフッ素樹脂複合材料を作製した。窒化ホウ素ナノ物質の含有量は1質量%である。

[0058] <比較例2>

実施例で得た窒化ホウ素ナノ物質に替えて比較例で得た窒化ホウ素ナノ物質を使用したことを除き、実施例2と同様にしてフッ素樹脂複合材料を作製した。

[0059] <引張強さ残率>

実施例2によるフッ素樹脂複合材料は、比較例2によるフッ素樹脂複合材料と比較して引張強さ残率が20ポイント改善した。なお、樹脂複合材料の母相は、フッ素樹脂の他に熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、塩素、ヨウ素または臭素含有樹脂またはこれらの任意の混合物を用いることができる。

[0060] 引張強さ残率 R_t およびその改善度 R_i は次のように算出した。

$$R_t = T_1 / T_0 \times 100$$

R_t : 引張強さ残率 (%)

T_0 : 老化試験前の引張強さの平均値

T_1 : 老化試験後の引張強さの平均値

老化試験 : 試験片を250℃で4日間熱老化試験機中に保持

$$R_i = R_{te} - R_{tc}$$

R_i : 引張強さ残率の改善度 (ポイント)

R_{te} : 実施例の複合材料の引張強さ残率 (%)

R_{tc} : 比較例の複合材料の引張強さ残率 (%)

[0061] [効果 1]

本実施形態に係る窒化ホウ素ナノ物質の製造方法が奏する効果を説明する。

本実施形態は、表層に酸化ホウ素が形成された複合粒子CP2を、酸化ホウ素を溶解できる溶媒を含む湿式環境下で、機械的衝撃付与を繰り返す。したがって、溶媒に曝すだけの処理に比べて複合粒子CP2の表層に形成された酸化ホウ素を迅速に溶解することができる。また、機械的衝撃は酸化ホウ素が除去されて残ったホウ素が窒化ホウ素フラーレンの外に放出されることを促進する。窒化ホウ素フラーレンの外に放出されたホウ素は、直接的に機械的衝撃を受けることにより溶媒による酸化が進み、溶解が迅速に行われるものと推定される。

以上により、本実施形態によれば、窒化ホウ素フラーレンに内包されていたホウ素を全て除去できるか、少なくともその量を著しく低減できる窒化ホウ素ナノ物質の製造方法が実現される。

[0062] [効果 2]

窒化ホウ素ナノ物質を金属材料や樹脂材料に添加することにより繊維強化された複合材料を作製することができる。複合材料中において窒化ホウ素フラーレンは、窒化ホウ素ナノチューブのバンドル化を最小限に抑え、その分散性を改善する。従来ホウ素を含む窒化ホウ素ナノ物質は、窒化ホウ素ナノチューブの分散性を改善することができるが、窒化ホウ素フラーレンに内包されるホウ素が複合材料の材料欠陥の起点になる虞があった。これに対して、本実施形態による窒化ホウ素ナノ物質は、窒化ホウ素ナノチューブの分散性を改善することができることに加えて、窒化ホウ素フラーレンからホウ素が除去されているため複合材料の材料欠陥の起点になり難い。

[0063] 以上本発明の好適な実施形態を説明したが、本発明の主旨を逸脱しない限り、上記実施形態で挙げた構成を取捨選択したり、他の構成に適宜変更したりすることが可能である。

[0064] 例えば、洗浄工程は本発明における任意の工程であるが、上述した実施形態、実施例に限らない。要は、残存するホウ素を酸化させるとともに、残存する酸化ホウ素を溶解できる溶媒を用いて、これらの残渣を除去できる限り、その具体的な手段は問われない。

符号の説明

- [0065] 201, 301, 401, 601, 701, 801, 901 窒化ホウ素ナノチューブ
- 202, 302, 402, 501 ホウ素
- 502, 602, 702, 802, 803, 902, 903 窒化ホウ素フラーレン
- B ホウ素
- B_2O_3 酸化ホウ素
- BNF 窒化ホウ素フラーレン
- BNNT 窒化ホウ素ナノチューブ
- BNM 窒化ホウ素ナノ物質
- CP 複合粒子

請求の範囲

- [請求項1] 窒化ホウ素フラーレン中にホウ素粒が内包された窒化ホウ素ナノ物質を生成するナノ物質生成工程と、
前記窒化ホウ素ナノ物質を酸化環境に曝すことで前記ホウ素粒の少なくとも表層に酸化ホウ素を形成する酸化処理工程と、
前記酸化処理工程を経た前記窒化ホウ素ナノ物質を前記酸化ホウ素を溶解する溶媒中に浸漬し、前記溶媒中に浸漬されている前記窒化ホウ素ナノ物質に前記ホウ素粒を除去するための機械的衝撃を与える機械的衝撃付与工程と、
を備えることを特徴とする窒化ホウ素ナノ物質の製造方法。
- [請求項2] 前記機械的衝撃付与工程は、前記機械的衝撃を繰り返し与える、ことを特徴とする請求項1に記載の窒化ホウ素ナノ物質の製造方法。
- [請求項3] 前記機械的衝撃付与工程において、
前記窒化ホウ素ナノ物質、前記溶媒および衝撃媒体を含む混合物を攪拌することにより前記機械的衝撃を与える、
請求項1または請求項2に記載の窒化ホウ素ナノ物質の製造方法。
- [請求項4] 前記酸化処理工程において、
前記窒化ホウ素ナノ物質を酸化性雰囲気下で熱処理する、
請求項1～請求項3のいずれか一項に記載の窒化ホウ素ナノ物質の製造方法。
- [請求項5] 前記熱処理を、700～900℃の温度範囲で行う、
請求項4に記載の窒化ホウ素ナノ物質の製造方法。
- [請求項6] 前記機械的衝撃付与工程を経た前記窒化ホウ素ナノ物質を、前記酸化ホウ素を溶解する溶媒中で洗浄する洗浄工程をさらに備える、
請求項1～請求項5のいずれか一項に記載の窒化ホウ素ナノ物質の製造方法。
- [請求項7] 酸化ホウ素からなる外層と前記外層に取り囲まれるホウ素からなる内層とからなる複合粒子または酸化ホウ素からなる単一粒子を内包す

る窒化ホウ素フラーレンを有する窒化ホウ素ナノ物質から、前記複合粒子または前記単一粒子を取り除く精製方法であって、

前記酸化ホウ素を溶解する溶媒中に浸漬された前記窒化ホウ素ナノ物質に、機械的衝撃を与えることを特徴とする窒化ホウ素ナノ物質の精製方法。

[請求項8] 窒化ホウ素フラーレンを含む窒化ホウ素ナノ物質であって、X線光電子分光分析で測定したときのホウ素含有量が18.0質量%以下であることを特徴とする窒化ホウ素ナノ物質。

[請求項9] 窒化ホウ素フラーレンを有する窒化ホウ素ナノ物質を金属材料または樹脂材料に分散させる複合材料の製造方法であって、

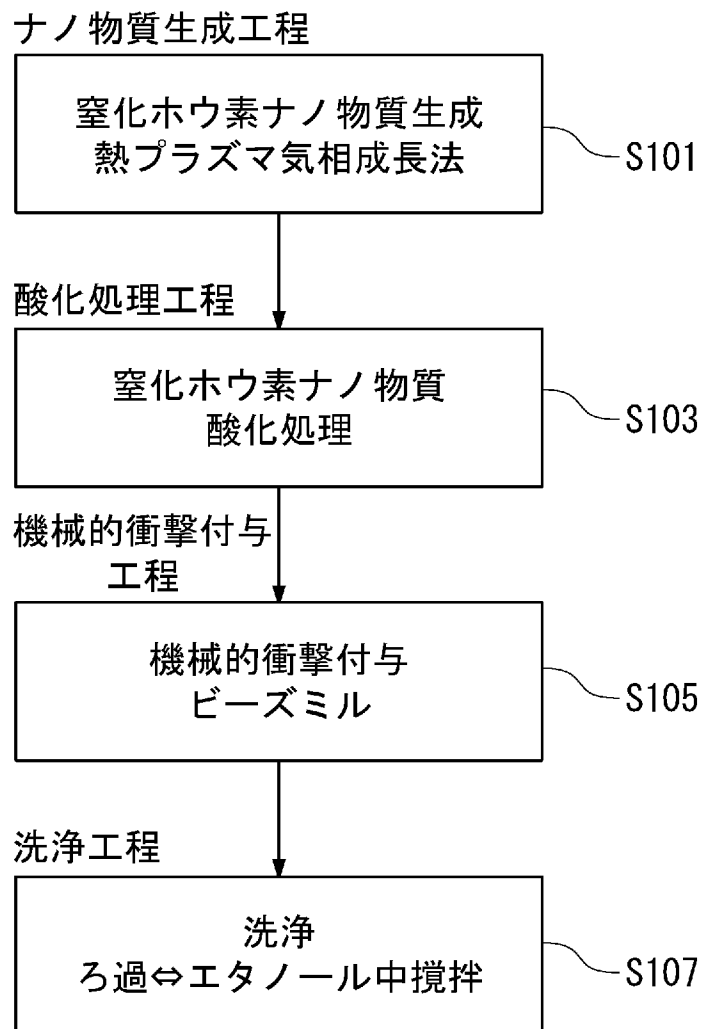
前記窒化ホウ素ナノ物質は、

酸化ホウ素からなる外層と前記外層に取り囲まれるホウ素からなる内層とからなる複合粒子または酸化ホウ素からなる単一粒子を内包する窒化ホウ素フラーレンを有する窒化ホウ素ナノ物質を前記酸化ホウ素を溶解する溶媒中に浸漬し、前記窒化ホウ素ナノ物質に機械的衝撃を与え、前記複合粒子または前記単一粒子を取り除く工程を経て得られることを特徴とする複合材料の製造方法。

[請求項10] 窒化ホウ素フラーレンを有する窒化ホウ素ナノ物質を金属材料または樹脂材料に分散させた複合材料であって、

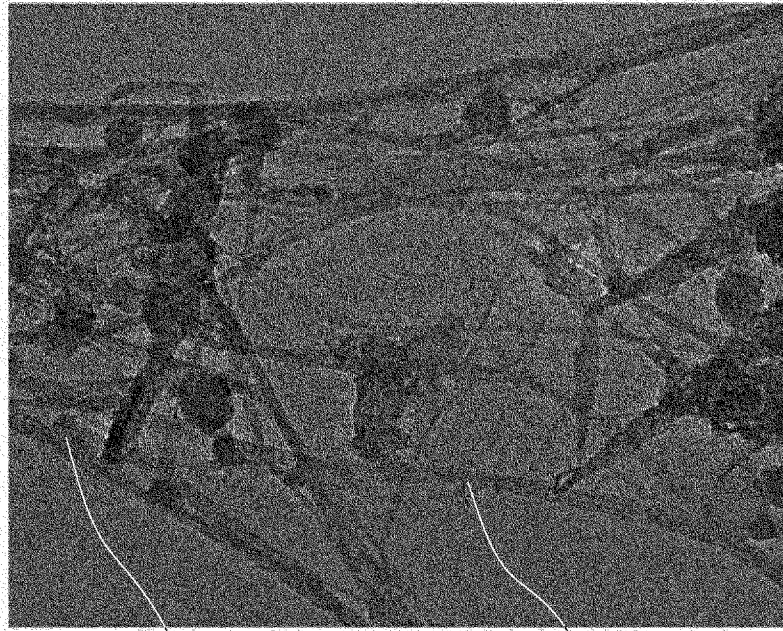
前記窒化ホウ素ナノ物質は、X線光電子分光分析で測定したときのホウ素含有量が18.0質量%以下であることを特徴とする複合材料。

[図1]



[圖2]

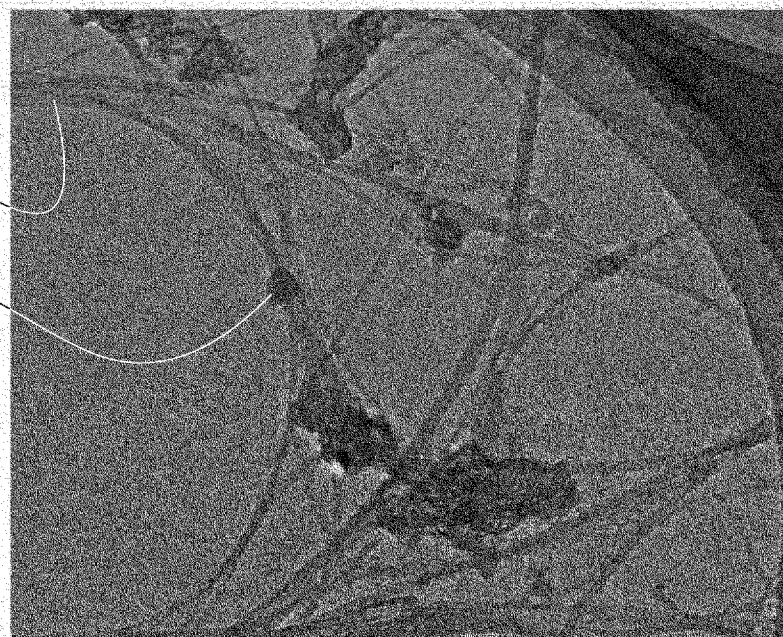
(a)



01.tif
No1
Cal:1.225pix/nm
202

100 nm
HV=300.0kV
Direct Mag:20000x
201

(b)

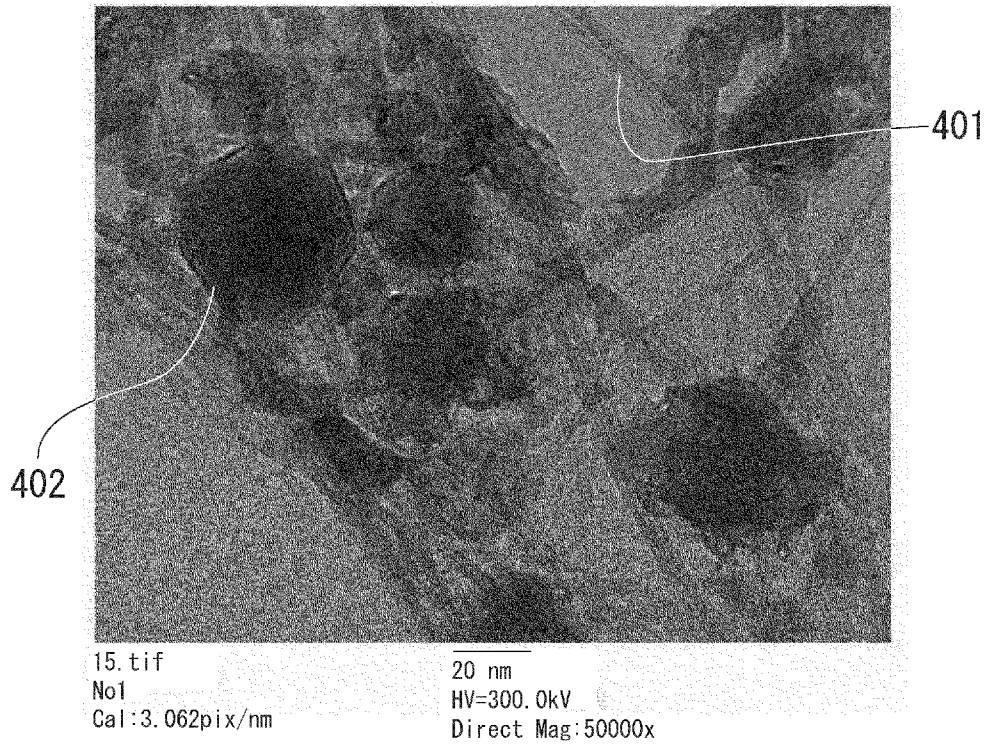


03.tif
No1
Cal:1.225pix/nm
301
302

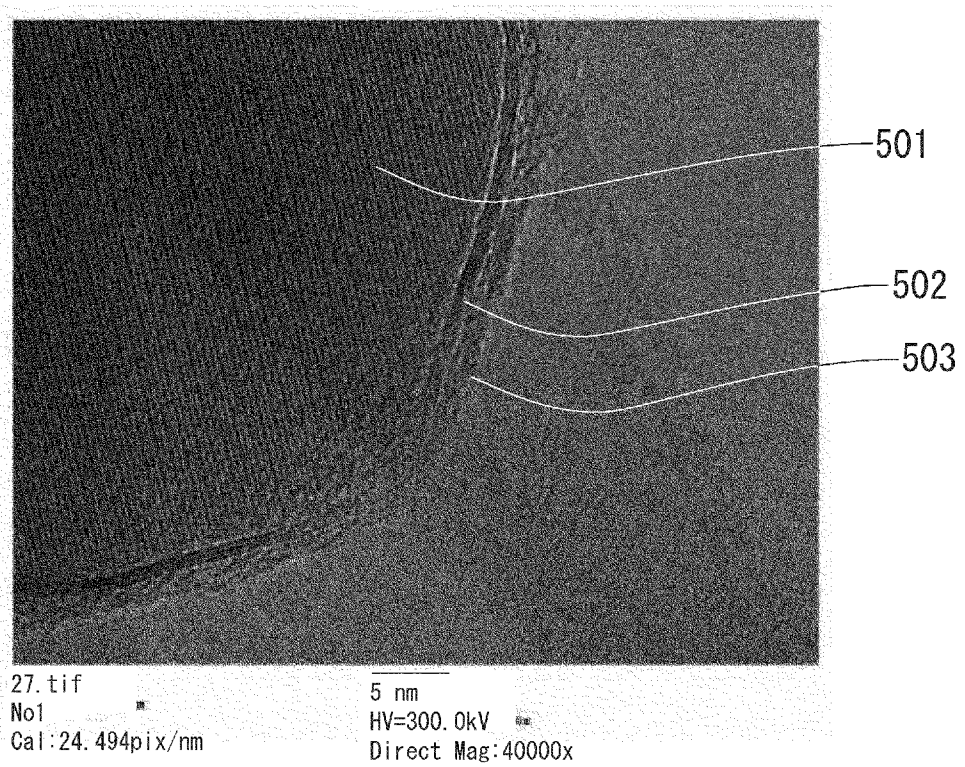
100 nm
HV=300.0kV
Direct Mag:20000x

[図3]

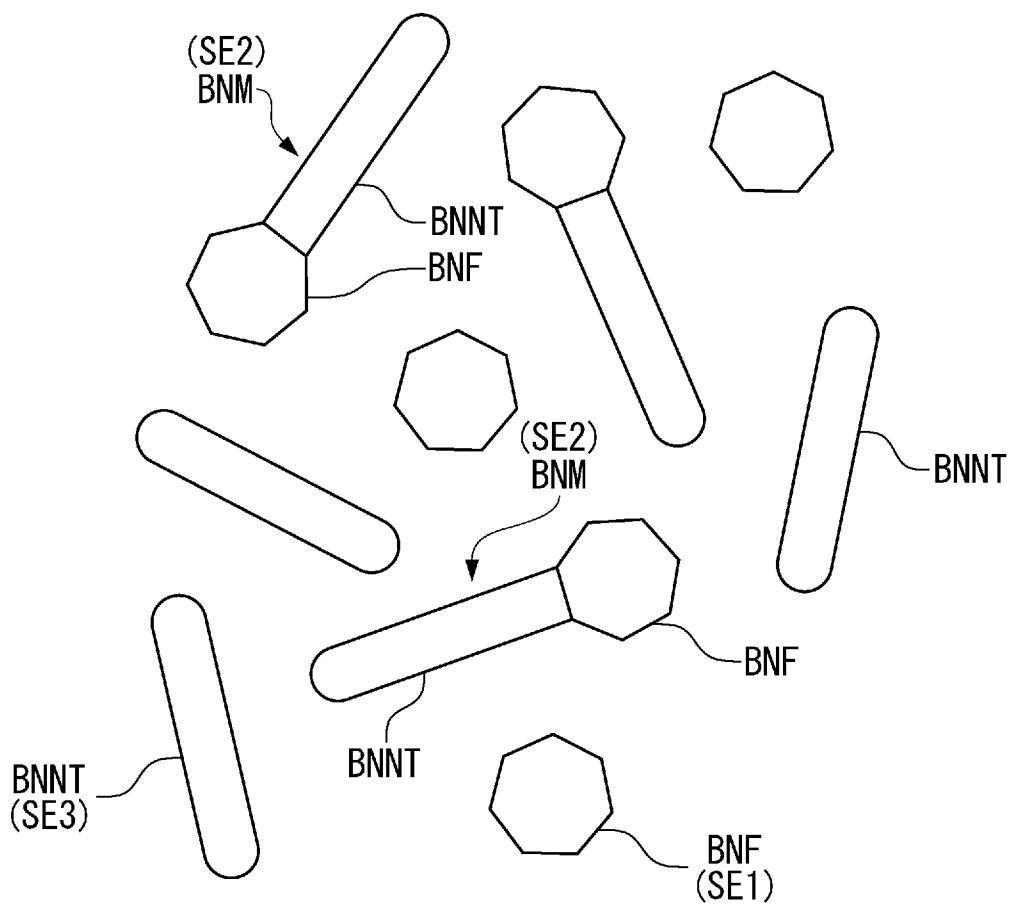
(a)



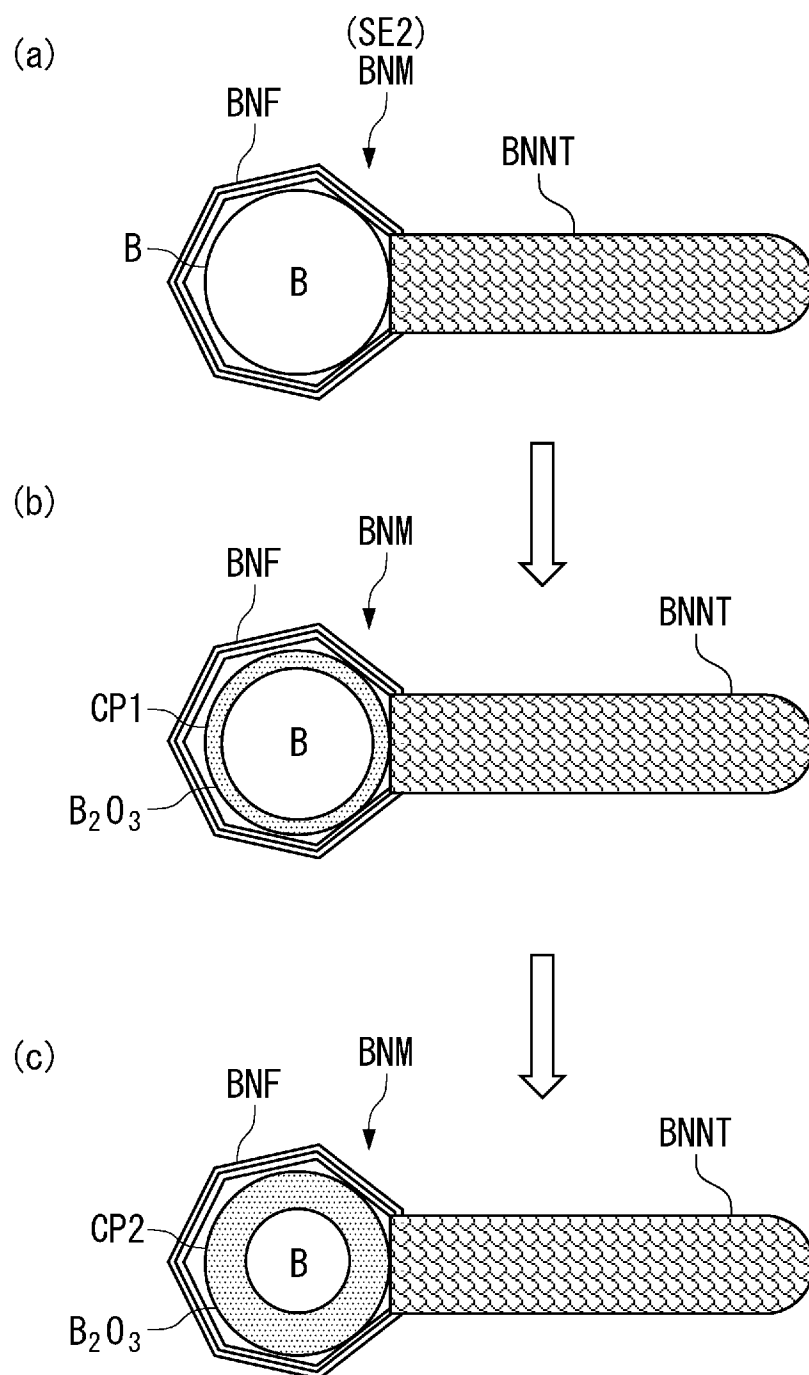
(b)



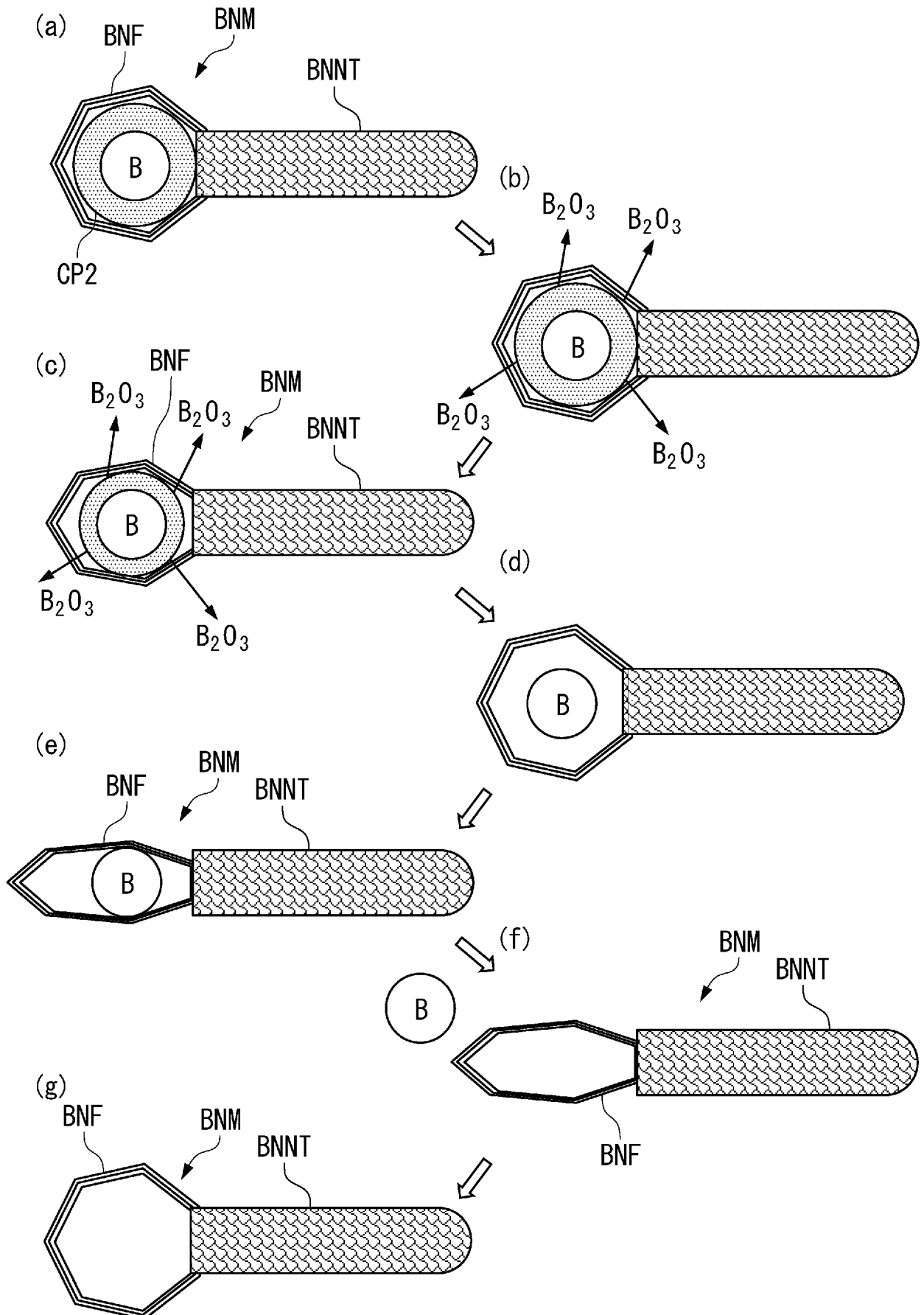
[図4]



[図5]

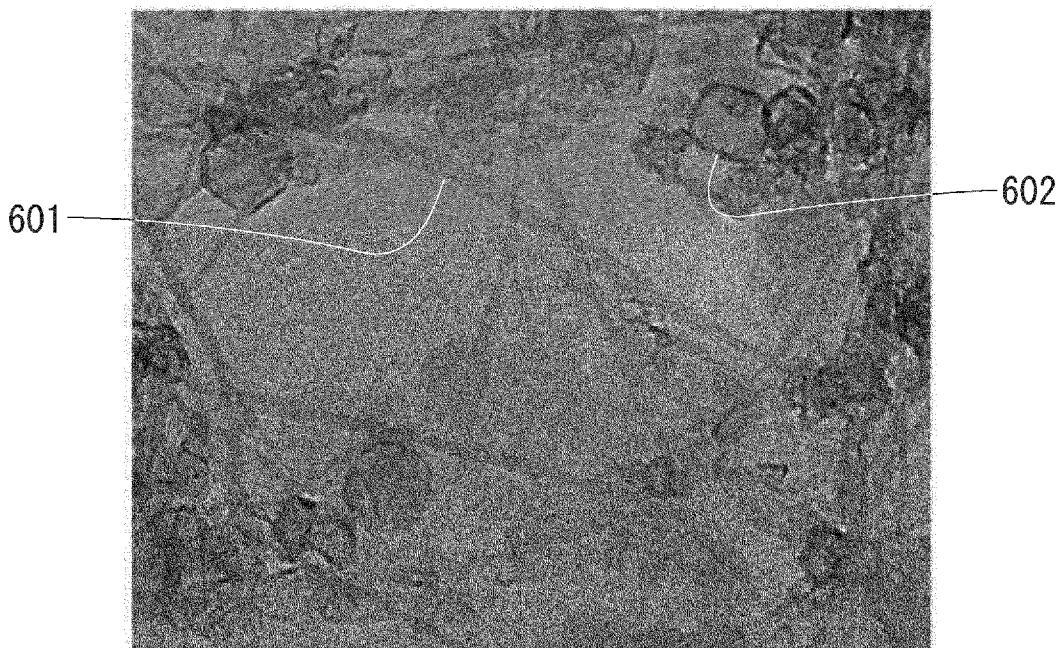


[図6]



[図7]

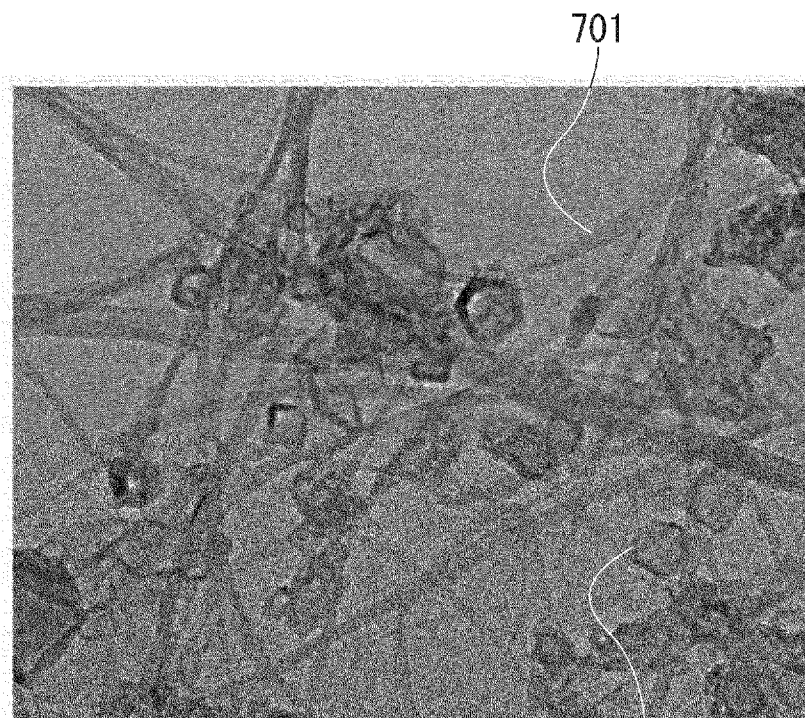
(a)



04.tif
No1
Cal:1.225pix/nm

100 nm
HV=300.0kV
Direct Mag:20000x

(b)



03.tif
No1
Cal:1.225pix/nm

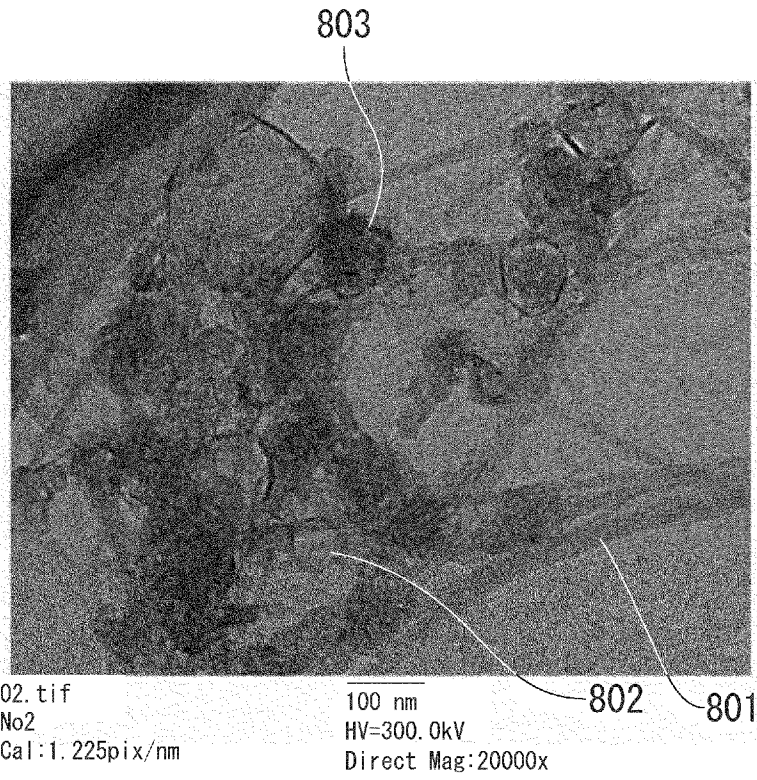
100 nm
HV=300.0kV
Direct Mag:20000x

[図8]

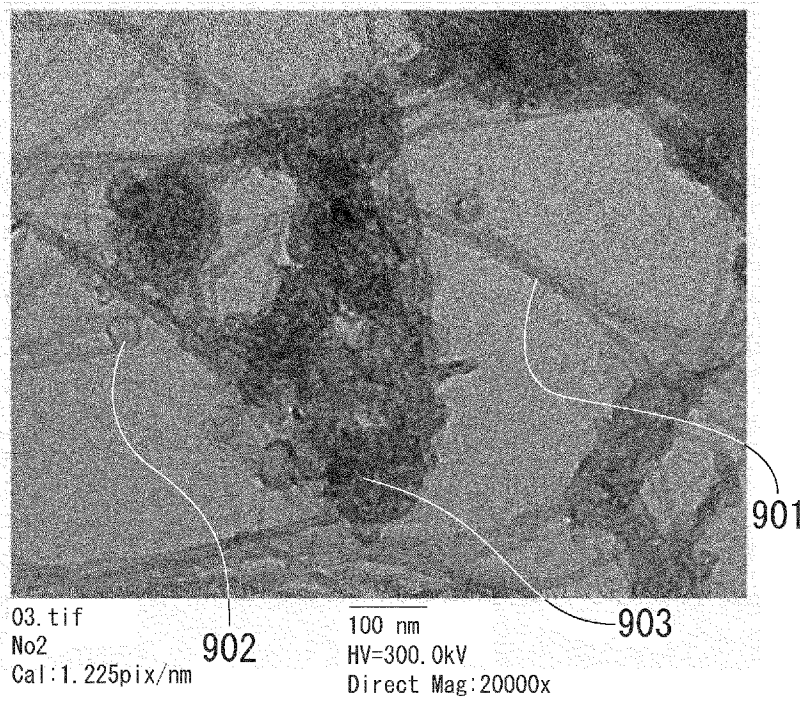
		実施例			比較例
酸化処理	雰囲気	大気			
	雰囲気温度 (°C)	700	800	900	800
	保持時間 (h)	5	3	1	3
機械的衝撃付与	媒体材質	ZrO ₂			—
	媒体直径 (μm)	200			
	溶媒	エタノール			
	溶媒温度 (°C)	20			
	溶媒流速 (m/s)	8			
	処理時間 (h)	5			
ホウ素含有量	TEM観察	なし	なし	なし	あり
	XPS測定 (mass%)	0	0	0	18.3

[図9]

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/035695

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C01B21/064(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, B82Y40/00(2011.01)i, C08K3/38(2006.01)i, C08L101/00(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)

Int. Cl. C01B21/064, B82Y30/00, B82Y40/00, C08K3/38, C08L101/00

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 1971-2019
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2019
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

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.
X	KIM Keun Su et al., Hydrogen-Catalyzed, Pilot-Scale Production of Small-Diameter Boron Nitride Nanotubes and Their Macroscopic Assemblies, ACSNANO, 2014, vol. 8/no. 6, pp. 6211-6220, Supporting Information, RESULTS AND DISCUSSION, METHODS, Supporting Information, S2, S5	1, 2, 4-8
Y		9, 10
A		3
Y	JP 2017-513805 A (BNNT, LLC) 01 June 2017, claims, paragraph [0091] & US 2017/0044016 A1, claims, paragraph [0104] & WO 2015/164777 A1 & CA 2945977 A1 & KR 10-2016-0143835 A	9, 10

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 26.09.2019	Date of mailing of the international search report 08.10.2019
---	--

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 REPORTInternational application No.
PCT/JP2019/035695

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2015-501200 A (COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES) 15 January 2015, claims, paragraph [0045] & US 2014/0302579 A1, claims, paragraph [0057] & WO 2013/050595 A1 & FR 2980982 A1	9, 10

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. C01B21/064(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, B82Y40/00(2011.01)i, C08K3/38(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i</p>												
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. C01B21/064, B82Y30/00, B82Y40/00, C08K3/38, C08L101/00</p>												
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2019年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2019年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2019年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2019年	日本国実用新案登録公報	1996-2019年	日本国登録実用新案公報	1994-2019年		
日本国実用新案公報	1922-1996年											
日本国公開実用新案公報	1971-2019年											
日本国実用新案登録公報	1996-2019年											
日本国登録実用新案公報	1994-2019年											
<p>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）</p> <p>JSTPlus/JSTChina/JST7580 (JDreamIII)</p>												
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X Y A</td> <td>KIM Keun Su et al., Hydrogen-Catalyzed, Pilot-Scale Production of Small-Diameter Boron Nitride Nanotubes and Their Macroscopic Assemblies, ACSNANO, 2014, Vol.8/No.6, pp.6211-6220 と Supporting Information, RESULTS AND DISCUSSION, METHODS 及び Supporting Information の S2 と S5</td> <td>1, 2, 4-8 9, 10 3</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2017-513805 A (ビイエヌエヌティ・エルエルシイ) 2017.06.01, 特許請求の範囲, 段落 0091 & US 2017/0044016 A1, Claims, [0104]</td> <td>9, 10</td> </tr> </tbody> </table>			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	X Y A	KIM Keun Su et al., Hydrogen-Catalyzed, Pilot-Scale Production of Small-Diameter Boron Nitride Nanotubes and Their Macroscopic Assemblies, ACSNANO, 2014, Vol.8/No.6, pp.6211-6220 と Supporting Information, RESULTS AND DISCUSSION, METHODS 及び Supporting Information の S2 と S5	1, 2, 4-8 9, 10 3	Y	JP 2017-513805 A (ビイエヌエヌティ・エルエルシイ) 2017.06.01, 特許請求の範囲, 段落 0091 & US 2017/0044016 A1, Claims, [0104]	9, 10	
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										
X Y A	KIM Keun Su et al., Hydrogen-Catalyzed, Pilot-Scale Production of Small-Diameter Boron Nitride Nanotubes and Their Macroscopic Assemblies, ACSNANO, 2014, Vol.8/No.6, pp.6211-6220 と Supporting Information, RESULTS AND DISCUSSION, METHODS 及び Supporting Information の S2 と S5	1, 2, 4-8 9, 10 3										
Y	JP 2017-513805 A (ビイエヌエヌティ・エルエルシイ) 2017.06.01, 特許請求の範囲, 段落 0091 & US 2017/0044016 A1, Claims, [0104]	9, 10										
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>												
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <table border="0"> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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）</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>			「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	「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	「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	「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	「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）	「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	「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献	「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
「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	「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											
「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	「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											
「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）	「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											
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献											
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願												
<p>国際調査を完了した日</p> <p>26.09.2019</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>08.10.2019</p>											
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/J P)</p> <p>郵便番号 100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>青木 千歌子</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3416</p>	<table border="1"> <tr> <td>4G</td> <td>9351</td> </tr> </table>	4G	9351								
4G	9351											

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
Y	& WO 2015/164777 A1 & CA 2945977 A1 & KR 10-2016-0143835 A JP 2015-501200 A (コミッサリア ア レネルギー アトミック エ オ ゼネルジ ザルタナテイヴ) 2015. 01. 15, 特許請求の範囲, 段落 0045 & US 2014/0302579 A1, Claims, [0057] & WO 2013/050595 A1 & FR 2980982 A1	9, 10