



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0095423
(43) 공개일자 2012년08월28일

(51) 국제특허분류(Int. C1.)	(71) 출원인
<i>B01J 23/42</i> (2006.01) <i>B01J 21/18</i> (2006.01)	바이엘 인텔렉쳐 프로퍼티 게엠베하
<i>B01J 35/00</i> (2006.01) <i>C01B 31/02</i> (2006.01)	독일, 40789 몬헤임 엠 레인, 알프레드-노엘-스
(21) 출원번호 10-2012-7015527	트라쎄 10
(22) 출원일자(국제) 2010년12월14일	(72) 발명자
심사청구일자 없음	아스만, 젠스
(85) 번역문제출일자 2012년06월15일	독일 42781 한 스타인콜레 16아
(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/069607	울프, 아우렐
(87) 국제공개번호 WO 2011/080066	독일 42489 웰프라트 베일첸베그 18
국제공개일자 2011년07월07일	(뒷면에 계속)
(30) 우선권주장	(74) 대리인
10 2009 058 833.7 2009년12월18일 독일(DE)	위혜숙, 양영준, 양영환

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 금속 나노입자를 갖는 질소 도핑된 탄소 나노튜브

(57) 요 약

본 발명은 그의 표면이 금속 나노입자로 충전되어 있는 질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT), 및 그의 제조 방법 및 촉매로서의 그의 용도에 관한 것이다.

(72) 발명자
플렉스코, 레스로
독일 41542 도르마겐 쿼텐베그 1

슬뤼터, 올리버, 펠릭스-카를
독일 51381 레버쿠센 룸버그 28

특허청구의 범위

청구항 1

0.5 중량% 이상의 질소 비율을 가지며 그중 40 mol% 이상이 질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT)에서 피리딘성 질소로서 존재하는 것인 질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT)를 포함하는 촉매이며, 여기서 1 내지 10 nm 범위의 평균 입도를 갖는 2 내지 60 중량%의 금속 나노입자가 질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT)의 표면 상에 존재하는 것인 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서, 피리딘성 질소의 비율이 50 mol% 이상인 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 금속 나노입자가 Fe, Ni, Cu, W, V, Cr, Sn, Co, Mn, Mo, Mg, Al, Si, Zr, Ti, Ru, Pt, Ag, Au, Pd, Rh, Ir, Ta, Nb, Zn 및 Cd로 이루어진 군으로부터 선택된 금속으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 4

제3항에 있어서, 금속이 백금 (Pt)인 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 금속 나노입자가 2 내지 5 nm 범위의 평균 입도를 갖는 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 6

적어도

- a) 0.5 중량% 이상의 질소 비율을 가지며 그중 40 mol% 이상이 피리딘성 질소인 질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT)를 금속 염을 포함하는 용액 (A)에 도입시키는 단계,
- b) 질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT)의 존재 하에 용액 (A) 중의 금속 염을, 임의로 화학적 환원제 (R)를 첨가하여 환원시키는 단계, 및
- c) 이렇게 하여 금속 나노입자가 로딩된 질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT)를 용액 (A)으로부터 분리하는 단계

를 포함하는 것을 특징으로 하는, 표면 상에 금속 나노입자가 존재하는 질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT)를 제조하는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT)가 0.5 중량% 내지 18 중량% 범위의 질소 함량을 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제6항 또는 제7항에 있어서, 질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT)가 50 mol% 이상의 피리딘성 질소의 비율을 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제6항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 화학적 환원제 (R) 및 용액 (A)의 용매가 적어도 부분적으로 동일한 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

0.5 중량% 이상의 질소 비율을 가지며 그중 40 mol% 이상이 피리딘성 질소이고, 1 내지 10 nm의 입도를 갖는

2 내지 60 중량%의 금속 나노입자가 질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT)의 표면 상에서 촉매로서 존재하는 것인 질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT)의 용도.

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 그의 표면 상에 금속 나노입자가 로딩된 질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT), 및 또한 그의 제조 방법 및 촉매로서의 그의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

탄소 나노튜브는 적어도 이이지마(Iijima)에 의해 1991년 (문헌 [S. Iijima, *Nature* 354, 56-58, 1991])에 기재된 이래로 당업자들에게 일반적으로 알려지게 되었다. 그 이후로, 탄소 나노튜브라는 용어는 탄소를 포함하고 직경이 3 내지 80 nm 범위이며 길이가 그 직경의 적어도 10배인 원통체를 망라하고 있다. 이를 탄소 나노튜브의 추가적인 특징은 정렬된 탄소 원자의 층이며, 여기서 탄소 나노튜브는 일반적으로 상이한 형태를 갖는 코어를 갖는다. 탄소 나노튜브에 대한 동의어는, 예를 들어 "탄소 피브릴" 또는 "중공 탄소 섬유" 또는 "탄소 뱀부(bamboo)" 또는 (권취된 구조의 경우에는) "나노스크롤" 또는 "나노롤"이다.

[0003]

이들 탄소 나노튜브는 그 치수 및 특유의 특성 때문에 복합 재료를 제조하는데 산업적으로 중요하다. 전자 및 에너지 응용에서 더욱 중요한 가능성이 있는데, 그 이유는 이들이 예를 들어 전도성 카본 블랙 형태의 흑연질 탄소보다 일반적으로 고유 전도도가 더 높기 때문이다. 탄소 나노튜브의 사용은, 이들이 상기 특성 (직경, 길이 등) 면에서 매우 균일할 경우 특히 유리하다.

[0004]

탄소 나노튜브를 제조하는 공정 동안, 예를 들어 제5 주족의 헤테로원자 (예를 들어 질소)로 이들 탄소 나노튜브를 마찬가지로 도핑할 수 있다.

[0005]

질소 도핑된 탄소 나노튜브를 제조하는 일반적으로 알려진 방법은 종래의 탄소 나노튜브에 대한 통상의 제조 방법, 예를 들어 전기 아크 공정, 레이저 삭마 공정 및 촉매 공정에 근거한 것이다.

[0006]

전기 아크 및 레이저 삭마 공정은 특히, 카본 블랙, 무정형 탄소 및 큰 직경을 갖는 섬유가 이들 제조 공정에서 부산물로서 형성되므로, 생성되는 탄소 나노튜브를 통상 복잡한 후처리 단계에 적용시켜야 한다는 것을 특징으로 하고, 이로써 이들 공정으로부터 수득되는 생성물 및 따라서 이들 공정은 경제적인 면에서 바람직하지 못하게 된다.

[0007]

한편, 촉매 공정은 탄소 나노튜브를 경제적으로 제조한다는 장점을 제공하는데, 그 이유는 이들 공정에 의해서 양질의 생성물을 높은 수율로 제조할 수도 있기 때문이다.

[0008]

이러한 유형의 촉매 공정, 특히 유동층 공정이 DE 10 2006 017 695 A1에 개시되어 있다. 상기 출원에 개시된 공정은 특히, 유동층의 유리한 작업 방식을 포함하고 이에 의해서 새로운 촉매를 도입하고 생성물을 배출하여 탄소 나노튜브를 연속적으로 제조할 수 있다. 사용된 출발 물질은 헤테로원자를 포함할 수 있다는 것이 마찬가지로 개시되어 있다. 탄소 나노튜브의 질소 도핑을 초래할 수 있는 출발 물질의 사용에 관해서는 개시되어 있지 않다.

[0009]

질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT)의 목표로 하는 유리한 제조를 위한 유사한 방법이 WO 2009/080204에 개시되어 있다. WO 2009/08204에는, 당해 방법에 의해서 제조된 질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT)가 이들을 제조하기 위한 촉매 물질의 잔류물을 여전히 함유할 수 있는 것으로 개시되어 있다. 촉매 물질의 이러한 잔류물은 금속 나노입자일 수 있다. 질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT)의 후속적 로딩 공정은 개시되어 있지 않다. WO 2009/080204에 기재된 방법에 따르면, 촉매 물질의 잔류물을 제거하는 것이 더 바람직하다.

[0010]

그러나, WO 2009/080204에 따르면, 수득된 질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT)에 항상 단지 작은 비율의 촉매 물질이 존재한다. 제조된 질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT)에 작은 비율로 존재할 수 있는 가능한 촉매 물질의 군은 Fe, Ni, Cu, W, V, Cr, Sn, Co, Mn 및 Mo, 및 또한 가능하게는 Mg, Al, Si, Zr, Ti, 및 또한 당업자들에게 알려지고 그의 혼합된 금속 산화물 및 염 및 산화물을 형성하는 추가의 원소들로 이루어진다.

[0011]

더욱이, WO 2009/080204는 질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT)에 질소가 존재할 수 있는 형태를 개시하고 있지 않다.

양(Yan) 등은 문헌 ["Production of a high dispersion of silver nanoparticles on surface-functionalized

multi-walled carbon nanotubes using an electrostatic technique", Materials Letters 63 (2009) 171-173]에서, 헤테로원자를 갖지 않는 탄소 나노튜브는 그의 표면 상에 은이 후속적으로 로딩될 수 있다고 개시하고 있다. 이에 준하여, 탄소 나노튜브는 산화성 산, 예컨대 질산 및 황산에 의해서 그의 표면이 먼저 관능화됨으로써 은이 후속적으로 로딩될 수 있다. 얀 등에 의한 개시에 따르면, 부착될 은 나노입자에 대해 "앵커 부위(anchor site)"로서 역할을 하는 관능기는 산화성 산으로 처리하는 과정 동안 탄소 나노튜브의 표면 상에 형성된다.

[0013] 얀 등의 개시에 따라 산화된 탄소 나노튜브를 로딩하는 방법은 산화된 탄소 나노튜브를 디메틸 솔록시드에 분산시키는 단계, 질산은을 첨가하는 단계 및 산화된 탄소 나노튜브의 표면 상에서 시트르산나트륨에 의해서 은을 환원시키는 단계를 포함한다.

[0014] 얀 등에 따르면, 산의 산화 특성을 매우 중요하기 때문에, 얀 등에 의한 개시로부터 헤테로원자는 산소임을 추정할 수 있고 따라서 질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT)가 은이 로딩된 탄소 나노튜브에 대한 출발점으로서 개시되어 있지 않다.

[0015] WO 2008/138269는 백금 또는 루테늄 금속 나노입자를 보유하고 탄소에 대한 질소의 비율로서 나타낸, 0.01 내지 1.34의 질소 비율 (CN_x , 여기서 $x = 0.01$ 내지 1.34)을 갖는 질소-함유 탄소 나노튜브를 개시하고 있다. WO 2008/138269에 따르면, 백금 또는 루테늄 금속 나노입자는 0.1 내지 15 nm의 직경을 갖고 질소-함유 탄소 나노튜브의 총 질량의 1 내지 100%의 비율로 존재한다.

[0016] 백금 또는 루테늄 금속 나노입자를 보유하는 질소-함유 탄소 나노튜브의 개시된 제조 방법은 백금의 염 및 루테늄의 염을 용액에 용해시키고, 이 용액에 질소-함유 탄소 나노튜브를 도입하고 질소-함유 탄소 나노튜브의 표면 상에 흡착된 백금의 염 및 루테늄의 염을 화학적 환원제에 의해서 환원시키는 것을 포함한다.

[0017] WO 2008/138269는 백금의 염 또는 루테늄의 염 이외의 금속 나노입자가 존재할 수 있는 것을 개시하고 있지 않다. 더욱이, WO 2008/138269는 또한 질소-함유 탄소 나노튜브에서의 질소의 성질을 개시하고 있지 않다.

[0018] 따라서 금속 나노입자를 탄소 나노튜브에, 특히 질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT)에 후속적으로 적용하는 문제는 선행 기술에서 다만 몇 안되는 분야에서 해결되어 온 문제이다.

[0019] 특히, 임의의 목적하는 금속 나노입자가 미세하게 분산된 형태로 및 대량으로 적용되어 있는 질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT), 및 이러한 나노튜브의 제조 방법을 제공하는 것에 대한 문제가 있다. 질소 도핑된 탄소 나노튜브 상의 이러한 미세하게 분산된 금속 나노입자는 특히 촉매 물질로서 유리할 것이다.

발명의 내용

[0020] 놀랍게도 본 발명에 이르러, 본 발명의 제1 대상으로서, 이러한 목적은 0.5 중량% 이상의 질소 비율을 가지며 그중 40 mol% 이상이 질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT)에서 피리딘성 질소로서 존재하는 것인 질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT)를 포함하는 촉매로서, 여기서 1 내지 10 nm 범위의 평균 입도를 갖는 2 내지 60 중량%의 금속 나노입자가 질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT)의 표면 상에 존재하는 것인 촉매에 의해 달성될 수 있는 것으로 밝혀졌다.

[0021] 질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT)는 바람직하게는 질소 함량이 0.5 중량% 내지 18 중량% 범위, 특히 바람직하게는 1 중량% 내지 16 중량% 범위이다.

[0022] 본 발명의 질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT)에 존재하는 질소는 흑연 층에 혼입되고 거기서 적어도 부분적으로 피리딘성 질소로서 존재한다. 그러나, 본 발명의 질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT)에 존재하는 질소는 또한 니트로 질소 및/또는 니트로소 질소 및/또는 피롤성 질소 및/또는 아민 질소 및/또는 4급 질소로서 추가로 존재할 수 있다.

[0023] 4급 질소 및/또는 니트로 및/또는 니트로소 및/또는 아민 및/또는 피롤성 질소의 비율은 본 발명에서 부수적으로 중요한데, 그 이유는 피리딘성 질소의 상기 기재한 비율이 존재하는 한, 그의 존재가 본 발명을 현저하게 저해하지 않기 때문이다.

[0024] 본 발명의 촉매에서의 피리딘성 질소의 비율은 바람직하게는 50 mol% 이상이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 본 발명의 문맥에서, 용어 "피리딘성 질소"는 질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT)에서 5개의 탄소 원자 및 당

해 질소 원자로 이루어진 헤테로시클릭 화합물에 존재하는 질소 원자를 서술하는 것이다. 이러한 피리딘성 질소의 예는 하기 화학식 I로 나타내진다.

[0026] <화학식 I>



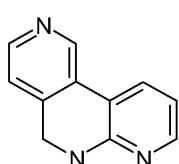
[0027]

그러나, 피리딘성 질소라는 용어는 방향족 형태의 화학식 I로 나타낸 상기 헤�테로시클릭 화합물뿐만 아니라 동일한 실험식의 단일 또는 다중 포화된 화합물도 지칭하는 것이다.

[0029]

더욱이, 다른 화합물이 또한 용어 "피리딘성 질소"에 포함되는데, 이는 이러한 다른 화합물이 5개의 탄소 원자 및 당해 질소 원자로 이루어진 헤�테로시클릭 화합물을 포함하는 경우이다. 이러한 피리딘성 질소의 예는 화학식 II로 나타내진다.

[0030] <화학식 II>



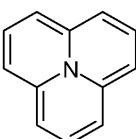
[0031]

화학식 II는 멀티시클릭 화합물의 구성 요소인 3개의 피리딘성 질소 원자를 예시적으로 묘사하는 것이다. 피리딘성 질소 원자 중 하나는 비방향족 헤�테로시클릭 화합물의 구성 요소이다.

[0033]

이와 대조적으로, 본 발명의 문맥에서 사용된 바와 같은 용어 "4급 질소"는 3개 이상의 탄소 원자에 공유 결합된 질소 원자를 지칭하는 것이다. 예를 들어, 이러한 4급 질소는 화학식 III으로 나타낸 바와 같은 멀티시클릭 화합물의 구성 요소일 수 있다.

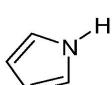
[0034] <화학식 III>



[0035]

피롤성 질소라는 용어는, 본 발명의 문맥에서, 질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT)에서 4개의 탄소 원자 및 당해 질소 원자로 이루어진 헤�테로시클릭 화합물에 존재하는 질소 원자를 서술하는 것이다. 본 발명의 문맥에서 피롤성 화합물의 예는 화학식 IV로 나타내진다.

[0037] <화학식 IV>



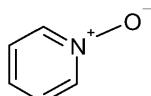
[0038]

"피롤성 질소"의 문맥에서도, 이는 화학식 IV로 나타낸 헤테로시클릭계 불포화 화합물로 제한되지 않지만 시클릭 배열로 4개의 탄소 원자 및 1개의 질소 원자를 갖는 포화 화합물이 또한 본 발명의 문맥에서 당해 용어에 의해 포함된다.

[0040]

본 발명의 목적상, 니트로 또는 니트로소 질소라는 용어는 그의 추가적인 공유 결합과 무관하게 하나 이상의 산소 원자에 결합되어 있는, 질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT)에서의 질소 원자를 지칭하는 것이다. 이러한 니트로 또는 니트로소 질소의 특정한 형태는 화학식 V로 나타내지고, 이는 특히 상기 피리딘성 질소와의 차이를 설명하고자 하는 것이다.

[0041] <화학식 V>



[0042]

화학식 V로부터, 본 발명이라는 의미에서 "페리딘성 질소"를 포함하는 화합물과 대조적으로, 여기서의 질소는 또한 하나 이상의 산소 원자에 공유 결합되어 있다는 것을 알 수 있다. 따라서 헤테로시클릭 화합물은 더 이상 단지 5개의 탄소 원자 및 당해 질소 원자로 이루어지지 않고 대신에 5개의 탄소 원자, 당해 질소 원자 및 산소 원자로 이루어진다.

화학식 V로 나타낸 화합물 외에, 니트로 또는 니트로소 질소라는 용어는 또한, 본 발명의 문맥에서, 단지 질소 및 산소로만 이루어진 화합물을 포함한다. 화학식 V로 나타내진 니트로 또는 니트로소 질소의 형태는 또한 산화 페리딘성 질소로서도 지칭된다.

본 발명의 문맥에서, 아민 질소라는 용어는 질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT)에서 2개 이상의 수소 원자 및 1개 이하의 탄소 원자에 결합되어 있지만 산소에 결합되어 있지 않은 질소 원자를 지칭하는 것이다.

페리딘성 질소가 명시된 비율로 존재하는 것이 특히 유리한데 그 이유는 놀랍게도 특히 페리딘성 질소는 금속 나노입자를 사용한 질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT)의 추후 로딩을 단순화하고 이 질소 종은, 특히 명시된 비율로 존재할 경우 질소 도핑된 탄소 나노튜브의 표면 상에 금속 나노입자의 미세 분산을 초래하고, 이는 금속 나노입자의 생성되는 높은 비표면적 때문에 특히 유리한 것으로 밝혀졌기 때문이다.

질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT)의 표면 상에서의 금속 나노입자의 이러한 특히 우수한 분산으로 인해 특히, 촉매 표면 상에서 반응에 동시에 이용가능한 다수의 촉매 활성 부위가 초래된다. 이는 불균일 촉매작용에서 촉매로서 금속 나노입자가 로딩된 본 발명의 질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT)의 추후 사용에 특히 유리하다.

이론에 얹매이는 것을 바라지 않으면서, 질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT)의 표면 상에 이방성으로 존재하는 페리딘성 질소 기로 인해 장래의 금속 나노입자를 위한 축합 부위가 존재하게 되고, 여기서 금속 나노입자는 페리딘성 질소 기에 특히 잘 부착하고 그 이유는 금속 나노입자와 질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT)의 표면 상에 존재하는 페리딘성 질소 기 사이에 분자 상호작용이 존재하기 때문인 것으로 보인다.

특히 그러한 분자 상호작용으로 인해 본 발명에 의해 마찬가지로 제공되는 바와 같이, 개선된 촉매로서 순수한 금속 나노입자에 비해 금속 나노입자를 보유하는 질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT)를 유리하게 사용할 수 있게 될 것이다.

금속 나노입자는 Fe, Ni, Cu, W, V, Cr, Sn, Co, Mn, Mo, Mg, Al, Si, Zr, Ti, Ru, Pt, Ag, Au, Pd, Rh, Ir, Ta, Nb, Zn 및 Cd로 이루어진 군으로부터 선택된 금속으로 이루어질 수 있다.

금속 나노입자는 바람직하게는 Ru, Pt, Ag, Au, Pd, Rh, Ir, Ta, Nb, Zn 및 Cd로 이루어진 군으로부터 선택된 금속으로 이루어진다.

금속 나노입자는 특히 바람직하게는 Ag, Au, Pd, Pt, Rh, Ir, Ta, Nb, Zn 및 Cd로 이루어진 군으로부터 선택된 금속으로 이루어진다.

금속 나노입자는 매우 특히 바람직하게는 백금 (Pt)으로 이루어진다.

금속 나노입자의 평균 입도는 바람직하게는 2 내지 5 nm 범위이다.

금속 나노입자를 보유하는 질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT)를 포함하는 촉매 상에서 금속 나노입자의 비율은 바람직하게는 20 내지 50 중량%이다.

본 발명은 추가로 적어도

a) 0.5 중량% 이상의 질소 비율을 가지며 그중 40 mol% 이상이 페리딘성 질소인 질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT)를 금속 염을 포함하는 용액 (A)에 도입시키는 단계,

b) 질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT)의 존재 하에 용액 (A) 중의 금속 염을, 임의로 화학적 환원제 (R)를 첨가하여 환원시키는 단계, 및

- [0059] c) 이렇게 하여 금속 나노입자가 로딩된 질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT)를 용액 (A)으로부터 분리하는 단계
- [0060] 를 포함하는 것을 특징으로 하는, 표면 상에 금속 나노입자가 존재하는 질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT)의 제조 방법을 제공한다.
- [0061] 본 발명의 방법의 단계 a)에서 사용된 질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT)는 통상 WO 2009/080204에 기재된 방법으로부터 수득될 수 있는 바와 같은 것이다.
- [0062] 방법의 제1 바람직한 실시양태에서, 이들은 0.5 중량% 내지 18 중량% 범위의 질소 비율을 갖는 질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT)이다. 이들은 바람직하게는 1 중량% 내지 16 중량% 범위의 질소 비율을 갖는 질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT)이다.
- [0063] 방법의 제2 바람직한 실시양태에서, 이들은 질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT)에 존재하는 질소의 50 mol% 이상의 피리딘성 질소 비율을 갖는 질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT)이다.
- [0064] 놀랍게도 다른 탄소 나노튜브의 사용과 대조적으로, 질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT)는 그의 존재 하의 금속 염의 환원 전에 그의 사전 처리를 필요하지 않은 것으로 밝혀졌다. 이는 특히 상기 기재한 바람직한 질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT)가 사용되는 경우 적용된다. 선행 기술에 비해, 이는 제조 공정을 상당히 단순화한 것이다.
- [0065] 이론에 얹매이는 것을 바라지 않으면서, 이는 특히, "표준" 탄소 나노튜브의 표면 구조와 대조적으로, 금속 염/금속에 대한 우선적인 축합/흡착 부위를 형성하는 질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT)의 피리딘성 표면 구조에 의해 명백하게 가능해 진다.
- [0066] 단계 a)에 따라 수득된 질소 도핑된 탄소 나노튜브가 도입되는 금속 염의 용액 (A)은 통상 Fe, Ni, Cu, W, V, Cr, Sn, Co, Mn, Mo, Mg, Al, Si, Zr, Ti, Ru, Pt, Ag, Au, Pd, Rh, Ir, Ta, Nb, Zn 및 Cd로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 중 하나의 염의 용액이다.
- [0067] 금속은 바람직하게는 Ru, Pt, Ag, Au, Pd, Rh, Ir, Ta, Nb, Zn 및 Cd로 이루어진 군으로부터 선택된다. 금속은 특히 바람직하게는 Ag, Au, Pd, Pt, Rh, Ir, Ta, Nb, Zn 및 Cd로 이루어진 군으로부터 선택된다. 금속은 매우 특히 바람직하게는 백금 (Pt)이다.
- [0068] 금속 염은 통상 상기 금속과 질산염, 아세트산염, 염화물, 브로민화물, 아이오딘화물 및 황산염으로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물과의 염이다. 염화물 또는 질산염이 바람직하다.
- [0069] 금속 염은 통상 1 내지 100 mmol/1 범위, 바람직하게는 5 내지 50 mmol/1 범위, 특히 바람직하게는 5 내지 15 mmol/1 범위의 농도로 용액 (A) 중에 존재한다.
- [0070] 용액 (A)의 용매는 통상 물, 에틸렌 글리콜, 모노알콜, 디메틸 솔록시드 (DMSO), 톨루엔 및 시클로헥산으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나이다.
- [0071] 용매는 바람직하게는 물, DMSO, 에틸렌 글리콜 및 모노알콜로 이루어진 군으로 선택된다.
- [0072] 모노알콜은 통상 메탄올 또는 에탄올, 또는 그의 혼합물이다.
- [0073] 그의 표면에 높은 비율의 피리딘성 질소를 갖는 특히 유리한 질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT)의 사용으로 인해, 예를 들어 콜로이드 안정화를 위한 첨가제의 추가적인 첨가가 불필요하게 될 수 있다. 그럼에도 불구하고, 예를 들어 콜로이드 안정화를 위한 이러한 첨가제의 첨가는 본 방법으로부터 수득된 촉매를 추가로 개선시키기 위해 유리할 수 있다.
- [0074] 본 발명의 방법의 단계 b)에서의 환원은 통상 에틸렌 글리콜, 모노알콜, 시트르산염, 수소화봉소, 포름알데히드, DMSO 및 히드라진으로 이루어진 군으로부터 선택된 화학적 환원제 (R)를 사용하여 수행한다.
- [0075] 따라서 용액 (A)의 상기 개시한 가능한 용매의 양은 때때로 바로 개시한 가능한 환원제 (R)의 양과 동등함을 알 수 있다. 따라서, 환원제 (R)의 추가적인 첨가는 다수의 경우에 불필요하게 될 수 있다.
- [0076] 따라서 화학적 환원제 (R) 및 용액 (A)의 용매가 적어도 부분적으로 동일한 것이 바람직하다.
- [0077] 놀랍게도 본 발명의 방법의 다수의 실시양태에서, 방법이 용매와 화학적 환원제 (R)가 적어도 부분적으로 동일한 것에 의해 단순화될 수 있고, 이는 그의 표면 상에 높은 비율의 피리딘성 질소를 갖는 본 발명의 방법에서 사용된 질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT)에 의해 가능해지고, 이러한 피리딘성 질소는, 상기 기재한 바와

같이, 그의 표면 상에 금속의 침착을 위한 활성 부위/흡착 지점으로서 역할을 하는 것으로 밝혀졌다. 이러한 높은 친화성으로 인해 또한 다수의 실시양태에서 환원제 (R)의 추가적인 침가가 불필요하게 된다.

[0078] 상기로부터 본 방법의 단계 b)에 따라 질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT)의 존재 하에서의 환원이라는 표현은 질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT)의 표면 상에서의 금속 염의 환원, 및 용액 (A) 중의 금속 염의 환원과 동일한 용액 (A) 중에서 일어나는 금속 나노입자 핵의 흡착의 둘 다를 포함하는 것임을 알 수 있다.

[0079] 더 명확한 구별은 종종 불가능한데, 그 이유는 예를 들어 용액 중에서의 환원과 표면 상에서의 후속 흡착의 경우, 이들 과정들이 부분적으로 동시에 일어나기 때문이다.

[0080] 그러나, 특히, 구별이 또한 필요하지 않은데 그 이유는 두 경우 모두 질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT)의 유리한 특성이 특히, 나노튜브의 표면 상에서 침전하는 미세 분산된 금속 나노입자를 초래하기 때문이다. 따라서 본 발명의 방법에 의해서 수득된 촉매는 특히 금속 나노입자의 매우 높은 비표면적을 나타내고 금속 나노입자의 후속 소결은 질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT)의 상기 축합 부위의 표면 상에서의 금속 나노입자의 고정화에 의해 마찬가지로 방지되거나 적어도 크게 감소된다.

[0081] 본 발명의 방법의 단계 c)에서의 분리는 통상 당업자들에게 일반적으로 알려진 바와 같은 방법을 사용하여 수행한다. 이러한 분리의 비제한적 예는 여과이다.

[0082] 본 발명은 추가로 0.5 중량% 이상의 질소 비율을 가지며 그중 40 mol% 이상이 피리딘성 질소이고 1 내지 10 nm의 입도를 갖는 2 내지 60 중량%의 금속 나노입자가 질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT)의 표면 상에서 촉매로서 존재하는 질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT)의 용도를 제공한다.

[0083] 전기분해에서의 촉매로서의 용도가 바람직하다.

[0084] 본 발명의 방법 및 금속 나노입자를 보유하는 질소 도핑된 탄소 나노튜브 (NCNT)를 포함하는 본 발명의 촉매는 일부 실시예를 통해 하기에 설명되지만, 이들 실시예가 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 이해되어서는 안된다.

[0085] 또한, 본 발명은 도면을 통해 설명되고 이에 제한되지 않는다.

[0086] 도 1은 실시예 1에서 사용된 질소 도핑된 탄소 나노튜브의 X-선 광전자 분광법 연구 (ESCA)의 발췌물을 나타낸 것이다. 구체적으로, 390 내지 410 eV의 결합 에너지 [B] 범위에서 실시예 1에서 사용된 질소 도핑된 탄소 나노튜브의 N1s 스펙트럼이 나타나 있다. 측정된 스펙트럼 (0: 흑색, 짙은, 빗금(hatched), 실선)하에, 피리딘성 질소 종 (A: 흑색, 가는, 긴 구획을 갖는 파선), 피롤성 질소 종 (B: 흑색, 가는, 짧은 구획을 갖는 파선), 제1 4급 질소 종 (C: 흑색, 가는 실선), 제2 4급 질소 종 (D: 회색, 짙은 실선), 니트로소 질소 종 또는 산화 피리딘성 질소 종 (E: 회색, 짙은, 사선) 및 니트로 질소 종 (F: 암회색, 짙은 실선)의 근사 이상적 측정 시스널이 나타나 있다. 특정의 질소 종에 대해 최대 측정값이 위치되어 있는 결합 에너지 (eV)의 각각의 값이 또한 x축 상에 나타나 있다. 또한 근사 이상적 측정 시그널의 합은 측정된 스펙트럼 (0)의 평활한 표시를 제시한다.

[0087] 도 2는 실시예 1에 기재된 바와 같이 제조된 촉매의 제1 투과 전자 현미경 사진 (TEM)을 나타낸 것이다.

[0088] 도 3은 실시예 1에 기재된 바와 같이 제조된 촉매의 제2 투과 전자 현미경 사진 (TEM)을 나타낸 것이다.

[0089] 도 4는 실시예 2에 기재된 바와 같이 제조된 촉매의 제1 투과 전자 현미경 사진 (TEM)을 나타낸 것이다.

[0090] 도 5는 실시예 2에 기재된 바와 같이 제조된 촉매의 제2 투과 전자 현미경 사진 (TEM)을 나타낸 것이다.

[0091] 도 6은 실시예 3에 기재된 바와 같이 제조된 촉매의 투과 전자 현미경 사진 (TEM)을 나타낸 것이다.

[0092] 실시예:

[0093] 실시예 1: 본 발명에 따른 촉매의 제조

[0094] 질소 도핑된 탄소 나노튜브를 WO 2009/080204의 실시예 5에 기재된 바와 같이 제조하였는데, 그와의 유일한 차이는 피리딘을 출발 물질로서 사용했다는 것이고, 반응은 700°C의 반응 온도에서 수행하였고 반응 시간은 30분으로 제한하였다.

[0095] 사용된 촉매의 잔류량 (촉매는 WO 2009/080204의 실시예 1에 기재된 바와 같이 제조되어 사용됨)은 수득된 질소 도핑된 탄소 나노튜브를 2몰 염산 중에서 3시간 동안 환류 하에 세척함으로써 제거하였다.

- [0096] 수득된 질소 도핑된 탄소 나노튜브의 부분을 실시예 4에 기재된 바와 같은 검사로 이동시켰다.
- [0097] 후속적으로, 이러한 방법으로 수득된 질소 도핑된 탄소 나노튜브는, 이를 467 ml의 에틸렌 글리콜에 첨가하고 고정자 부착물을 갖는 실버손(SILVERSON) 교반기를 사용하여 3000 rpm에서 10분 동안 교반함으로써 상기 액체에 분산시켰다.
- [0098] 후속적으로, 중류수 중의 2.5 g의 헥사클로로백금(IV) 산 수화물 (우미코르(Umicore)로부터)의 187 ml의 은 염 용액을 약 1 ml/분의 속도로 질소 도핑된 탄소 나노튜브의 생성된 분산액에 첨가하였다. 이러한 첨가 동안 분산액을 추가로 교반하였다. 백금 염 용액의 첨가를 완료한 후, 분산액의 pH를 에틸렌 글리콜 중 1.5 몰 NaOH 용액에 의해서 11 내지 12로 설정하였다.
- [0099] 후속적으로, 이러한 방법으로 수득된 분산액을 3구 플라스크에 옮기고 이 중에서 약 140°C에서 환류 및 보호 기체 분위기 (아르곤) 하에 3시간 동안 반응시켰다.
- [0100] 이어서 분산액을 주위 조건 (1013 hPa, 23°C) 하에 단순 방치함으로써 이를 실온으로 냉각시키고 후속적으로 여과지 (블루 밴드 라운드 필터, 슈라이처 앤드 솔(Schleicher & Schuell))에 통과시키고 중류수로 1회 세척하여, 본 발명에 따른 촉매를 분산액으로부터 분리하였다. 이어서, 생성된 여전히 습윤 고체를 진공 건조 오븐 (압력 약 10 mbar)에서 80°C에서 추가의 12시간 동안 건조시켰다.
- [0101] 후속적으로 본 발명에 따른 촉매를 실시예 5에 기재된 바와 같은 검사로 이동시켰다.
- [0102] 실시예 2: 본 발명에 따르지 않는 제1 촉매의 제조
- [0103] 질소 도핑된 탄소 나노튜브를 실시예 1과 유사한 방식으로 제조하였는데, 유일한 차이는 여기서는 반응을 120 분 동안 수행하였다는 것이다.
- [0104] 마찬가지로 질소 도핑된 탄소 나노튜브를 부분적으로 실시예 4에 기재된 바와 같은 검사로 이동시킨 후 467 ml의 에틸렌 글리콜에 분산시켰다.
- [0105] 그 후 실시예 1에 기재된 것과 동일하게 한번 더 처리하였다. 후속적으로 마찬가지로, 수득된 촉매를 실시예 5에 기재된 바와 같은 검사로 이동시켰다.
- [0106] 실시예 3: 본 발명에 따르지 않는 추가적인 촉매의 제조
- [0107] 실시예 1에 기재된 것과 동일한 실험을 수행하였는데, 유일한 차이는 여기서 사용된 질소 도핑된 탄소 나노튜브 대신에 시판되는 탄소 나노튜브 (바이튜브스(BayTubes)[®], 바이튜브스로부터)를 사용하였다는 것이다.
- [0108] 그 후, 탄소 나노튜브를 2몰 염산 중에서 세척한 후, 촉매의 제조를 동일한 방법으로 수행하였다.
- [0109] 시판되는 탄소 나노튜브에서의 질소 성분의 결여로 인하여, 실시예 4에 기재된 바와 같은 검사는 수행하지 않았다.
- [0110] 후속적으로 마찬가지로, 수득된 촉매를 실시예 5에 기재된 바와 같은 검사로 이동시켰다.
- [0111] 실시예 4: 실시예 1 및 실시예 2에 기재된 바와 같은 촉매의 X-선 광전자 분광학 연구 (ESCA)
- [0112] 질소 도핑된 탄소 나노튜브 중의 질소의 질량 비율 및 또한 질소 도핑된 탄소 나노튜브 중에서 발견된 질소의 질량 비율 내에 다양한 질소 종의 몰 비율을 X-선 광전자 분광 분석 (ESCA; 기구: 씨모피셔(ThermoFisher), ESCALab 220iXL; 방법: 제조자의 설명서에 따름)에 의해서 실시예 1 및 실시예 2의 과정에서 수득된 바와 같은 질소 도핑된 탄소 나노튜브에 대해 측정하였다. 측정된 값은 표 1에 요약하였다.
- [0113] 다양한 질소 종의 몰 비율 또는 질소 종의 결합 상태의 결정은 N1s 스펙트럼에서 각각의 질소 종을 특징짓는 결합 에너지 값 하에 면적 근사값에 의해 수행하였다.

샘플	실시예 4에 따른 측정값							
	N 함량 [중량%]	파리딘 N [mol%]	아민 N [mol %]	피롤 N [mol%]	4급 N [mol%]	4급 N [mol%]	파리딘 (산화) N ⁺ -O [mol%]	NO _x [mol%]
실시예 1	7	48.72	0	24.21	10.07	9.71	4.92	2.36
실시예 2	10	39.66	0	6.5	40.54	4.05	6.67	2.58

[0114]

[0115] 이러한 목적으로, 질소 종을 특징짓는 개별적인 측정값의 중첩이 추정되었고, 여기서 생성된 비율은 측정된 스펙트럼에 수학적으로 일치되었다. 설명의 목적상, 이를 본 발명에 따라 사용된 실시예 1에 따른 질소 도핑된 탄소 나노튜브의 측정된 스펙트럼에 대해 도 1에 나타내었다.

[0116]

[0116] 본 발명에 따라 사용된 실시예 1에 따른 질소 도핑된 탄소 나노튜브와 실시예 2에 따른 본 발명이 아닌 질소 도핑된 탄소 나노튜브와의 비교로부터 실시예 2에 따른 질소 도핑된 탄소 나노튜브에서의 질소의 비율이 실시예 1에 따른 질소 도핑된 탄소 나노튜브의 경우에서보다 높긴 하지만, 실시예 1에 따른 질소 도핑된 탄소 나노튜브 중의 파리딘성 질소 종의 몰 비율이 실시예 2에 따른 질소 도핑된 탄소 나노튜브 중의 것보다 크다는 것을 알 수 있다. 그에 대해 정반대는 4급 질소의 비율에 적용된다.

[0117]

[0117] 실시예 5: 실시예 1, 실시예 2 및 실시예 3에 따른 촉매의 투과 전자 현미경 (TEM) 검사

[0118]

[0118] 후속적으로, 실시예 1 내지 3에 기재된 바와 같이 수득된 촉매를 그들의 백금 로딩에 대해 투과 전자 현미경 (TEM; 필립스(Philips) TECNAI 20, 200 kV 가속 전압)하에 광학적으로 검사하였다.

[0119]

[0119] 실시예 1에 따른 본 발명에 따른 촉매는 도 2 및 3에 나타내었다. 질소 도핑된 탄소 나노튜브에는 약 2 내지 5 nm의 크기를 갖는 백금 입자가 나노튜브의 표면 상에 미세하게 분산되어 로딩되어 있음을 알 수 있다. 질소 도핑된 탄소 나노튜브로의 백금 로딩은 본 발명에 따른 촉매의 총 질량을 기준으로, 약 50중량%의 백금이다.

[0120]

[0120] 본 발명에 따른 촉매를 나타내는 도 2 및 3과 대조적으로, 본 발명에 따르지 않는 제1 촉매에 관한 도 4 및 5는 질소 도핑된 탄소 나노튜브의 표면 상에서의 백금 입자의 미세 분산이 여기서는 일어나지 않았음을 나타내고 있다.

[0121]

[0121] 백금 입자는 주로 10 nm 보다 크고 이들의 일부는 또한 심지어 질소 도핑된 탄소 나노튜브의 직경을 초과한 크기의 응집체로서 존재한다. 따라서, 질소 도핑된 탄소 나노튜브에서의 파리딘성 질소의 상이한 비율만이 질소 도핑된 탄소 나노튜브의 표면 상에서 금속의 목적하는 미세 분산에 매우 중요한 것으로 보인다.

[0122]

[0122] 이러한 추정은 실시예 3에 따른 촉매의 측정의 결과에 의해 추가로 뒷받침된다. 이들을 도 6에 나타내었다.

[0123]

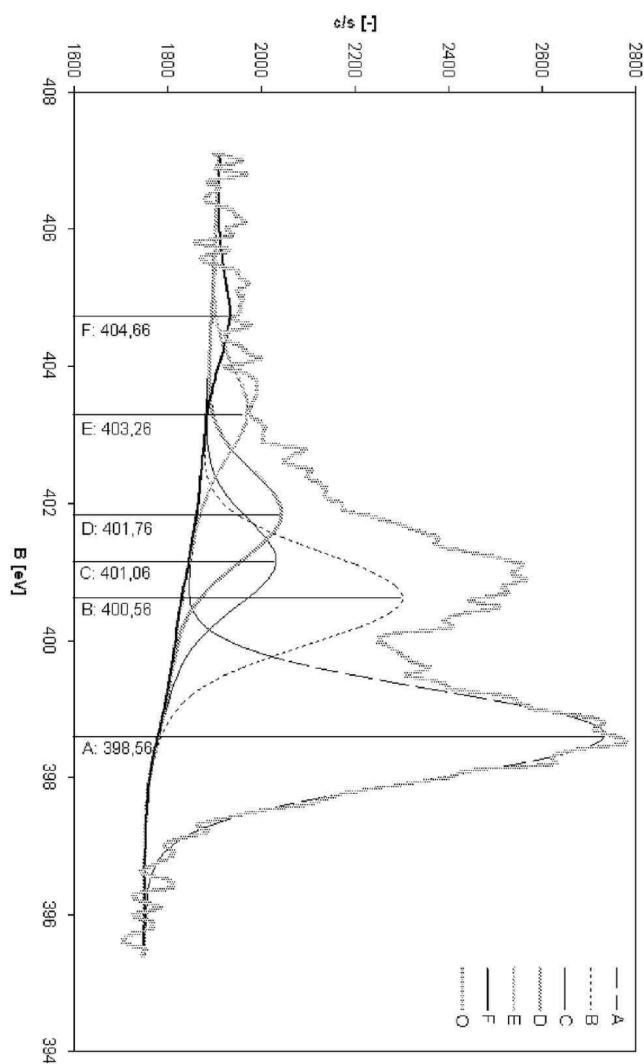
[0123] 이들 결과는 실시예 1에서 성공적으로 입증된 본 발명의 촉매를 제조하는 본 발명의 방법이 탄소 나노튜브의 후속 관능화 없이 그리고 금속 나노튜브를 안정화시키는 첨가제의 사용 없이 수행될 수 있으며, 한편 질소 함량이 없이 특히 파리딘 종 형태의 질소 함량이 없이 탄소 나노튜브를 사용하는 것은 탄소 나노튜브 상에서 금속 나노입자의 목적하는 높은 분산을 초래하지 않는다는 것을 명확하게 해준다.

[0124]

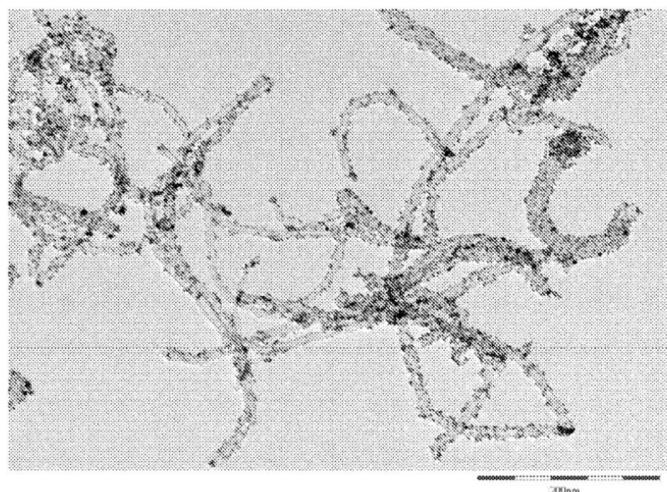
[0124] 사용된 본 발명이 아닌 시판되는 탄소 나노튜브는 대부분 커버되지 않은 상태로 남아있고 백금은 주로 응집체의 형태로 존재한다.

도면

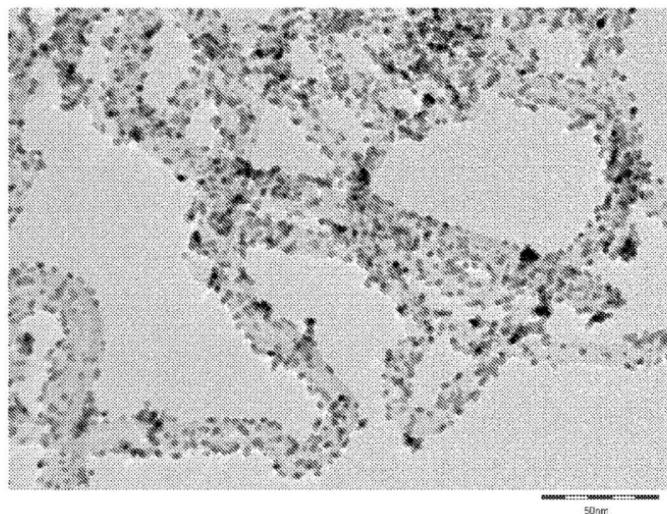
도면1



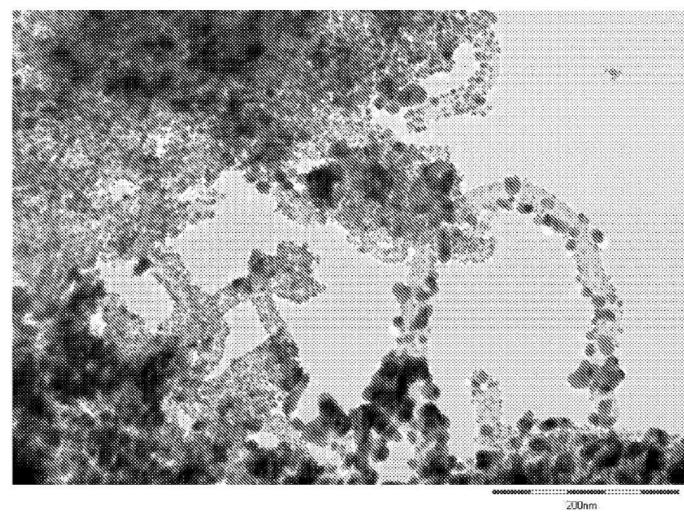
도면2



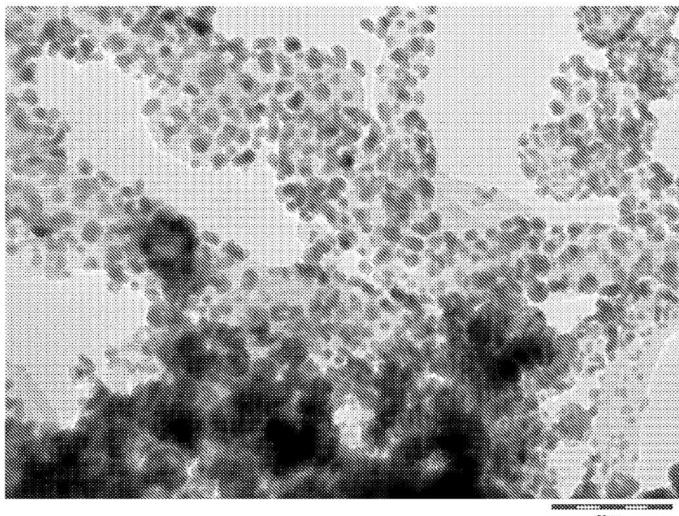
도면3



도면4



도면5



도면6

