(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102171137 B
(45)授权公告日 2014.09.03

(21)申请号 200980139282.0
(22)申请日 2009.10.06
(30)优先权数据
259416/2008 2008.10.06 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2011.04.02
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2009/067411 2009.10.06
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2010/041658 JA 2010.04.15
(73)专利权人 昭和电工株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 胁坂安显 狮狮仓利一
(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
代理人 段承恩 田欣
(51)Int.Cl.
B01J 27/24(2006.01)
C01B 21/082(2006.01)
B01J 37/08(2006.01)
B01J 37/34(2006.01)
C01G 23/04(2006.01)
C01G 25/02(2006.01)
H01M 4/88(2006.01)
H01M 4/90(2006.01)
H01M 8/10(2006.01)

(56)对比文件
JP 平3-141107 A,1991.06.17, 全文.
JP 昭59-206042 A,1984.11.21, 全文.
CN 101978538 A,2011.02.16, 说明书第45-128段.

审查员 付佳

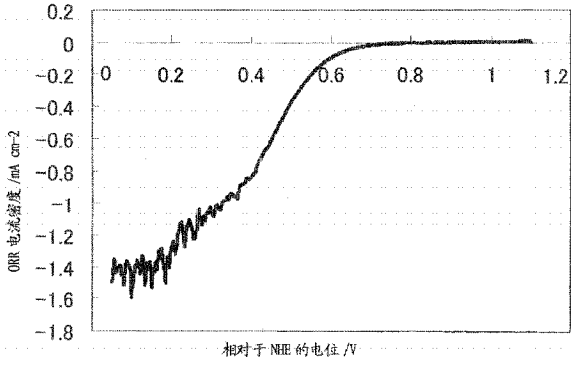
权利要求书1页 说明书10页 附图6页

(54)发明名称

碳氮化物混合物粒子或碳氮氧化物混合物粒子的制造方法及其用途

(57)摘要

本发明的目的在于提供在酸性电解质中和/或高电位下不腐蚀、耐久性优异、具有高的氧还原能力的催化剂。本发明是由4族或5族的过渡金属的有机金属化合物、4族或5族的过渡金属的金属盐或者它们的混合物制造金属的碳氮化物混合物粒子或碳氮氧化物混合物粒子的方法，其特征在于，使用激光作为热源。



CN 102171137 B

1. 一种金属的碳氮化物混合物粒子或碳氮氧化物混合物粒子的制造方法，对将 4 族或 5 族的过渡金属的有机金属化合物、金属盐或它们的混合物和氮源、根据需要的碳源和氧源，与稀释气体一起混合得到的反应气进行加热，从而得到该金属的碳氮化物混合物粒子或碳氮氧化物混合物粒子，该制造方法的特征在于，使用激光作为加热的热源。

2. 根据权利要求 1 所述的金属的碳氮化物混合物粒子或碳氮氧化物混合物粒子的制造方法，其特征在于，作为激光的热源为 2 个以上。

3. 根据权利要求 2 所述的金属的碳氮氧化物混合物粒子的制造方法，其特征在于，通过第一激光的加热形成碳氮化物混合物粒子后，通过第二激光的加热使所述碳氮化物混合物粒子和氧源反应，从而得到碳氮氧化物混合物粒子。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的金属的碳氮化物混合物粒子或碳氮氧化物混合物粒子的制造方法，其特征在于，所述粒子的平均粒径为 1 ～ 100nm。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的金属的碳氮化物混合物粒子或碳氮氧化物混合物粒子的制造方法，其特征在于，4 族或 5 族的过渡金属是选自铌、钛和锆中的至少一种。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的金属的碳氮化物混合物粒子或碳氮氧化物混合物粒子的制造方法，其特征在于，有机金属化合物是选自烷基金属、金属醇盐、金属螯合物和羰基金属中的至少一种。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的金属的碳氮化物混合物粒子或碳氮氧化物混合物粒子的制造方法，其特征在于，金属盐是选自金属氯化物、金属溴化物、金属碘化物、金属氯氧化物、金属溴氧化物和金属碘氧化物中的至少一种。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的金属的碳氮化物混合物粒子或碳氮氧化物混合物粒子的制造方法，其特征在于，金属盐是选自醋酸盐、硝酸盐、硫酸盐、碳酸盐和碳酸铵盐中的至少一种。

9. 根据权利要求 1 或 2 所述的金属的碳氮化物混合物粒子或碳氮氧化物混合物粒子的制造方法，其特征在于，碳源是选自碳微粉、烃、醇、酮、醛、羧酸和腈中的至少一种。

10. 根据权利要求 1 或 2 所述的金属的碳氮化物混合物粒子或碳氮氧化物混合物粒子的制造方法，其特征在于，氮源是选自氨、氮、肼和腈中的至少一种。

11. 根据权利要求 1 或 2 所述的金属的碳氮化物混合物粒子或碳氮氧化物混合物粒子的制造方法，其特征在于，氧源是选自氧、水、醇、酮、醛和羧酸中的至少一种。

12. 根据权利要求 1 或 2 所述的金属的碳氮化物混合物粒子或碳氮氧化物混合物粒子的制造方法，其特征在于，稀释气体为氩、氮、氢或它们的混合物。

碳氮化物混合物粒子或碳氮氧化物混合物粒子的制造方法及其用途

技术领域

[0001] 本发明涉及金属的碳氮化物混合物粒子或碳氮氧化物混合物粒子的制造方法及其用途。由本发明的制造方法得到的金属的碳氮化物混合物粒子或碳氮氧化物混合物粒子，可以适用于光催化剂、太阳能电池、荧光体、量子点等的技术领域。

背景技术

[0002] 碳氮化物主要为了提高机械特性，尤其是抗磨性、镶尖特性而被涂布在金属工具的表面来使用。现在为了开发机械稳定性等更优异的组成正在继续研究。

[0003] 碳氮化物，不仅应用于工具，由于其优异的电子传导性、热稳定性，也期待着应用于电子材料。

[0004] 作为碳氮化物的制造方法，已知一般地如专利文献 1 所示的方法那样的在金属表面使碳氮化物直接析出的方法。然而，该方法难以将碳氮化物本身作为粉体得到，难以在后面工序中加工成别的形状。

[0005] 另外，在专利文献 2 中，开发了将碳氮化物作为粒子来合成的方法，但得到的粒子最小为 1μm 左右，较大，在面向要求微小化的催化剂、电子材料来使用时仍过大。

[0006] 在专利文献 3 中公开了采用激光热分解法制造氧化铝纳米粒子的方法，但关于 4 族或 5 族的过渡金属的碳氮化物混合物粒子或碳氮氧化物混合物粒子的制造方法丝毫没有公开。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献 1 ：日本特开 2008-121039 号公报

[0009] 专利文献 2 ：日本特开 2006-298681 号公报

[0010] 专利文献 3 ：日本特表 2005-504701 号公报

发明内容

[0011] 本发明的目的是解决上述的问题，提供能够以高品质制造产业上有益的碳氮化物混合物粒子或碳氮氧化物混合物粒子的方法。

[0012] 本发明者们为了解决上述问题而潜心进行研究的结果完成了本发明。

[0013] 本发明涉及例如以下的 (1) ～ (18) 发明。

[0014] (1) 一种金属的碳氮化物混合物粒子或碳氮氧化物混合物粒子的制造方法，对将 4 族或 5 族的过渡金属的有机金属化合物、金属盐或它们的混合物和氮源、根据需要的碳源和氧源，与稀释气体一起混合得到的反应气进行加热，从而得到该金属的碳氮化物混合物粒子或碳氮氧化物混合物粒子，该制造方法的特征在于，使用激光作为加热的热源。

[0015] (2) 根据 (1) 所述的金属的碳氮化物混合物粒子或碳氮氧化物混合物粒子的制造方法，其特征在于，作为激光的热源为 2 个以上。

[0016] (3) 根据 (2) 所述的金属的碳氮化物混合物粒子或碳氮氧化物混合物粒子的制造

方法，其特征在于，通过第一激光的加热形成碳氮化物混合物粒子后，通过第二激光的加热使上述碳氮化物混合物粒子和氧源反应，从而得到碳氮氧化物混合物粒子。

[0017] (4) 根据 (1) ～ (3) 的任一项所述的金属的碳氮化物混合物粒子或碳氮氧化物混合物粒子的制造方法，其特征在于，所述粒子的平均粒径为 1 ～ 100nm。

[0018] (5) 根据 (1) ～ (4) 的任一项所述的金属的碳氮化物混合物粒子或碳氮氧化物混合物粒子的制造方法，其特征在于，4 族或 5 族的过渡金属是选自铌、钛和锆中的至少一种。

[0019] (6) 根据 (1) ～ (5) 的任一项所述的金属的碳氮化物混合物粒子或碳氮氧化物混合物粒子的制造方法，其特征在于，有机金属化合物是选自烷基金属、金属醇盐、金属螯合物和羰基金属中的至少一种。

[0020] (7) 根据 (1) ～ (5) 的任一项所述的金属的碳氮化物混合物粒子或碳氮氧化物混合物粒子的制造方法，其特征在于，金属盐是选自金属氯化物、金属溴化物、金属碘化物、金属氯氧化物、金属溴氧化物和金属碘氧化物中的至少一种。

[0021] (8) 根据 (1) ～ (5) 的任一项所述的金属的碳氮化物混合物粒子或碳氮氧化物混合物粒子的制造方法，其特征在于，金属盐是选自醋酸盐、硝酸盐、硫酸盐、碳酸盐和碳酸铵盐中的至少一种。

[0022] (9) 根据 (1) ～ (8) 的任一项所述的金属的碳氮化物混合物粒子或碳氮氧化物混合物粒子的制造方法，其特征在于，碳源是选自碳微粉、烃、醇、酮、醛、羧酸和腈中的至少一种。

[0023] (10) 根据 (1) ～ (9) 的任一项所述的金属的碳氮化物混合物粒子或碳氮氧化物混合物粒子的制造方法，其特征在于，氮源是选自氨、氮、肼和腈中的至少一种。

[0024] (11) 根据 (1) ～ (10) 的任一项所述的金属的碳氮化物混合物粒子或碳氮氧化物混合物粒子的制造方法，其特征在于，氧源是选自氧、水、醇、酮、醛和羧酸中的至少一种。

[0025] (12) 根据 (1) ～ (11) 的任一项所述的金属的碳氮化物混合物粒子或碳氮氧化物混合物粒子的制造方法，其特征在于，稀释气体为氩、氮、氢或它们的混合物。

[0026] (13) 一种燃料电池用催化剂，其特征在于，含有采用 (1) ～ (12) 的任一项所述的制造方法得到的金属的碳氮化物混合物粒子或碳氮氧化物混合物粒子。

[0027] (14) 根据 (13) 所述的燃料电池用催化剂，其特征在于，还含有电子传导性粒子。

[0028] (15) 一种电极，是具有燃料电池用催化剂层和多孔质支持层的电极，其特征在于，上述燃料电池用催化剂层含有 (13) 或 (14) 所述的燃料电池用催化剂。

[0029] (16) 一种膜电极组件（膜电极接合体），是具有阴极、阳极和配置 在上述阴极与上述阳极之间的电解质膜的膜电极组件，其特征在于，上述阴极和 / 或上述阳极为 (15) 所述的电极。

[0030] (17) 一种燃料电池，其特征在于，具备 (16) 所述的膜电极组件。

[0031] (18) 一种固体高分子型燃料电池，其特征在于，具备 (16) 所述的膜电极组件。

[0032] 根据本发明的制造方法，能够制造粒径小为 1 ～ 100nm 的碳氮化物混合物粒子或碳氮氧化物混合物粒子，而且能够得到粒径分布和组成分布均匀的粒子。这些粒子可以在各种催化剂、尤其是燃料电池用催化剂中发挥优异的特性。

[0033] 例如，燃料电池用催化剂的场合，通过使粒径变小从而表面积增大，因此催化能力提高。而且，通过使粒径变小，采用涂布法容易制作催化剂 - 离子交换膜复合材料 (MEA)，并

且，各层间的接触面积也能够增大，因此能够制作接触电阻小的复合体。

附图说明

[0034] 图 1 是模式地表示激光热分解装置一例的图。

[0035] 图 2 是模式地表示激光热分解装置一例的图。

[0036] 图 3 是模式地表示激光热分解装置一例的图。

[0037] 图 4 是由实施例 2 得到的含有钛的碳氮氧化物混合物粒子的 XRD 图谱。

[0038] 图 5 是由实施例 (4-2) 得到的燃料电池用电极的电流 - 电位曲线。

[0039] 图 6 是由比较例 (1-2) 得到的燃料电池用电极的电流 - 电位曲线。

具体实施方式

[0040] 以下，对于本发明的金属的碳氮化物混合物粒子或碳氮氧化物混合物粒子的制造方法的一实施方式，一边适当参照作为具体例的图 1 一边进行说明。

[0041] 但是，本发明并不限定于以下的各实施方式，例如，也可以将这些实施方式的构成要素彼此适当组合。

[0042] 本发明主要涉及碳氮化物混合物粒子或碳氮氧化物混合物粒子的制造方法。所谓本发明中的碳氮化物，是在进行元素分析时至少检测出金属、碳和氮，实质上检测不出氧的物质；所谓碳氮氧化物，是进行元素分析时至少检测出金属、碳、氮和氧的物质。

[0043] 由 X 射线衍射 (XRD) 装置确认衍射图的场合，对于碳氮氧化物混合物粒子，可确认在 33° ～ 43° 之间有一个以上的峰。但是，碳氮氧化物混合物粒子，难以鉴定是否是下述物质：相对于碳氮化物，在一部分晶格中纳入了氧的化合物（以下称为「晶间氧贯入型化合物」）；生成在碳氮化物中含有的金属元素的氧化物，成为碳氮化物与氧化物的混合物；碳氮化物、氧化物、晶间氧贯入型化合物等的物质的混合物；该金属的碳氮化物、和在具有该金属的氧化物结构的化合物之中该氧化物的氧的一部分被碳和氮进行了部分置换的化合物的混合物。

[0044] 因此，在本说明书中，将主要包含碳氮化物的混合物的粒子称为「碳氮化物混合物粒子」，主要包含碳氮氧化物的混合物的粒子称为「碳氮氧化物混合物粒子」。当然，碳氮化物混合物粒子或碳氮氧化物混合物粒子，也包括分别是纯粹的碳氮化物粒子或碳氮氧化物粒子的情况。

[0045] 由本发明合成的粒子的平均粒径 d，是指假定粒子为球形，由采用 BET 法求得的比表面积根据 (1) 式求出的平均的一次粒径。

[0046] $d = 0.006/(\rho S)$ (1)

[0047] （式中，d 为平均粒径（单位 nm），ρ 为粒子的真密度（单位为 g/cm^3），S 为粒子的比表面积 m^2/g）

[0048] 在此，为了简单起见，金属碳氮化物的真密度由该金属的碳化物的真密度代用，金属碳氮氧化物的真密度由该金属的氧化物的真密度代用。

[0049] 在本发明中，作为金属的原料化合物使用了有机金属化合物、金属盐或它们的混合物。以下将这些原料总称为「金属化合物原料」。

[0050] 本发明的金属的碳氮化物混合物粒子或碳氮氧化物混合物粒子的制造方法，是对

将4族或5族的过渡金属的有机金属化合物、金属盐或它们的混合物和氮源、根据需要的碳源和氧源，与稀释气体一起混合得到的反应气进行加热，从而得到该金属的碳氮化物混合物粒子或碳氮氧化物混合物粒子的制造方法，其特征在于，使用激光作为加热的热源。该制造方法，可以使用例如以下的激光热分解装置实施。

[0051] [激光热分解装置的整体构成1]

[0052] 图1是模式地表示在本发明的制造方法中使用的激光热分解装置的一具体例的构成的图。在图1中，标记分别是：101-激光器、102-聚光透镜。103-室、104-载气和氧源导入口、105-金属化合物原料和碳源导入口、106-氮源导入口、107-反应气体导入口、108-生成物送出口、109-反应部。

[0053] 在该激光热分解装置中，从载气导入口104导入载气，从金属化合物原料和碳源导入口105导入金属化合物原料和碳源，从氮源导入口106导入氮源，这些物质在反应气体导入口107被混合而成为反应气体，被供给到室103内。由激光器101发生的激光通过聚光透镜102对室103内的反应气体进行照射。在反应气体中被照射了激光的部分成为反应部。在该反应部，反应气体由作为加热源的激光加热，生成碳氮化物混合物粒子。该碳氮化物混合物粒子通过生成物送出口108被送出到室103外部。

[0054] 在供给金属化合物原料、碳源、氮源、氧源时，在各原料在常温下为液体的场合，必须预先在石英管中等加热形成为气体来使用。此时，载气也必须预先升温，将制造反应体系内整体保持在沸点以上。此时，优选供给在超过原料物质的沸点20℃以上的温度下加热的原料。

[0055] 另外，在原料为固体的场合，可以通过分散在溶剂中，与载气一起使用两流体喷嘴进行喷雾来作为原料使用。然而，所制造的粒子，由气体原料合成时存在一次粒子粒径进而凝聚粒子粒径小的倾向，本发明优选尽可能采用气相-气相反应达成。

[0056] 激光也可以使用以往公知的任何的激光。尤其是CO_2激光，能够使在红外区域具有吸收的气体高效率地吸收激光能量因而更优选。作为在红外区域具有吸收的气体，可举出乙烯、异丙醇、氨、硅烷、臭氧、六氟化硫等。为了制造碳氮化物混合物粒子或碳氮氧化物混合物粒子而为氮化源，因此作为吸收激光的气体更优选使用氨。

[0057] 激光器的输出功率没有特别的限定，但由于在碳氮化物混合物粒子或碳氮氧化物混合物粒子的制造中需要高温，为了大量生产优选高输出功率的激光器，因此激光器输出功率优选为100W～100kW。使用超过100kW的输出功率的激光器虽然没有任何问题，但在产业用途中成本增高。更优选为200W以上且小于10kW，进一步优选为500W以上且小于5kW。

[0058] 在作为稀释气体的载气中，优选使用氩、氮或氢或者它们的2种以上的混合物，载气从载气导入口导入，与金属化合物原料混合，被导入到室内。

[0059] 载气和金属化合物原料以及氮源混合成的反应气体，作为体积其大半被载气占有，因此，可以通过调节载气的流量控制流速。

[0060] 在载气导入到炉内时，由于炉内的温度、压力的关系而成为与标准状态不同的体积。然而，为了设备运行上的简单，一般地可利用标准状态下的气体供给量控制运行条件。本发明中的载气流量，优选存在室容积除以载气流量所得的平均滞留时间越短则生成的碳氮化物混合物粒子或碳氮氧化物混合物粒子越小的倾向，但平均滞留时间过短时，存在金属化合物原料在未反应的状态下与生成物一起被排出的可能性。为此，优选平均滞留时间

为 0.01 分以上且小于 500 分，更优选为 0.1 分以上且小于 200 分，进一步优选为 0.5 分以上且小于 30 分的范围。

[0061] 本发明的制造方法中所使用的金属化合物原料中含有的金属，是周期表 4 族或 5 族的过渡金属，优选是选自铌、钛和锆中的至少一种。

[0062] 在本发明的制造方法中作为金属化合物原料使用的有机金属化合物，在例如使用 CO_2 激光作为热源时，只要是在红外区域具有吸收的有机金属化合物则没有特别的限制。具体地，可以举出金属的乙醇盐、丙醇盐、丁醇盐等的醇盐类、乙酰丙酮化物等的螯合物类、环戊二烯基类似结构的配位化合物、有机酸酯类、乙醇酸盐 (glycollate)、醇盐缩聚成的低聚物、烷基金属、羰基金属等。

[0063] 更具体地讲，关于铌，可以使用甲醇铌、丁醇铌、乙醇铌、苯酚铌、 二氯化二（甲基环戊二烯基）铌、四氯化环戊二烯基铌、2- 乙基己酸铌、四 (2,2,6,6- 四甲基 -3,5- 庚二酮酸）铌、二氯三甲基铌等的物质。在这些物质之中，从原料成本和碳 - 金属元素的平衡的方面考虑，优选铌的乙醇盐、铌的丁醇盐。

[0064] 关于钛，可以使用丙醇钛、丁醇钛、四 -2- 乙基己氧基钛、丙氧基辛二醇钛、二丙氧基二（乙酰丙酮）钛、二（乙基乙酰醋酸）丙二氧基钛、单硬脂酸三正丁氧基钛、二硬脂酸二异丙氧基钛、硬脂酸钛、二异硬脂酸二异丙氧基钛、(2- 正丁氧基羰基苯甲酰氧基）三丁氧基钛、二正丁氧基二（三乙醇胺）钛、乳酸钛、硬脂酸多羟基钛、三甲基钛等的物质，在这些物质之中，从原料成本和碳 - 金属元素的平衡方面考虑，优选使用乙醇钛、丁醇钛。

[0065] 另外，关于锆，可以使用乙酰丙酮锆、乙醇锆、（正或叔）丁醇锆、丙醇锆、二（环戊二烯基）二甲基锆、二甲基二（叔丁基环戊二烯基）锆、四苄基锆、四（二乙基氨基）锆、四（乙基甲基氨基）锆、四 (2,2,6,6- 四甲基 -3,5- 庚二酮酸）锆、二氯二（叔丁基环戊二烯基）锆、二氯二（甲基环戊二烯基）锆、二氯二（五甲基环戊二烯基）锆、三氯环戊二烯基锆等的物质，在这些物质中，从原料成本和碳 - 金属元素的平衡的方面考虑，优选使用乙醇锆、丁醇锆。

[0066] 在本发明的制造方法中作为金属化合物原料使用的金属盐没有特别的限制。具体地可举出 :例如五氯化铌、四氯化钛、四氯化锆、溴化铌、溴化钛、溴化锆、碘化铌、碘化钛、碘化锆等所例示的卤化物，或作为它们的中途水解物的氯氧化铌、氯氧化钛、氯氧化锆、溴氧化铌、溴氧化钛、溴氧化锆、碘氧化铌、碘氧化钛、碘氧化锆等。

[0067] 另外，作为其他能够使用的金属盐，可举出醋酸铌、醋酸钛、醋酸锆、硝酸铌、硝酸钛、硝酸锆、硫酸铌、硫酸钛、硫酸锆、碳酸铌、碳酸钛、碳酸锆、碳酸铵锆以及它们的中途水解物例如硫酸氧化钛等。

[0068] 金属化合物原料从金属化合物原料导入口导入，在与载气混合的状态下被导入到室内。金属化合物原料存在最适宜的供给量，供给量过多时具有在生成物中残留未反应原料或粒子的尺寸变大的可能性。相反，供给量过少的场合，存在系统的生产率变低的问题。

[0069] 金属化合物原料的优选供给量依赖于激光器的输出功率，在选择 500W ～ 5kW 的输出功率的场合，供给量优选是每 1 分钟为 0.5mmol 以上、1000mol 以下、更优选每 1 分钟为 1mmol 以上、500mmol 以下，进一步优选每 1 分钟为 3mmol 以上、400mmol 以下。

[0070] 作为碳源，在金属化合物原料中使用有机金属化合物的场合，主要使用它们的碳。然而，在其中不足的场合或金属化合物原料为不含有碳的金属盐的场合，可另行使用碳源。

作为其碳源，可以使用炭黑、活性炭等的微粒碳、甲烷、乙烷、丙烷、乙烯、乙炔等的烃、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等的醇、丙酮等的酮类、甲醛、乙醛等的醛类、甲酸、醋酸等的羧酸、乙腈等的腈类。其中，优选甲烷、甲醇、乙腈。

[0071] 在如上述那样另行供给碳源时，对于激光器输出功率 1000W，碳源优选供给 0.001 摩尔当量碳 / 分以上、10 摩尔当量碳 / 分以下，更优选 0.01 摩尔当量碳 / 分以上、5 摩尔当量碳 / 分以下，进一步优选 0.2 摩尔当量碳 / 分以上、2 摩尔当量碳 / 分以下。但是，最适宜的碳摩尔当量与激光器输出功率成 1 次比例地变化。

[0072] 氮源，优选使用氨、氮、肼和乙腈等的腈类。从反应性高、又比较稳定的观点考虑，更优选使用氨。氮源从氮源导入口导入，在与载气混合的状态下被投入到室内。

[0073] 在如上述那样供给氮源时，对于激光器输出功率 1000W，氮源优选供给 0.01 摩尔当量氮 / 分以上、100 摩尔当量氮 / 分以下，更优选 0.05 摩尔当氮 / 分以上、10 摩尔当量氮 / 分以下，进一步优选 0.1 摩尔当量氮 / 分以上、5 摩尔当量氮 / 分以下。但是，最适宜的氮摩尔当量与激光器输出功率成 1 次比例地变化。

[0074] 另外，在制造碳氮氧化物时，也需要导入氧原子。作为氧源，可以使用氧、水、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等的醇、丙酮等的酮类、甲醛、乙醛等的醛类、甲酸、醋酸等的羧酸。氧源可以从图 1 所示的激光热分解装置的载气导入口 104 导入。

[0075] 在如上述那样供给氧源时，对于激光器输出功率 1000W，氧源优选供给 0.001 摩尔当量氧 / 分以上、10 摩尔当量氧 / 分以下，更优选 0.1 摩尔当量氧 / 分以上、5 摩尔当量氧 / 分以下，进一步优选 0.2 摩尔当量氧 / 分以上、2 摩尔当量氧 / 分以下。但是，最适宜的氧摩尔当量与激光器输出功率成 1 次比例地变化。

[0076] 室内可以设为任何的压力，但从反应气体能够容易地导入到室内、能够容易地取出生成物的观点考虑，优选减压气氛。

[0077] 室内的压力更优选为 1 ～ 700Torr。低于 1Torr 时反应性气体量不充分，难以高效率地制造碳氮化物粒子或碳氮氧化物粒子。在超过 700Torr 的范围中，难以实现减压气氛。

[0078] 由激光器发生的激光也可以原样地进入室内，但为了更高效地使温度上升，优选使用聚光透镜。另外，通过使用聚光透镜，能够使能量只集中在反应部，因此具有防止反应部以外的部分的温度上升的效果。尤其是在使用氨等的高反应性的气体的场合，当为高温时对室内壁部和玻璃窗部造成损伤的可能性高，因此优选避免这些部分的温度上升。

[0079] 另外，在从作为使用聚光透镜使激光集中的部分的聚光部分稍微偏移的地方，温度急剧地降低，因此，即使是在使用电炉的通常的烧成炉中相分离的物质，在使用激光的本装置中也能够容易地混合。尤其是在制成铌、钛、锆相互的固溶体、或者与其它的金属成分的固溶体，希望提高作为催化剂的特性的场合，使用聚光透镜是非常有效的手段。

[0080] 对于聚光透镜，若在红外区域具有透射性，则任何的材料都可以使用，但优选使用 ZnSe、GaAs、Ge。进而，ZnSe 在波长 10.6μm 时透射率最高因此更优选。

[0081] 在反应部生成的碳氮化物混合物粒子或碳氮氧化物混合物粒子，从生成物送出口取出。通过使用干式真空泵、旋转泵等的真空泵抽吸送出口端，可以更高效地取出碳氮化物混合物粒子或碳氮氧化物混合物粒子。

[0082] [激光热分解装置的全部构成 2]

[0083] 图 2 是模式地表示在本发明的制造方法中使用的激光热分解装置的其他的构成

的图。该装置是使用 2 个激光器的激光作为热源的装置。在图 2 中，标记分别是 :201- 第一激光器、202- 第一聚光透镜、203- 第二激光器、204- 第二聚光透镜、205- 室、206- 第一载气导入口、207- 金属化合物原料导入口、208- 碳源导入口、209- 氮源导入口、210- 反应气体导入口、211- 第二载气导入口、212- 氧源导入口、213- 反应性气体导入口、214- 生成物送出口、215- 第一反应部、216- 第二反应部。

[0084] 在该激光热分解装置中，从第一载气导入口 206 导入载气，从金属化合物原料导入口 207 导入金属化合物原料，从碳源导入口 208 导入碳源，从氮源导入口 209 导入氮源，这些物质在反应气体导入口 210 被混合，成为第一反应气体，向室 205 内供给。由第一激光器 201 发生的激光通过第一聚光透镜 202 对室 205 内的第一反应气体进行照射。第一反应气体中激光照射到的部分成为第一反应部 215。在反应部 215 第一反应气体由作为热源的激光加热，在第一反应气体中生成碳氮化物混合物粒子。另一方面，从第二载气导入口 211 导入载气，从氧源导入口 212 导入氧源，这些物质在反应性气体导入口 213 被混合，成为反应性气体，向室 205 内供给。供给到室 205 内的反应性气体，与含有碳氮化物混合物粒子的第一反应气体合流，形成第二反应气体。由第二激光器 203 发生的激光通过第二聚光透镜 204 对室 205 内的第二反应气体进行照射。第二反应气体中激光照射到的部分成为第二反应部 216。在反应部 216 第二反应气体由作为热源的激光加热，生成碳氮氧化物混合物粒子。该碳氮氧化物混合物粒子通过生成物送出口 214 向室 205 外送出。

[0085] 激光器、聚光透镜、室、载气导入口、金属化合物原料气体导入口、氮源气体导入口、反应气体导入口、生成物送出口的作用基本上与图 1 的情况同样。

[0086] 在本发明中，也可以由有机金属化合物、金属盐或它们的混合物以一个阶段合成碳氮氧化物混合物粒子，但一旦由有机金属化合物、金属盐或它们的混合物合成碳氮化物混合物粒子则使得到的碳氮化物混合物粒子与 氧源反应而合成碳氮氧化物混合物粒子的情形，可得到组成均匀、并且结晶性高的碳氮氧化物混合物粒子，因此优选。

[0087] 另外，已知合成碳氮化物混合物粒子的最低温度与合成碳氮氧化物混合物粒子的最低温度不同。一般地在无机合成反应中，当为了得到目的物质而在合成时使用所需的温度以上的温度、时间时，存在得到的物质烧结的可能性。其结果，存在粒子的比表面积降低或作为粒子的特性降低、或在制造后需要破碎工序的可能性，因而不优选。

[0088] 利用激光器进行的加热，能够在所需时间施加所需的热量，也能够进行急速冷却，作为合成碳氮化物混合物粒子或碳氮氧化物混合物粒子的方法是优选的，但进一步优选 : 合成碳氮化物混合物粒子的工序与将该碳氮化物混合物粒子氧化成碳氮氧化物混合物粒子的工序在炉内也被分离。

[0089] 在反应部 215，与图 1 同样地导入载气、金属化合物原料、碳源和氮源，使其反应后得到碳氮化物混合物粒子。此时也可以向反应部 215 导入两种以上的金属化合物原料，制造含有多种金属的碳氮化物混合物粒子。

[0090] 在反应部 216，导入载气和氧源，由此能够将碳氮化物混合物粒子氧化而形成为碳氮氧化物混合物粒子。

[0091] 在图 2 中，作为被照射到反应部 215 和反应部 216 的激光，使用了由分别开的激光器发生的激光，但也可以使由 1 台的激光器发生的激光分支，作为 2 个激光使用。该场合下，为了分开地调整输出功率，优选在分支后设置增益控制器 (attenuator)。图 3 表示将由 1

台激光器发生的激光分支了的情况的模式图。

[0092] 在图 3 中，标记分别是：301- 激光器、302- 激光束分离器、303- 反射镜、304- 第一增益控制器、305- 第二增益控制器、306- 第一聚光透镜、307- 第二聚光透镜、308- 室、309- 第一载气导入口、310- 金属化合物原料导入口、311- 碳源导入口、312- 氮源导入口、313- 反应气体导入口、314- 第二载气导入口、315- 氧源导入口、316- 反应性气体导入口、317- 生成物送出口、318- 第一反应部、319- 第二反应部。

[0093] 将反应部分成二处的场合，作为氧源优选使用氧或水。原因是其他的 含有氧的有机化合物，在低温下作为氧源不能有效地发挥作用，原料的利用率降低的缘故。另外，相比于氧，优选使用水。这是因为水廉价，与使用氧时相比，使用水时的反应速度小，容易进行炉整体的反应控制，可以得到均匀的碳氮氧化物混合物粒子的缘故。

[0094] 也可以作为热源的激光有 3 个以上、反应部有 3 个以上。通过使反应部为 3 个以上，可以制成更复杂的粒径、元素比的碳氮化物混合物粒子或碳氮氧化物混合物粒子。

[0095] 实施例

[0096] 以下，通过实施例对本发明的碳氮化物混合物粒子或碳氮氧化物混合物粒子的制造方法更详细地进行说明。但本发明不只限定于这些实施例。

[0097] （实施例 1）

[0098] 使用图 1 所示的激光热分解装置，在以下的条件下进行碳氮化物混合物粒子的制造。向室容积 0.1 立方米的室内通入：作为载气的预热到 200℃的氮 20000sccm(sccm ＝标准立方厘米 / 分；standard cubic centimeter perminute)、作为碳源的预热到 200℃的甲烷 1000sccm、作为氮源的预热到 200℃的氨 5000sccm、作为金属化合物原料的预热到 200℃的四氯化钛 2g/ 分 (10.5mmol)。此时的室压力为 200Torr。

[0099] 激光器使用 CO_2 激光器，设为 1200W 的输出，使用聚光透镜使激光向反应部聚光。在反应部产生的含有钛的碳氮化物混合物粒子，被捕集到连接有干式真空泵的送出口。其结果，能够制成平均粒径 25nm 的碳氮化物混合物粒子。此时的粒径分散为 σ ＝ 2nm。

[0100] 得到的试样的组成比为 $Ti_{1.0}C_{0.15}N_{0.35}$。

[0101] （实施例 2）

[0102] 使用图 2 所示的激光热分解装置，在以下的条件下进行碳氮化物混合物粒子的制造。向具有 2 处的反应部的室容积 0.2 立方米的室内流通作为载气的预热到 200℃的氮 30000sccm、作为氮源的预热到 200℃的氨 7000sccm、作为金属化合物原料的预热到 200℃的乙醇钛 4g/ 分 (17.5mmol)。

[0103] 使用聚光透镜使通过 CO_2 激光器 1200W 的输出发生的激光向第一反 应部聚光。

[0104] 进而，向第二反应部流通作为载气的预热到 200℃的氮 10000sccm、作为氧源的水 1g/ 分。使用聚光透镜使通过 CO_2 激光器 1100W 的输出发生的激光向第二反应部聚光。

[0105] 此时的室压力为 200Torr。

[0106] 在第二反应部产生的含有钛的碳氮氧化物混合物粒子，被捕集到连接有干式真空泵的送出口。其结果，能够制成平均粒径 15nm 的碳氮氧化物混合物粒子。此时的粒径分散为 σ ＝ 2nm。

[0107] 得到的含有钛的碳氮氧化物混合物粒子的组成比，为 $Ti_{1.00}C_{0.008}N_{0.04}O_{1.40}$，将其 XRD 图谱示于图 4。

[0108] （实施例 3）

[0109] 使用图 2 所示的激光热分解装置，在以下的条件下进行碳氮化物混合物粒子的制造。向具有 2 处的反应部的室容积 0.2 立方米的室内流通作为载气的预热到 200℃的氮 30000sccm、作为氮源的预热到 200℃的氨 21000sccm、作为金属化合物原料的预热到 200℃的乙醇铌 6g/ 分 (18.9mmol)。使用聚光透镜使通过 CO_2 激光器 1200W 的输出发生的激光向第一反应部聚光。

[0110] 进而，向反应部 2 流通作为载气的氢 10000sccm、作为氧源的水 1g/ 分。使用聚光透镜使通过 CO_2 激光器 1100W 的输出发生的激光向第二反应部聚光。

[0111] 此时的室压力为 200Torr。

[0112] 在第二反应部产生的含有铌的碳氮氧化物混合物粒子，被捕集到连接有干式真空泵的送出口。其结果，能够制成平均粒径 20nm 的碳氮氧化物混合物粒子。此时的粒径分散为 σ ＝ 3nm。

[0113] （实施例 4-1）

[0114] 使用图 2 所示的激光热分解装置，在以下的条件下进行碳氮化物混合物粒子的制造。向具有 2 处的反应部的室容积 0.2 立方米的室内流通作为载气的预热到 200℃的氩 30000sccm、作为氮源的预热到 200℃的氨 21000 sccm、作为金属化合物原料的预热到 200℃的叔丁醇锆 7g/ 分 (18.2mmol)。使用聚光透镜使通过 CO_2 激光器 1200W 的输出发生的激光向第一反应部聚光。

[0115] 进而，向第二反应部流通作为载气的预热到 200℃的氩 10000sccm、作为氧源的预热到 200℃的氧 100sccm。使用聚光透镜使通过 CO_2 激光器 800W 的输出发生的激光向第二反应部聚光。

[0116] 此时的室压力为 200Torr。

[0117] 在第二反应部产生的含有锆的碳氮氧化物混合物粒子，被捕集到连接有干式真空泵的送出口。其结果，能够制成平均粒径 30nm 的碳氮氧化物混合物粒子。此时的粒径分散为 σ ＝ 2nm。

[0118] （实施例 4-2）氧还原能力评价电极的制造

[0119] 将由（实施例 4-1）合成的含有锆的碳氮氧化物混合物粒子 0.095g 和碳（キャボット公司制 XC-72）0.005g，添加到以异丙醇：纯水＝ 1 ： 1 的重量比混合的溶液 10g 中，照射超声波搅拌、悬浮、混合。将该混合物 20μl 涂布在玻碳电极（东海カーボン社制，直径 5.2mm）上，在 120℃干燥 1 小时，重复进行 3 次该涂布、干燥的操作。进而涂布将 Nafion（ナフィオン）（杜邦公司 5% Nafion 溶液 (DE521)）稀释至 10 倍的溶液 10μl，在 120℃干燥 1 小时，得到燃料电池用电极。

[0120] （实施例 4-3）氧还原能力的评价

[0121] 采用以下的方法对由（实施例 4-2）制作的燃料电池用电极的催化能力（氧还原能力）进行评价。

[0122] 首先，在氧气氛以及氮气氛下、在 0.5mol/dm^3 的硫酸溶液中、在 30℃以 5mV/ 秒的电位扫描速度将制作的燃料电池用电极极化，测定电流 - 电位曲线。此时，将相同浓度的硫酸溶液中的可逆氢电极作为参照电极。

[0123] 根据上述测定结果，将在氧气氛下的还源电流与在氮气氛下的还原电流开始出现

1.0μA/cm^2 以上的差的电位作为氧还原开始电位，将两者之差作为氧还原电流。

[0124] 利用该氧还原开始电位和氧还原电流对制作的燃料电池用电极的催化 能力（氧还原能力）进行评价。

[0125] 即，氧还原开始电位越高，另外，氧还原电流越大，则表示燃料电池用电极的催化能力（氧还原能力）越高。

[0126] 图 5 表示由上述测定得到的由氮饱和化中的电流值减去氧饱和化中的电流值得到的电流 - 电位曲线，即关于氧还原电流的电流电位曲线。

[0127] 由实施例 4 制作的燃料电池用电极，氧还原开始电位为 0.81V（相对于 NHE），可知具有高的氧还原能力。

[0128] （比较例 1-1）

[0129] 将氧化锆（和光纯药制）1.2g 和炭黑 (XC72，キヤボツト制）充分地混合，投入到氮化硼坩埚中，使用石黑炉（ハイマルチ 5000，富士电波工业制）在氮气流中在 2000℃下进行 3 小时加热，得到 1.1g 的含有锆的碳氮化物混合物。在坩埚中装载着得到的碳氮化物混合物的状态下导入到内径 60mm 的硅碳棒电炉中，在氩气中升温到 1000℃。升温后导入氧气使得其相对于该氩气中为 1 体积％，将 1000℃保持 1 小时后停止氧气的供给，在氩气下慢慢冷却后，得到 1.1g 的含有锆的碳氮氧化物混合物。该碳氮氧化物混合物的粒径为 600nm。

[0130] 将得到的碳氮氧化物混合物与 20g 的直径 0.3mm 氧化锆珠、8ml 的乙醇一起装入到玛瑙容器中，使用行星式球磨机 (PM-100 型，レツチユ公司制），公转转速为 500rpm、自转转速为 1000rpm，进行 30 分钟破碎。得到平均粒径 40nm 的含有锆的碳氮氧化物混合物。

[0131] （比较例 1-2）

[0132] 除了使用由（比较例 1-1）合成的含有锆的碳氮氧化物混合物代替由（实施例 4-1）合成的含有锆的碳氮氧化物混合物粒子以外，采用与（实施例 4-2）同样的方法得到燃料电池用电极。

[0133] （比较例 1-3）

[0134] 除了使用由（比较例 1-2）制成的电极代替由（实施例 4-2）制成的电极以外，采用与（实施例 4-3）同样的方法评价氧还原催化能力。

[0135] 图 6 表示关于氧还原电流的电流电位曲线。由（比较例 1-1）制作的燃 料电池用电极，氧还原开始电位为 0.62V（相对于 NHE）。

[0136] 产业上的利用可能性

[0137] 由本发明的制造方法得到的碳氮化物混合物粒子或碳氮氧化物混合物粒子，是粒径小为 1 ～ 100nm，粒径分布、组成分布均匀的粒子，可以在各种催化剂尤其是燃料电池用催化剂中发挥优异的特性。

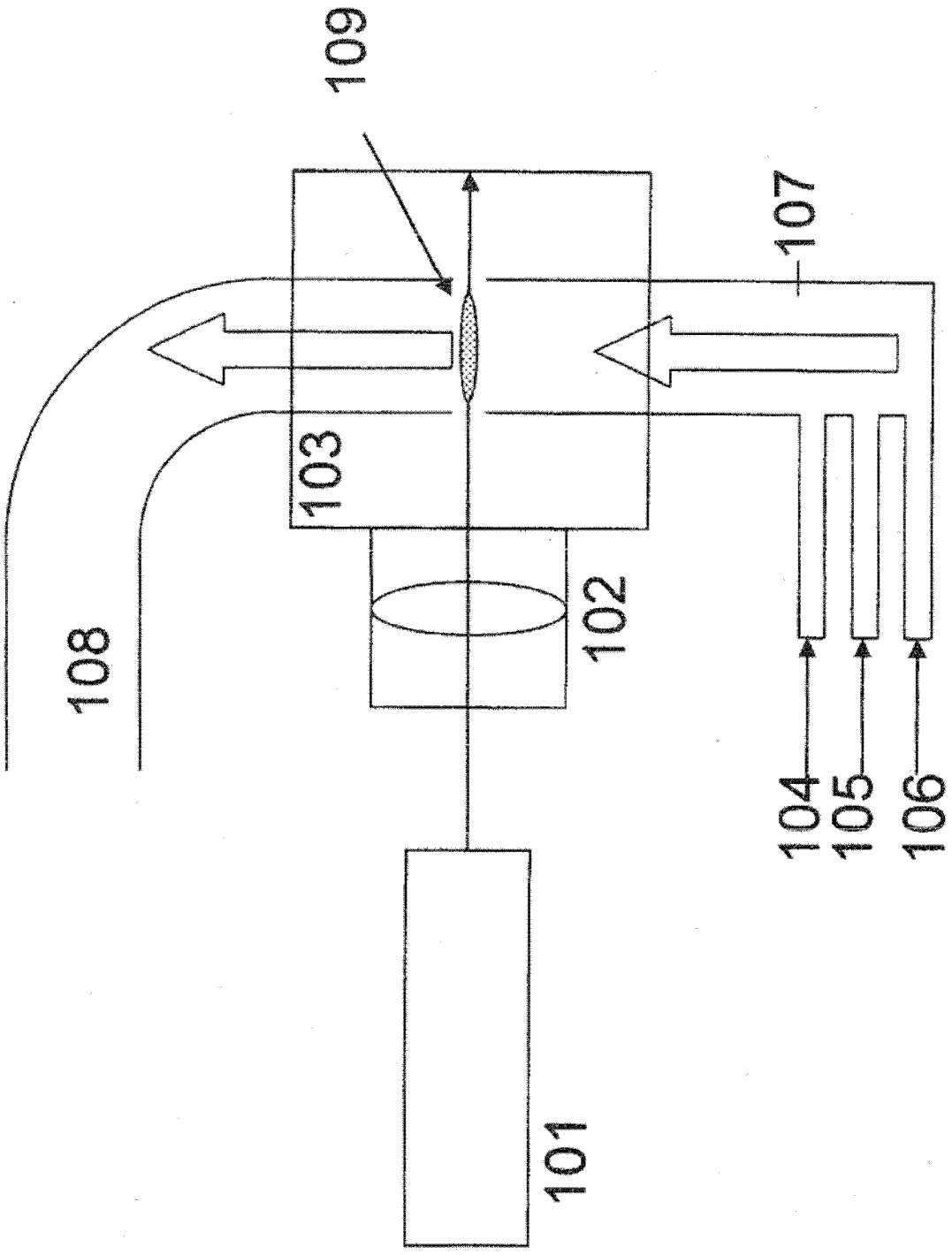


图 1

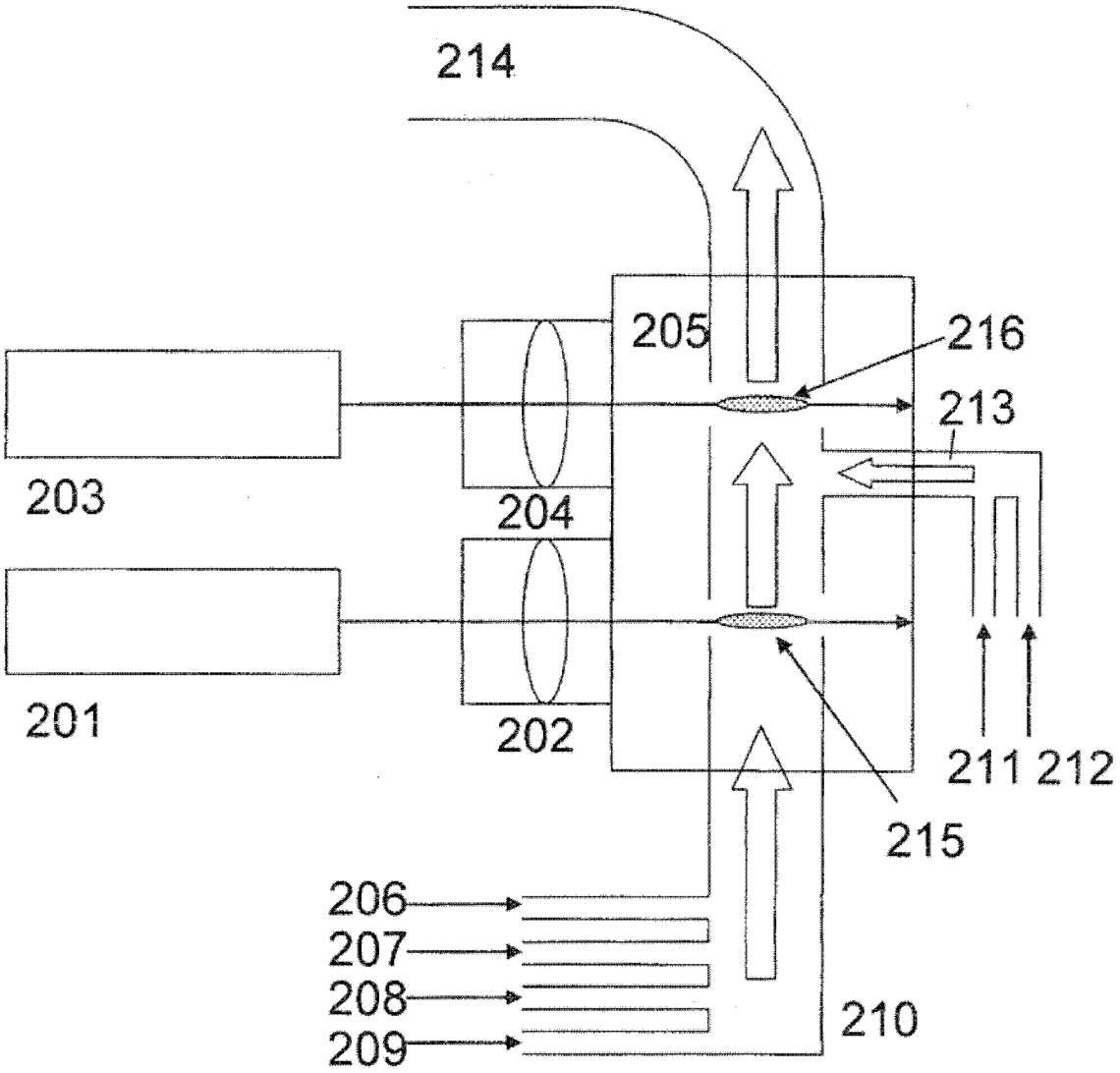


图 2

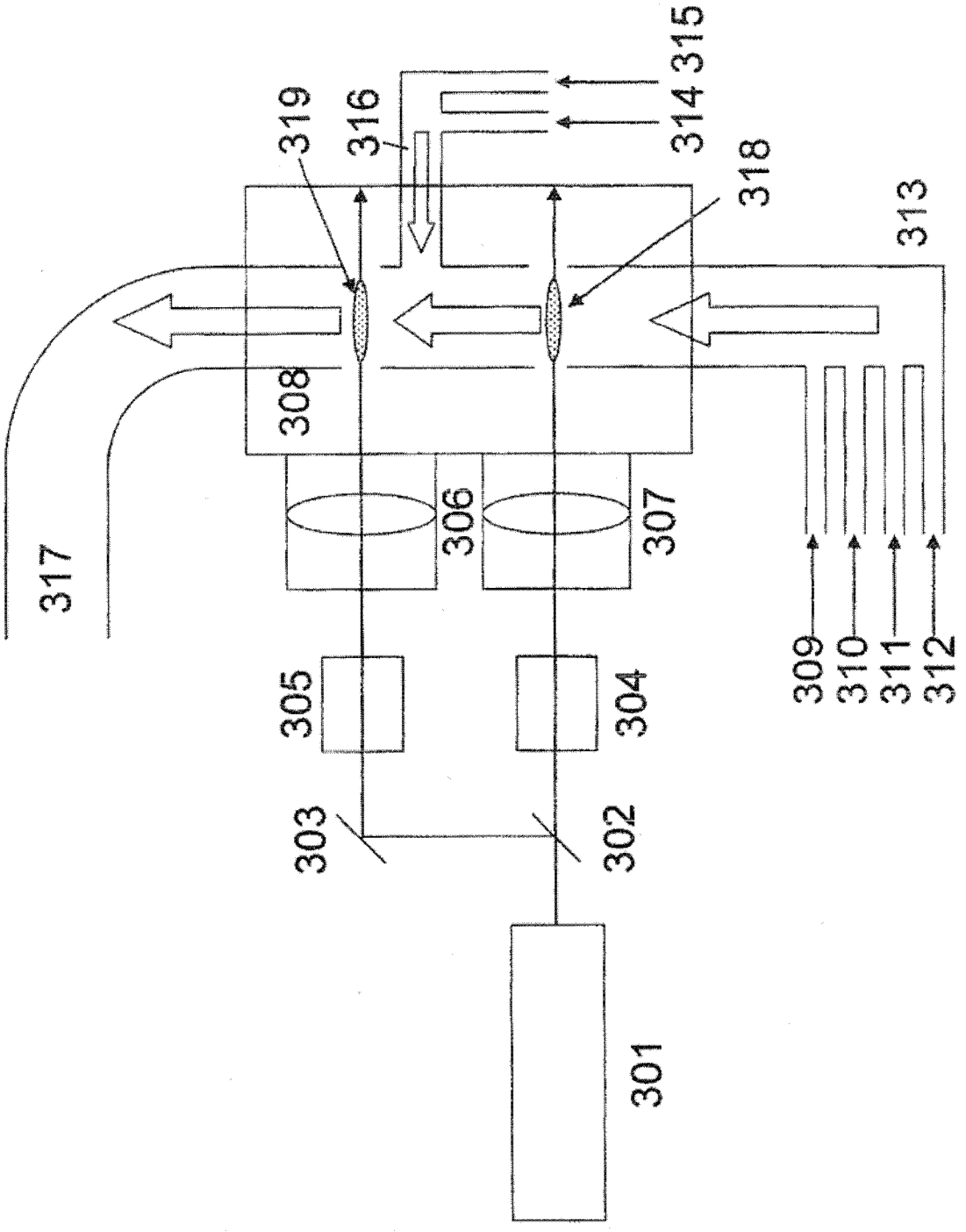

315
314
319
316
318
313
308
317
306
307
309
310
311
312
305
304
303
302
301

图 3

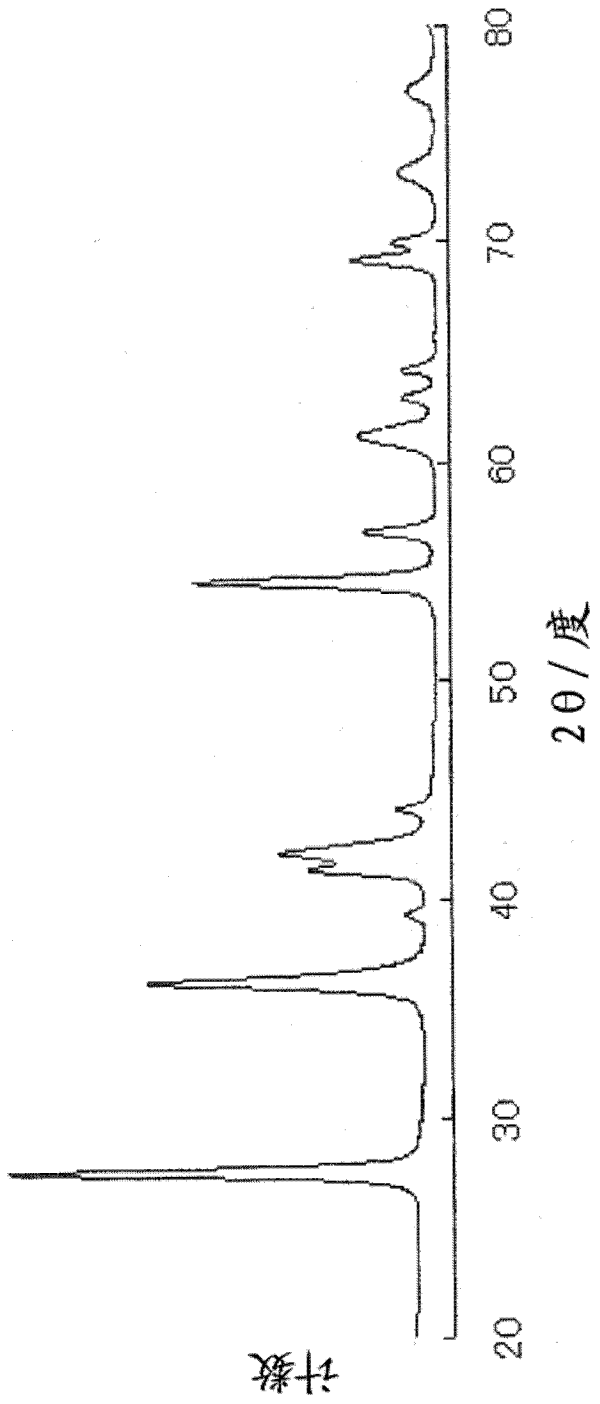


图 4

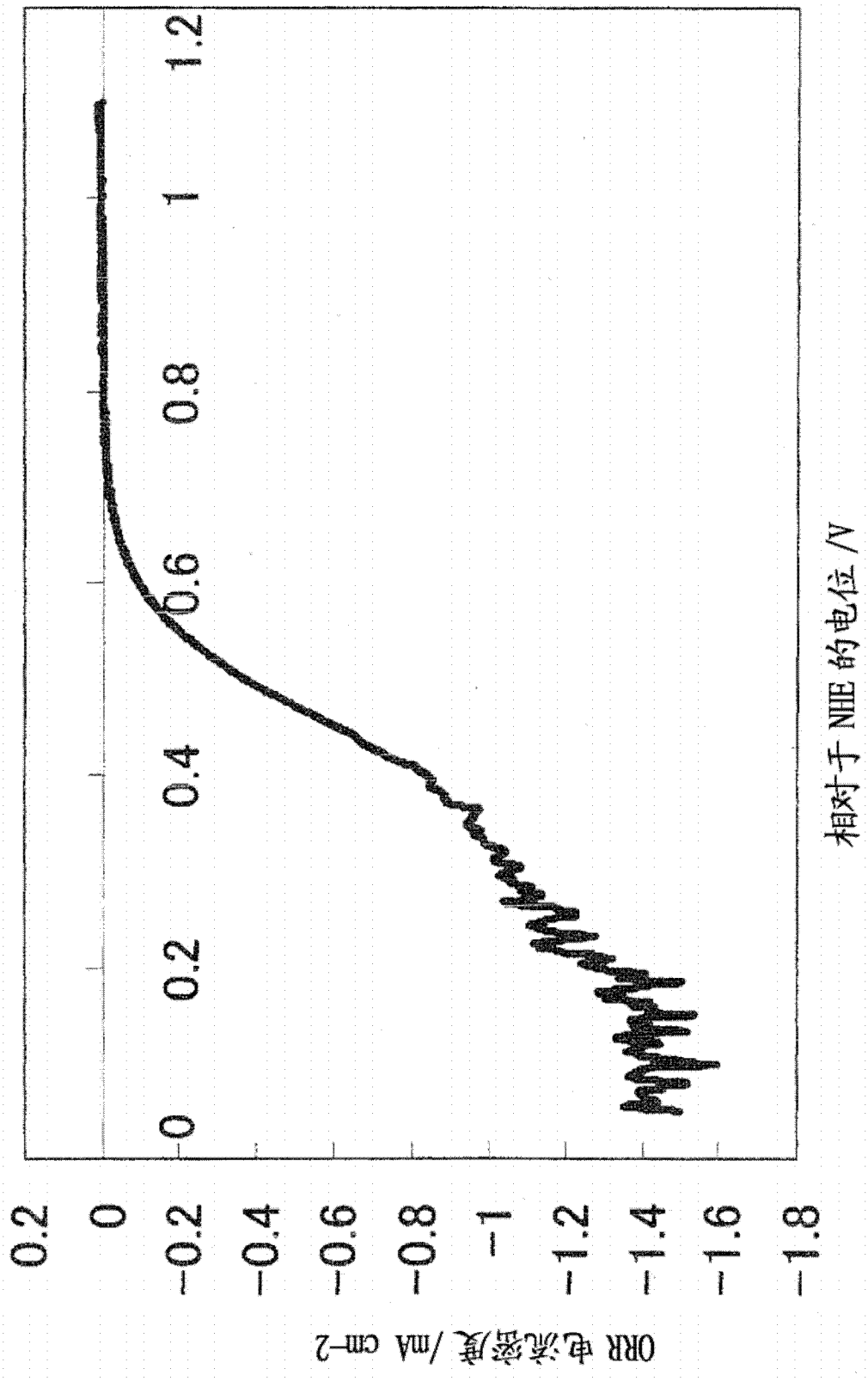

0.2
0
−0.2
−0.4
−0.6
−0.8
−1
−1.2
−1.4
−1.6
−1.8
ORR 电流密度 /mA cm−2
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
1.2
相对于 NHE 的电位 /V

图 5

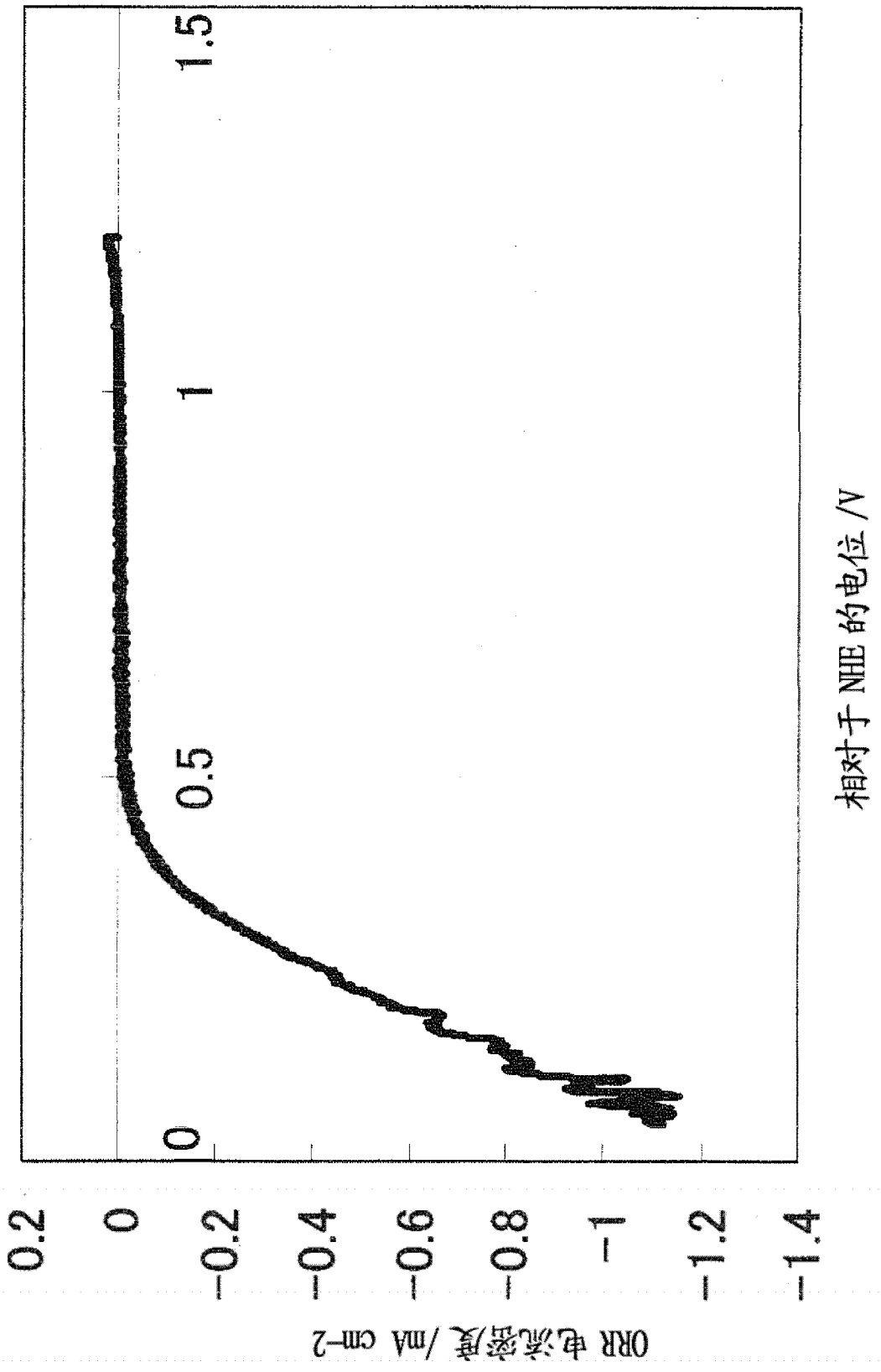


图 6