

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-514164

(P2013-514164A)

(43) 公表日 平成25年4月25日(2013.4.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B O 1 J 23/42 (2006.01)</b>	B O 1 J 23/42 Z N M M	4 C O 5 5
<b>C O 1 B 31/02 (2006.01)</b>	C O 1 B 31/02 1 O 1 F	4 C O 6 5
<b>B O 1 J 37/02 (2006.01)</b>	B O 1 J 37/02 1 O 1	4 C O 6 9
<b>B O 1 J 37/16 (2006.01)</b>	B O 1 J 37/16	4 G 1 4 6
<b>C O 7 D 471/14 (2006.01)</b>	C O 7 D 471/14 1 O 1	4 G 1 6 9
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 23 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2012-543679 (P2012-543679)	(71) 出願人	512137348
(86) (22) 出願日	平成22年12月14日 (2010.12.14)		バイエル・インテレクチュアル・プロパティ・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング
(85) 翻訳文提出日	平成24年8月17日 (2012.8.17)		Bayer Intellectual Property GmbH
(86) 国際出願番号	PCT/EP2010/069607		ドイツ40789モンハイム、アルフレートーノーペルシュトラッセ10番
(87) 国際公開番号	W02011/080066	(74) 代理人	100081422
(87) 国際公開日	平成23年7月7日 (2011.7.7)		弁理士 田中 光雄
(31) 優先権主張番号	102009058833.7	(74) 代理人	100101454
(32) 優先日	平成21年12月18日 (2009.12.18)		弁理士 山田 卓二
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100104592
			弁理士 森住 憲一
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 金属ナノ粒子を有する窒素ドーブカーボンナノチューブ

## (57) 【要約】

本発明は、表面に金属ナノ粒子を添加した窒素ドーブカーボンナノチューブ (N C N T ) およびその製造方法および触媒としてのその使用に関する。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

少なくとも 40 モル % が、ピリジン窒素として窒素ドーブカーボンナノチューブ (NCNT) 中に存在する少なくとも 0.5 重量 % の窒素の割合を有する窒素ドーブカーボンナノチューブ (NCNT) を含み、2 ~ 60 重量 % の 1 ~ 10 nm の範囲の平均粒度を有する金属ナノ粒子が、窒素ドーブカーボンナノチューブ (NCNT) の表面上に存在する、触媒。

**【請求項 2】**

ピリジン窒素の割合は、少なくとも 50 mol % であることを特徴とする、請求項 1 に記載の触媒。

10

**【請求項 3】**

金属ナノ粒子は、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 および Cd からなる群から選択される金属から構成されることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の触媒。

**【請求項 4】**

金属は、プラチナ (Pt) であることを特徴とする、請求項 3 に記載の触媒。

**【請求項 5】**

金属ナノ粒子は、2 ~ 5 nm の範囲の平均粒度を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の触媒。

20

**【請求項 6】**

表面上に存在する金属ナノ粒子を有する窒素ドーブカーボンナノチューブ (NCNT) の製造方法であって、少なくとも以下の工程：

- a) 少なくとも 40 モル % がピリジン窒素である少なくとも 0.5 重量 % の窒素の割合を有する窒素ドーブカーボンナノチューブの、金属塩を含む溶液 (A) 中への導入、
- b) 溶液 (A) 中の金属塩の、窒素ドーブカーボンナノチューブ (NCNT) の存在下での、必要に応じて化学還元剤 (R) の添加による還元、および
- c) 金属ナノ粒子を添加した窒素ドーブカーボンナノチューブ (NCNT) の、溶液 (A) からの分離

を含むことを特徴とする、方法。

30

**【請求項 7】**

窒素ドーブカーボンナノチューブ (NCNT) は、0.5 重量 % ~ 18 重量 % の範囲の窒素含有量を有することを特徴とする、請求項 6 に記載の方法。

**【請求項 8】**

窒素ドーブカーボンナノチューブ (NCNT) は、少なくとも 50 モル % のピリジン窒素の割合を有することを特徴とする、請求項 6 または 7 に記載の方法。

**【請求項 9】**

化学還元剤 (R) および溶液 (A) の溶媒が、少なくとも部分的に同一であることを特徴とする、請求項 6 ~ 8 のいずれかに記載の方法。

**【請求項 10】**

少なくとも 40 モル % がピリジン窒素である少なくとも 0.5 重量 % の窒素の割合を有し、2 ~ 60 重量 % の 1 ~ 10 nm の粒度を有する金属ナノ粒子が、触媒として窒素ドーブカーボンナノチューブ (NCNT) の表面上に存在する窒素ドーブカーボンナノチューブ (NCNT) の使用。

40

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、金属ナノ粒子を表面上に含む窒素ドーブカーボンナノチューブ (NCNT) およびその製造方法および触媒としてのその使用に関する。

**【背景技術】**

50

## 【 0 0 0 2 】

一般に、カーボンナノチューブは、少なくとも1991年にI i j i m aにより記載されて以来(S . I i j i m a、N a t u r e 354、第56～58頁、1991年)、当業者に知られている。それ以降、用語カーボンナノチューブは、炭素を含み、および3～80nmの範囲の直径および該直径の少なくとも10倍の長さを有する円筒体を包含する。これらのカーボンナノチューブの更なる特徴は、規則炭素原子の層であり、カーボンナノチューブは一般に異なった形態を有する。カーボンナノチューブについての同義語は、例えば「炭素繊維」若しくは「中空炭素繊維」若しくは「カーボンパンプー」、または「ナノスクロール」若しくは「ナノロール」(巻いた構造の場合)である。

## 【 0 0 0 3 】

上記カーボンナノチューブは、その寸法および特定の特性に起因して、複合材料の製造のために工業的に重要である。更なる重要な可能性は、上記カーボンナノチューブが通常、例えば導電性カーボンブラックの形態で、黒鉛炭素より高い比導電率を有するので、電子工学およびエネルギー用途に存在する。カーボンナノチューブの使用は、これらが上記の特性(直径、長さ等)について極めて均一である場合、特に有利である。

## 【 0 0 0 4 】

また、これらのカーボンナノチューブを、ヘテロ原子、例えば第5主族(例えば窒素)の原子で、カーボンナノチューブの製造方法の間にドーピングすることも可能である。

## 【 0 0 0 5 】

窒素ドーピングカーボンナノチューブの一般に知られた製造方法は、古典カーボンナノチューブ用の従来法による製造方法、例えばアーク放電法、レーザーアブレーション法および触媒法をベースとする。

## 【 0 0 0 6 】

電気アーク法およびレーザーアブレーション法は、とりわけ、カーボンブラック、非晶質炭素および大きい直径を有する繊維が副生成物としてこれらの製造方法において形成されることを特徴とするので、得られるカーボンナノチューブは通常、該方法から得られた生成物および該方法の経済的魅力を損なわせる複雑な後処理工程に付されなければならない。

## 【 0 0 0 7 】

他方では、触媒法は、品質の高い生成物を該方法によって良好な収率で製造することができるので、カーボンナノチューブの経済的製造について優位性を示す。

## 【 0 0 0 8 】

この種の触媒法、特に流動床法は、D E 1 0 2 0 0 6 0 1 7 6 9 5 A 1に開示されている。これに開示の方法は、特にカーボンナノチューブを、新しい触媒の導入および生成物の取り出しにより連続的に処理することができる流動床の操作の有利な態様を包含する。用いる出発物質は、ヘテロ原子を含み得ることも開示される。カーボンナノチューブの窒素ドーピングをもたらす出発物質の使用は開示されていない。

## 【 0 0 0 9 】

目的とされる窒素ドーピングカーボンナノチューブの有利な製造のための類似の方法は、W O 2 0 0 9 / 0 8 0 2 0 4に開示される。W O 2 0 0 9 / 0 8 0 2 0 4には、該方法により製造される窒素ドーピングカーボンナノチューブ(N C N T)は、これを製造するための触媒物質の残渣をなお含有し得ることが開示される。これらの触媒物質の残渣は、金属ナノ粒子であり得る。窒素ドーピングカーボンナノチューブ(N C N T)に引き続き添加するための方法は、開示されない。W O 2 0 0 9 / 0 8 0 2 0 4に記載の方法によれば、触媒物質の残渣の除去が更に好ましい。

## 【 0 0 1 0 】

しかしながら、W O 2 0 0 9 / 0 8 0 2 0 4によれば、常に、ほんの少しの割合の触媒物質が、得られた窒素ドーピングカーボンナノチューブ(N C N T)中に存在する。製造された窒素ドーピングカーボンナノチューブ中に少ない割合で存在し得る可能性のある触媒物質の群は、F e、N i、C u、W、V、C r、S n、C o、M nおよびM o、および場合によ

10

20

30

40

50

りMg、Al、Si、Zr、Ti、および当業者に既知であり、混合金属酸化物および塩およびその酸化物を形成する更なる元素からなる。

【0011】

さらに、WO2009/080204は、窒素が、窒素ドーブカーボンナノチューブ(NCNT)中に存在し得る形態を開示しない。

【0012】

Yan等は、「静電気技術を用いる表面官能基化多壁カーボンナノチューブ上での銀ナノ粒子の高分散体の製造(Production of a high dispersion of silver nanoparticles on surface-functionalized multi-walled carbon nanotubes using an electrostatic technique)」、Materials Letters、第63巻、2009年、第171~173頁において、ヘテロ原子を有さないカーボンナノチューブに、銀を表面上に引き続いて添加することを開示する。従って、カーボンナノチューブは、まず表面上で硝酸および硫酸のような酸化作用を有する酸により官能基化することにより、銀を引き続いて添加することができる。Yan等による開示によれば、堆積する銀ナノ粒子のための「固定部位」として働く官能基は、酸化作用を有する酸との処理中にカーボンナノチューブの表面上に形成される。

10

【0013】

酸化カーボンナノチューブに添加するための方法は、Yan等による開示によれば、ジメチルスルホキシドにおける酸化カーボンナノチューブの分散の工程、硝酸銀の添加および酸化カーボンナノチューブの表面上のクエン酸ナトリウムによる銀の還元を含む。

20

【0014】

Yan等によれば、酸の酸化特性が重要であり、Yan等による開示から、ヘテロ原子は酸素であり、従って窒素ドーブカーボンナノチューブ(NCNT)は、銀を含むカーボンナノチューブのための出発点として開示されないと考えられる。

【0015】

WO2008/138269は、プラチナまたはルテニウム金属ナノ粒子を有し、炭素に対する窒素の割合として表される0.01~1.34の窒素の割合(CNx、ここでx=0.01~1.34)を有する窒素含有カーボンナノチューブを開示する。WO2008/138269によれば、プラチナまたはルテニウム金属ナノ粒子は、0.1~15nmの直径を有し、窒素含有カーボンナノチューブの全質量の1~100%の割合で存在する。

30

【0016】

プラチナまたはルテニウム金属粒子を有する窒素含有カーボンナノチューブを製造するための開示方法は、プラチナの塩およびルテニウムの塩を溶液中に溶解する工程、窒素含有カーボンナノチューブを該溶液中へ導入する工程および窒素含有カーボンナノチューブの表面上に吸着したプラチナの塩およびルテニウムの塩を化学還元剤により還元する工程を含む。

40

【0017】

WO2008/138269は、プラチナまたはルテニウムの金属ナノ粒子以外の金属ナノ粒子が存在し得ることを開示しない。さらに、WO2008/138269もまた、窒素含有カーボンナノチューブ中の窒素の性質を開示しない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0018】

【特許文献1】国際公開第2009/080204号パンフレット

【特許文献2】国際公開第2008/138269号パンフレット

【非特許文献】

【0019】

50

【非特許文献1】S. Iijima、Nature 354、第56～58頁、1991年

【非特許文献2】Yan、「静電気技術を用いる表面官能基化多壁カーボンナノチューブ上での銀ナノ粒子の高分散体の製造 (Production of a high dispersion of silver nanoparticles on surface-functionalized multi-walled carbon nanotubes using an electrostatic technique)」、Materials Letters、第63巻、2009年、第171～173頁

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0020】

従って、金属ナノ粒子をカーボンナノチューブへ、特に窒素ドーブカーボンナノチューブ (NCNT) へ引き続き適用することの課題は、先行技術の僅かな分野においてしか解決していない課題である。

【0021】

特に、任意の所望のナノ粒子を、微細に分割した形態で多量に適用した窒素ドーブカーボンナノチューブ (NCNT) およびこのようなカーボンナノチューブの製造方法を提供する課題が存在する。このような微細に分散した金属ナノ粒子は、窒素ドーブカーボンナノチューブ上で、特に触媒物質として、有利である。

20

【課題を解決するための手段】

【0022】

意外にも、本発明の第1の主題として、上記課題は、少なくとも40モル%が、ピリジン窒素として窒素ドーブカーボンナノチューブ (NCNT) 中に存在する少なくとも0.5重量%の窒素の割合を有する窒素ドーブカーボンナノチューブ (NCNT) を含み、2～60重量%の1～10nmの範囲の平均粒度を有する金属ナノ粒子が、窒素ドーブカーボンナノチューブ (NCNT) の表面上に存在する触媒により解決することができることを見出した。

【図面の簡単な説明】

【0023】

30

【図1】図1は、実施例1に用いる窒素ドーブカーボンナノチューブの使用のX線光電子分光法による調査 (ESCA) からの抜粋を示す。

【図2】図2は、実施例1に記載の通り製造した触媒の第1透過型電子顕微鏡写真 (TEM) を示す。

【図3】図3は、実施例1に記載の通り製造した触媒の第2透過型電子顕微鏡写真 (TEM) を示す。

【図4】図4は、実施例2に記載の通り製造した触媒の第1透過型電子顕微鏡写真 (TEM) を示す。

【図5】図5は、実施例2に記載の通り製造した触媒の第2透過型電子顕微鏡写真 (TEM) を示す。

40

【図6】図6は、実施例3に記載の通り製造した触媒の透過型電子顕微鏡写真 (TEM) を示す。

【発明を実施するための形態】

【0024】

窒素ドーブカーボンナノチューブ (NCNT) は、好ましくは0.5重量%～18重量%、特に好ましくは1重量%～16重量%の範囲の窒素含有量を有する。

【0025】

本発明の窒素ドーブカーボンナノチューブ (NCNT) 中に存在する窒素は、黒鉛層中に組み込まれ、そこにピリジン窒素として少なくとも部分的に存在する。しかしながら、本発明の窒素ドーブカーボンナノチューブ (NCNT) 中に存在する窒素は、ニトロ窒素

50

およびニトロソ窒素および／またはピロール窒素および／またはアミン窒素および／または第４級窒素として更に存在することもできる。

【００２６】

第４級窒素および／またはニトロ窒素および／またはニトロソ窒素および／またはアミン窒素および／またはピロール窒素の割合は、これらの存在が、ピリジン窒素の上記の割合が存在する場合に限り本発明を著しく妨げないので、本発明に付随して重要である。

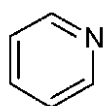
【００２７】

本発明の触媒中におけるピリジン窒素の割合は、好ましくは少なくとも５０ｍｏｌ％である。

【００２８】

本発明では、用語「ピリジン窒素」は、５個の炭素原子からなるヘテロ環式化合物中に存在する窒素原子であって窒素ドーブカーボンナノチューブ（ＮＣＮＴ）中の窒素原子を表す。そのようなピリジン窒素の例を、以下の図（Ⅰ）：

【化１】



(I)

に示す。

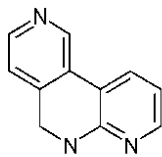
【００２９】

しかしながら、用語ピリジン窒素とは、上記図（Ⅰ）に示されるヘテロ環式化合物の芳香族形態だけでなく、同じ実験式で示される単一または多重飽和化合物のことでもある。

【００３０】

さらに、他の化合物が、５個の炭素原子および窒素原子からなるヘテロ環式化合物を含む場合、そのような他の化合物も用語「ピリジン窒素」に包含される。このようなピリジン窒素の例を、図（Ⅱ）：

【化２】



(II)

に示す。

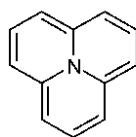
【００３１】

図（Ⅱ）は、例として、多環式化合物の構成成分である３つのピリジン窒素原子を表す。ピリジン窒素原子の１つは、非芳香族ヘテロ環式化合物の構成物質である。

【００３２】

これに対し、本発明では、用語「第４級窒素」は、少なくとも３つの炭素原子へ共有結合した窒素原子のことである。例えば、このような第４級窒素は、図（Ⅲ）：

【化３】



(III)

に示される多環式化合物の構成成分であり得る。

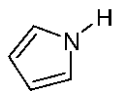
【００３３】

本発明では、用語ピロール窒素は、４つの炭素原子からなるヘテロ環式化合物中に存在する窒素原子であって窒素ドーブカーボンナノチューブ（ＮＣＮＴ）中の窒素を表す。

## 【 0 0 3 4 】

本発明におけるピロール窒素の例を、図（ I V ）：

## 【 化 4 】



(IV)

に示す。

## 【 0 0 3 5 】

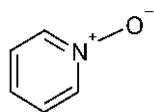
「ピロール窒素」では、これもまた、図（ I V ）に示されるヘテロ環式不飽和化合物に限定されないが、本発明では、4個の炭素原子および1個の窒素原子を環式配置に有する飽和化合物も該用語に包含される。

10

## 【 0 0 3 6 】

本発明のために、用語ニトロ窒素またはニトロソ窒素とは、更なる共有結合に拘わらず、少なくとも1つの酸素原子に結合した、窒素ドーブカーボンナノチューブ（ N C N T ）中の窒素原子のことである。このようなニトロまたはニトロソ窒素の特定の形態を、特に上記ピリジン窒素との違いを説明することを目的として、図（ V ）：

## 【 化 5 】



(V)

20

に示す。

## 【 0 0 3 7 】

図（ V ）から、本発明の意味における「ピリジン窒素」を含む化合物に対し、ここでは窒素が少なくとも1つの酸素原子へ共有結合することを見ることができる。従って、ヘテロ環式化合物は、5個の炭素原子および窒素のみからならないが、その代わり、5個の炭素原子、窒素原子および酸素原子からなる。

30

## 【 0 0 3 8 】

図（ V ）に示される化合物とは別に、本発明では、用語ニトロ窒素またはニトロソ窒素は、窒素および酸素のみからなる化合物をも包含する。図（ V ）に示されるニトロまたはニトロソの形態は、酸化ピリジン窒素とも称される。

## 【 0 0 3 9 】

本発明では、用語アミン窒素は、窒素ドーブカーボンナノチューブ（ N C N T ）中で、少なくとも2つの水素原子へ、および1個以下の炭素原子へ結合するが、酸素へ結合しない窒素原子のことである。

## 【 0 0 4 0 】

意外にも、示した割合のピリジン窒素の存在は、ピリジン窒素が、窒素ドーブカーボンナノチューブに金属ナノ粒子を後に添加することを特に簡単にすること、および該窒素種が、特に示される割合で存在する場合に、金属ナノ粒子の微細分散体を窒素ドーブカーボンナノチューブの表面上にもたすことが見出されたので特に有利であり、これは、得られる金属ナノ粒子の非表面積のために特に有利である。

40

## 【 0 0 4 1 】

とりわけ、上記の金属ナノ粒子の窒素ドーブカーボンナノチューブ（ N C N T ）の表面上の特に良好な分散は、触媒表面上の反応に同時に利用可能となる多くの触媒活性部位をもたらす。これは、金属ナノ粒子を添加した本発明の窒素ドーブカーボンナノチューブ（ N C N T ）の、不均一触媒作用における触媒としての後の使用にとって特に有利である。

## 【 0 0 4 2 】

理論に縛られることを望むものではないが、分子間相互作用が窒素ドーブカーボンナノ

50

チューブ (NCNT) の表面上に存在する金属ナノ粒子およびピリジン窒素基の間に存在するので、窒素ドーブカーボンナノチューブ (NCNT) の表面上に異方的に存在するピリジン窒素基は、将来の金属ナノ粒子のための縮合部位の存在下で生じ、金属ナノ粒子は、ピリジン窒素基に特に十分に接着するように見える。

【0043】

特に、分子間相互作用は、向上した触媒として純粋な金属ナノ粒子と比べて、本発明により提供されるような金属ナノ粒子を有する窒素ドーブカーボンナノチューブ (NCNT) の有利な使用を十分にもたらし得る。

【0044】

金属ナノ粒子は、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 および Cd からなる群から選択される金属から構成されてよい。

10

【0045】

金属ナノ粒子は、好ましくは Ru、Pt、Ag、Au、Pd、Rh、Ir、Ta、Nb、Zn および Cd からなる群から選択される金属から構成される。

【0046】

金属ナノ粒子は、特に好ましくは、Ag、Au、Pd、Pt、Rh、Ir、Ta、Nb、Zn および Cd からなる群から選択される金属から構成される。

【0047】

金属ナノ粒子は、極めて特に好ましくはプラチナ (Pt) から構成される。

20

【0048】

金属ナノ粒子の平均粒度は、好ましくは 2 ~ 5 nm の範囲である。

【0049】

金属ナノ粒子を有する窒素ドーブカーボンナノチューブ (NCNT) を含む触媒上の金属ナノ粒子の割合は、好ましくは 20 ~ 50 重量% である。

【0050】

本発明は、少なくとも以下の工程：

a) 少なくとも 40 モル% がピリジン窒素である少なくとも 0.5 重量% の割合の窒素を有する窒素ドーブカーボンナノチューブの、金属塩を含む溶液 (A) 中への導入、

b) 溶液 (A) 中の金属塩の、窒素ドーブカーボンナノチューブ (NCNT) の存在下での、必要に応じて化学還元剤 (R) の添加による還元、および

c) 金属ナノ粒子を添加した窒素ドーブカーボンナノチューブ (NCNT) の、溶液 (A) からの分離

30

を含むことを特徴とする、表面上に存在する金属ナノ粒子を有する窒素ドーブカーボンナノチューブの製造方法を更に提供する。

【0051】

本発明の方法の工程 a) に用いる窒素ドーブカーボンナノチューブ (NCNT) は、通常、WO 2009/080204 に記載の方法から得られるように通常の窒素ドーブカーボンナノチューブである。

【0052】

該方法の第 1 の好ましい実施態様では、これらは、0.5 重量% ~ 18 重量% の範囲の窒素の割合を有する窒素ドーブカーボンナノチューブ (NCNT) である。これらは、好ましくは、1 重量% ~ 16 重量% の範囲の窒素の割合を有する窒素ドーブカーボンナノチューブ (NCNT) である。

40

【0053】

本発明の第 2 の好ましい実施態様では、これらは、窒素ドーブカーボンナノチューブ (NCNT) 中に存在する窒素の少なくとも 50 モル% のピリジン窒素の割合を有する窒素ドーブカーボンナノチューブ (NCNT) である。

【0054】

意外にも、他のカーボンナノチューブの使用とは異なり、窒素ドーブカーボンナノチュ

50



ープ (NCNT) の予備処理は、その存在下での金属塩の還元前に必要ではないことが見出された。これは、上記好ましい窒素ドーブカーボンナノチューブ (NCNT) を用いる場合に特に当てはまる。先行技術とは異なり、これは、製造方法の著しい単純化である。

【0055】

理論に縛られることを望むものではないが、これは、「通常」のカーボンナノチューブの表面構造とは異なり、特に、金属塩 / 金属のための好ましい縮合 / 吸着部位を形成する窒素ドーブカーボンナノチューブ (NCNT) のピリジン表面構造により明らかに可能となる。

【0056】

工程 a) により得られる窒素ドーブカーボンナノチューブを導入する金属塩の溶液 (A) は、通常、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 および Cd からなる群から選択される金属の 1 つの塩の溶液である。

【0057】

金属は、好ましくは Ru、Pt、Ag、Au、Pd、Rh、Ir、Ta、Nb、Zn および Cd からなる群から選択される。

【0058】

金属は、特に好ましくは Ag、Au、Pd、Pt、Rh、Ir、Ta、Nb、Zn および Cd からなる群から選択される。金属は、極めて特に好ましくはプラチナ (Pt) である。

【0059】

金属塩は、通常、上記金属と、硝酸塩、酢酸塩、塩化物、臭化物、ヨウ化物、硫酸塩からなる群から選択される化合物との塩である。好ましいのは、塩化物または硝酸塩である。

【0060】

金属塩は、通常、1 ~ 100 ミリモル / L の範囲、好ましくは 5 ~ 50 ミリモル / L の範囲、特に好ましくは 5 ~ 15 ミリモル / L の範囲の濃度で溶液 (A) 中に存在する。

【0061】

溶液 (A) の溶媒は、通常、水、エチレングリコール、モノアルコール、ジメチルスルホキシド (DMSO)、トルエンおよびシクロヘキサンからなる群から選択される溶媒である。

【0062】

溶媒は、好ましくは、水、DMSO、エチレングリコールおよびモノアルコールからなる群から選択される。

【0063】

モノアルコールは、通常メタノールまたはエタノール、またはこれらの混合物である。

【0064】

その表面上でピリジン窒素の高い割合を有する特に有利な窒素ドーブカーボンナノチューブ (NCNT) の使用は、例えばコロイド安定化のために、処方される添加剤の更なる添加を可能とする。しかしながら、例えばコロイド安定化のためのこのような添加剤の添加は、該方法から得られた触媒を更に向上させるために有利であり得る。

【0065】

本発明の方法の工程 b) における還元は、通常、エチレングリコール、モノアルコール、クエン酸塩、ホウ化水素、ホルムアルデヒド、DMSO およびヒドラジンからなる群から選択される化学還元剤 (R) を用いて行う。

【0066】

このように、上に開示の可能性のある溶液 (A) の溶媒の量は、単に開示の可能性のある還元剤 (R) の量に等しい場合があることを見ることができる。従って、還元剤 (R) の更なる添加を、多くの場合に処方することができる。

【0067】

10

20

30

40

50

従って、好ましいのは、化学還元剤（R）および溶液（A）が、少なくとも部分的に同一であることである。

【0068】

意外にも、本発明の方法の多くの実施態様において、該方法は、溶媒および化学還元剤（R）が少なくとも部分的に同一であることにより単純化することができるが、これは、本発明の方法に用いるピリジン窒素の高い割合を表面上に有する窒素ドーブカーボンナノチューブ（NCNT）により可能となり、該ピリジン窒素は、上記の通り、金属の表面上の堆積のための活性部位／吸着点として働くことが見出された。また、この高い親和力は、多くの実施態様において、還元剤（R）の更なる添加を不要とする。

【0069】

上記の通り、表現本発明の方法の工程b）による窒素ドーブカーボンナノチューブ（NCNT）の存在下での還元は、窒素ドーブカーボンナノチューブ（NCNT）の表面上の金属塩の還元、および溶液（A）において行う形成された金属ナノ粒子核の吸着による同一溶液（A）中における金属塩の還元をいずれも包含する。

【0070】

より正確な区別は、例えば、これらの処理は、表面上での引き続きの吸着による溶液中における還元の場合には部分的に同時に行うので可能ではない。

【0071】

しかしながら、とりわけ、いずれの場合も、窒素ドーブカーボンナノチューブ（NCNT）の有利な特性が、特に、ナノチューブの表面上に堆積する微細に分散した金属ナノ粒子をもたらし、本発明の方法により得られた触媒が、特に極めて高い金属ナノ粒子の比表面積を示し、および引き続きの金属ナノ粒子の焼結も同様に、窒素ドーブカーボンナノチューブ（NCNT）の上記縮合部位の表面上の金属ナノ粒子の固定化により防止されるかまたは少なくとも著しく減少するので区別する必要はない。

【0072】

本発明の方法の工程c）における分離は、通常、当業者に一般に既知の方法を用いて行う。このような分離の非限定的例は、ろ過である。

【0073】

更に、本発明は、少なくとも40モル％がピリジン窒素である少なくとも0.5重量％の窒素の割合を有し、2～60重量％の1～10nmの粒度を有する金属ナノ粒子が、触媒として窒素ドーブカーボンナノチューブ（NCNT）の表面上に存在する窒素ドーブカーボンナノチューブの使用を提供する。

【0074】

好ましいのは、触媒としての電気分解における使用である。

【0075】

本発明の方法および金属ナノ粒子を有する窒素ドーブカーボンナノチューブ（NCNT）を含む本発明による触媒を、幾つかの実施例を用いて以下に説明するが、該実施例は、本発明の範囲の限定と解釈されるものではない。

【0076】

さらに、本発明を、図を用いて、それに制限されることなく説明する。

【0077】

図1は、実施例1に用いる窒素ドーブカーボンナノチューブの使用のX線光電子分光法による調査（ESCA）からの抜粋を示す。具体的には、実施例1に用いる窒素ドーブカーボンナノチューブの390～410eVの範囲の結合エネルギー[B]のN1sスペクトルを示す。測定スペクトル（O：黒色、太い斜線の実線）下で、ピリジン窒素種の近似理想測定信号（A：黒色、細い長い区域での波線）、ピロール窒素種（B：黒色、細い短い区域での波線）、第1第4級窒素種（C：黒色、細い実線）、第2第4級窒素種（D：灰色、太い実線）、ニトロソ窒素種または酸化ピリジン窒素種（E：灰色、太い波線）およびニトロ窒素種（F：濃い灰色、太い実線）を示す。特定の窒素種について測定値最大が位置する結合エネルギー（eV）の各値もx軸上に示す。さらに、近似理想測定信号の

10

20

30

40

50

合計は、測定スペクトル（○）の平滑化描写を与える。

【0078】

図2は、実施例1に記載の通り製造した触媒の第1透過型電子顕微鏡写真（TEM）を示す。

【0079】

図3は、実施例1に記載の通り製造した触媒の第2透過型電子顕微鏡写真（TEM）を示す。

【0080】

図4は、実施例2に記載の通り製造した触媒の第1透過型電子顕微鏡写真（TEM）を示す。

【0081】

図5は、実施例2に記載の通り製造した触媒の第2透過型電子顕微鏡写真（TEM）を示す。

【0082】

図6は、実施例3に記載の通り製造した触媒の透過型電子顕微鏡写真（TEM）を示す。

【実施例】

【0083】

実施例1：本発明による触媒の製造

窒素ドーブカーボンナノチューブを、WO2009/080204の実施例5に記載の通り、これからの唯一の差異としてピリジンを出発物質として用いて製造し、反応を700の反応温度にて行い、該反応時間を30分に制限した。

【0084】

用いた触媒（触媒は、WO2009/080204の実施例1に記載の通り調製し、用いた）の残存量は、2モル塩酸中で3時間、還流下で得られた窒素ドーブカーボンナノチューブを洗浄することにより除去した。

【0085】

得られた窒素ドーブカーボンナノチューブの一部は、実施例4に記載の試験へ通した。

【0086】

次いで、こうして得られた窒素ドーブカーボンナノチューブは、これらを467mL中のエチレングリコール中に添加することにより、固定子付属品を有するSILVERSON攪拌機を用いて10分間、3000回転にて攪拌することにより、該液体中に実質的に分散した。

【0087】

次いで蒸留水中に2.5gのヘキサクロロ白金（IV）酸水和物（Umicoreから）の187mLの銀塩溶液を、約1mL/分の速度にて窒素ドーブカーボンナノチューブの得られる分散体へ添加した。この添加中に該分散体を更に攪拌した。プラチナ塩容器の添加が完了した後、分散体のpHをエチレングリコール中に1.5モルNaOH溶液により11～12へ設定した。

【0088】

次いでこうして得られた分散体を、三口フラスコへ移し、この中で、約140にて還流および保護ガス雰囲気下で3時間、反応させた。

【0089】

次いで分散体を、周囲条件下（1013hPa、23）で単に放置することにより室温へ冷却し、次いで濾紙（青バンド、Schleicher & Schuell）を通過させ、蒸留水で一回洗浄し、本発明による触媒を分散体から分離した。次いで得られるなお湿った固体を80にて真空乾燥炉（圧力～10ミリバール）中で更に12時間乾燥した。

【0090】

次いで本発明による触媒は、実施例5に記載の試験を通した。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 9 1 】

実施例 2：本発明によらない第 1 触媒の製造

窒素ドーブカーボンナノチューブを、反応を 1 2 0 分間行ったことを唯一の差異として実施例 1 と同じ方法により製造した。

## 【 0 0 9 2 】

窒素ドーブカーボンナノチューブも同じく、4 6 7 m L のエチレングリコール中の分散前に実施例 4 に記載の通り試験に部分的に通した。

## 【 0 0 9 3 】

次いで、実施例 1 に記載の処理と同一の処理を再び行った。次いで得られた触媒を同様に実施例 5 に記載の試験へ通した。

## 【 0 0 9 4 】

実施例 3：本発明によらない更なる触媒の製造

実施例 1 に記載の同一の実験を、市販のカーボンナノチューブ（B a y T u b e s から B a y T u b e s（登録商標））を、実施例 1 に用いた窒素ドーブカーボンナノチューブの代わりに用いたことを唯一の差異として行った。

## 【 0 0 9 5 】

次いで、2 モル塩酸中でのカーボンナノチューブの洗浄後に、触媒の製造を同様に行った。

## 【 0 0 9 6 】

実施例 4 に記載の試験は、市販のカーボンナノチューブ中の窒素成分の欠如により行わなかった。

## 【 0 0 9 7 】

次いで、得られた触媒を、実施例 5 に記載の試験へ同様に通した。

## 【 0 0 9 8 】

実施例 4：実施例 1 および実施例 2 に記載の触媒の X 線光電子分光法による調査（E S C A）

窒素ドーブカーボンナノチューブ中の窒素の質量による割合および窒素ドーブカーボンナノチューブに見出される窒素の質量による割合内での種々の窒素種のモル割合を、実施例 1 および実施例 2 の間に X 線光電子分光法分析（E S C A、機器：h e r m o F i s h e r、E S C A L a b 2 2 0 i X L、方法：製造業者の説明書による）により、得られた窒素ドーブカーボンナノチューブについて決定した。決定した値を、表 1 に集約する。

## 【 0 0 9 9 】

種々の窒素種のモル割合または窒素種の結合状態の決定を、N 1 s 分光法により各窒素種を特徴付ける結合エネルギー値下で面積近似により行った。

## 【 0 1 0 0 】

## 【 表 1 】

	実施例4による測定値							
試料	N含有量 [重量%]	ピリジン N [モル%]	アミン N [モル%]	ピロール N [モル%]	第4級 N [モル%]	第4級N [モル%]	ピリジン（酸化）N'-O [モル%]	NO <sub>x</sub> [モル%]
実施例1	7	48.72	0	24.21	10.07	9.71	4.92	2.36
実施例2	10	39.66	0	6.5	40.54	4.05	6.67	2.58

## 【 0 1 0 1 】

この目的のために、窒素種を特徴付ける個々の測定値の重ね合わせを考慮し、得られる割合を、測定スペクトルへ数学的に適合させた。例示の目的のために、これを、本発明により用いた実施例 1 による窒素ドーブカーボンナノチューブの測定スペクトルについて図 1 に示す。

## 【 0 1 0 2 】

本発明により用いた実施例 1 による窒素ドーブカーボンナノチューブと、実施例 2 によ

る本発明の窒素ドーブカーボンナノチューブとの比較から、実施例 2 による窒素ドーブカーボンナノチューブ中の窒素の割合は、実施例 1 により窒素ドーブカーボンナノチューブの場合より高く、実施例 1 による窒素ドーブカーボンナノチューブ中のピリジン窒素種のモル割合は、実施例 2 による窒素ドーブカーボンナノチューブ中のピリジン窒素種のモル割合より高い。そして、逆のことが第 4 級窒素の割合について当てはまる。

【0103】

実施例 5：実施例 1、実施例 2 および実施例 3 による触媒の透過型電子顕微鏡写真 (TEM)

次いで、実施例 1～3 に記載の通り得られた触媒を、透過型電子顕微鏡 (TEM、Philips TECNAI 20、200 kV 加速電圧による) 下でプラチナを添加するために光学的に試験した。

10

【0104】

実施例 1 による本発明の触媒を、図 2 および 3 に示す。窒素ドーブカーボンナノチューブに、ナノチューブの表面上に微細に分散した約 2～5 nm の寸法を有するプラチナ粒子を添加した。窒素ドーブカーボンナノチューブへのプラチナの添加は、本発明の触媒の全質量を基準に約 50 重量 % のプラチナである。

【0105】

本発明の触媒を示す図 2 および 3 とは対照的に、本発明によらない第 1 触媒に関する図 4 および 5 は、窒素ドーブカーボンナノチューブの表面上にプラチナ粒子の微細な分散が起こらないことを示す。

20

【0106】

プラチナ粒子は、大部分は、10 nm を超え、これらの幾つかはまた、寸法が窒素ドーブカーボンナノチューブの直径でさえ越える凝集体として存在する。従って、窒素ドーブカーボンナノチューブ中のピリジン窒素の異なった割合のみが、窒素ドーブカーボンナノチューブの表面上の金属の所望の微細な分散体について重要であるように考えられる。

【0107】

この考えは、実施例 3 による触媒の測定の結果により更に支持される。これらを図 6 に示す。

【0108】

これらの結果は、実施例 1 において首尾良く示された本発明の触媒を製造するための本発明の方法が、カーボンナノチューブの引き続きの官能基化を伴わず、および金属ナノ粒子を安定化するための添加剤の使用を伴わずに行うことができるが、窒素含有量を含まない、特にピリジン種の形態で窒素含有量を含まないカーボンナノチューブの使用が、カーボンナノチューブ上の金属ナノ粒子の所望の高い分散をもたらさないことを明らかにする。

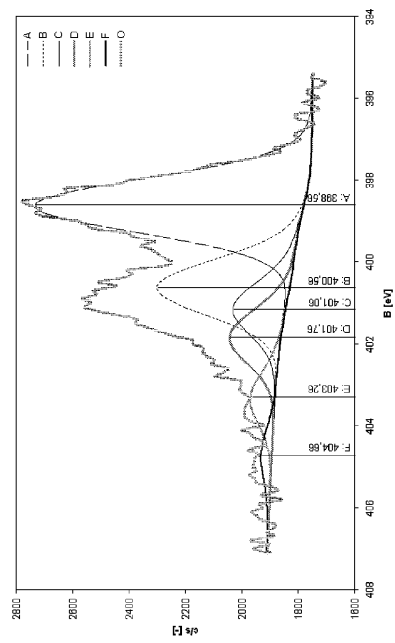
30

【0109】

用いた本発明ではない市販のカーボンナノチューブは、ほとんど覆われておらず、プラチナは、大部分は凝集体の形態で存在する。

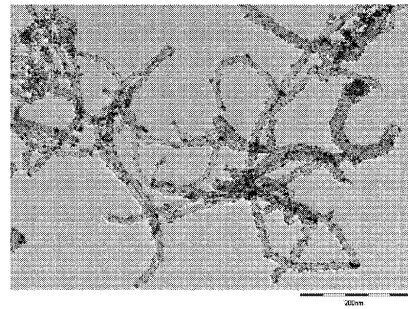
【 図 1 】

Fig. 1



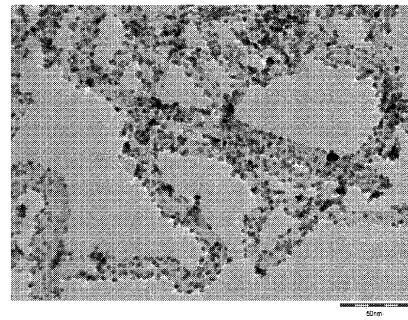
【 図 2 】

Fig. 2



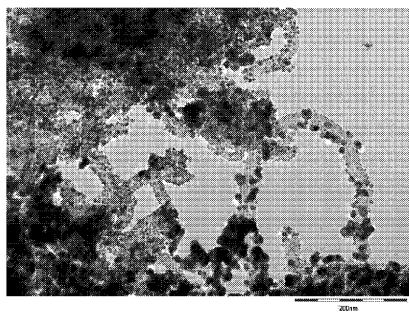
【 図 3 】

Fig. 3



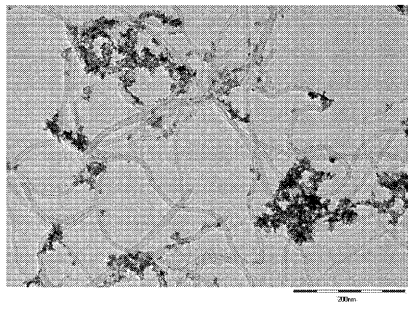
【 図 4 】

Fig. 4



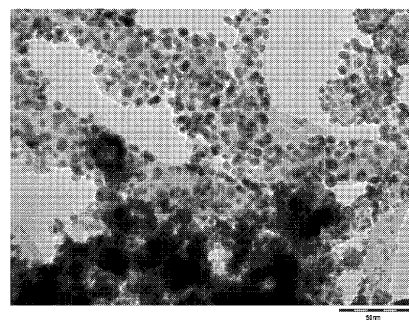
【 図 6 】

Fig. 6



【 図 5 】

Fig. 5



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2010/069607

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B01J23/42 B01J21/18 B01J35/00 C01B31/02 B82Y30/00  
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J C01B B82Y

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>KUIYANG JIANG ET AL: "Selective Attachment of Gold Nanoparticles to Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes", NANO LETTERS, vol. 3, no. 3, 1 March 2003 (2003-03-01), pages 275-277, XP55002445, ISSN: 1530-6984, DOI: 10.1021/nl025914t abstract page 276, column 1, line 18 - column 2, line 2 page 276, column 2, line 34 page 277, column 1, line 28 - line 30 page 277; figure 3</p> <p>----- -/--</p>	1-5,10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 July 2011

Date of mailing of the international search report

04/08/2011

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schmitt, Christian

International application No  
PCT/EP2010/069607

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DU H Y ET AL: "Controlled platinum nanoparticles uniformly dispersed on nitrogen-doped carbon nanotubes for methanol oxidation", DIAMOND AND RELATED MATERIALS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 17, no. 4-5, 1 April 2008 (2008-04-01), pages 535-541, XP022633009, ISSN: 0925-9635, DOI: DOI:10.1016/J.DIAMOND.2008.01.116 [retrieved on 2008-02-14] abstract page 537; table 1 page 536, column 2, line 4 - line 37 page 539, column 1, line 17 - line 22 -----	1-10
X	US 2004/121221 A1 (SUZUKI SHUICHI [JP] ET AL) 24 June 2004 (2004-06-24) paragraphs [0006], [0007], [0027], [0029], [0036], [0046], [0053] - [0055] -----	1-10
Y	DE 10 2007 062421 A1 (BAYER TECHNOLOGY SERVICES GMBH [DE]) 25 June 2009 (2009-06-25) examples 1-6 table 1 paragraphs [0009], [0011], [0063] -----	1-10
Y	SHAO ET AL: "Nitrogen-doped carbon nanostructures and their composites as catalytic materials for proton exchange membrane fuel cell", APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL, ELSEVIER, vol. 79, no. 1, 12 October 2007 (2007-10-12), pages 89-99, XP022408685, ISSN: 0926-3373, DOI: DOI:10.1016/J.APCATB.2007.09.047 page 92, column 2, line 7 - line 14 page 93, column 1, line 21 - line 39 -----	1-10
Y	US 2009/155163 A1 (KANG JEUNG KU [KR] ET AL) 18 June 2009 (2009-06-18) examples 1-4 -----	1-10
A,P	US 2010/041544 A1 (HU ZHENG [CN] ET AL) 18 February 2010 (2010-02-18) the whole document -----	1-10

-/--



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/069607

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	VAN DOMMELE ET AL: "Tuning nitrogen functionalities in catalytically grown nitrogen-containing carbon nanotubes", CARBON, ELSEVIER, OXFORD, GB, vol. 46, no. 1, 7 November 2007 (2007-11-07), pages 138-148, XP022442518, ISSN: 0008-6223 the whole document	1-10
A	----- WO 2009/149849 A1 (BAYER TECHNOLOGY SERVICES GMBH [DE]; WOLF AUREL [DE]; MICHELE VOLKER [DE]) 17 December 2009 (2009-12-17) the whole document	1-10
A,P	----- DE 10 2008 063727 A1 (BAYER TECHNOLOGY SERVICES GMBH [DE]) 24 June 2010 (2010-06-24) the whole document -----	1-10

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/069607

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2004121221 A1	24-06-2004	US 2005142429 A1	30-06-2005
DE 102007062421 A1	25-06-2009	CN 101903289 A	01-12-2010
		EP 2234920 A1	06-10-2010
		WO 2009080204 A1	02-07-2009
		JP 2011506255 A	03-03-2011
		KR 20100100890 A	15-09-2010
		US 2010276644 A1	04-11-2010
US 2009155163 A1	18-06-2009	KR 20090062704 A	17-06-2009
US 2010041544 A1	18-02-2010	WO 2008138269 A1	20-11-2008
		CN 101116817 A	06-02-2008
		US 2011065570 A1	17-03-2011
WO 2009149849 A1	17-12-2009	CN 102056888 A	11-05-2011
		DE 102008028070 A1	17-12-2009
		EP 2285768 A1	23-02-2011
		KR 20110016445 A	17-02-2011
		US 2011130592 A1	02-06-2011
DE 102008063727 A1	24-06-2010	WO 2010069490 A1	24-06-2010

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/069607

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. B01J23/42 B01J21/18 B01J35/00 C01B31/02 B82Y30/00  
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

B01J C01B B82Y

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>KUIYANG JIANG ET AL: "Selective Attachment of Gold Nanoparticles to Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes", NANO LETTERS, Bd. 3, Nr. 3, 1. März 2003 (2003-03-01), Seiten 275-277, XP55002445, ISSN: 1530-6984, DOI: 10.1021/nl025914t</p> <p>Zusammenfassung Seite 276, Spalte 1, Zeile 18 - Spalte 2, Zeile 2 Seite 276, Spalte 2, Zeile 34 Seite 277, Spalte 1, Zeile 28 - Zeile 30 Seite 277; Abbildung 3</p> <p>----- -/--</p>	1-5,10

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Juli 2011

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04/08/2011

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schmitt, Christian

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/069607

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DU H Y ET AL: "Controlled platinum nanoparticles uniformly dispersed on nitrogen-doped carbon nanotubes for methanol oxidation", DIAMOND AND RELATED MATERIALS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, Bd. 17, Nr. 4-5, 1. April 2008 (2008-04-01), Seiten 535-541, XP022633009, ISSN: 0925-9635, DOI: DOI:10.1016/J.DIAMOND.2008.01.116 [gefunden am 2008-02-14]</p> <p>Zusammenfassung Seite 537; Tabelle 1 Seite 536, Spalte 2, Zeile 4 - Zeile 37 Seite 539, Spalte 1, Zeile 17 - Zeile 22 -----</p>	1-10
X	<p>US 2004/121221 A1 (SUZUKI SHUICHI [JP] ET AL) 24. Juni 2004 (2004-06-24) Absätze [0006], [0007], [0027], [0029], [0036], [0046], [0053] - [0055] -----</p>	1-10
Y	<p>DE 10 2007 062421 A1 (BAYER TECHNOLOGY SERVICES GMBH [DE]) 25. Juni 2009 (2009-06-25) Beispiele 1-6 Tabelle 1 Absätze [0009], [0011], [0063] -----</p>	1-10
Y	<p>SHAO ET AL: "Nitrogen-doped carbon nanostructures and their composites as catalytic materials for proton exchange membrane fuel cell", APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL, ELSEVIER, Bd. 79, Nr. 1, 12. Oktober 2007 (2007-10-12), Seiten 89-99, XP022408685, ISSN: 0926-3373, DOI: DOI:10.1016/J.APCATB.2007.09.047 Seite 92, Spalte 2, Zeile 7 - Zeile 14 Seite 93, Spalte 1, Zeile 21 - Zeile 39 -----</p>	1-10
Y	<p>US 2009/155163 A1 (KANG JEUNG KU [KR] ET AL) 18. Juni 2009 (2009-06-18) Beispiele 1-4 -----</p>	1-10
A,P	<p>US 2010/041544 A1 (HU ZHENG [CN] ET AL) 18. Februar 2010 (2010-02-18) das ganze Dokument -----</p>	1-10
	----- -/--	

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/069607

## C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	VAN DOMMELE ET AL: "Tuning nitrogen functionalities in catalytically grown nitrogen-containing carbon nanotubes", CARBON, ELSEVIER, OXFORD, GB, Bd. 46, Nr. 1, 7. November 2007 (2007-11-07), Seiten 138-148, XP022442518, ISSN: 0008-6223 das ganze Dokument	1-10
A	----- WO 2009/149849 A1 (BAYER TECHNOLOGY SERVICES GMBH [DE]; WOLF AUREL [DE]; MICHELE VOLKER [DE]) 17. Dezember 2009 (2009-12-17) das ganze Dokument	1-10
A,P	----- DE 10 2008 063727 A1 (BAYER TECHNOLOGY SERVICES GMBH [DE]) 24. Juni 2010 (2010-06-24) das ganze Dokument -----	1-10

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/069607

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2004121221 A1	24-06-2004	US 2005142429 A1	30-06-2005
DE 102007062421 A1	25-06-2009	CN 101903289 A	01-12-2010
		EP 2234920 A1	06-10-2010
		WO 2009080204 A1	02-07-2009
		JP 2011506255 A	03-03-2011
		KR 20100100890 A	15-09-2010
		US 2010276644 A1	04-11-2010
US 2009155163 A1	18-06-2009	KR 20090062704 A	17-06-2009
US 2010041544 A1	18-02-2010	WO 2008138269 A1	20-11-2008
		CN 101116817 A	06-02-2008
		US 2011065570 A1	17-03-2011
WO 2009149849 A1	17-12-2009	CN 102056888 A	11-05-2011
		DE 102008028070 A1	17-12-2009
		EP 2285768 A1	23-02-2011
		KR 20110016445 A	17-02-2011
		US 2011130592 A1	02-06-2011
DE 102008063727 A1	24-06-2010	WO 2010069490 A1	24-06-2010

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
<b>C 0 7 D 471/16</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 7 D 471/16	
<b>C 0 7 D 213/16</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 7 D 213/16	
<b>C 0 7 D 207/323</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 7 D 207/323	
<b>C 0 7 D 213/89</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 7 D 213/89	

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, T M), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, R S, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, I D, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO , NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100162710

弁理士 梶田 真理奈

(72)発明者 イェンス・アスマン

ドイツ 4 2 7 8 1 ハーン、シュタインクレ 1 6 アー番

(72)発明者 アウレル・ヴォルフ

ドイツ 4 2 4 8 9 ヴュルフラート、ヴァイルヒェンヴェーク 1 8 番

(72)発明者 レスラフ・ムレチュコ

ドイツ 4 1 5 4 2 ドルマゲン、クヴィッテンヴェーク 1 番

(72)発明者 オリヴァー・フェリクス - カール・シュリユーター

ドイツ 5 1 3 8 1 レーフエルクーゼン、ロンベルク 2 8 番

F ターム (参考) 4C055 AA01 AA17 BA01 CA01 DA01

4C065 AA01 AA07 BB09 CC05 DD01 DD03 EE03 HH01 JJ01 KK01

LL01 PP01

4C069 AC04

4G146 AA11 AA15 AC02A AD35 BA11 BA38

4G169 AA03 AA08 BA08A BA08B BA21A BA21B BA21C BB02A BB02B BC10A

BC16A BC22A BC31A BC32A BC32B BC33A BC35A BC36A BC50A BC51A

BC54A BC55A BC56A BC58A BC59A BC60A BC62A BC66A BC67A BC68A

BC70A BC71A BC72A BC74A BC75A BC75B BD05A BD06A BD06B BE02C

BE06C BE13A BE13B BE38A BE38B EA06 EB18X EB18Y EC27 FA01

FA02 FB13 FB43 FB78 FC04 FC08