



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0073286
(43) 공개일자 2016년06월24일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/02 (2006.01) *C01B 21/082* (2006.01)
C01B 31/04 (2006.01) *C09C 1/48* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C01B 31/02 (2013.01)
C01B 21/082 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-0084766
 (22) 출원일자 2015년06월16일
 심사청구일자 없음
- (30) 우선권주장
 JP-P-2014-253675 2014년12월16일 일본(JP)

- (71) 출원인
 스텔라 케미파 가부시키키가이샤
 일본 오사카켄 오사카시 추오쿠 아와지마치 3-6-3
 고쿠리츠 다이가쿠 호진 도호쿠 다이가쿠
 일본 미야기켄 센다이시 아오바쿠 가타히라 2쵸메
 1반 1고
- (72) 발명자
 토지, 카즈유키
 일본, 미야기 980-8577, 센다이-시, 카타히라 아
 오바-쿠, 2-1-1, 씨/오 토호쿠 유니버시티
 사토, 요시노리
 일본, 미야기 980-8577, 센다이-시, 카타히라 아
 오바-쿠, 2-1-1, 씨/오 토호쿠 유니버시티
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 허용록

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 질소 함유 탄소 재료 및 그 제조 방법

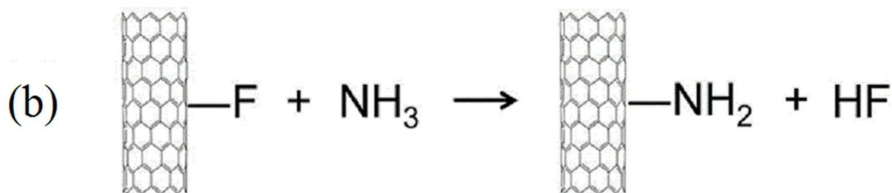
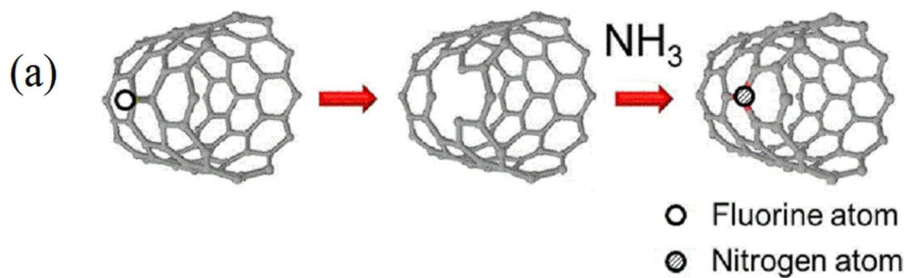
(57) 요약

<과제>

카본나노튜브 등의 탄소 재료에, 구조 결함의 발생을 억제하면서 질소 원자를 도입한 질소 함유 탄소 재료 및 그 제조 방법을 제공한다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



<해결 수단>

본 발명의 질소 함유 탄소 재료는, 탄소 원자로 이루어지는 탄소 골격을 구비하는 탄소 재료에, 질소 원자가 도입된 질소 함유 탄소 재료이고, 상기 탄소 골격중의 탄소 원자의 일부가 질소 원자로 치환된 것이고, 탄소 재료에, 0.01~100vol%의 불소 함유 가스를 포함하는 제1처리 가스를, 처리 시간 1초~24시간, 처리 온도 0℃~600℃의 범위 내에서 접촉시켜서, 해당 탄소 재료의 표면을 불소화 처리하는 공정과, 상기 불소화 처리후의 탄소 재료에 대해, 0.01~100vol%의 질소 함유 가스를 포함하는 제2처리 가스를, 처리 시간 1초~24시간의 범위 내에서 가열하면서 접촉시켜 질화 처리하는 공정을 포함하는 제조 방법에 의해 제조할 수 있다.

(52) CPC특허분류

- C01B 31/0213* (2013.01)
- C01B 31/022* (2013.01)
- C01B 31/0293* (2013.01)
- C01B 31/0438* (2013.01)
- C09C 1/48* (2013.01)

사토, 요시노리

일본, 오사카 595-0075, 이즈미오츠-시, 린카이-초, 1-41, 스틸라 케미파 코포레이션, 이즈미 팩토리 씨/오

(72) 발명자

요코야마, 코지

일본, 미야기 980-8577, 센다이-시, 카타히라 아오바-쿠, 2-1-1, 씨/오 토호쿠 유니버시티

히라노, 카즈타카

일본, 오사카 595-0075, 이즈미오츠-시, 린카이-초, 1-41, 스틸라 케미파 코포레이션, 이즈미 팩토리 씨/오

명세서

청구범위

청구항 1

탄소 원자로 이루어지는 탄소 골격을 구비하는 탄소 재료에, 질소 원자가 도입된 질소 함유 탄소 재료이고, 상기 탄소 골격중의 탄소 원자의 일부가 질소 원자로 치환된 질소 함유 탄소 재료.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 탄소 재료의 표면에 아미노기가 더욱 도입된 질소 함유 탄소 재료.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 탄소 재료가, 카본나노코일, 그래파이트, 카본블랙, DLC(diamond like carbon), 탄소 섬유, 그래핀, 비정질 카본, 풀러렌(fullerene), 카본나노튜브 및 다이아몬드로 이루어지는 그룹에서 선택되는 적어도 1종인 질소 함유 탄소 재료.

청구항 4

탄소 원자로 이루어지는 탄소 골격을 구비하는 탄소 재료에, 질소 원자를 도입하는 질소 함유 탄소 재료의 제조 방법이고,
상기 탄소 재료에, 0.01~100vol%의 불소 함유 가스를 포함하는 제1처리 가스를, 처리 시간 1초~24시간, 처리 온도 0℃~600℃의 범위 내에서 접촉시켜서, 해당 탄소 재료의 표면을 불소화 처리하는 공정과,
상기 불소화 처리후의 탄소 재료에 대해, 0.01~100vol%의 질소 함유 가스를 포함하는 제2처리 가스를, 처리 시간 1초~24시간의 범위 내에서 가열하면서 접촉시켜 질화 처리하는 공정을 포함하는 질소 함유 탄소 재료의 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,
상기 질화 처리를, 25℃ 이상, 300℃ 미만의 처리 온도에서 진행하는 것에 의해, 불소화 처리후의 탄소 재료 표면에 아미노기를 도입하는 한편, 상기 탄소 골격중의 탄소 원자의 일부를 질소 원자로 치환하는 질소 함유 탄소 재료의 제조 방법.

청구항 6

제4항에 있어서,
상기 질화 처리를, 300℃ 이상, 1500℃ 이하의 처리 온도에서 진행하는 것에 의해, 불소화 처리후의 탄소 재료에 있어서의 상기 탄소 골격중의 탄소 원자의 일부를 질소 원자로 치환하는 질소 함유 탄소 재료의 제조 방법.

청구항 7

제4항 내지 제6항 중 어느 한항에 있어서,
상기 탄소 재료가, 카본나노코일, 그래파이트, 카본블랙, DLC(diamond like carbon), 탄소 섬유, 그래핀, 비정질 카본, 풀러렌, 카본나노튜브 및 다이아몬드로 이루어지는 그룹에서 선택되는 적어도 1종인 질소 함유 탄소 재료의 제조 방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은, 질소 함유 탄소 재료 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 카본나노튜브 등의 탄소 원자로 이루어지는 탄소 골격을 구비한 탄소 재료에, 질소 원자를 함유시킨 질소 함유 탄소 재료 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 단층 카본나노튜브(Single-Walled Carbon Nanotubes: SWCNTs)는 sp^2 혼성된 탄소 원자만으로 이루어지는 중공 원통형의 물질이고, 그의 높은 도전성 및 우수한 캐리어 수송 특성으로 인해 다양한 에너지 디바이스나 전자 디바이스의 응용이 기대되고 있다. 이 중에서도 질소 원자를 함유한 카본나노튜브는, 전계 방출 특성, 가스 저장 특성, 및 전자 이동 특성 등에 우수한 특성을 나타내기 때문에, 최근 많은 관심을 모으고 있고, 예를 들면, 하기 비특허문헌 1에서는, 연료 전지의 공기극으로의 이용 등도 보고되고 있다.

[0003] 질소 원자를 함유한 카본나노튜브의 제조 방법으로서, 예를 들면, 화학적 기상성장법(CVD법)을 들 수 있다. 하지만, 이 방법에서는, 질소 원자의 도입율이 낮고, 원료의 종류나 촉매, 반응 온도, 가스 유량 등의 합성 조건에 크게 의존하기 때문에, 해당 도입율을 어떻게 향상시킬지가 문제가 되고 있다.

[0004] 또한, 미리 제조한 카본나노튜브에 질소 원자를 도입하는 방법도 들 수 있다. 그러한 방법으로서, 예를 들면, 하기의 특허문헌 1에 개시된 것이 있다. 즉, 해당 특허문헌에 의하면, 카본나노튜브를 기상중에서 산화 처리한 후에, 더욱 기상중에서 질화 처리를 하여, 질소 함유 카본나노튜브를 제조 가능하다고 되어 있다.

[0005] 하지만, 상기의 방법에 의하면, 카본나노튜브를 산화 처리하는 것에 의해, 해당 카본나노튜브에 손상을 주거나 분해시키는 등, 구조 결함이 발생하는 문제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본국 특허공개공보 2012-6817호 공보

비특허문헌

[0007] (비특허문헌 0001) Kuanping Gong, et al. Science Vol. 323(2009), 760-764

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상기 문제점들을 해결하기 위한 것으로서, 그 목적은, 카본나노튜브 등의 탄소 재료에, 구조 결함의 발생을 억제하면서 질소 원자를 도입한 질소 함유 탄소 재료 및 그 제조 방법을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 질소 함유 탄소 재료는, 상기 과제를 해결하기 위해, 탄소 원자로 이루어지는 탄소 골격을 구비하는 탄소 재료에, 질소 원자가 도입된 질소 함유 탄소 재료이고, 상기 탄소 골격중의 탄소 원자의 일부가 질소 원자로 치환된 것을 특징으로 한다.

[0010] 상기 구성에 있어서는, 상기 탄소 재료의 표면에 아미노기가 더욱 도입된 것으로 할 수 있다.

[0011] 또한, 상기 구성에 있어서는, 상기 탄소 재료가, 카본나노코일, 그래파이트, 카본블랙, DLC(diamond like carbon), 탄소 섬유, 그래핀, 비정질 카본, 풀러렌, 카본나노튜브 및 다이아몬드로 이루어지는 그룹에서 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.

[0012] 본 발명의 질소 함유 탄소 재료의 제조 방법은, 상기 과제를 해결하기 위해, 탄소 원자로 이루어지는 탄소 골격을 구비하는 탄소 재료에, 질소 원자를 도입하는 질소 함유 탄소 재료의 제조 방법이고, 상기 탄소 재료에,

0.01~100vol%의 불소 함유 가스를 포함하는 제1처리 가스를, 처리 시간 1초~24시간, 처리 온도 0℃~600℃의 범위 내에서 접촉시켜서, 해당 탄소 재료의 표면을 불소화 처리하는 공정과, 상기 불소화 처리후의 탄소 재료에 대해, 0.01~100vol%의 질소 함유 가스를 포함하는 제2처리 가스를, 처리 시간 1초~24시간의 범위 내에서 가열하면서 접촉시켜 질화 처리하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0013] 상기 구성에 있어서는, 상기 질화 처리를, 25℃ 이상, 300℃ 미만의 처리 온도에서 진행하는 것에 의해, 불소화 처리후의 탄소 재료 표면에 아미노기를 도입하는 한편, 상기 탄소 골격중의 탄소 원자의 일부를 질소 원자로 치환할 수 있다.

[0014] 또한, 상기 구성에 있어서는, 상기 질화 처리를, 300℃ 이상, 1500℃ 이하의 처리 온도에서 진행하는 것에 의해, 불소화 처리후의 탄소 재료에 있어서의 상기 탄소 골격중의 탄소 원자의 일부를 질소 원자로 치환할 수 있다.

[0015] 또한, 상기 구성에 있어서는, 상기 탄소 재료가, 카본나노코일, 그래파이트, 카본블랙, DLC(diamond like carbon), 탄소 섬유, 그래핀, 비정질 카본, 풀러렌, 카본나노튜브 및 다이아몬드로 이루어지는 그룹에서 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 의하면, 탄소 재료에 0.01~100vol%의 불소 함유 가스를 포함하는 제1처리 가스를, 처리 시간 1초~24시간, 처리 온도 0℃~600℃의 범위 내에서 접촉시켜서, 해당 탄소 재료의 표면을 불소화 처리하고, 불소기를 도입하여 반응 발판을 형성한다. 그 다음에, 0.01~100vol%의 질소 함유 가스를 포함하는 제2처리 가스를, 처리 시간 1초~24시간의 범위 내에서 가열하면서 접촉시켜 질화 처리하는 것에 의해, 반응 발판에 있어서 질소 원자를 도입할 수 있다. 즉, 본 발명에 의하면, 탄소 재료에 대해 기상중에서 질소 원자를 함유시키는 것이 가능해지기 때문에, 예를 들면, 기관상에 수직 배향된 단층 카본나노튜브의 배향막에 대해서도, 해당 단층 카본나노튜브의 수직 배향 특성을 저해하지 않고 질소 원자의 도입이 가능해진다. 이에 의해, 단층 카본나노튜브의 전자 상태를 변화시키고, 전계 방출 특성이나 가스 저장성, 전자 이동성 등에 더욱 우수한 것을 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 본 발명의 실시형태에 따른 질소 함유 탄소 재료의 제조 방법을 설명하기 위한 설명도로서, (a)는 탄소 골격중으로의 질소 도입 공정을 나타내고, (b)는 탄소 재료의 표면에 아미노기 도입 공정을 나타낸다.

도 2는 본 실시예의 질소 함유 단층 카본나노튜브에 있어서의 아미노기의 도입량, 또는 질소 원자의 원자 조성 백분율과, 질화 처리의 처리 온도의 관계를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하, 본 발명의 실시형태에 대해 설명한다.

[0019] 본 실시형태의 질소 함유 탄소 재료는, 탄소 재료의 표면을 불소화 처리하는 공정과, 해당 불소화 처리후의 탄소 재료를 질화 처리하는 공정을 적어도 포함하는 제조 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0020] 상기 탄소 재료로서는, 탄소 원자로 이루어지는 탄소 골격을 구비하는 것이면 특히 한정되지 않고, 바람직하게는 탄소 원자가 고리형으로 결합한 고리형 골격을 구비하는 탄소 재료나 다이아몬드 등을 들 수 있다. 탄소 원자의 고리형 골격을 구비하는 탄소 재료로서는, 예를 들면, 카본나노코일, 그래파이트, 카본블랙, DLC(diamond like carbon), 탄소 섬유, 그래핀, 비정질 카본, 풀러렌, 카본나노튜브 등을 들 수 있다. 또한, 상기 카본나노튜브로서는, 6각형 벌집모양의 튜브(그래핀 시트)가 1장의 구조인 단층 카본나노튜브(SWNT: Single Wall Carbon Nanotube)나, 다층의 그래핀 시트로 구성되어 있는 다층 카본나노튜브(MWNT: Maluti Wall Carbon Nanotube), 풀러렌 튜브, 버키 튜브(buckytube), 그래파이트 섬유를 들 수 있다. 여기서, "탄소 골격"이란, 수소 원자 및 치환기를 포함하지 않는 골격으로서, 모두 탄소 원자로 이루어지는 것을 의미한다.

[0021] 상기 불소화 처리를 하는 공정은, 탄소 재료에 적어도 불소 함유 가스를 포함하는 제1처리 가스를 접촉시키는 것에 의해, 기상중에서 그 표면을 불소화 처리하는 공정이다. 해당 공정은, 구체적으로는, 도 1(a) 및 도 1(b)에 나타내는 바와 같이, 탄소 재료의 표면에 탄소-불소 결합에 의한 불소기를 도입하는 것이다. 따라서, 예를 들면, 탄소 6각망면의 에지 부분에 수산기, 카르보닐기, 카르복실기 등의 함산소 관능기를 부여하는 산화 처리와는 상이하다.

- [0022] 상기 제1처리 가스로서는, 전체 부피에 대해 0.01~100vol%, 바람직하게는 0.1~80vol%, 더욱 바람직하게는 1~50vol%의 불소 함유 가스를 포함하는 것이 사용된다. 불소 함유 가스의 농도를 0.01vol% 이상으로 하는 것에 의해, 탄소 재료 표면의 불소화가 불충분해지는 것을 방지할 수 있다.
- [0023] 상기 불소 함유 가스란, 불소 원자를 포함하는 기체를 의미하고, 본 실시형태에 있어서는 불소 원자를 포함하는 것이면 특히 한정되지 않는다. 그러한 불소 함유 가스로서는, 예를 들면, 불화수소(HF), 불소(F₂), 삼불화염소(CIF₃), 사불화유황(SF₄), 삼불화붕소(BF₃), 삼불화질소(NF₃), 불화카르보닐(COF₂) 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로, 또는 2종 이상을 혼합하여 사용해도 좋다.
- [0024] 상기 제1처리 가스에는 불활성 가스가 포함되어 있어도 좋다. 불활성 가스로서는 특히 한정되지 않지만, 불소 함유 가스와 반응하여 탄소 재료의 불소화 처리에 악영향을 미치는 것, 탄소 재료와 반응하여 악영향을 미치는 것, 및 해당 악영향을 미치는 불순물을 포함하는 것은 바람직하지 않다. 구체적으로는, 예를 들면, 질소, 아르곤, 헬륨, 네온, 크립톤, 크세논 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로, 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 또한, 불활성 가스의 순도로서는 특히 한정되지 않지만, 해당 악영향을 미치는 불순물에 대해서는 100ppm 이하인 것이 바람직하고, 10ppm 이하인 것이 더욱 바람직하고, 1ppm 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0025] 한편, 제1처리 가스 중에는 산소 가스를 포함하지 않는 것이 바람직하다. 산소 가스를 함유시키는 것에 의해, 탄소 재료의 표면에 수산화나 카르복실기 등이 도입되어, 탄소 재료에 큰 데미지를 주는 경우가 있기 때문이다.
- [0026] 불소화 처리를 할 때의 처리 온도는, 0℃~600℃의 범위 내이고, 바람직하게는 10℃~400℃, 더욱 바람직하게는 25℃~350℃이다. 처리 온도를 0℃ 이상으로 하는 것에 의해, 불소화 처리를 촉진시킬 수 있다. 한편, 처리 온도를 600℃ 이하로 하는 것에 의해, 형성한 탄소-불소 결합으로부터 불소 원자의 이탈을 억제하고, 처리 효율의 저하를 방지할 수 있다. 또한, 탄소 재료에 열변형이 발생하여, 수율의 저하를 억제할 수 있다.
- [0027] 불소화 처리의 처리 시간(반응 시간)은 1초~24시간의 범위 내이고, 바람직하게는 1분~12시간, 더욱 바람직하게는 1분~9시간이다. 처리 시간을 1초 이상으로 하는 것에 의해, 탄소 재료 표면의 불소화가 불충분해지는 것을 방지할 수 있다. 한편, 처리 시간을 24시간 이하로 하는 것에 의해, 제조 시간의 장기화에 의한 제조 효율의 저하를 방지할 수 있다.
- [0028] 불소화 처리를 할 때의 압력 조건으로서 특히 한정되지 않고, 가압하에서, 또는 감압하에서 진행해도 좋다. 경제성·안전상의 관점에서는, 상압에서 진행되는 것이 바람직하다. 불소화 처리를 하기 위한 반응 용기로서는 특히 한정되지 않고, 고정상, 유동상 등의 종래 공지의 것을 채용할 수 있다.
- [0029] 탄소 재료에 대한 제1처리 가스의 접촉 방법으로서 특히 한정되지 않고, 예를 들면, 해당 제1처리 가스의 플로우하에서 접촉시킬 수 있다.
- [0030] 상기 질화 처리를 하는 공정은, 불소화 처리후의 탄소 재료에 적어도 질소 함유 가스를 포함하는 제2처리 가스를 접촉시키는 것에 의해, 기상중에서 질소 원자를 해당 탄소 재료에 도입하는 공정이다. 해당 공정은, 처리 온도에 따라, 탄소 재료에 대한 질소 원자의 도입 형태를 변화시킬 수 있다(상세한 것은 후술한다).
- [0031] 상기 제2처리 가스로서는, 전체 부피에 대해 0.01~100vol%, 바람직하게는 0.1~80vol%, 더욱 바람직하게는 1~50vol%의 질소 함유 가스를 포함하는 것이 사용된다. 질소 함유 가스의 농도를 0.01vol% 이상으로 하는 것에 의해, 탄소 재료의 질화가 불충분해지는 것을 방지할 수 있다.
- [0032] 상기 질소 함유 가스란, 질소 원자를 포함하는 기체를 의미하고, 본 실시형태에 있어서는 질소 원자를 포함하는 것이면 특히 한정되지 않는다. 그러한 질소 함유 가스로서는, 예를 들면, 암모니아(NH₃), 디아젠(N₂H₂), 하이드라진(N₂H₄), 염화암모늄(NH₄Cl), N₃H₈, 아민 화합물 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로, 또는 2종 이상을 혼합하여 사용해도 좋다. 또한, 이들의 화합물이 상온에서 액체나 고체인 경우에는, 후술되는 처리 온도의 범위 내에서 가열하여 기화하는 것에 의해 질화 처리가 진행된다.
- [0033] 한편, 상기 아민 화합물로서는 특히 한정되지 않고, 예를 들면, 제1급 아민, 제2급 아민, 제3급 아민 등을 들 수 있다. 또한, 제1급 아민으로서, 예를 들면, 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 이소프로필아민, 부틸아민 등을 들 수 있다. 제2급 아민으로서, 예를 들면, 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디이소프로필아민, 디부틸아민 등을 들 수 있다. 제3급 아민으로서, 예를 들면, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 트리이소프로필아민, 트리부틸아민 등을 들 수 있다.
- [0034] 제2처리 가스에는 불활성 가스가 포함되어 있어도 좋다. 불활성 가스로서는 특히 한정되지 않지만, 상기 질소

함유 가스와 반응하여 탄소 재료의 질화 처리에 악영향을 미치는 것, 탄소 재료와 반응하여 악영향을 미치는 것, 및 해당 악영향을 미치는 불순물을 포함하는 것은 바람직하지 않다. 구체적으로는, 예를 들면, 질소, 아르곤, 헬륨, 네온, 크립톤, 크세논 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로, 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 또한, 불활성 가스의 순도로서는 특히 한정되지 않지만, 해당 악영향을 미치는 불순물에 대해서는 100ppm 이하인 것이 바람직하고, 10ppm 이하인 것이 더욱 바람직하고, 1ppm 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0035] 여기서, 탄소 재료에 질소 원자를 도입할 때의 도입 형태는, 질화 처리 공정에서의 처리 온도에 의해 제어할 수 있다. 더욱 상세하게는, 질화 처리의 처리 온도를, 25℃ 이상, 300℃ 미만, 바람직하게는 50℃~250℃, 더욱 바람직하게는 100℃~200℃의 범위에서 진행하는 것에 의해, 불소화 처리후의 탄소 재료 표면에 아미노기를 도입하는 한편, 상기 탄소 골격중의 탄소 원자의 일부를 질소 원자로 치환할 수 있다. 이 경우, 처리 온도를 25℃ 이상으로 하는 것에 의해, 탄소 재료 표면에 아미노기의 도입이 불충분해지는 것을 방지할 수 있다. 또한, 처리 온도를 300℃ 이상, 1500℃ 이하, 바람직하게는 400℃~1500℃, 더욱 바람직하게는 400℃~1200℃의 범위에서 진행하는 것에 의해, 탄소 재료 표면에 아미노기를 도입하지 않고, 상기 탄소 골격중의 탄소 원자만을 일부 질소 원자로 치환할 수 있다. 이 경우, 처리 온도를 1500℃ 이하로 하는 것에 의해, 탄소 재료에 열변형이 발생하여, 수율의 저하를 억제할 수 있다.

[0036] 여기서, 탄소 재료 표면에 도입되는 상기 아미노기로서는, NH₂기 이외에, 1치환 아미노기, 2치환 아미노기 등을 들 수 있다. 1치환 아미노기로서는 탄소수 1~10의 모노알킬아미노기, 더욱 구체적으로는, 메틸아미노기(NHCH₃기), 에틸아미노기(NHC₂H₅기) 등이 바람직하다. 또한, 2치환 아미노기로서는 탄소수 1~10의 디알킬아미노기, 더욱 구체적으로는, 디메틸아미노기(N(CH₃)₂기), 디에틸아미노기(N(C₂H₅)₂기) 등이 바람직하다.

[0037] 질화 처리의 처리 시간(반응 시간)은 1초~24시간의 범위 내이고, 바람직하게는 2분~6시간, 더욱 바람직하게는 30분~4시간이다. 처리 시간을 1초 이상으로 하는 것에 의해, 탄소 재료로의 질소 원자의 도입이 불충분해지는 것을 방지할 수 있다. 한편, 처리 시간을 24시간 이하로 하는 것에 의해, 제조 시간의 장기화에 의한 제조 효율의 저하를 방지할 수 있다.

[0038] 여기서, 질화 처리는, 불소화 처리후의 탄소 재료를 반응 용기로부터 취출하지 않고, 적어도 질소 함유 가스를 포함하는 제2처리 가스를 해당 반응 용기에 도입하여 연속적으로 진행해도 좋다. 이에 의해, 번잡한 작업을 생략할 수 있고, 처리 시간의 단축을 실현할 수 있다. 또한, 불소화 처리후의 탄소 재료가 대기중의 수분이나 산소의 영향을 받지 않고 질소 원자를 해당 탄소 재료에 도입할 수 있다.

[0039] 질화 처리를 할 때의 압력 조건으로서 특히 한정되지 않고, 가압하에서, 또는 감압하에서 진행해도 좋다. 경제성 및 안전상의 관점에서는, 상압에서 진행하는 것이 바람직하다. 질화 처리를 하기 위한 반응 용기로서는 특히 한정되지 않고, 고정상, 유동상 등의 종래 공지의 것을 채용할 수 있다.

[0040] 탄소 재료에 대한 제2처리 가스의 접촉 방법으로서 특히 한정되지 않고, 예를 들면, 해당 제2처리 가스의 플로우하에서 접촉시킬 수 있다.

[0041] 이상으로부터, 본 실시형태의 제조 방법에 의하면, 탄소 골격중의 탄소 원자의 일부가 질소 원자로 치환, 혹은 탄소 골격중의 탄소 원자의 일부가 질소 원자로 치환되는 한편, 해당 탄소 재료의 표면에 아미노기가 도입된 질소 함유 탄소 재료를 얻을 수 있다. 그리고, 해당 제조 방법에 의해 얻어진 질소 함유 탄소 재료가, 예를 들면, 질소 원자가 도입된 단층 카본나노튜브 등인 경우에는, 그 표면의 하전 상태나 캐리어 수송 특성을 적절히 제어 가능해져, 전기 이중층 커패시터의 분극성 전극이나 유기박막형 태양광발전셀의 활성층, 연료 전지의 공기극으로의 응용이 가능해진다.

[0042] [실시예]

[0043] (실시예 1)

[0044] PTFE(polytetrafluoroethylene) 용기(용량 5mL)에 단층 카본나노튜브(10mg)를 도입하고, 본 용기를 전해 연마된 SUS316L제의 챔버(용량30mL)에 설치했다. 나아가, 챔버 내를 질소로 진공 치환하고, 질소 기류(20mL/min)하에서, 4℃/min으로 250℃로 승온하여, 2시간의 항온 처리를 진행했다.

[0045] 그 다음에, 질소로 불소 가스를 20vol%로 희석한 제1처리 가스로 진공 치환하고, 유량 25mL/min으로 상기 챔버 내에 흘려보냈다. 나아가, 챔버를 4℃/min으로 250℃로 승온하여, 4시간 불소화 처리를 진행했다. 그 후, 챔버 내를 질소로 진공 치환하고, 질소 기류(20mL/min)하에서, 실온까지 방냉하고, 불소화 처리후의 단층 카본나노튜브

브를 취출했다.

[0046] 그 다음에, 불소화 처리후의 단층 카본나노튜브를 전기관 모양의 노내에 넣고, 처리 온도를 25℃로 했다. 그 후, 질소로 NH₃ 가스를 1.0vol%로 희석한 제2처리 가스를 흘려보내어, 질화 처리를 진행했다. 처리 시간을 30분간으로 했다. 그 후, 질소로 진공 치환하고, 질소 기류(250mL/min)하에서, 실온까지 방냉하고, 질소로 진공 치환하여, 질소 함유 단층 카본나노튜브를 제조했다.

[0047] (실시예 2~7)

[0048] 실시예 2~7에 있어서는, 질화 처리시의 처리 온도를 100℃에서 600℃까지 100℃단위로 변경했다. 그 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 각 질소 함유 단층 카본나노튜브를 제작했다.

[0049] (원소 분석)

[0050] 실시예 1~7에서 얻어진 각각의 질소 함유 단층 카본나노튜브에 대해, X선 광전자 분광법(SHIMADZU CORPORATION 제의 KRATOS AXIS-HSi)을 이용하여 원소 분석을 했다. 또한, 아미노기의 유무를 확인하기 위해 Kaiser 시험을 진행했다. 또한, 각 실시예의 질소 함유 단층 카본나노튜브에 있어서의 질소 원자의 원자 조성 백분율에 대해서도 산출했다. 결과를 하기의 표 1 및 도 2에 나타낸다.

표 1

[0051]

| | 불소화 처리 | | | 질화 처리 | | | N의 원자 조성 백분율 (at.%) |
|------|--------------------------|-----------|-------|---------------------------|-----------|-------|---------------------|
| | F ₂ 농도 (vol%) | 처리 온도 (℃) | 처리 시간 | NH ₃ 농도 (vol%) | 처리 온도 (℃) | 처리 시간 | |
| 실시예1 | 20 | 250 | 4시간 | 1.0 | 25 | 30분간 | 0.6 |
| 실시예2 | | | | | 100 | | 1.4 |
| 실시예3 | | | | | 200 | | 1.8 |
| 실시예4 | | | | | 300 | | 2.7 |
| 실시예5 | | | | | 400 | | 3.0 |
| 실시예6 | | | | | 500 | | 2.4 |
| 실시예7 | | | | | 600 | | 1.4 |

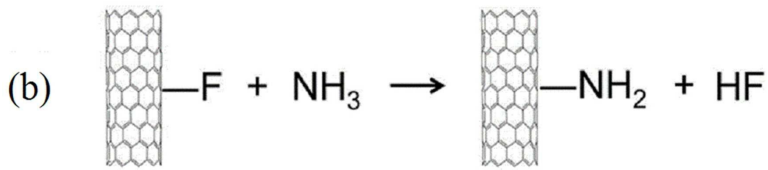
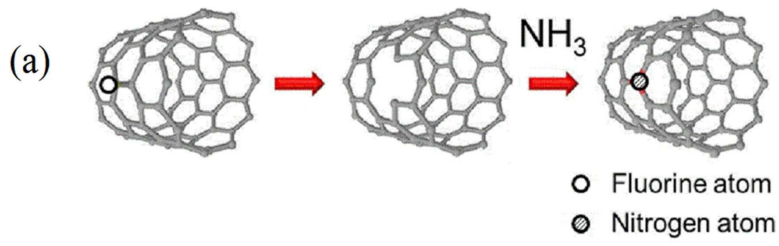
[0052] (결과)

[0053] 도 2로부터 알 수 있는 바와 같이, 질화 처리의 처리 온도가 300℃ 미만이면, 질소 함유 단층 카본나노튜브의 표면에 제1급 아미노기가 도입되어 있는 것이 확인되었다. 한편, 질화 처리의 처리 온도가 300℃ 이상이면, 제1급 아미노기가 확인되지 않음에도 관계 없이, 질소 원자의 농도가 증가한 것이 확인되었다. 이에 의해, 처리 온도가 300℃ 이상의 영역에서는, 단층 카본나노튜브를 구성하는 고리형 골격중의 탄소 원자의 일부가 질소 원자로 치환되어 있는 것을 알았다.

[0054] 또한, 표 1로부터 알 수 있는 바와 같이, 각각의 질소 원자 함유 단층 카본나노튜브에 있어서의 질소 원자의 원자 조성 백분율은, 질화 처리 온도가 400℃일 때, 가장 많고, 3.0at.%였다.

도면

도면1



도면2

