

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号
特開2022-14913
(P2022-14913A)

(43)公開日 令和4年1月20日(2022.1.20)

(51)国際特許分類			F I		テーマコード (参考)	
C 0 1 B	32/05	(2017.01)	C 0 1 B	32/05	4 G 1 4 6	
B 0 1 J	37/32	(2006.01)	B 0 1 J	37/32	4 G 1 6 9	
B 0 1 J	37/08	(2006.01)	B 0 1 J	37/08	5 H 0 1 8	
B 0 1 J	35/10	(2006.01)	B 0 1 J	35/10	3 0 1 J	
B 0 1 J	27/24	(2006.01)	B 0 1 J	27/24	M	
審査請求 有			請求項の数	24	O L	外国語出願 (全18頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2021-112036(P2021-112036)	(71)出願人	502124444
(22)出願日	令和3年7月6日(2021.7.6)		コミッサリア ア レネルジー アトミック
(31)優先権主張番号	2007177		エ オ ゼネルジ ザルタナティヴ
(32)優先日	令和2年7月7日(2020.7.7)		フランス国 エフ - 7 5 0 1 5 パリ ,
(33)優先権主張国・地域又は機関	フランス(FR)		パテイマン ル ボナン , リュ ルブラン
			2 5
		(74)代理人	100108453
			弁理士 村山 靖彦
		(74)代理人	100110364
			弁理士 実広 信哉
		(74)代理人	100133400
			弁理士 阿部 達彦
		(72)発明者	カミーユ・ロワロン
			フランス・3 8 0 5 4・グルノーブル・
			セデックス・0 9・アヴニュ・デ・マル
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 特に酸素還元 (O R R) 触媒として有用な、金属ドーパントを有する多孔質の窒素含有カーボン材料の調製方法

(57)【要約】

【課題】優れた有効性を示す、酸素還元のための触媒を、白金を使用せずに供給する方法を提供する。

【解決手段】少なくともコアに少なくとも1つの金属ドーパントを担持した、多孔質の窒素含有カーボン材料の調製方法であって、少なくとも、(a) 少なくともアルデヒド、置換もしくは無置換のヒドロキシベンゼン誘導体、及び窒素原子の供給源である重合性炭化水素化合物、さらに前記金属ドーパントの少なくとも1つの金属前駆体を溶解して含む溶媒媒体を提供する工程であって、前記金属前駆体は、少なくとも1つの窒素含有芳香族大環状化合物に配位した少なくとも1つの遷移金属を有する工程；(b) 工程 (a) の前記溶媒媒体内でゾル-ゲル重合を活性化して、少なくともコアに前記金属前駆体を含む窒素含有カーボンハイドロゲルを形成する工程；(c) 工程 (b) で形成された前記窒素含有カーボンハイドロゲルの乾燥形態を提供する工程；及び(d) 工程 (c) の前記乾燥形態を非酸化性雰囲気中で熱分解して、少なくともコアに少なくとも1つの金属ドーパントを担持した、前記多孔質の窒素含有カーボン材料を形成し、これを回収する工程を含む方法を提供する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくともコアに少なくとも1つの金属ドーパントを担持した、多孔質の窒素含有カーボン材料の調製方法であって、少なくとも、

(a) 溶解状態の、少なくともアルデヒド、置換もしくは無置換のヒドロキシベンゼン誘導体、及び窒素原子の供給源である重合性炭化水素化合物、またさらに前記金属ドーパントの少なくとも1つの金属前駆体を含む溶媒媒体を提供する工程であって、前記金属前駆体は、少なくとも1つの窒素含有芳香族大環状化合物に配位した少なくとも1つの遷移金属を有する工程、

(b) 工程(a)の前記溶媒媒体内でゾル-ゲル重合を活性化して、少なくともコアに前記金属前駆体を含む窒素含有カーボンハイドロゲルを形成する工程、

(c) 工程(b)で形成された前記窒素含有カーボンハイドロゲルの乾燥形態を提供する工程、

(d) 工程(c)の前記乾燥形態を非酸化性雰囲気中で熱分解して、少なくともコアに少なくとも1つの金属ドーパントを担持した、前記多孔質の窒素含有カーボン材料を形成し、これを回収する工程

を含む方法。

【請求項 2】

少なくともコアに少なくとも1つの金属ドーパントを担持した、前記多孔質の窒素含有カーボン材料が、エアロゲル、クリオゲル、またはキセロゲルである、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

少なくともコアに少なくとも1つの金属ドーパントを担持した、前記多孔質の窒素含有カーボン材料が、白金を含まない、請求項1または2に記載の方法。

【請求項 4】

前記窒素含有芳香族大環状化合物が、置換もしくは無置換のフタロシアニン、ポルフィリン、クロリン、及びコリンから選択される、請求項1から3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記窒素含有芳香族大環状化合物が、水溶性または水分散性である、請求項1から4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

前記窒素含有芳香族大環状化合物が、電氣的に中性の親水性、カチオン性、及びアニオン性官能から選択される少なくとも1つの官能によって置換されている、請求項1から5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記遷移金属が、マンガン(Mn)、コバルト(Co)、チタン(Ti)、鉄(Fe)、ルテニウム(Ru)、オスミウム(Os)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、及び亜鉛(Zn)から選択される、請求項1から6のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

金属前駆体と、窒素原子の供給源である1つ以上の重合性炭化水素化合物とが、窒素含有芳香族大環状化合物の炭化水素化合物に対する0.001から1.0のモル比で一緒にされる、請求項1から7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

工程(a)の前記溶媒媒体が、直鎖状アルデヒド、例えば、ホルムアルデヒド、エタナール、及びプロパナール、環状アルデヒド、例えば、フルフラール、1つ以上のアミン官能を含むアルデヒド、例えば、ピロリジン及びアミノアセトアルデヒド、並びにこれらの混合物から選択される少なくとも1つのアルデヒドを含む、請求項1から8のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

工程(a)の前記溶媒媒体が、フェノール、レゾルシノール、カテコール、ジヒドロキシ

10

20

30

40

50

-4-メチル安息香酸、2,6-ジヒドロキシベンズアミン、ジヒドロキシ安息香酸、及びこれらの誘導体、並びにこれらの混合物から選択される、少なくとも1つのヒドロキシベンゼン誘導体を含む、請求項1から9のいずれか一項に記載の方法。

【請求項11】

窒素原子の供給源である重合性炭化水素化合物が、少なくとも2つの第1級及び／または第2級アミン官能を含む、請求項1から10のいずれか一項に記載の方法。

【請求項12】

工程(a)の前記溶媒媒体が、窒素原子の供給源であって、且つ、第1級または第2級アミン官能で置換された脂肪族及び／または芳香族化合物、並びにこれらの誘導体から選択される、少なくとも1つの重合性炭化水素化合物を含む、請求項1から11のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項13】

工程(a)の前記溶媒媒体が、窒素原子の供給源であって、且つ、トリアジン誘導体、フェナントリン誘導体、ピリジン誘導体、及びピラジン誘導体から選択される、少なくとも1つの重合性炭化水素化合物を含む、請求項1から12のいずれか一項に記載の方法。

【請求項14】

前記ゾル-ゲル重合により、ホルムアルデヒド、メラミン、及びレゾルシノールと一緒にされる、請求項1から13のいずれか一項に記載の方法。

【請求項15】

工程(b)の活性化が、工程(a)の前記溶媒媒体を60 から95 の温度にさらすことによって行われる、請求項1から14のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項16】

工程(c)による乾燥形態が、少なくともコアに少なくとも1つの金属ドーパントを担持した窒素含有カーボンエアロゲルの形成に使用され、また、工程(b)で得られたハイドロゲルをその溶媒媒体から分離し、次いで、かくして単離されたハイドロゲルを超臨界流体と接触させて乾燥させることによって得られる、請求項1から15のいずれか一項に記載の方法。

【請求項17】

工程(c)による前記乾燥形態が、少なくともコアに少なくとも1つの金属ドーパントを担持した窒素含有カーボンクリオゲルの形成に使用され、また、工程(b)で得られたハイドロゲルをその溶媒媒体から分離し、かくして単離されたゲルを冷凍し、さらに前記の冷凍されたゲルを凍結乾燥させることによって得られる、請求項1から15のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項18】

工程(c)による前記乾燥形態が、少なくともコアに少なくとも1つの金属ドーパントを担持した窒素含有カーボンキセロゲルの形成に使用され、また、工程(b)で得られたハイドロゲルから、制御された温度及び制御された圧力下で溶媒を蒸発させることによって形成される、請求項1から15のいずれか一項に記載の方法。

【請求項19】

熱分解が、750 から1200 の温度で行われる、請求項1から18のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項20】

請求項1から19のいずれか一項に規定の方法で得られ、BET法で評価して300m²/g以上の比表面積を有する、少なくともコアに少なくとも1つの金属ドーパントを担持した、多孔質の窒素含有カーボン材料。

【請求項21】

請求項20に記載の材料であって、前記材料の総質量に対する金属原子の質量で表される、0.001%から7%の金属ドーパントの質量負荷を有する材料。

【請求項22】

コアに、遷移金属マンガン(Mn)、コバルト(Co)、チタン(Ti)、鉄(Fe)、ルテ

50

ニウム (Ru)、オスミウム (Os)、ニッケル (Ni)、銅 (Cu)、及び亜鉛 (Zn) から選択された少なくとも1つの金属ドーパントを担持した、請求項20または21に記載の材料。

【請求項23】

酸化還元用触媒としての、請求項20から22のいずれか一項に記載の材料の使用。

【請求項24】

プロトン交換膜燃料電池 (PEMFC) システムにおける正極材料としての、請求項20から22のいずれか一項に記載の材料の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、金属ドーパントを有する多孔質の窒素含有カーボン材料の製造方法に関する。この材料は、特に酸素還元 (ORR) におけるその触媒効果に関心が寄せられており、しかるに、プロトン交換膜燃料電池 (PEMFC) システムにおいて有用なものである。

【背景技術】

【0002】

プロトン交換膜燃料電池 (PEMFC) は、現在、その変換における有効性、高いエネルギー密度、及び環境負荷の少なさから多大な関心を集めているエネルギー変換デバイスである。これらが一般的に使用する触媒種は、残念ながら貴金属であるため、高価且つ希少である。ここで、酸素還元 (ORR) のための参照触媒は、白金の担持量が約20質量%の白金担持カーボン (Pt/C) である。したがって、PEMFC技術発展の促進のためには、同等もしくはそれ以上の触媒活性を示す、低コストの代替触媒材料を見出す必要がある。

20

【0003】

炭素、窒素、及び鉄をベースにした新たな触媒が、酸素還元反応 (ORR) 用の触媒として既に製造されている[1]が、残念ながら、その性能は、白金系触媒と比較すると十分ではない。

【0004】

これらの非貴金属系触媒の中でも、本発明者らの関心は、特に金属大環状化合物と称されるもの、すなわち、白金なしに活性部位の生成に役立つことが判明している、1つ以上の大環状化合物に配位した金属種を含むものに集中している。この種の触媒は、特に、Zhangら[1]に記載されている。

30

【0005】

より具体的には、Hongら[2]においては、エアロゲルが、それぞれ事前に合成された、鉄フタロシアニン、酸化グラフェン、及びグラファイト状窒素化炭素の混合物から形成されている。残念ながら、かくして得られるドーブされたエアロゲルは、 $0.1\text{ m}^2/\text{g}$ 程度しかない不十分な比表面積を有する。鉄フタロシアニンは、Jiangらの文献[3]でも採用されており、酸化グラフェンの凝集を防ぐために非共有結合で直接結合させて活性部位として使用されている。しかしながら、酸性媒体中で測定されるこれらの触媒活性は、目的とする用途には不十分である。文献CN 109659569 [4]には、遷移金属に共役したフタロシアニンの存在下で直接合成されたMOF (金属有機構造体) 構造をベースにした材料が記載されている。得られた材料は粉状であってゲルではなく、凍結乾燥された後に中性雰囲気下で熱分解されて、ミクロ多孔質であってメソ多孔質ではない材料が形成される。水以外の溶媒を使用するため、この方法もまた高価となることが判明している。このように、既存の触媒材料は、白金担持カーボンの代わりとして採用するために十分な性能を示していない。一般的に、これらの有効性の欠如は、特に比表面積が不十分であることに起因するが、比表面積が不十分であることは、これら触媒のカーボン形態を製造するために企図される製造方法に関連している。

40

【0006】

Zionらの論文[5]は、次に、アニリン基で置換された鉄ポルフィリンから製造される触媒を提案している。アニリン基は、芳香族アルデヒドと重合して3次元ネットワークを形

50

成するが、これは、超臨界CO₂で乾燥させた後に、アルゴン雰囲気下、600 で2時間に亘って熱分解される。しかしながら、得られた材料の多孔質構造は、重合によって形成されたポルフィリンネットワークによって依然として制限されており、その比表面積は191 m²/gしかない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】CN 109659569

【非特許文献】

【0008】

10

【非特許文献1】Zhang et al., Electrochimica Acta, 2018, 262, 326-336;

【非特許文献2】Hong et al., Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7, 25557;

【非特許文献3】Jiang et al., ACS Catalysis, 2013, 3, 1263-1271;

【非特許文献4】Zion et al., Angewandte Chemie, 2020. 59, 2483-2489.

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

したがって、本発明者らの知る限りでは、白金系触媒を、特にプロトン交換膜燃料電池（PEMFC）において効果的に置き換えることのできる、炭素、窒素、及び鉄をベースとする触媒は現在存在せず、とりわけ、金属前駆体、例えば金属大環状化合物からこうした触媒を形成するために適した方法も存在しない。

20

【0010】

本発明の具体的な目的は、これらの期待に応えることである。

しかるに、本発明は、優れた有効性を示す、酸素還元のための触媒を、白金を使用せずに供給する方法を提供することを目的とする。

本発明はまた、多孔質材料中に高密度の活性部位を有する触媒を供給する方法の提供も目的とする。

さらに、炭素、窒素、及び白金以外の金属を含む触媒の合成のための、簡便、効果的、且つ低コストの方法を提供することを目的とする。

30

これはまた、金属のドーピングと窒素のドーピングとを単一工程で行うことのできる方法を提供することも目的とする。

本発明はまた、コアにおいて1つ以上の触媒金属種で有利にドーブされた、新たな多孔質の窒素含有カーボン材料を提供することを目的とする。

また、本発明は、白金を使用せずにPEMFCの出力向上を可能にする、触媒部位を含む材料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】

【0011】

本発明は、より具体的には、少なくともコアに少なくとも1つの金属ドーパントを担持した、多孔質の窒素含有カーボン材料の調製方法であって、少なくとも、

40

(a) 少なくともアルデヒド、置換もしくは無置換のヒドロキシベンゼン誘導体、及び窒素原子の供給源である重合性炭化水素化合物を溶解状態で含み、また前記金属ドーパントの少なくとも1つの金属前駆体をさらに含む溶媒媒体を提供する工程であって、前記金属前駆体は、少なくとも1つの窒素含有芳香族大環状化合物に配位した少なくとも1つの遷移金属を有する工程、

(b) 工程(a)の前記溶媒媒体内でゾル-ゲル重合を活性化して、少なくともコアに前記金属前駆体を含む窒素含有カーボンハイドロゲルを形成する工程、

(c) 工程(b)で形成された前記窒素含有カーボンハイドロゲルの乾燥形態を提供する工程、

(d) 工程(c)の前記乾燥形態を非酸化性雰囲気中で熱分解して、少なくともコアに少な

50

くとも1つの金属ドーパントを担持した、前記多孔質の窒素含有カーボン材料を形成し、これを回収する工程を含む方法に関する。

少なくともコアに少なくとも1つの金属ドーパントを担持した、多孔質の窒素含有カーボン材料は、有利にはエアロゲル、クライオゲル、またはキセロゲルであり、好ましくはエアロゲルまたはクライオゲルである。

より詳細には、本発明による方法は、遷移金属が白金とは異なる金属前駆体を使用する。

【0012】

したがって、予想に反し、本発明者らは、少なくとも1つの窒素含有芳香族大環状化合物に配位した遷移金属から開始して、比表面積が増大し、触媒部位の密度が増加したのみならず、触媒活性も向上した多孔質カーボン触媒を得ることが可能であることを発見した。窒素含有芳香族大環状化合物の使用により、高度に活性な触媒部位の生成に有利な構造内における遷移金属原子、特に鉄の固定化が明らかに向上する。

10

【0013】

しかるに、本発明者らは、こうした触媒を製造するための独自の調製法を開発した。この方法は多くの点で有利である。この方法は実施が簡便且つ迅速である。この方法は、組み込まれた実質的に全ての触媒種から活性部位を形成することを確実に可能にする。最後に、この合成において、窒素原子の供給源である炭化水素化合物を実現することにより、得られるドーパされた多孔質材料の触媒活性が強化される。本発明者らは、まさに驚くべきことに、この方法における金属前駆体と、窒素原子の供給源である重合性炭化水素化合物、特にメラミンとの間に、相乗効果があることを確認した。

20

【0014】

かくして、本発明による多孔質の窒素含有カーボン材料は、高い多孔性を有して、金属ドーパントを高度に担持しており、多孔質カーボン構造のコアに至るまで触媒部位を形成して、その多数の触媒部位への効果的なアクセスを提供する。これら特定の詳細により、これは高度に有利な電気化学的性能を有する。この種の材料は、特に、低い過電圧で高電流を生成することができる。

【0015】

また、本発明は、本発明の方法によって得られる、少なくともコアに少なくとも1つの金属ドーパントを担持した、多孔質の窒素含有カーボン材料にも関する。

より詳細には、少なくともコアに少なくとも1つの金属ドーパントを担持した、この多孔質の窒素含有カーボン材料は、エアロゲル、クライオゲル、またはキセロゲルの形態をとり、好ましくはエアロゲルまたはクライオゲルである。好ましくは、BET法で評価して、 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、特に $300\text{ m}^2/\text{g}$ から $800\text{ m}^2/\text{g}$ 、さらには $555\text{ m}^2/\text{g}$ から $800\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内の比表面積を有する。

30

この材料は、その窒素含量によっても特徴付けられ、この窒素含量は、前記材料の全質量に対して、有利には少なくとも2質量%、特に5から15質量%、さらには6から10質量%である。

【0016】

別の主題によれば、本発明は、酸素還元 (ORR) のための触媒、特に自己支持触媒としての、本発明による、少なくともコアに少なくとも1つの金属ドーパントを担持した、多孔質の窒素含有カーボン材料の使用に関する。

40

さらに別の主題によれば、本発明は、プロトン交換膜燃料電池 (PEMFC) システムにおける正極材料としての、本発明による、少なくともコアに少なくとも1つの金属ドーパントを担持した、多孔質の窒素含有カーボン材料の使用に関する。この材料は、有利には、燃料電池システムにおける活性部位への効果的なアクセスを可能にする。

本発明による材料は、特にプロトン交換膜燃料電池の正極触媒として、例えば自動車タイプの軽輸送における使用のために採用してよい。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】図1は、実施例1から6で調製した、本発明に準拠したクライオゲル及び非準拠

50

のクライオゲルの電気化学的性能を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

上記の説明から明らかなように、本発明によるカーボン材料を形成する炭素/窒素構造は、金属ドーパントの前駆体の存在下におけるゾル-ゲル重合によって実現される。

このゾル-ゲル重合、あるいは重縮合反応は、少なくともアルデヒド、ヒドロキシベンゼン誘導体、及び窒素原子の供給源である炭化水素化合物を、反応の誘発を促進する条件下で一緒にすることによって実施される。

【0019】

より詳細には、工程(a)の溶媒媒体は、直鎖状アルデヒド、例えば、ホルムアルデヒド、エタナル、及びプロパナル、環状アルデヒド、例えば、フルフラール、1つ以上のアミン官能を含むアルデヒド、例えば、ピロリジン及びアミノアセトアルデヒド、並びにこれらの混合物から、好ましくはホルムアルデヒド、エタナル、プロパナル、及びこれらの混合物から選択される少なくとも1つのアルデヒドを含み、さらに好ましくは少なくともホルムアルデヒドを含む。アルデヒドはまた、その中で、いわゆる前駆体形態、例えばアセタールまたはヘミアセタールから生成されてもよい。

【0020】

ヒドロキシベンゼン誘導体は、「ヒドロキシベンゼン」とも呼称され、本発明の意味においては、少なくとも1つのヒドロキシル官能、好ましくは2つのヒドロキシル官能を担持し、また特にカルボキシル官能もしくはアミド官能、及び/またはC₁からC₃アルキル基によって置換されていてもよいベンゼン環からなる化合物を意味する。ヒドロキシベンゼン誘導体は、有利には、ゾル-ゲル重合反応で反応しうる。工程(a)における溶媒媒体は、特に、フェノール、レゾルシノール、カテコール、ジヒドロキシ-4-メチル安息香酸、2,6-ジヒドロキシベンザミン、ジヒドロキシ安息香酸、及びこれらの誘導体、並びにこれらの混合物から、好ましくはレゾルシノール及びその誘導体から選択される少なくとも1つのヒドロキシベンゼン誘導体を含み、より好ましくは少なくともレゾルシノールを含む。

【0021】

窒素原子の供給源である炭化水素化合物は、重合性である。より詳細には、これは少なくとも2つの第1級及び/または第2級の、より好ましくは第1級の、アミン官能を含む。窒素原子の供給源である重合性炭化水素化合物は、窒素原子の供給源である炭化水素化合物とも呼称され、有利には、ゾルゲル重合反応で反応することができる。より詳細には、窒素原子の供給源である炭化水素化合物は、特に本明細書中で以下に定義される窒素含有芳香族大環状化合物とは異なる。より詳細には、工程(a)の溶媒媒体は、窒素原子源であり、第1級または第2級アミン官能で置換された脂肪族及び/または芳香族化合物とその誘導体から選択され、且つ好ましくは少なくとも2個の炭素原子、特に2から20個の炭素原子を含む、少なくとも1つの炭化水素化合物を含む。工程(a)の溶媒媒体は、特に、窒素原子の供給源であり、トリアジン誘導体、フェナントリン誘導体、ピリジン誘導体、及びピラジン誘導体から選択される、少なくとも1つの炭化水素化合物を含んでいてよく、好ましくは少なくともメラミンを含む。

【0022】

アルデヒド、ヒドロキシベンゼン誘導体、及び窒素原子の供給源である炭化水素化合物の組み合わせにより、有利には、ゾル-ゲル重合の間に、窒素原子の供給源である炭化水素化合物の窒素原子を、ヒドロキシベンゼン誘導体から得られる単位をさらに含む高分子構造に組み込むことが可能となる。

1つ以上のヒドロキシベンゼン誘導体及び1つ以上のアルデヒドは、有利には、ヒドロキシベンゼン誘導体のアルデヒドに対するモル比にして0.05から2.0、好ましくは0.1から1.0、より好ましくは0.2から0.4で一緒にされる。

【0023】

1つ以上のヒドロキシベンゼン誘導体及び窒素原子の供給源である1つ以上の炭化水素化

10

20

30

40

50

合物は、有利には、ヒドロキシベンゼン誘導体の炭化水素化合物に対するモル比にして0.2から5.0、好ましくは0.5から2.0、より好ましくは0.8から1.3で一緒にされる。

好ましい一実施態様では、ゾル-ゲル重合により、ホルムアルデヒド、メラミン、及びレゾルシノールと一緒にされる。

【0024】

本発明で必要とされるように、ゾル-ゲル重合あるいは重縮合は、金属ドーパントの少なくとも1つの金属前駆体の存在下で開始され、且つ実行されるが、前記金属前駆体は、メタロ大環状化合物とも呼称される少なくとも1つの窒素含有芳香族大環状化合物に配位した少なくとも1つの遷移金属を有する。

より詳細には、本方法で使用される芳香族メタロ大環状化合物は、窒素原子が遷移金属に配位した、窒素含有芳香族大環状化合物を含む。

10

【0025】

芳香族大環状化合物とは、少なくとも一部の電子が非局在化した有機化合物であり、非局在化には少なくとも12個の電子が共通して含まれ、好ましくは少なくとも16個の電子が共通して含まれる。この芳香族特性は、これら大環状化合物に実質的な熱力学的安定性を付与する。

【0026】

窒素含有芳香族大環状化合物、すなわち金属原子を含まない分子は、100から5000g/mol、好ましくは200から2000g/molの分子量を有する。

金属原子を含まない窒素含有芳香族大環状化合物中に存在する窒素の質量割合は、3から80質量%、好ましくは5から50質量%、より好ましくは8から40質量%である。

20

【0027】

窒素含有芳香族大環状化合物は、特に置換もしくは無置換のフタロシアニン、ポルフィリン、クロリン、及びコリンから、好ましくは置換もしくは無置換のフタロシアニン及びポルフィリンから、選択される。

窒素含有芳香族大環状化合物は、有利には水溶性または水分散性であり、好ましくは水溶性である。

【0028】

好ましい一実施態様によれば、窒素含有芳香族大環状化合物は、親水性基で置換されている。こうした基は、メタロ大環状化合物の溶媒媒体、特に水中への分散または溶解の促進に有利である。窒素含有芳香族大環状化合物は、特に、電氣的に中性である親水性、カチオン性、及びアニオン性の官能から選択される少なくとも1つの官能によって置換されている。アニオン性官能は、スルホネート、カルボキシレート、及びホスホネート官能を含んでよい。カチオン性官能の例は、アルキルアンモニウム、ピリジニウム、及びイミダゾリニウム官能を含んでよい。電氣的に中性である親水性官能は、特に、スルホン酸、カルボン酸、及びホスホン酸官能から、あるいはポリエチレングリコール鎖及びその誘導体から選択してよい。

30

【0029】

窒素含有芳香族大環状化合物の使用により、有利には、遷移金属、特に鉄原子を、高度に活性な触媒部位の生成に有利な構造内に最適な方法で固定化することができる。

40

遷移金属は、マンガン(Mn)、コバルト(Co)、チタン(Ti)、鉄(Fe)、ルテニウム(Ru)、オスミウム(Os)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、及び亜鉛(Zn)から、好ましくはマンガン(Mn)、コバルト(Co)、及び鉄(Fe)から選択することができ、より好ましくは鉄(Fe)である。

金属は、採用する遷移金属の選択に応じて、いかなる所望の酸化状態で存在してもよい。例えば、使用する遷移金属が鉄原子である場合、これはメタロ大環状化合物中に、0、+2、または+3の酸化状態で存在してよい。

また、金属は、共有結合または別の方法で、窒素含有芳香族大環状化合物とは異なる1つ以上の化学成分、例えば、少なくとも1つの二原子酸素分子、ハロゲン原子、または、チオール、ピロリジン、ピペリジン、アルコールもしくはエーテル誘導体のヘテロ原子に、

50

配位していてもよい。

【 0 0 3 0 】

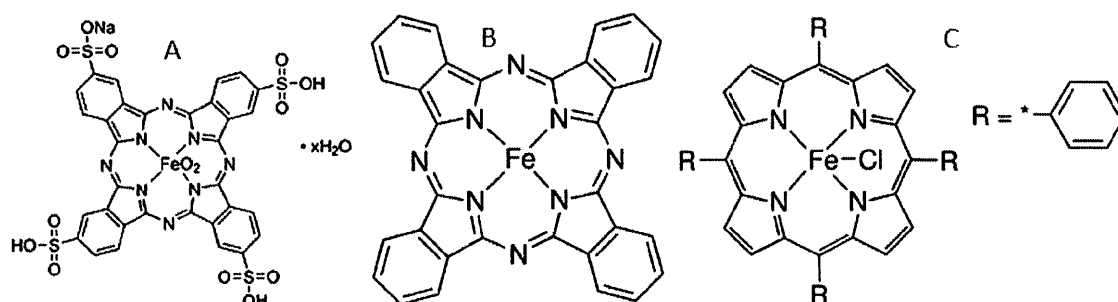
ある特定の実施態様によれば、窒素含有芳香族メタロ大環状化合物は、遷移金属を配位する無置換または水溶性の置換フタロシアニン、及び遷移金属を配位する置換または無置換の、好ましくは置換されたポルフィリンから選択されてもよく、前記遷移金属は、特に鉄である。

【 0 0 3 1 】

窒素含有芳香族メタロ大環状化合物は、好ましくは、式 (A)、(B)、及び (C)：

【 化 1 】

[化 1]



の化合物から選択される。

【 0 0 3 2 】

工程 (a) における溶媒媒体中の芳香族メタロ大環状化合物の量は、本方法によって得られた多孔質の窒素含有カーボン材料内に十分な担持をもたらし、これが酸素還元反応の触媒として効果的になるように調整される。金属前駆体と窒素原子の供給源である1つ以上の重合性炭化水素化合物とは、特に、窒素含有芳香族大環状化合物の炭化水素化合物に対するモル比にして、0.001から1.0、好ましくは0.005から0.5で一緒にされる。

【 0 0 3 3 】

本方法で使用される化合物は、必要ならば加熱を伴って、これらを分散または溶解させることのできる溶媒中で配合される。

この溶媒は、好ましくは水性媒体である。これは、特に、水または水性-アルコール性媒体であってよい。水性-アルコール性媒体は、特に、水と1つ以上のアルコールとの混合物であり、様々な割合のものである。

溶媒媒体への、ヒドロキシベンゼン及び窒素原子の供給源である炭化水素化合物の溶解、あるいはアルデヒドの溶解、並びに1つ以上の窒素含有芳香族メタロ大環状化合物の分散または溶解は、これらを含むこの溶媒媒体の、特に60 から80 の温度での加熱によってもたすことができる。

【 0 0 3 4 】

工程 (a) における溶媒媒体は、特に、少なくとも1つの重合の触媒、とりわけナトリウム塩、特に炭酸ナトリウムをさらに含む。触媒は、有利には、ゾル-ゲル重合反応を誘発する。

ゾル-ゲル重合は、有利には、約85 の温度で行われる。工程 (b) における活性化は、特に、工程 (a) からの前記溶媒媒体を、60 から95 、好ましくは80 から90 の温度に暴露することによって実施してもよい。

重合の生成物は、窒素含有芳香族メタロ大環状化合物が組み込まれた炭素/窒素ハイドロゲルである。ハイドロゲル中のこれらメタロ大環状化合物の存在は、有利には、高活性の触媒部位の形成を促進する。

【 0 0 3 5 】

上述したように、このハイドロゲルはその後乾燥される。

採用した乾燥技術に応じて、工程（b）で得られたハイドロゲルは、クライオゲル、エアロゲル、またはキセロゲルに変換される。

第1の変形によれば、工程（c）の乾燥形態は、工程（b）で得られたハイドロゲルをその溶媒媒体から分離し、かくして単離されたハイドロゲルを、超臨界流体、特に水または二酸化炭素、特に二酸化炭素と接触させて乾燥させることによって得られる。この変形によれば、乾燥によって、工程（b）で得られたハイドロゲルは、上述のようにメタロ大環状化合物の形態で活性部位前駆体を含む窒素含有有機エアロゲルに変換される。次いで、工程（c）からの乾燥形態は、本プロセスの終わりに、少なくともコアに少なくとも1つの金属ドーパントを担持した窒素含有カーボンエアロゲルを生成させることに使用される。

10

【 0 0 3 6 】

第2の変形によれば、工程（c）の乾燥形態は、工程（b）で得られたハイドロゲルをその溶媒媒体から分離し、かくして単離されたゲルを、特に液体窒素と接触させて冷凍し、前記冷凍されたゲルを凍結乾燥させることによって得られる。このようにして、メタロ大環状化合物の形態の活性部位前駆体を含む窒素含有有機クライオゲルを形成することができる。この変形によれば、次いで、工程（c）からの乾燥形態は、本プロセスの終わりに、少なくともコアに少なくとも1つの金属ドーパントを担持した窒素含有カーボンクライオゲルを生成させることに使用される。

20

【 0 0 3 7 】

第3の変形によれば、工程（c）の乾燥形態は、工程（b）で得られたハイドロゲルから、制御された温度及び制御された圧力で、溶媒を蒸発させることによって形成される。例えば、この変形によれば、前記乾燥形態は、オープン内で60 にて5日間かけて 10^5 から 10^3 Paに減圧し、その後試料を 150 及び 10^3 Paに3日間維持することによって形成することができる。この変形によれば、乾燥により、工程（b）で得られたハイドロゲルは、上述のようにメタロ大環状化合物の形態で活性部位前駆体を含む窒素含有有機キセロゲルに変換される。次いで、工程（c）からの乾燥形態は、本プロセスの終わりに、少なくともコアに少なくとも1つの金属ドーパントを担持した窒素含有カーボンキセロゲルを生成させることに使用される。

30

【 0 0 3 8 】

次に、得られたメタロ大環状化合物の形態で活性部位前駆体を含む窒素含有有機クライオゲル、エアロゲル、またはキセロゲルを熱分解して、それぞれ窒素含有カーボンクライオゲル、エアロゲル、またはキセロゲルを形成する。この熱分解により、有利には、有機構造を「グラファイト状の」カーボン構造に変換することができる。

40

【 0 0 3 9 】

ゲルの乾燥方法、熱分解の温度及び時間に応じて、本発明に従って得られるドーブされた窒素含有多孔質カーボン材料の細孔サイズ及び構造を制御することが可能である。

熱分解は、有利には、 750 から 1200 、特に 750 から 850 、さらには約 800 の温度で行われる。

これは特に、不活性の、特に非酸化性の雰囲気下、例えば窒素またはアルゴン下、好ましくはアルゴン下で行われる。この雰囲気は、特に、アンモニア及び/または窒素含有化合物を含んでいてもよい。

50

この熱分解は、例えば、以下の実施例に記載される手順におけるような、段階的な温度の上昇と下降を適用することによって行ってもよい。温度プロファイルは、特に、2時間から6時間続く温度上昇と、これに次ぐ1時間から4時間、好ましくは2時間から3時間の温度安定化と、その後のオープンの惰性による温度低下とを含んでいてよい。

【 0 0 4 0 】

別の態様によれば、本発明は、本発明の方法によって得られる、少なくともコアに少なくとも1つの金属ドーパントを担持した、多孔質の窒素含有カーボン材料に関する。

直接的には、とりわけ、エアロゲル、クライオゲル、またはキセロゲルの形態の、少なく

50

ともコアに少なくとも1つの金属ドーパントを担持した、多孔質の、特にメソポーラスな窒素含有カーボン材料に関する。一般に、その細孔の平均径が2～50nmである場合に物質がメソポーラスであると呼称される。

本発明による材料における金属ドーパントの質量負荷は、有利には、前記材料の全質量に対する金属原子の質量で表して、0.001%から7%、好ましくは0.01%から5%であってよい。金属ドーパントの担持は、例えば、原子吸光法によって特徴付けてよい。

【0041】

窒素原子担持は、前記材料の全質量に対する窒素原子の質量で表して、少なくとも2%であってよく、好ましくは5%から15%、より好ましくは6%から10%であってよい。窒素原子担持は、例えば、元素分析によって特徴付けてよい。

10

少なくともコアに担持された多孔質の窒素含有カーボン材料は、特に少なくとも1nmの直径を有する金属ナノ粒子、特に鉄ナノ粒子を含まないことが好ましい。

これらの多孔質カーボン材料は、さらに、高い細孔容積を有し、特に2～20nmのピークで特徴付けられる細孔径分布を有する。

これらは、マンガン(Mn)、コバルト(Co)、チタン(Ti)、鉄(Fe)、ルテニウム(Ru)、オスミウム(Os)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、及び亜鉛(Zn)、好ましくはマンガン(Mn)、コバルト(Co)、及び鉄(Fe)の遷移金属から選択される少なくとも1つの金属ドーパントをコアに担持する。

好ましい一実施態様によれば、これらは鉄II及び/または鉄IIIの原子でドーブされている。

20

特に、本発明による少なくともコアに担持した多孔質の窒素含有カーボン材料は、白金を含まない。

【0042】

本発明による多孔質の窒素含有炭素材料は、有利には、金属ドーパント内に活性部位または触媒部位を有し、これらの部位は、材料の高い多孔性のために反応物にアクセス可能である。

実施例に示されるように、本発明による多孔質の窒素含有カーボン材料は、鉄が金属大環状化合物の形態で導入されていない場合、例えば鉄が塩形態で導入されている場合に得られるものよりも、高い触媒性能レベルを示す。

【0043】

30

本発明による、少なくともコアに少なくとも1つの金属ドーパントを担持した多孔質の窒素含有カーボン材料は、酸素を還元するための触媒として特に有用である。これらの材料は、特に、酸素還元用の自己支持触媒として有用である。

これらの材料はまた、吸着剤、先進触媒担体、及びスーパーキャパシタ、二次電池、燃料電池などの電極材料としても使用することができる。

特に、これらは、プロトン交換膜燃料電池(PEMFC)システムにおける正極材料として使用してよい。また、プロトン交換膜燃料電池(PEMFC)システムにおける正極として使用してもよい。

【実施例】

【0044】

40

(装置及び方法)

材料の多孔性は、当該材料の77Kでの窒素吸収等温線に基づき、Brunauer-Emmet-Teller(BET)法によって比表面積を測定することによって特徴付けられる。

材料の電気化学的性能は、酸性電解液(0.1M H₂SO₄)中の回転電極への適用(0.3mg/cm²の触媒担持)により、チタン対電極及び硫酸水銀電極を基準として評価する。

【0045】

(実施例1：ドーブされていないクライオゲルの合成)

0.630gのメラミンと0.550gのレゾルシノールを、0.010gの炭酸ナトリウムと共に52mLの蒸留水と一緒に加える。この混合物を、70℃で、粉末が完全に溶解するまで攪拌する。次いで、この溶液を、37質量%のホルムアルデヒド溶液1.622gと、攪拌しつつ混

50

合する。オイルバスを85℃に加熱し、700rpmで60分間磁気攪拌しておく。その後攪拌を止めて、加熱を23時間継続する。生成したゲルを脱イオン水で2回洗浄する。

上澄み水溶液を除去し、ゲルのブロックを液体窒素に浸す。ゲルの水分が凍結したところで、ゲルを凍結乾燥瓶に入れ、凍結乾燥器（0.01mbar、-88℃で凝結）に5日間接続する。

有機クライオゲルを回収して石英ボートに入れ、次いで管状炉にてアルゴン流（80NL/h）中、800℃まで3.3K/minの勾配で熱分解し、さらに温度を2時間に亘って800℃に維持した後、周囲温度に戻る。

【0046】

（実施例2：Fe(NO₃)₃に基づいてドーブされた、本発明によらないクライオゲルの合成）

10

0.630gのメラミンと0.550gのレゾルシノールを、0.010gの炭酸ナトリウムと共に52mLの蒸留水と一緒に加える。この混合物を、70℃で、粉末が完全に溶解するまで攪拌する。次いで、この溶液を、37質量%のホルムアルデヒド溶液1.622gと、攪拌しつつ混合する。次いで、この溶液を、0.646gのFe(NO₃)₃と、攪拌しつつ混合する。オイルバスを85℃に加熱し、700rpmで60分間磁気攪拌しておく。その後攪拌を止めて、加熱を23時間継続する。生成したゲルを脱イオン水で2回洗浄する。

上澄み水溶液を除去し、ゲルのブロックを液体窒素に浸す。ゲルの水分が凍結したところで、ゲルを凍結乾燥瓶に入れ、凍結乾燥器（0.01mbar、-88℃で凝結）に5日間接続する。

20

有機クライオゲルを回収して石英ボートに入れ、次いで管状炉にてアルゴン流（80NL/h）中、800℃まで3.3K/minの勾配で熱分解し、さらに温度を2時間に亘って800℃に維持した後、周囲温度に戻る。

【0047】

（実施例3：テトラスルホン化鉄(III)フタロシアニンに基づいてドーブされたクライオゲルの合成）

0.630gのメラミンと0.550gのレゾルシノールを、0.010gの炭酸ナトリウム及び0.094gの下記式2で示される4つのスルホン酸基を含む鉄(III)フタロシアニンと共に52mLの蒸留水と一緒に加える。この混合物を、70℃で1時間に亘り激しく攪拌し、メラミンを溶解させ、フタロシアニンを分散させる。次いで、この溶液を、37質量%のホルムアルデヒド溶液1.622gと、攪拌しつつ混合する。オイルバスを85℃に加熱し、700rpmで24時間磁気攪拌しておく。生成したゲルを脱イオン水で2回洗浄する。

30

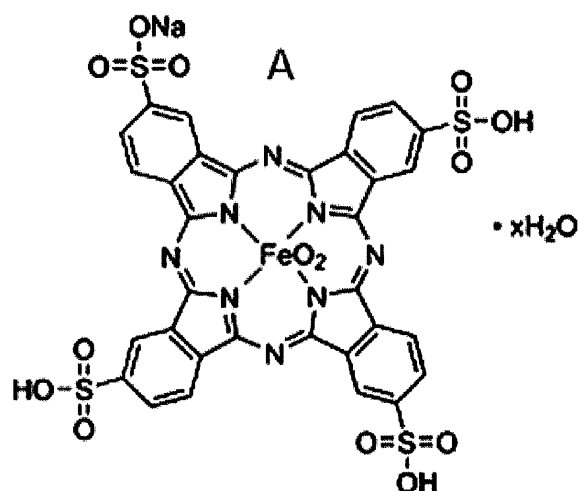
【0048】

40

50

【化 2】

[化 2]



10

20

【 0 0 4 9 】

上澄み水溶液を除去し、ゲルのブロックを液体窒素に浸す。ゲルの水分が凍結したところで、ゲルを凍結乾燥瓶に入れ、凍結乾燥器（0.01mbar、-88℃で凝結）に5日間接続する。

有機クライオゲルを回収して石英ボートに入れ、次いで管状炉にてアルゴン流（80NL/h）中、800℃まで3.3K/minの勾配で熱分解し、さらに温度を2時間に亘って800℃に維持した後、周囲温度に戻る。

【 0 0 5 0 】

（実施例4：鉄（II）フタロシアニンに基づいてドーブされたクライオゲルの合成）

0.630gのメラミンと0.550gのレゾルシノールを、0.010gの炭酸ナトリウム及び0.170gの下記式3で示される鉄（II）フタロシアニンと共に52mLの蒸留水と一緒に加える。この混合物を、70℃で1時間に亘り激しく攪拌し、メラミンを溶解させ、フタロシアニンを分散させる。次いで、この溶液を、37質量%のホルムアルデヒド溶液1.622gと、攪拌しつつ混合する。オイルバスを85℃に加熱し、700rpmで24時間磁気攪拌しておく。生成したゲルを脱イオン水で2回洗浄する。

30

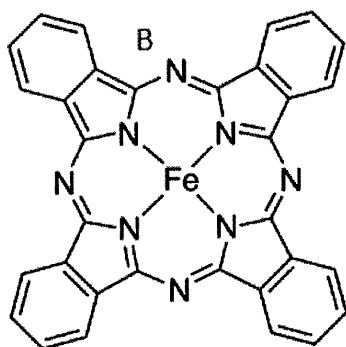
【 0 0 5 1 】

40

50

【化 3】

[化 3]



10

【 0 0 5 2 】

上澄み水溶液を除去し、ゲルのブロックを液体窒素に浸す。ゲルの水分が凍結したところで、ゲルを凍結乾燥瓶に入れ、凍結乾燥器（0.01mbar、-88℃で凝結）に5日間接続する。

20

有機クライオゲルを回収して石英ポートに入れ、次いで管状炉にてアルゴン流（80NL/h）中、800℃まで3.3K/minの勾配で熱分解し、さらに温度を2時間に亘って800℃に維持した後、周囲温度に戻す。

【 0 0 5 3 】

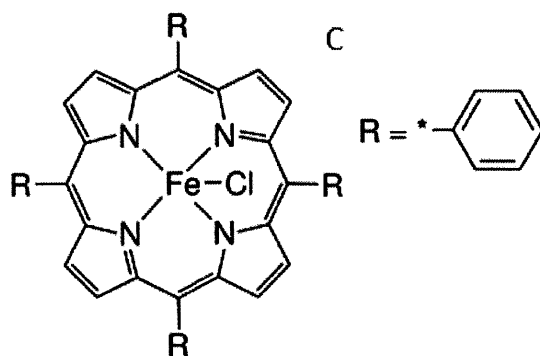
（実施例5：テトラフェニルポルフィリンに基づいてドーブされたクライオゲルの合成）
0.630gのメラミンと0.550gのレゾルシノールを、0.010gの炭酸ナトリウム及び0.070gの下記式4で示されるテトラフェニルポルフィリンと共に52mLの蒸留水と一緒に加える。この混合物を、70℃で1時間に亘り激しく攪拌し、メラミンを溶解させ、ポルフィリンを分散させる。次いで、この溶液を、37質量%のホルムアルデヒド溶液1.622gと

30

【 0 0 5 4 】

【化 4】

[化 4]



40

50

【 0 0 5 5 】

上澄み水溶液を除去し、ゲルのブロックを液体窒素に浸す。ゲルの水分が凍結したところで、ゲルを凍結乾燥瓶に入れ、凍結乾燥器（0.01mbar、-88℃で凝結）に5日間接続する。

有機クライオゲルを回収して石英ボートに入れ、次いで管状炉にてアルゴン流（80NL/h）中、800℃まで3.3K/minの勾配で熱分解し、さらに温度を2時間に亘って800℃に維持した後、周囲温度に戻す。

【 0 0 5 6 】

（実施例6：窒素原子の供給源である炭化水素化合物を用いない、本発明によらないクライオゲルの合成）

1.260gのレゾルシノールを、0.010gの炭酸ナトリウム及び0.030gの上記式3で示される鉄(II)フタロシアニンと共に52mLの蒸留水に加える。この混合物を70℃で1時間に亘り激しく攪拌して、フタロシアニンを分散させる。次いで、この溶液を、37質量%のホルムアルデヒド溶液1.622gと、攪拌しつつ混合する。オイルバスを85℃に加熱し、700rpmで24時間磁気攪拌しておく。生成したゲルを脱イオン水で2回洗浄する。

上澄み水溶液を除去し、ゲルのブロックを液体窒素に浸す。ゲルの水分が凍結したところで、ゲルを凍結乾燥瓶に入れ、凍結乾燥器（0.01mbar、-88℃で凝結）に5日間接続する。

有機クライオゲルを回収して石英ボートに入れ、次いで管状炉にてアルゴン流（80NL/h）中、800℃まで3.3K/minの勾配で熱分解し、さらに温度を2時間に亘って800℃に維持した後、周囲温度に戻す。

【 0 0 5 7 】

（実施例7：実施例1から6で得られたクライオゲルの特性評価）

a) その多孔性の特性評価

実施例1から6で得られたクライオゲルのそれぞれの比表面積を、装置及び方法の項に記載した方法に従って特徴付け、表1に報告する。

表1から明らかなように、本発明によるクライオゲル（実施例3から5）の多孔性は、窒素含有芳香族大環状化合物なしに金属前駆体を用いて得られたクライオゲル（実施例2）または窒素原子の供給源である炭化水素化合物を用いずに得られたクライオゲル（実施例6）の多孔性よりも高い。したがって、本発明によるクライオゲルは、その反応部位へのアクセス性により優れている。

【 0 0 5 8 】

10

20

30

40

50

【表 1】

[表 1]

材料	BET 比表面積 (m ² /g)
実施例 1	650
実施例 2	485
実施例 3	558
実施例 4	565
実施例 5	570
実施例 6	533

10

20

【0059】

b) 電気化学的性能の評価

実施例1から6で得られたクライオゲルの電気化学的性能を、装置及び方法の項に記載した方法で評価し、その結果を図1に示す。

実施例3、4、5で得られた本発明によるクライオゲルは、実施例2、1、及び6で得られた本発明外のクライオゲルよりも優れた性能を有する。

30

【0060】

(文献リスト)

[1] Zhang et al., Electrochimica Acta, 2018, 262, 326-336

[2] Hong et al., Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7, 25557

[3] Jiang et al., ACS Catalysis, 2013, 3, 1263-1271

[4] CN 109659569

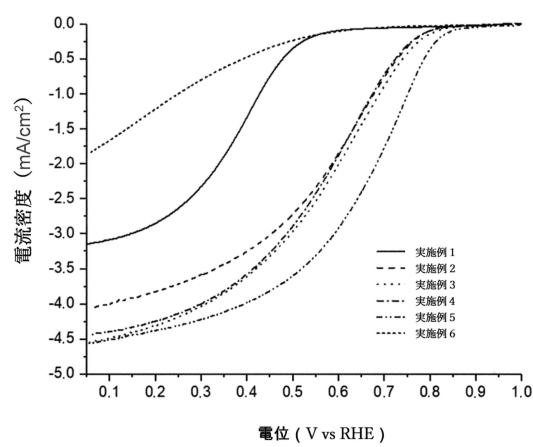
[5] Zion et al., Angewandte Chemie, 2020. 59, 2483-2489

40

50

【図面】
【図 1】

[図 1]



10

【外国語明細書】
[2022014913000007.pdf](#)

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類		F I			テーマコード (参考)	
H 0 1 M	4/90 (2006.01)	H 0 1 M	4/90	X		
H 0 1 M	4/88 (2006.01)	H 0 1 M	4/88	K		
ティル・１７・セウア・グルノーブル						
(72)発明者	カロリーヌ・セル					
	フランス・３８０５４・グルノーブル・セデックス・０９・アヴニュ・デ・マルティル・１７・セウア・グルノーブル					
(72)発明者	マリー・ハイツマン					
	フランス・３８０５４・グルノーブル・セデックス・０９・アヴニュ・デ・マルティル・１７・セウア・グルノーブル					
(72)発明者	ピエール・アンドレ・ジャック					
	フランス・３８０５４・グルノーブル・セデックス・０９・アヴニュ・デ・マルティル・１７・セウア・グルノーブル					
(72)発明者	ジャン・ピエール・シモナト					
	フランス・３８０５４・グルノーブル・セデックス・０９・アヴニュ・デ・マルティル・１７・セウア・グルノーブル					
F ターム (参考)	4G146	AA15 AA16 AC07A AC08A AC08B AC09A AC10A AC27A AD11 AD23 AD24 BA11 BA38 BB07 BB10 BC23 BC33A BC33B BC34A BC37B BC43 BC44 BC48				
	4G169	AA02 BA08A BA08B BA21C BA27C BC29A BC31A BC35A BC50A BC62A BC66A BC66B BC67A BC68A BC70A BC73A BD06A BD06B BE13C BE22C BE39C CC32 DA05 EC03X EC04X EC04Y EC05X FA01 FB05 FB29 FB34 FB37 FB57 FC02 FC07 FC08 FC10				
	5H018	AA06 AS03 BB01 BB06 BB16 EE02 EE11 EE16 HH02 HH05 HH08				