

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5371021号  
(P5371021)

(45) 発行日 平成25年12月18日(2013.12.18)

(24) 登録日 平成25年9月27日(2013.9.27)

(51) Int.Cl. F I  
C O 1 B 31/02 (2006.01) C O 1 B 31/02 I O 1 F

請求項の数 4 (全 10 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2006-24415 (P2006-24415)                  (22) 出願日 平成18年2月1日(2006.2.1)                  (65) 公開番号 特開2007-204310 (P2007-204310A)                  (43) 公開日 平成19年8月16日(2007.8.16)                  審査請求日 平成20年9月5日(2008.9.5)</p>	<p>(73) 特許権者 503360115                  独立行政法人科学技術振興機構                  埼玉県川口市本町四丁目1番8号                  (73) 特許権者 000004237                  日本電気株式会社                  東京都港区芝五丁目7番1号                  (74) 代理人 100077838                  弁理士 池田 憲保                  (74) 代理人 100082924                  弁理士 福田 修一                  (74) 代理人 100129023                  弁理士 佐々木 敬                  (72) 発明者 飯島 澄男                  東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内</p>
---	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノホーン複合体の作製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

350 ~ 500 の温度で酸化処理されることにより酸化開孔した穴を通じてカーボンナノホーンの内部に内包物質を取り込ませ、それらを不活性ガス中または真空中で800 ~ 1800 の温度で熱処理することにより前記穴付近の炭素原子の再結合によって前記穴を塞ぎ、前記内包物質を前記カーボンナノホーンにより遮蔽することを特徴とするカーボンナノホーン複合体の作製方法。

【請求項2】

前記内包物質が、金属、無機物及び有機物のいずれか1種、または2種類以上の混合物あるいは化合物であることを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノホーン複合体の作製方法。

【請求項3】

前記内包物質が、金属、無機物及び有機物のいずれか2種類以上の混合物であって、当該内包物質の混合比を制御することで任意の組成比の前記内包物質を前記カーボンナノホーンに取り込ませることを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノホーン複合体の作製方法。

【請求項4】

前記内包物質の取り込みを行う条件を制御することで、その取込み量を制御することを特徴とする請求項1, 2又は3に記載のカーボンナノホーン複合体の作製方法。

【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、カーボンナノホーン(CNH)の内部空間に金属や酸化物の原子又は分子、あるいは機能性分子などを内包させたカーボンナノホーン複合体及びその作製方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来から、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン等のナノサイズのナノ炭素材(カーボンナノ物質)に関して、その特性や用途について鋭意研究がなされている。そして、カーボンナノ物質の表面に様々な物質を吸着させたり、内部に保持させたりする方法等

10

## 【0003】

例えば、特許文献1には、酸化処理により開孔を設けたカーボンナノホーンの集合体の表面及び内部に、ガス種により被吸着物質を吸着させる方法が開示されている。

## 【0004】

また、特許文献2には、単層カーボンナノチューブとドーパント物質とを、真空減圧下でドーパント物質が蒸気となる温度に維持することで、カーボンナノチューブ内にドーパント物質を内包させる方法が開示されている。

## 【0005】

また、特許文献3には、ドーパント物質を溶解させた溶液中にカーボンナノチューブを浸漬させて、カーボンナノチューブ内にドーパント物質を内包させる方法が開示されている。

20

## 【0006】

さらに、特許文献4には、カーボンナノ物質に親和性の高い被抽出物質がより親和性の低い溶媒に投入されている混合溶液中に、カーボンナノ物質を共存させることで、被抽出物質をカーボンナノ物質の内表面等に付着させる方法が開示されている。

## 【0007】

上述のような手法を利用すれば、カーボンナノチューブやカーボンナノホーンの内部に様々な金属、酸化物などのナノ粒子を吸着させることができ、様々な用途に利用できる新しいカーボンナノ物質を提供することができる。

30

## 【0008】

また、様々なドーパント物質を上記の方法で取込むことによりカーボンナノチューブやカーボンナノホーンの表面状態を変えることや導電性などを向上させることも可能である。

## 【0009】

【特許文献1】特開2002-326032号公報

【特許文献2】特開2002-97010号公報

【特許文献3】特開2002-255520号公報

【特許文献4】特開2004-16909号公報

## 【発明の開示】

40

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0010】

しかしながら、従来の方法では、内包物質が通過可能な開孔が、内包物質を取り込んだ後もカーボンナノチューブやカーボンナノホーンに残っており、その穴を介して様々な物質がカーボンナノチューブやカーボンナノホーンの内部に出入りすることができる。そのためカーボンナノチューブやカーボンナノホーンに内包されている金属、酸化物などの物質が、他の物質と反応したり、溶出したりする。このように、従来の方法により作製されるカーボンナノホーン複合体には、内包物質を安定に固定することができないという問題点がある。

## 【0011】

50

そこで、本発明は、このような事情に鑑み、従来の技術の問題点を解消し、酸性条件下や有機溶媒中でも内包された金属やその酸化物などの腐食や溶出を防ぐことができ、導電性を維持しながらも表面が酸化されないカーボンナノホーン複合体及びその作製方法を提供することを課題としている。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、上記の課題を解決するものとして、以下のことを特徴としている。

【0015】

すなわち、本発明の第1の要旨は、カーボンナノホーン複合体の作製方法において、350 ~ 500 の温度で酸化処理されることにより酸化開孔した穴を通じてカーボンナノホーンの内部に内包物質を取り込ませ、それらを不活性ガス中または真空中で800 ~ 1800 の温度で熱処理することにより前記穴付近の炭素原子の再結合によって前記穴を塞ぎ、前記内包物質を前記カーボンナノホーンにより遮蔽することを特徴とする。

10

【0017】

また、本発明の第2の要旨は、上記第1の要旨に係るカーボンナノホーンの作製方法において、内包物質が、金属、無機物及び有機物のいずれか1種、または2種類以上の混合物あるいは化合物であることを特徴とする。

【0018】

本発明の第3の要旨は、上記第1の要旨に係るカーボンナノホーンの作製方法において、前記内包物質が、金属、無機物及び有機物のいずれか2種類以上の混合物であって、当該内包物質の混合比を制御することで任意の組成比の前記内包物質を前記カーボンナノホーンに取り込ませることを特徴とする。

20

【0019】

また、本発明の第4の要旨は、上記第1、第2又は第3の要旨に係るカーボンナノホーン複合体の作製方法において、前記内包物質の取り込みの条件制御することで、その取込み量を制御することを特徴とする。

【発明の効果】

【0022】

本発明によれば、金属などの酸性条件下などで溶けてしまう物質や有機溶媒などで反応あるいは溶解してしまう物質をカーボンナノホーンに内包させた場合でも、得られたカーボンナノホーン複合体は酸性条件下や有機溶液中で安定に存在できる。また、酸化雰囲気においても内包金属等が酸化することなく安定である。このように、本発明によるカーボンナノホーン複合体は酸化、腐食、溶解などに対して大きな抵抗力を持つという特徴がある。

30

【0023】

そして、このような優れた特徴があるため、本発明のカーボンナノホーン複合体は、導電性を維持しながらも表面が酸化されないことが必要とされる導電性塗料や、様々な有機溶媒や酸性溶液中で使用される電池の電極材料等の応用に最適である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

以下に本発明の実施の形態について詳細に説明する。

40

【0025】

本実施の形態に係る（物質内包）カーボンナノホーン複合体は、カーボンナノホーンと、その内部に取り込まれた内包物質とからなり、内包物質は、カーボンナノホーンにより遮蔽されている。

【0026】

より具体的には、本実施の形態に係るカーボンナノホーン複合体は、カーボンナノホーン内に内包物質を取り込むために、カーボンナノホーンの先端や壁面に形成された穴が、内包物質を取り込んだ後に閉塞されている。

【0027】

50

以下、このようなカーボンナノホーン複合体の作製方法について説明する。

【0028】

まず、カーボンナノホーンに微小な開孔（孔又は穴）を形成するため、カーボンナノホーン（の凝集体）に対して弱い酸化処理を行う。続いて、開孔が形成されたカーボンナノホーンにドーパント物質（内包物質）を取り込ませる。その後、物質を内包したカーボンナノホーンを、不活性ガスや真空などの不活性雰囲気中で加熱処理することにより、酸化処理において形成された開孔部は、炭素同士の再結合によりドーパントを取り込んだ状態で塞がれる。閉口を促すために、開孔部の官能基に化学結合により有機物を付加させたり、また、フラーレンなどの炭素クラスターを開孔部付近に吸着させておいて、閉口時に必要な炭素を供給する。

10

【0029】

上記工程において、出発物質として用いられるカーボンナノホーンは、各々が2 - 5 nmの直径を持ち、その先端を外側にして球形に集合した凝集体である。カーボンナノホーン凝集体としては、その直径が30 - 150 nmのものが使用可能である。

【0030】

カーボンナノホーンに微細な孔を開けるためには、種々の酸化方法が利用できる。例えば、「Nanowindow-Induced Molecular Sieving Effect in a Single-Wall Carbon Nanohorn」, K. Murata, K. Hirahara, M. Yudasaka, S. Iijima, D. Kasuya, K. Kaneko, Journal of Physical Chemistry B, 2002, 106, 12668、「Molecular Potential Structure of Heat-Treated Single-Wall Carbon Nanohorn Assemblies」, K. Murata, K. Kaneko, W. A. Steele, F. Kokai, K. Takahashi, D. Kasuya, K. Hirahara, M. Yudasaka, S. Iijima, Journal of Physical Chemistry B, 2001, 105, 10210などに記載されている酸化条件を利用することができる。この際、様々な酸化条件を選択的に採用することにより、開孔するサイズを制御することができる。たとえば、酸素雰囲気中での熱処理による酸化では、酸化処理温度を300から420の範囲で選択することにより、直径0.3から1 nmの範囲の任意の径を持つ孔を開けることができる。

20

【0031】

穴の形成は、また、特開2003 - 095624号公報に示されるように、酸などによる処理でも可能である。

【0032】

なお、開孔は、カーボンナノホーンの表面に存在する欠陥部分において形成されやすい。

30

【0033】

内包物質としては、真空中や不活性ガス中で昇華する物質や、溶媒に溶解されて溶液中に存在する物質を対象とすることができる。すなわち、気相又は液相のいずれかの状態でカーボンナノホーン内に取り込ませることができるものであれば、その種類に特に制限はなく、有機物、無機物及び金属のいずれか1種、または、2種以上の物質の混合物や化合物等を用いることができる。

【0034】

なお、カーボンナノホーンの内部への内包物質の取り込みを液相で行う場合は、その取り込み条件、たとえば、溶媒の種類や溶液中のpH、濃度、温度、時間などを変えることで、その取り込む物質のサイズや量を制御することができる。

40

【0035】

また、2種以上の物質の混合物を取り込ませる場合には、その混合比を制御することにより、カーボンナノホーンに取り込まれる内包物質の組成比を制御することができる。

【0036】

上述のように、カーボンナノホーンの内部に内包物質を取込んだ後、真空中または不活性ガス雰囲気中で熱処理を加えることで、物質を取り込むために利用した微小な穴が炭素原子からなる面で塞がれる。これは、穴の付近の炭素原子の再結合、あるいは、穴の付近の炭素原子およびその周囲に存在する不純物炭素原子の再結合による。カーボンナノホー

50

ンに形成された微小な穴が、欠陥部分に形成されていた場合には、その欠陥は、この熱処理（再結合）により修復される。

【0037】

穴を閉じるために行われる熱処理の温度は、開孔処理に伴って作製される表面官能基を脱離させる温度、たとえば800 - 1800 が最適である。

【0038】

また、このとき、高圧下においての加熱処理であれば、水素などの軽元素なども上記手法でカーボンナノホーン内部に取り込むことができ、その圧力は、200気圧以上が望ましい。

【0039】

穴の修復度（閉じる割合）は、カーボンナノホーンの開孔の際の穴のサイズに依存するため、上述したように開孔サイズの制御することによって、制御することができる。いずれにしても、内包物質を取り込むために開孔された穴は、内包物質と反応する物質が通過したり、内包物質が溶出したりすることがない大きさにまで縮小される。その結果、内包物質はカーボンナノホーンによって外部から遮蔽され、カーボンナノホーンの内部に安定して存在することができる。

【0040】

以上のようにして作製された物質内包カーボンナノホーン複合体は、外部から遮蔽された状態で内包するドーパント物質により、その電気的、磁氣的等の各種物性が元のカーボンナノホーンの物性から大きく変化する。あるいは、元のカーボンナノホーンとは全く異なる物性が付与される。そして、ドーパント物質の取り込みに利用された穴が開孔されているため、上記物性を今まで利用が困難であった環境下でも維持することができる。よって、目的と機能によりその物性を選択することができ、化学的または物理的に修飾した新しいナノ構造物質の創生が期待できる。

【実施例】

【0041】

以下に実施例を示し、さらに詳しく本発明について例示説明する。もちろん、以下の例によって発明が限定されることはない。

【0042】

（実施例1）

（カーボンナノホーンの開孔制御）

カーボンナノホーンに対し、酸素中で、350～550 の範囲で10分間熱処理を行った。この時の、酸素の流量は、200ml/minであった。なお、酸素分圧は、1気圧以下でもよい。

【0043】

上記酸化処理が施されたサンプルについて、77Kでの窒素の吸着等温線を測定した。その結果を、BET法により比表面積として算出した。その結果を図1に“SWNHox”として示す。

【0044】

図1のグラフから見て取れるように、未処理のカーボンナノホーン(酸素処理温度0の場合)に比べ、上記温度で酸化処理を行ったものは比表面積が大幅に増加している。このことから、カーボンナノホーンの表面に穴が開いてその内部が窒素の吸着に利用できるようになっていることが分かる。つまり、上記酸化処理は、開孔処理である。

【0045】

（実施例2）

（カーボンナノホーンの開孔制御）

実施例1と同様に350～550 の温度領域で酸化開孔されたカーボンナノホーンに対して、電気炉を用いてアルゴン雰囲気下において加熱処理を行った。その際、電気炉温度は、1200 に保ち、熱処理時間は、約3時間とした。これによって作製されたカーボンナノホーンの比表面積を、実施例1と同様に77Kでの窒素の吸着測定によるBET

10

20

30

40

50

法により算出した。その結果を、図1に“HT1200-SWNHox”として示す。

【0046】

図1に示すとおり、酸化処理温度が約500 までのカーボンナノホーンは、その後の不活性ガス雰囲気中の熱処理によって比表面積が大きく減少する。すなわち、約500 より低い温度での酸化処理により形成された穴は、その後の不活性ガス雰囲気中の熱処理によりほぼ完全に塞がれる。これに対し、約500 よりも高い温度で酸化処理されたカーボンナノホーンは、その後の不活性ガス雰囲気中の熱処理による比表面積の減少が小さい。すなわち、約500 より高い温度での酸化処理により形成された穴は、その後の不活性ガス雰囲気中の熱処理によっても、十分に塞がらない。このように、酸化処理の温度を制御することによって、その後の熱処理により穴が閉じる割合を制御することができる。

10

【0047】

なお、閉孔のための熱処理温度は、前述したように800~1800 の範囲が適している。

【0048】

(実施例3)

(金属錯体のカーボンナノホーンへの導入)

酢酸ガドリニウム50mgと500 で酸化処理したカーボンナノホーン50mgとをエタノール溶液20ml中で混合し、室温で約24時間攪拌した。その後、フィルターを使ってろ過した。ひき続いて、フィルターに残った物質(サンプル)を24時間真空乾燥させ、含まれている溶媒などを蒸発させて完全に取り除いた。こうして得られたサンプルの透過型電子顕微鏡(TEM)像を図2に示す。図2において、濃い楕円形が酢酸ガドリニウムであり、カーボンナノホーンの内部に内包されているのが分かる。

20

【0049】

(実施例4)

(金属錯体を内包したカーボンナノホーンの閉孔処理)

実施例3のようにして作製されたカーボンナノホーンの中に酢酸ガドリニウムを取込ませたサンプルに対し、実施例2と同様に、アルゴン雰囲気下において電気炉による加熱処理をした。この際、酢酸ガドリニウム錯体は、酸化物になっている。得られたサンプルのTEM像を図3に示す。

30

【0050】

図3から分かるように、金属酸化物は、カーボンナノホーン内部に取込まれたままであり、多くのものは、カーボンナノホーン先端付近に集まっている。

【0051】

次に、上記サンプルの酸による耐性を確認するために、そのサンプルを5M塩酸溶液に浸漬し、24時間攪拌した。その後、フィルターを使ってろ過し、フィルターに残ったサンプルを24時間真空乾燥した。そのサンプルのTEM像を図4に示す。図4から分かるように、カーボンナノホーン内部に多くの金属化合物が残っている。

【0052】

また、これらのサンプルの熱重量分析(TGA: ThermoGravimetric Analysis)により、塩酸中に溶出せず、カーボンナノホーン内に残った金属の量を見積もった。その結果を図5に示す。また、比較例として、閉孔処理をしない酸化ガドリニウム内包カーボンナノホーンを作製し、塩酸中に溶出せずカーボンナノホーン内に残った金属量を求めた結果も図5に示す。なお、比較例の酸化ガドリニウム内包カーボンナノホーンは、実施例3と同様の手法で、酢酸ガドリニウム内包ナノホーンを作製し、これを約600 で熱処理することにより得た。

40

【0053】

図5から、カーボンナノホーンの穴を塞ぎ、外部から内包物質を遮蔽した本発明のカーボンナノホーン複合体は、内包物質をカーボンナノホーン内で安定に存在させることが分かる。

50

## 【図面の簡単な説明】

【0054】

【図1】実施例1及び2においてそれぞれ作製されたカーボンナノホーンについて、77Kでの窒素の吸着等温線からBET法によって見積もった比表面積と、酸化処理温度との関係を示すグラフである。

【図2】実施例3において作製されたGd金属内包カーボンナノホーン複合体のTEM写真である。

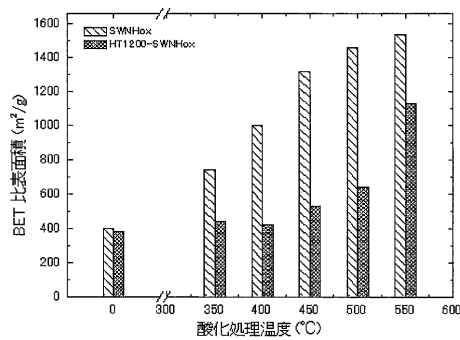
【図3】実施例4において作製された熱処理によってナノ開孔を閉じたGd酸化物内包カーボンナノホーン複合体のTEM写真である。

【図4】実施例4において作製された、熱処理によってナノ開孔を閉じたGd酸化物内包カーボンナノホーン複合体を、酸で洗ったあとのTEM写真である。

【図5】実施例1-4の手法で作製された閉孔した金属内包カーボンナノホーン複合体と閉孔していない金属内包カーボンナノホーン複合体の、塩酸溶液中に浸漬する前後の熱重量分析の結果を示す表である。

10

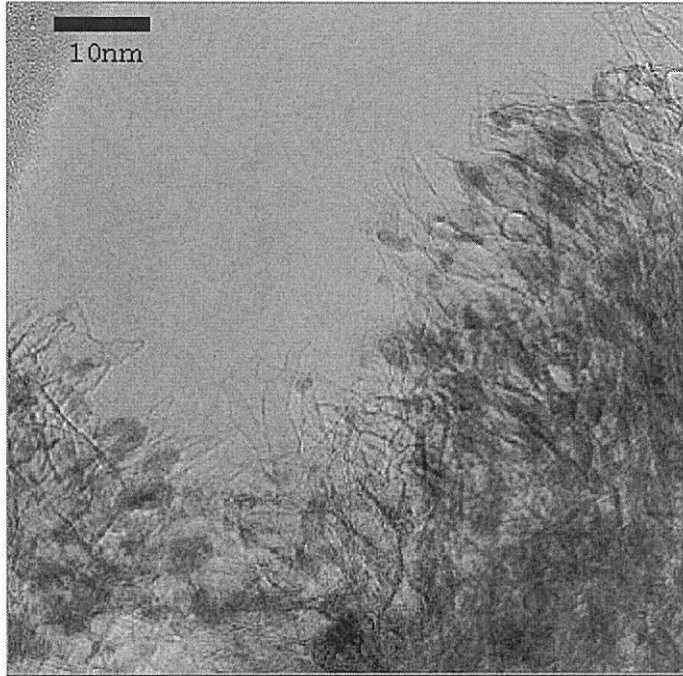
## 【図1】



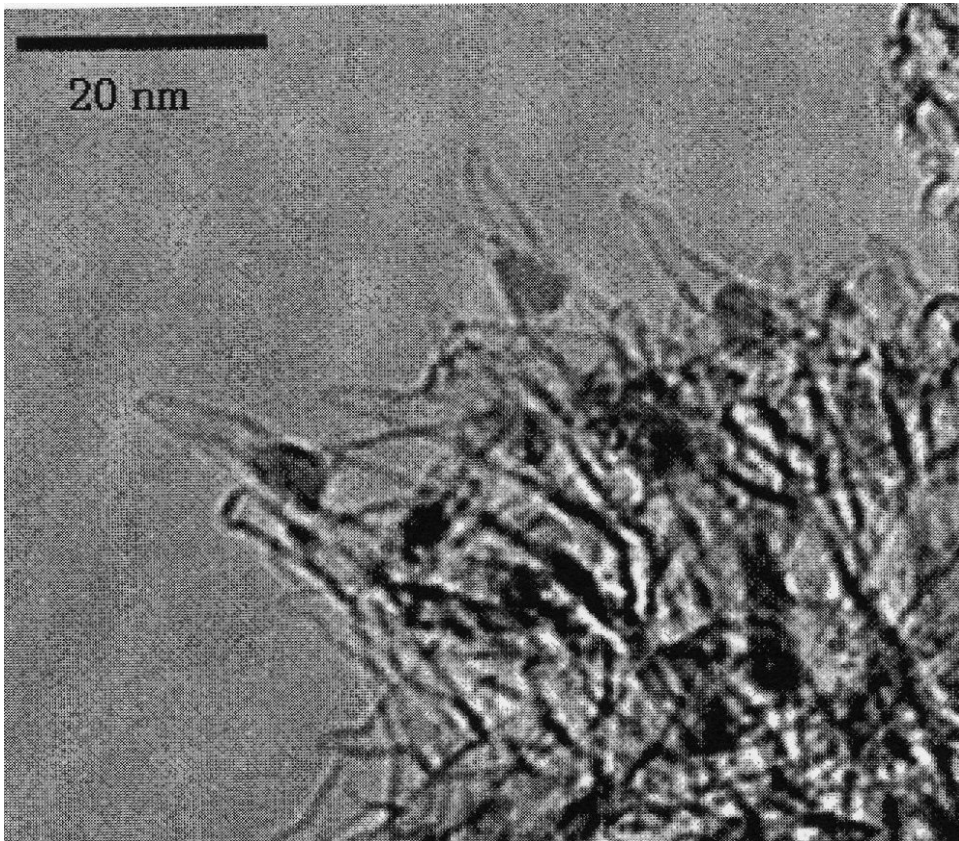
## 【図5】

	閉孔したGd酸化物内包ナノホーン中の金属担持量 (%)	開孔したGd酸化物金属内包ナノホーンの金属担持量 (%)
塩酸浸漬前	30	30
塩酸浸漬後	22	10

【 図 2 】

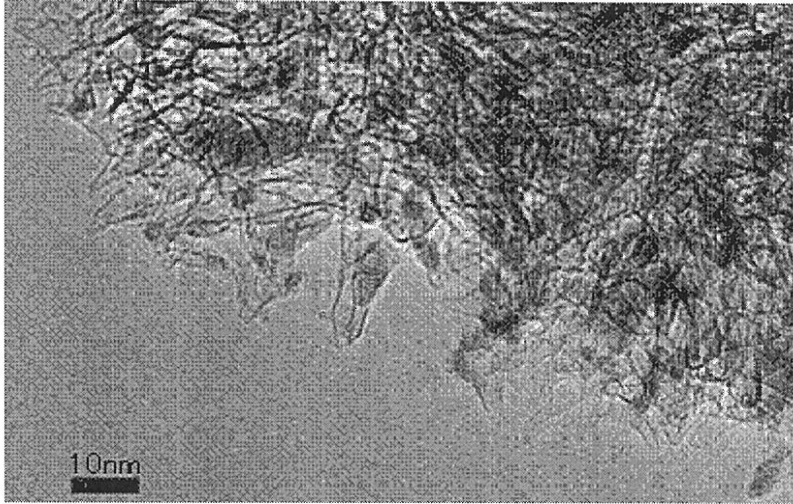


【 図 3 】





【 図 4 】



## フロントページの続き

- (72)発明者 湯田坂 雅子  
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
- (72)発明者 宮脇 仁  
茨城県つくば市松代4-9-10 F202
- (72)発明者 弓削 亮太  
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
- (72)発明者 黒島 貞則  
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

審査官 西山 義之

- (56)参考文献 特開2005-343885(JP,A)  
MIYAWAKI, J. et al., Thermal closing of small-sized holes of single-wall carbon nanohorns, 第28回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム講演要旨集, 2005年, p. 89  
MIYAWAKI, J. et al., Single-wall carbon nanohorns: "Nano-scale reaction chamber", 第27回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム講演要旨集, 2004年, p. 27  
OHKUBO, T. et al., Hydration Anomaly of RbBr Solution Confined in Nanospaces of Single-Wall Carbon Nanohorn, 第24回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム講演要旨集, 2003年, p. 97
- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C01B 31/00 - 31/36