

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3660236号  
(P3660236)

(45) 発行日 平成17年6月15日(2005.6.15)

(24) 登録日 平成17年3月25日(2005.3.25)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

B O 1 J 21/18  
B O 1 J 23/40  
B O 1 J 35/08  
C O 1 B 31/02B O 1 J 21/18 Z  
B O 1 J 23/40 Z  
B O 1 J 35/08 Z  
C O 1 B 31/02 I O I F

請求項の数 7 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-358362 (P2000-358362)  
 (22) 出願日 平成12年11月24日(2000.11.24)  
 (65) 公開番号 特開2002-159851 (P2002-159851A)  
 (43) 公開日 平成14年6月4日(2002.6.4)  
 審査請求日 平成15年3月4日(2003.3.4)

特許法第30条第1項適用 2000年6月3日 発行  
 の「Abstracts and Programme  
 . Poster Presentations EUR  
 O CARBON 2000, 1st World Co  
 nference on Carbon. 9-13 J  
 uly 2000. Berlin VOLUME 11  
 」に発表

(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4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  
 (73) 特許権者 000173647  
 財団法人産業創造研究所  
 東京都文京区湯島1丁目6番8号  
 (74) 代理人 100093230  
 弁理士 西澤 利夫  
 (72) 発明者 飯島 澄男  
 愛知県名古屋市中天白区平針1-1110-  
 402

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化触媒および触媒担体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

複数のカーボンナノホーンが球状に集合されてなるカーボンナノホーン集合体からなり、前記複数のカーボンナノホーンはその円錐部が前記カーボンナノホーン集合体の表面部に突き出る形態で球状を構成していることを特徴とする酸化触媒。

【請求項2】

液相反応に供されることを特徴とする請求項1記載の酸化触媒。

【請求項3】

液相反応が、アルコール酸化反応であることを特徴とする請求項1または2記載の酸化触媒。

【請求項4】

カーボンナノホーン集合体の表面に金属触媒が担持されて、当該金属触媒および酸化触媒の活性が高められていることを特徴とする請求項1ないし3いずれかに記載の酸化触媒。

【請求項5】

金属触媒が、白金族金属であることを特徴とする請求項4記載の酸化触媒。

【請求項6】

液相反応に供される触媒担体であって、複数のカーボンナノホーンが球状に集合されたカーボンナノホーン集合体からなり、前記複数のカーボンナノホーンはその円錐部が前記カーボンナノホーン集合体の表面部に突き出る形態で球状を構成し、カーボンナノホーン

集合体の表面には白金族金属触媒が担持されることを特徴とする触媒担体。

【請求項 7】

液相反応が、アルコール酸化反応であることを特徴とする請求項 6 記載の触媒担体。

【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】

この出願の発明は、酸化触媒および触媒担体に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、アルコールの液相酸化に有用な単層カーボンナノホーンからなる酸化触媒および金属触媒の活性を高めることができる単層カーボンナノホーンからなる触媒担体に関するものである。

【従来の技術とその課題】

最近、この出願の発明者らにより、炭素原子のみからなる新しい炭素同素体である単層カーボンナノホーン (SWNH) が発見された。SWNH は、単層カーボンナノチューブの一端が円錐形状を有する管状体であって、各々の円錐部間に働くファンデルワールス力によって、複数のものがチューブ部を中心側にし円錐部が角のように表面部に突き出るような構成で集合し、直径 80 nm 程度以下の球状の単層カーボンナノホーン集合体 (SWNHs) を形成していることも見出されている。図 1 (a) ~ (c) に SWNHs の TEM 像を例示した。

SWNH のチューブ部は、直径約 2 nm, 長さ 30 ~ 50 nm 程度であり、円錐部は軸断面の頂角が平均 20° 程度のものである。SWNHs を構成する隣接した二つの SWNH の壁間距離は約 0.4 nm 以下である。

このような SWNHs は、フラーレン、カーボンナノチューブ等のニューカーボンと同様に、その機能および特性の発見と、化学工業をはじめとする広い分野での応用に大きな期待がよせられている。

しかしながら、これまで SWNHs の機能および特性に関してはほとんど何も知られていないのが現状である。

そこで、この出願の発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、SWNHs の構造を基本とし、これまで未知の新しい機能材として、活性化処理が不要で、吸着量の極めて大きな単層カーボンナノホーンの吸着材と、単層カーボンナノホーンの触媒および触媒担体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】

そこで、この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、以下の通りの発明を提供する。

すなわち、まず第 1 には、この出願の発明は、複数のカーボンナノホーンが球状に集合されてなるカーボンナノホーン集合体からなり、前記複数のカーボンナノホーンはその円錐部が前記カーボンナノホーン集合体の表面部に突き出る形態で球状を構成していることを特徴とする酸化触媒を提供する。

そして第 2 には、この出願の発明は、上記の発明について、液相反応に供されることを特徴とする酸化触媒を、第 3 には、液相反応が、アルコール酸化反応であることを特徴とする酸化触媒を、第 4 には、カーボンナノホーン集合体の表面に金属触媒が担持されて、当該金属触媒および酸化触媒の活性が高められていることを特徴とする酸化触媒を、第 5 には、金属触媒が、白金族金属であることを特徴とする酸化触媒を提供する。

また、この出願の発明は、第 6 には、液相反応に供される触媒担体であって、複数のカーボンナノホーンが球状に集合されたカーボンナノホーン集合体からなり、前記複数のカーボンナノホーンはその円錐部が前記カーボンナノホーン集合体の表面部に突き出る形態で球状を構成し、カーボンナノホーン集合体の表面には白金族金属触媒が担持されることを特徴とする触媒担体を提供し、第 7 には、その液相反応が、アルコール酸化反応であることを特徴とする触媒担体をも提供する。

【発明の実施の形態】

この出願の発明は、上記の通りの特徴を持つものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

10

20

30

40

50

この出願の発明が提供する酸化触媒は、カーボンナノホーンが球状に集合されてなるカーボンナノホーン集合体（以下、SWNHsと示す）からなることを特徴としている。

SWNHsは、チューブの一端が円錐形状の管状体からなるカーボンナノチューブの複数のものが、各々のチューブ部を中心側にし、円錐部が角のように表面部に突き出るような構成で球状体を形成したものであることが知られている。なお、この出願の発明では、SWNHsについては「球状」に単層カーボンナノホーンが集合したものであるとしているが、この「球状」であることは、真球状であることに限定されることはない。同様に、「円錐」との規定についても真円錐に限られないことは言うまでもない。

このSWNHsは、図2の断面模式図に示したように、表面部に突き出た円錐部の間に形成される空間に、各種の被吸着物を吸着させることができる。被吸着物としては、気体、有機物、錯体、生体関連物質等の、各種の物質を考慮することができる。具体的には、たとえば、 $O_2$ 、 $N_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 、窒素酸化物、イオン酸化物、メタン等の有機物ガス等の気体、アルコール、アルデヒド、ケトン、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素等の有機物、金属フタロシアニン等の錯体、汚染水や汚染気流中の有機不純物や生体関連物質等を対象とすることができる。

そして、たとえば、通常SWNHsの比表面積は $100 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度であるが、その吸着容量は、超高比表面積カーボンであるMACSORB（樹脂ベースのカーボン、賦活：KOH活性、平均細孔径：1 nm以下、比表面積： $2290 \text{ m}^2/\text{g}$ ）と比較して、エタノール吸着量で約3.5倍という大きなものとなる。というのは、エタノール分子の大きさはおよそ0.6 nm以上であり、図2に示したように、エタノール分子は、SWNHsの表面だけではなく、SWNHsを構成する個々のカーボンナノホーンの円錐部の相互の間に形成される空間に吸着される。したがって、SWNHsは比表面積が約7~23倍程度の超高比表面積カーボンよりも多くの被吸着物質を吸着することができるのである。

また、前記の通りの隣接するチューブ壁により構成される空間に加えて、SWNHsのチューブ部の間に形成される空間（図2において、点線の小さな丸に囲まれた空間）や、さらにはSWNHsそのものの内部空間にも被吸着分子を吸着することが可能である。ただし、隣接した二つのカーボンナノホーンの管状体の壁間距離は約0.4 nmであることから、被吸着分子としては、このような壁間スペースに入り込むことができる程度に小さいものである。被吸着分子が十分に小さい場合には、SWNHsの吸着容量を、さらに大きなものとすることができる。

なお、このSWNHsは、純粋な炭素材料であるにもかかわらず、いかなる活性化プロセスをも必要とせず、高い吸着活性を示す。

そして、このようなSWNHsは、酸化触媒としての機能を有することが明らかとなった。したがって、この出願の発明が提供する酸化触媒を用いることで、より大きい吸着容量と酸化触媒機能を併せ持つ酸化触媒を実現することができ、SWNHsが吸着した分子を酸化分解することが可能とされる。

たとえば上記のとおりSWNHsに吸着されたエタノールは、熱処理等による脱着の際には、アセトアルデヒドおよび $H_2O$ として放出される。すなわち、酸化触媒としてのSWNHsの作用により、エタノールはアセトアルデヒドと水とに分解される。さらに、このアセトアルデヒドを、 $CO$ と $CH_4$ とに分解することも可能である。

また、SWNHs自体が1800以上の真空中で極めて不活性であることは知られていたが、さらには、 $C_{60}$ やアモルファスカーボンや活性炭等と比較して300~350の温度範囲での酸化抵抗が高いことが明らかになった。これにより、この出願の発明の酸化触媒は、より多様な環境で利用可能となる。

加えて、この出願の発明が提供する酸化触媒は、SWNHsの表面に金属触媒が担持されていることを特徴としている。

従来より、カーボン材料は、金属触媒の活性を高めることが知られている。そしてまた、工業用触媒等として多用されている白金族元素による金属触媒は、白金族金属が炭素担体に担持されることで、アルコールからアルデヒド、ケトン、カルボン酸への液相酸化

10

20

30

40

50

反応において、とても高い触媒活性を示すことが知られている。そこで、この出願の発明が提供する酸化触媒は、SWNHsの表面に金属触媒、より好ましくは白金族金属触媒が担持されていることで、より高い触媒活性を実現することができる。また、この酸化触媒は、液相反応に供されるものとすることができる。

一方で、この出願の発明が提供する触媒担体は、カーボンナノホーンが球状に集合されてなるSWNHsからなり、SWNHsの表面に白金族金属触媒が担持されることを特徴としている。SWNHsからなるこの出願の発明の触媒担体は、上記のように、金属触媒、とりわけ白金族金属触媒の活性を高めるため、金属触媒を高分散させるための担体として好適に用いることができる。

SWNHsへの金属触媒の担持方法は特に限定されないが、含浸焼成法を利用することが簡便であると思われる。この出願の発明の単層カーボンナノホーン触媒担体は、アルコールの酸化反応における金属触媒の担体として用いることが、より効果的な例として示される。

なお、この出願の発明におけるSWNHsについては、室温、760 TorrのAr雰囲気中で、触媒無しのグラファイトをターゲットとするCO<sub>2</sub>レーザーアブレーション法によって製造することができる。

以下、添付した図面に沿って実施例を示し、この発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。

#### 【実施例】

##### (実施例1)

300 mlの99.5%エタノールにSWNHs 10 mgを入れ、一般的な超音波槽を用いて30分間超音波を照射した。なお、使用したSWNHsは、波長10.6 μmのCO<sub>2</sub>レーザーを、反応チャンパー(室温、760 Torr, Ar雰囲気)内で回転している30×50 mmのグラファイトターゲットにビーム径10 mmで照射して発生させ、収集フィルター上に回収したものであり、その構造は次の通りであった。

SWNH	: チューブ直径	平均 2 nm
	チューブ長さ	30 nm
	円錐部軸断面の頂角	平均 20°

SWNHs	: 直径	平均 70 nm
	チューブ壁間距離	平均 0.3 nm

このようなエタノール処理を施したSWNHs(以下、エタノール処理SWNHsという)は、溶媒を自然蒸発させることで溶液から回収した。

エタノール処理SWNHsおよび未処理SWNHsを試料とし、熱重量分析(TGA)を行った。測定にはTGA 2950を用い、99.9999%のHe雰囲気中で、室温~600の温度範囲を昇温速度10/min.で加熱した。Heガスの流量は、60 ml/min.で一定とした。なお、試料室は各々の分析前にHeガスでパージし、残留酸素の低減を図った。

TGAの結果から、未処理SWNHsについては、この温度範囲において目立った重量変化が見られなかったことから図示しなかった。このことから、残留酸素による分析への影響はなかったものとした。

一方のエタノール処理SWNHsの重量は減少し、この減少はエタノールの脱離によるものであり、エタノール処理によってSWNHsに吸着されたエタノール量に一致する。このことから、SWNHsのエタノール吸着量は約25重量%であった。また、TGA曲線およびDTGA曲線から、エタノールの脱離は100~550の範囲で2段階で連続的に生じていることが分かった。

次に、熱重量分析(TGA)中に発生したガスを分析するために、エタノール処理SWNHsと未処理SWNHsについて、示差熱質量分析計(TG-MS)によるガス測定を行った。測定は、He/O<sub>2</sub>雰囲気(80/20、30 ml/min.)で、25~950の温度範囲で昇温速度10/min.で行なった。

図3(a)に、エタノール処理SWNHs(実線)および未処理SWNHs(点線)が

10

20

30

40

50

らの発生ガス ( $\text{CO}_2$ ) の分析結果を示した。両試料ともに  $260^\circ\text{C}$  付近から  $\text{CO}_2$  ガスが発生することが確認された。エタノール未処理 SWNHs に関しては少量の  $\text{CO}_2$  ガスのみが発生したが、エタノール処理 SWNHs に関しては、 $\text{CO}_2$  の他に、アセトアルデヒド、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}$  の発生が確認された。エタノール処理 SWNHs からの  $\text{CO}_2$  以外の発生ガスの分析結果を図 3 (b) に示した。アセトアルデヒドが約  $140^\circ\text{C}$  で発生しはじめ、続いて  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}$  がそれぞれ  $260^\circ\text{C}$ 、 $300^\circ\text{C}$  で発生したことが分かった。ただし、エタノールは検出されなかった。

エタノール処理 SWNHs からエタノールが検出されなかったことと、他のガス種が検出されたことから、エタノール処理 SWNHs からの脱着過程においてエタノールが酸化分解反応を起こしたことが示された。また、アセトアルデヒドが発生する温度範囲 ( $140^\circ\text{C} \sim 560^\circ\text{C}$ ) は、エタノールの脱離が観察された領域と一致した。このことから、 $140^\circ\text{C}$  からのエタノール脱離では、SWNHs の触媒作用によりエタノールがアセトアルデヒドに分解されて脱離したことが示された。

さらに高温側ではエタノールの燃焼が起こり、その結果として  $260^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$  の温度範囲において  $\text{H}_2\text{O}$  が発生し、未処理 SWNHs と比較して  $\text{CO}_2$  の発生量が増加したことが確認された。また、 $\text{CO}$  の発生は、アセトアルデヒドが  $\text{CO}$  と  $\text{CH}_4$  に分解してできたのもであると思われる。

このことから、アルコールの酸化反応等に有用な、酸化触媒が実現されることが示された。

#### (実施例 2)

実施例 1 における SWNHs と他の炭素材の  $\text{O}_2$  雰囲気における熱安定性を TGA 分析により調べた。炭素材としては、 $\text{C}_{60}$ 、グラファイト、ダイヤモンド、アモルファスカーボン (a-C)、気相成長カーボンファイバー (VGCF075)、活性炭繊維 A-20 (比表面積:  $1800 \text{ m}^2/\text{g}$ ) および MACSORB (比表面積:  $2290 \text{ m}^2/\text{g}$ ) を用いた。その結果から、図 4 に、SWNHs と他の炭素材の DTGA 曲線を示した。

SWNHs の酸化は  $300^\circ\text{C}$  付近から徐々に始まり、 $620^\circ\text{C}$  付近でピークとなり、 $720^\circ\text{C}$  で終了することがわかった。他の炭素材と比較して、SWNHs の熱安定性は、VGCF07、グラファイトおよびダイヤモンドには劣っていた。しかしながら、 $610^\circ\text{C}$  以下で完全に燃焼する  $\text{C}_{60}$ 、a-C や 2 種の活性炭; A-20 および MACSORB よりは安定していた。また、これらの材料よりも、 $350^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$  の温度範囲での SWNHs の酸化速度が低いことが注目された。すなわち、SWNHs は、 $350^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$  の温度範囲で、 $\text{C}_{60}$ 、a-C、A-20 および MACSORB 等の材料よりも高い酸化抵抗特性を有することがわかった。

以上のことから、SWNHs の酸素雰囲気中における熱安定性は高く、 $\text{C}_{60}$ 、a-C、2 種の活性炭と比較して  $300^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$  の温度範囲で高酸化抵抗を示すことは SWNHs 自体に付加的な価値を与え、この出願の発明の酸化触媒および触媒担体が広い範囲で利用できることが示された。

もちろん、この発明は以上の例に限定されるものではなく、細部については様々な態様が可能であることは言うまでもない。

#### 【発明の効果】

以上詳しく説明した通り、この発明によって、アルコールの液相酸化に有用な単層カーボンナノホーンからなる酸化触媒および金属触媒の活性を高めることができる単層カーボンナノホーンからなる触媒担体が提供される。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】 SWNHs の TEM 像を例示した図である。(a) SWNHs は、直径が  $80 \text{ nm}$  程度でほぼ均一な大きさの球状体である。(b) それぞれの SWNHs は、管状の SWNH が球状に集合して構成されている。(c) SWNHs の表面部には、 $20 \text{ nm}$  程度の長さの円錐状の突出物が複数認められる。

【図 2】 集合体表面に突出しているホーン間の空間に吸着されたエタノール分子 (小さい点群) の様子を例示した模式図である。(縮尺等は正確ではない。)

10

20

30

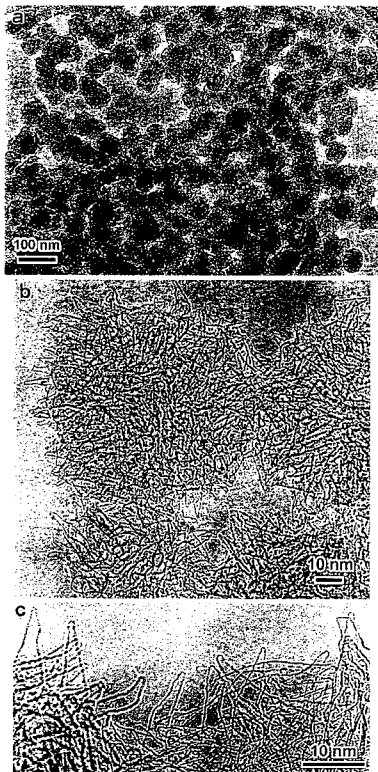
40

50

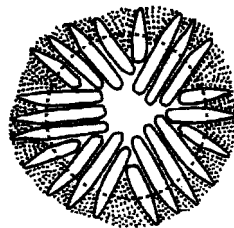
【図3】 示差熱質量分析の結果を例示した図であり、(a)は未処理SWNHsおよびエタノール処理SWNHsからの $\text{CO}_2$ の発生濃度曲線を、(b)はエタノール処理SWNHsからのエタノール、アセトアルデヒド、 $\text{CO}$ および $\text{H}_2\text{O}$ の発生濃度曲線を示している。

【図4】 酸素雰囲気中のSWNHsおよび各種カーボン材料のDTGA曲線を例示した図である。

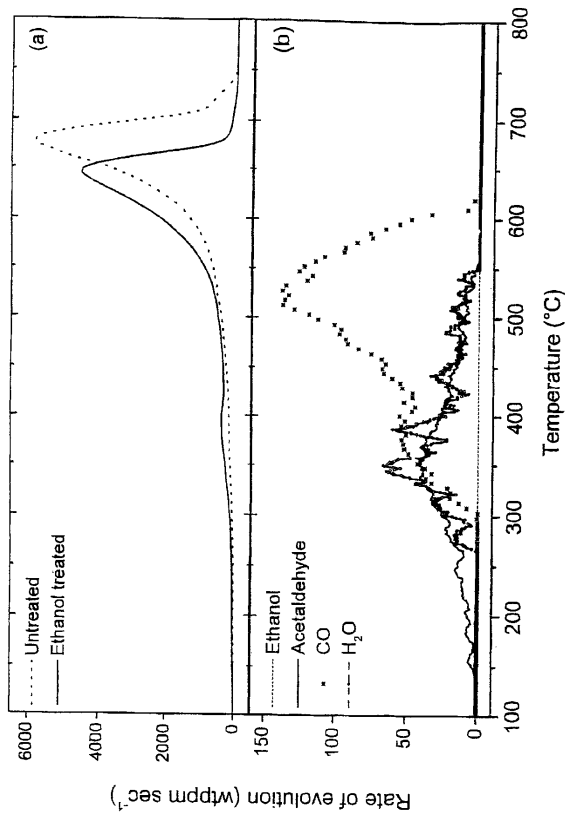
【図1】



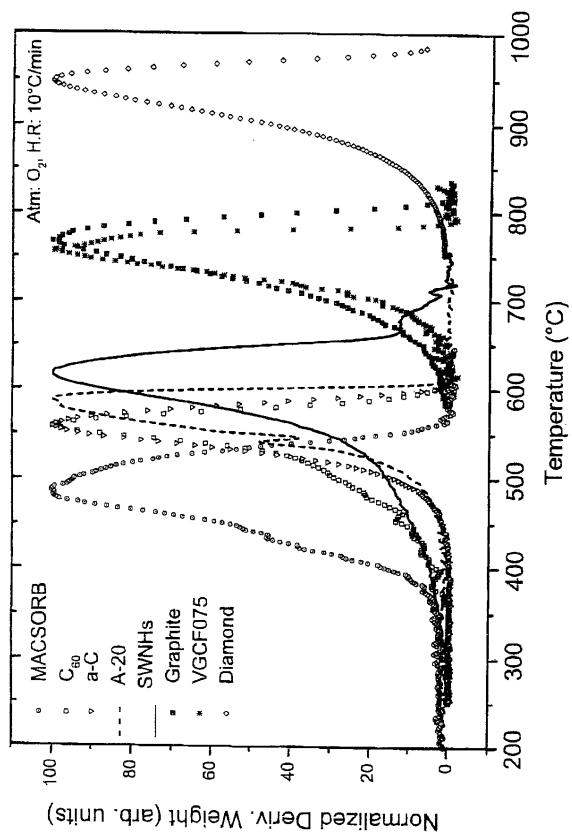
【図2】



【 3 】



【 4 】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 湯田坂 雅子  
茨城県つくば市並木3 - 17 - 1  
ロイヤルコーポヨコタ503
- (72)発明者 小海 文夫  
茨城県つくば市梅園2 - 14 - 27
- (72)発明者 高橋 邦充  
千葉県野田市七光台344 - 1  
ファミリー野田514
- (72)発明者 ジェイムズ アデレーネ ニーシャ  
茨城県つくば市御幸が丘34  
NEC筑波研究所内

審査官 新居田 知生

- (56)参考文献 特開2001 - 064004 (JP, A)  
国際公開第02 / 037585 (WO, A1)