



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201006961 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：098109821

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 03 月 26 日

(51)Int. Cl. : **C25B1/26 (2006.01)** **C25B11/06 (2006.01)**
B01J21/18 (2006.01)

(30)優先權：2008/03/27 德國 10 2008 015 902.6

(71)申請人：拜耳科技服務有限公司 (德國) BAYER TECHNOLOGY SERVICES GMBH (DE)
德國

(72)發明人：沃夫 奧瑞 WOLF, AUREL (DE)；米契爾 維克 MICHELE, VOLKER (DE)；米
拉茲克 雷斯洛 MLECZKO, LESLAW (PL)；艾思曼 傑斯 ASSMANN, JENS (DE)

(74)代理人：林秋琴；何愛文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：3 共 24 頁

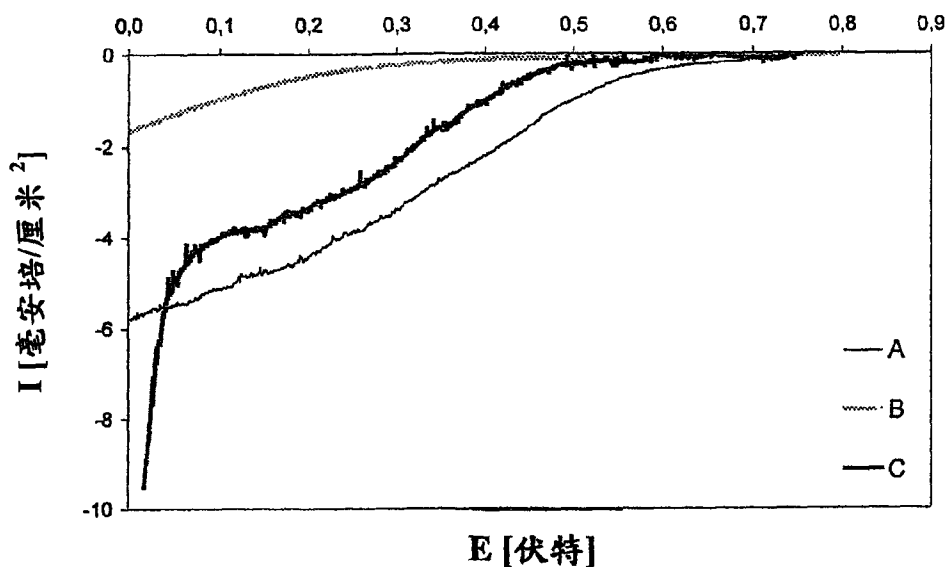
(54)名稱

還原氧之方法

PROCESS FOR THE REDUCTION OF OXYGEN

(57)摘要

本發明係關於一種用於水性含氯及/或氯化物之溶液中於一種包含以氮摻雜之碳奈米管之催化劑之存在下之還原氧之方法。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201006961 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：098109821

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 03 月 26 日

(51)Int. Cl. : **C25B1/26 (2006.01)** **C25B11/06 (2006.01)**
B01J21/18 (2006.01)

(30)優先權：2008/03/27 德國 10 2008 015 902.6

(71)申請人：拜耳科技服務有限公司 (德國) BAYER TECHNOLOGY SERVICES GMBH (DE)
德國

(72)發明人：沃夫 奧瑞 WOLF, AUREL (DE)；米契爾 維克 MICHELE, VOLKER (DE)；米
拉茲克 雷斯洛 MLECZKO, LESLAW (PL)；艾思曼 傑斯 ASSMANN, JENS (DE)

(74)代理人：林秋琴；何愛文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：3 共 24 頁

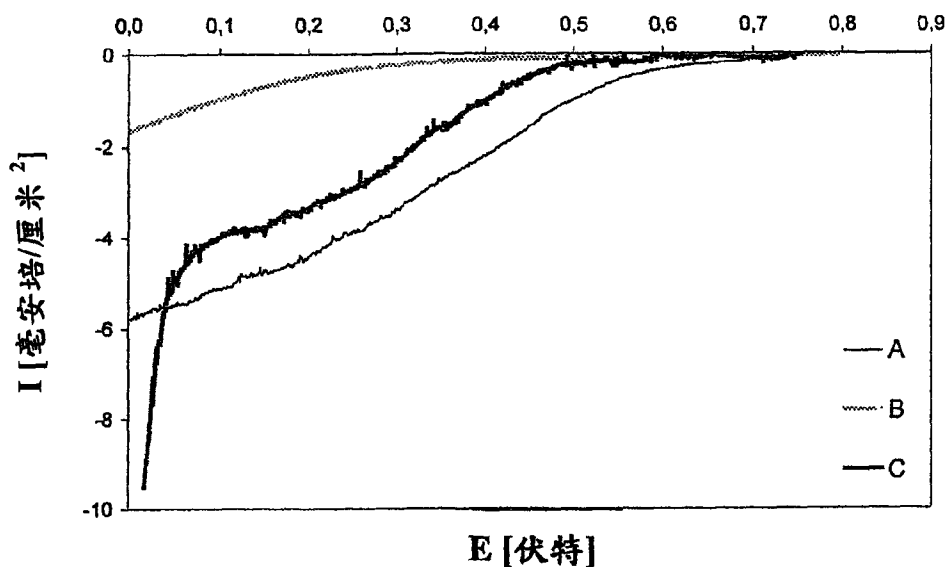
(54)名稱

還原氧之方法

PROCESS FOR THE REDUCTION OF OXYGEN

(57)摘要

本發明係關於一種用於水性含氯及/或氯化物之溶液中於一種包含以氮摻雜之碳奈米管之催化劑之存在下之還原氧之方法。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種用於水性含氯及/或氯化物之溶液中於一種包含以氮摻雜之碳奈米管之催化劑之存在下之還原氧之方法。

【先前技術】

於化學工業中獲得可觀數量之水性氯化氫溶液。此特別適用於芳族及脂族異氰酸酯之製造中。工業上，來自包含氯化氫之溶液之氯之回收再利用通常係藉由氯化氫電解而進行，此等氯化氫電解包含氧於陰極側之還原作用。

為了降低對於氧之還原作用所需要之過電壓或電解槽電位，時常使用對於氧之還原作用之催化劑。此係希望，特定言之，降低方法之能量費用。於許多案例中，催化劑包含貴金屬或包含貴金屬之化合物，例如鉑或包含鉑之化合物，致使該等方法通常係很昂貴的。

美國專利 6,149,782 揭示一種包含硫化銦 (RhS_x) 作為必須催化活性成分之催化劑，氧可係藉由該催化劑而於水性，含氯之溶液中還原。此外，美國專利 6,149,782 揭示硫化銦之使用係有利的，此由於自純粹貴金屬（特定言之鉑）之改變造成，除了其他以外，催化劑之催化活性成分之溶解僅發生至很降低之程度之緣故。其被解釋為，不能避免含氯及/或氯化物之溶液與催化劑之催化活性成分之某種接觸，及該接觸因此形成該催化活性成分之金屬之複合物及/或鹽且

自該催化劑瀝濾出該等複合物及/或鹽之原因。根據美國專利 6,149,782 之催化劑之缺點係，銻係稀有及因此昂貴之材料，致使關於揭示之催化劑之使用，存在基本上與於鉑或其他貴金屬及彼等之化合物之案例中相同之經濟之缺點。此外，同樣地不能完全避免催化活性成分硫化銻之瀝濾，此由於銻及其化合物亦與氯形成穩定之鹽及/或複合物及此等係自催化劑瀝濾至小程度，致使該催化劑變成消耗掉催化活性之材料及結果係去活化之緣故。於以此種催化劑為基礎之方法中，將因此必須於規則之期間替換該已去活化之催化劑，以致銻之上述缺點使該方法變成經濟上無吸引力的。

美國專利 7,074,306 揭示，以硫化銻為基礎之催化劑具有另外之技術缺點，此因為於高之電流密度，彼等催化氫之生成，其導致於使用此等催化劑之方法之操作中之安全問題。因此揭示，此種缺點可係經由鉑連同硫化銻之使用而消除。以此種方法，根據該揭示，縱然於高之電流密度，仍然避免氫於 O_2 氣體流中之積聚。

然而，一種使用此等催化劑/催化活性成分之方法正好與以上提及者相同係經濟上不利的，此由於銻與鉑之結合合併該等兩者之經濟缺點之緣故。

亦被提及者，催化劑對於降低電池電壓或用於氧之還原作用之過電壓之能力係僅經由將來自含硫酸之溶液改變成為含氫氯酸之溶液而降低。於不必要因為鉑之添加而改變催化劑材料之方法之操作之最大可能期間中之改良並未被揭示。

美國專利 2006/0249380 申請案揭示，可使用於水性含氯及/或氯化物之溶液中之還原氧作用之催化劑中之另外適合之催化活性成分。除了以上提及之貴金屬（銠與鉑）外，該文件亦揭示銨、銻、釷、及鈮、彼等之硫化物及氧化物及其混合之相，特定言之包含鉬及/或硒者，作為可能之催化活性成分。其並未揭示催化效應不是以貴金屬或過渡金屬為基礎之材料組合。其亦類似地教導，不使任何氫氯酸與催化劑接觸係有利的，此因為對於所揭示之催化活性成分之腐蝕侵襲係以此種方法避免之緣故。理想地，應完全避免氯化物及/或氯與催化活性成分之接觸。

【發明內容】

由於先前技藝之缺點，因此本發明之目的係提供一種用於水性含氯及/或氯化物之溶液中之還原氧之方法，其消除昂貴之貴金屬及/或過渡金屬作為基本之催化活性成分之使用，其不具有生成氫之傾向、及不需要催化活性成分由於其之消耗或去活化作用而導致之替換、及降低所需要之電解槽電壓至與於其中不存在水性含氯及/或氯化物之溶液之方法中者可比較之值。

已令人驚訝地發現一種用於氧之還原作用之方法能達成此種目的，該方法之特徵為於水性含氯及/或氯化物之溶液中，至少一種含氧之成分之氧係於催化劑之存在下經由電位之施加而還原，而該催化劑包含一種比例之以氮摻雜之碳奈米管作為催化活性成分。

於本發明之情況中，水性含氯及/或氯化物之溶液表示其溶劑係水並且其包含於已溶解或氣體之形式之分子氯及/或氯離子、次氯酸離子及/或氯酸離子及/或過氯酸離子之所有溶液。非限制之實例係包含氯離子、次氯酸離子及/或氯酸離子及/或過氯酸離子之鹽類（例如 NaCl 、 NaOCl 、 MgCl_2 、及其他）連同溶解於其中或於氣體之形式之分子氯及亦係可溶於水中或與其互溶混之酸類（例如 H_2SO_4 、 HCl ）連同溶解於其中或於氣體之形式之分子氯之水溶液。較佳者係 HCl 連同溶解於其中或於氣體之形式之分子氯之水溶液。特別較佳者係 HCl 連同溶解於其中之分子氯之水溶液。

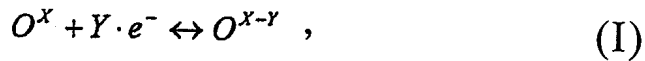
倘若該水性含氯及/或氯化物之溶液係 HCl 之水溶液，則濃度通常係 0.1-37% 重量比之 HCl ，較佳地 0.5-37% 重量比之 HCl 。

根據本發明之含氯及/或氯化物之溶液亦可包含微量之雜質而不藉以妨礙實施本發明之方法之能力。

於本發明之情況中，微量係低於 1,000 百萬分點之濃度。可能之雜質係，例如，有機之雜質諸如醇類，其等係以表示之濃度與水互溶混的或係可溶於水中。非限制之實例係甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1,2-丙二醇、及其他。

於本發明之情況中，含氧之成分係包含氧，而該氧係以大於-2 之氧化態存在於該成分中之所有物質。非限制之實例係分子氧及過氧化氫。該含氧之成分可係以水溶液存在於溶液中或於氣體之形式。該含氧之成分較佳地係分子氧。該含氧之成分特別較佳地係以水溶液存在於溶液中之分子氧。

於本發明之情況中，術語催化劑表示包含至少一種催化活性成分及其降低包含根據(I)之電化學平衡之半電池之電解槽電位之所有物質或混合物：



其中 $X > -2$ 及 $0 < Y < 3$ 。

於本發明之方法中使用之催化劑係以一種比例之以氮摻雜之碳奈米管作為催化活性成分為特徵。

於不含聚合之黏合劑（其可存在）之催化劑中，以氮摻雜之碳奈米管之比例通常係至少 30% 重量比。較佳者係至少 50% 重量比之比例。

於本發明之情況中，以氮摻雜之碳奈米管係以彼等之通常形式而已為熟悉此項技藝者所知之碳奈米管，及係以一種比例之氮作為碳奈米管之分子結構之成分為特徵。藉由其而可獲得此等碳奈米管之方法可係，例如，可於德國專利第 10 2007 062421.4 號申請案中或於 Paul H. Matter, Ling Zhang, Unit S. Ozkan, "The role of nanostructure in nitrogen-containing carbon catalysts for the oxygen reduction reaction" Journal of Catalysis 239 (2006) 83-96 中找到。

於本發明之方法中使用之以氮摻雜之碳奈米管通常係包含至少 0.5% 重量比之比例之氮之碳奈米管。以氮摻雜之碳奈米管較佳地包含至少 1% 重量比之氮，特別較佳地至少 2% 重量比之氮。

於根據本發明使用之以氮摻雜之碳奈米管中存在之氮係成為石墨層之一部分及較佳地如吡啶氮及/或如第四級氮

及/或如亞硝基氮及/或如硝基氮存在。該氮較佳地係如吡啶氮及/或如第四級氮存在。

太低之比例之氮導致所施加之電位變成太高，由於其之結果，方法之操作需要較多之電功率。較多之電功率轉而係經濟上不利的。

於本發明之方法中使用作為催化劑之催化活性成分之以氮摻雜之碳奈米管較佳地係如根據德國專利第 10 2007 062421.4 號申請案獲得之以氮摻雜之碳奈米管。

於本發明之方法中，包含以氮摻雜之碳奈米管作為催化活性成分之催化劑之使用係特別有利的，此由於與於先前技藝（例如美國專利 2006/0249380）中流行之意見相反，氮及/或氮離子之存在令人驚訝地不造成於活性中之降低，及因此無於以固定之施加之電位之氧還原作用速率中之降低。此外，已令人驚訝地發現，於方法之過程之期間，於含氮及/或氮化物之水溶液中，以氮摻雜之碳奈米管不瀝濾出。本發明之方法因此亦可係經由以氮摻雜之碳奈米管而以於需要之過電壓中之持久地高度降低操作歷時長時間。於本發明之方法中，催化活性成分之替換因此不是必要的或僅於很較長之時間後方必要。最後，正由於以碳之改質作用為基礎之催化活性成分之利用可免除昂貴之貴金屬（例如鉑或銻）之使用，因此本發明之方法係經濟上有利的。

於本發明之方法中使用之催化劑可包含不僅以氮摻雜之碳奈米管，而且亦催化活性成分及/或聚合之黏合劑及/或填充劑諸如碳黑，其等通常係已為熟悉此項技藝者所知的。

於一種替代具體實施例中，於本發明之方法中使用之催化劑包含，除了以氮摻雜之碳奈米管以外，通常已為熟悉此項技藝者所知之其他催化活性成分，例如硫化銨或鉑。

通常已為熟悉此項技藝者所知之其他催化活性成分之使用係有利的，此因為於其中預期僅少量之氮之催化劑之區域中，此等使用可確保另外之催化轉化作用，無放棄關於本發明之方法之操作之期間之利益之緣故。

除了以氮摻雜之碳奈米管以外，於本發明之方法中使用之催化劑較佳地包含一種聚合之黏合劑，特別較佳地一種聚合之黏合劑與填充劑。

聚合之黏合劑較佳地係經磺酸化之四氟乙烯聚合物（PTFE）。特別較佳者係由 DuPont 以名稱 Nafion® 銷售之經磺酸化之四氟乙烯聚合物。

填充劑係於根據式(I)之反應中顯示微小或無催化活性之材料。適合之填充劑之實例係碳黑及石墨。

填充劑及一種聚合之黏合劑之使用係有利的，此因為於本發明之方法中之催化活性之成分（即以氮摻雜之碳奈米管或已為熟悉此項技藝者所知之其他催化活性成分）因此係以容易處理之方式存在或者可係藉由聚合之黏合劑而固定於一個處所、及另外可控制催化劑之疏水性之緣故。

本發明之方法通常係於 0-200°C 之溫度進行，較佳地 30-150°C 及特別較佳地 40-95°C。

熟悉此技藝者通常知曉，壓力與溫度係彼此相關的，尤其於物質存在於氣相中之情況中。於以上表示之溫度，本發

明之方法通常係於 1 至 20 巴之壓力範圍內進行，較佳地 1 至 5.5 巴。

對於該方法之操作，提高之溫度係特別有利的，此由於以此種方式可進一步加速氧之還原作用之緣故。此外，已令人驚訝地發現，縱然於高於 60°C 之溫度本發明之方法仍然顯示持久地高速率之氧之還原作用，而根據先前技藝使用包含貴金屬或以硫化銨為基礎之催化活性成分之方法於較高之溫度顯示該催化活性成分自催化劑之值得注意地較快速之損失，此因為該催化活性成分之氯化物鹽或氯複合物於水溶液之溶解度亦提高之緣故。

提高之壓力係有利的，此因為於提高之壓力下氧於提高之溫度於水溶液中之溶解度增加及可避免氣體逸出之緣故。

於本發明之情況中，電位之施加表示催化劑與電導體之接觸及生成之電極經由電位之來源而連接於相對電極。對於本目的，該電位係於含氯及/或氯化物之水溶液中包含接觸之催化劑之半電池關於作為參比電極之標準氫電極之電位。標準氫電極僅形成用於使本發明之方法關於氧於催化劑之存在下連同電位之施加之還原作用之性質清楚之一種參比點。對於氧自關於標準氫電極之測量之電位（電極電位）之還原作用，所需要之過電壓之計算通常係已為熟悉此項技藝者所知。

於本發明之方法中，由於施加電位之結果，因為電子根據式(I)之轉移至被還原之氧，因此電流於接觸之催化劑與相對電極之間流動。

於本發明之情況中，電流係關於與水性含氯及/或氯化物之溶液接觸中之催化劑之幾何面積標準化，及如以千安培/米²表示之電流密度述及。

於本發明之方法中，電流密度通常係大於 0.01 千安培/米²，較佳地於 0.1 千安培/米²至 20 千安培/米²之範圍內，特別較佳地 1 千安培/米²至 10 千安培/米²。

施加之電位與電流密度係根據通常已為熟悉此項技藝者所知之定律相關，致使必須引進用於氧之還原作用之方法中之功率係線性地視該等兩種參數而定。

然而，於高於最低必需之電位，氧之還原作用係僅視將轉移至氧之電子之數目而定，即視流動之電流而定及因此視電流密度而定。於此處提供之方法中必須施加俾能達成氧之還原作用之電位係與於根據先前技藝之方法中必須施加者可比較。然而，令人驚訝地發現，根據本發明之電流密度及較佳之電流密度可係較高而不必須恐懼氫於相同電位之生成。因此，可較安全地及較經濟地操作本發明之方法。於本發明之方法之較佳具體實施例中，以於進行該方法中之裝置之方式對於電流密度之上限施加限制，此因為以用於產生高電流密度之裝置之方式，費用劇烈地增加及用於進行本發明之方法之裝置之資本費用因此亦增加之緣故。關於可使用之電流密度，該方法本身不具有上限。

根據本發明之電流密度及較佳之電流密度通常產生低於 0.8 伏特之於用於氧之還原作用之催化劑之過電壓。

因為於本發明之方法中必要之此等低之過電壓，因此對

於高電流及，與其相關地，根據式(I)之高轉化率，僅少量之功率輸入係必要的。此轉而係經濟上有利的，及亦不由於此種功率輸入而導致於催化劑之附近中之過度之溫度上升。

本發明之方法之一種較佳之另外之發展結果之特徵為，該水性含氯及/或氯化物之溶液係經由將包含分子氧及氣體 HCl 之氣體流及亦，倘若適合，則水蒸氣通過該催化劑流動而於該催化劑上形成。

當將該等兩種上述氣體流通過催化劑流動時，根據本發明，該分子氧係於催化活性成分上還原成兩個 O^{2-} 離子及與 HCl 氣體之解離之 H^+ 離子生成水。

該另外之發展結果係有利的，此由於以此種方式之反應不再受到氧通過水溶液到達催化劑之催化活性成分之擴散作用之必要性影響。通常，於溶液中之擴散作用速率係比於氣相中者較低。因此可提高氧還原作用速率及該方法可係經由於催化劑之表面上之僅薄之水薄膜之自動形成而變成較經濟。此外，於較佳之另外之發展結果之情況中，用於水溶液之供應及排出之泵設施之能量密集之操作不再係必要的。僅需要輸送該方法之氣體開始材料至催化劑，而非於氧之還原作用中惰性之水。

本發明之方法較佳地係作為用於氯之製造之整體方法之一部分進行，致使此等方法之特徵因此為於水性含氯及/或氯化物之溶液中，至少一種含氧之成分之氧係於一種催化劑之存在下經由於第一反應區中之電位之施加、連同包含一種比例之以氮摻雜之碳奈米管作為催化活性成分之催化劑

而還原，及氯化物係於第二反應區中氧化成為氯。

本發明之方法係於以下以實例之協助舉例說明，不限制本發明之主題於此等實例。

【實施方式】

實例：

實例1： 對於氧之還原作用必要之電位及電流密度-本發明之方法

一種催化劑係經由首先將 40 毫克之以德國專利第 10 2007 062421.4 號申請案之實例 5 之方法製造之以氮摻雜之碳奈米管分散於 50 毫升之丙酮中及將 120 微升滴落於旋轉之環狀盤式電極（來自 Jaissle Elektronik GmbH）之磨光之電極表面上而獲得。於丙酮之蒸發之後，將 10 微升之於 26 毫克/毫升之濃度於異丙醇中之溶解之經磺酸化之四氟乙烯聚合物（Nafion®溶液；來自 DuPont）滴落於此之上，以固定該催化劑。

於包含 3 電極（工作電極、相對電極及參比電極）之實驗室電解槽中，使用包含以氮摻雜之碳奈米管之旋轉之環狀盤式電極作為工作電極。使用之機械裝置通常係如三電極排列而已為熟悉此項技藝者所知的。使用預先已用氧飽和之於水中之 5% 強度重量比之氫氯酸溶液，作為電解質。使用 Ag/AgCl 電極作為參比電極。隨後，為了較佳之比較性，獲得之該等值係關於標準氫電極（SHE）之電位表示。加熱電解質至 55°C 及於此溫度進行測量。於以氧飽和之氫氯酸溶液

中以 10 毫伏特/秒進行自關於標準氫電極 (SHE) 之 +0.8 至 0.0 伏特之掃描。於上述之測量範圍內於已達到對於氧之還原作用之限制電流之後，於 $3,600 \text{ 分鐘}^{-1}$ 之環狀盤式電極之旋轉速率及 55°C 之操作溫度，令人驚訝地於電流密度中無階段增加 (step increase)，該階段增加將係氫之生成之特性 (比較圖 1，線 A)。

實例2： 對於氧之還原作用必要之電位及電流密度-與碳黑 (Vulcan XC72) 之比較

一種比較實驗係使用一種相似於實例 1 之方法進行，該方法具有使用碳黑 (Vulcan XC72，來自 Cabot) 以取代以氮摻雜之碳奈米管之唯一差異。

已發現，電流密度顯示無階段增加 (其將係氫之生成之特性) 但是電流密度係比於實例 1 中之測量之情況中較低 (比較圖 1，線 B)。於使用之方法中，於相同之施加電位下，較低之電流密度表示氧之減少之還原作用。

實例3： 對於氧之還原作用必要之電位及電流密度-與於 Vulcan XC72 上承載之銥催化劑之比較

一種比較實驗係使用一種相似於實例 1 之方法進行，該方法具有使用於 Vulcan XC72 上承載之銥催化劑以取代以氮摻雜之碳奈米管之唯一差異。該銥催化劑 (20% 重量比之銥) 係自 Vulcan XC72 (來自 Cabot) 於 IrCl_3 (來自 Fluka) 之水溶液中之水性懸浮液經由鹼性介質 (pH 約等於 10) 中以 H_2S 之沈澱作用而製造。將分離出之固體於 700°C 於 N_2 氣體之流中煅燒歷時 2 小時。

發現，於關於 SHE 之 0 伏特至 0.08 伏特之電位，電流密度顯示氫之生成之特性之階段增加。於同時，於其中無必須恐懼氫之生成之範圍內之電流密度係比於實例 1 中之測量之情況中較低（比較圖 1，線 C）。

於實例 1 至 3 中之於 0.4 伏特之電極電位之電流密度（來自圖 1）連同關於在該方法中是否產生氫之觀察之摘要係於以下之表 1 中表示。

表 1： 電流密度及對於生成氫之傾向之摘要

	於 0.4 伏特之 電極電位之電流密度 [毫安培/厘米 ²]	氫生成 [-]
實例 1	-2.2	否
實例 2（比較實例）	-0.125	否
實例 3（比較實例）	-1.03	是

實例 4： 氯化物對於氧之還原作用之影響-本發明之方法

進行相似於實例 1 中者之實驗，於第一組之實驗中之水溶液係 1 莫耳濃度氫氯酸溶液及於第二組之實驗中之水溶液係 0.5 莫耳濃度硫酸溶液。未從事於實驗之機械裝置中對於實例 1 中者比較之另外之差異。

發現，於氯離子之存在下於水溶液中之本發明之方法令人驚訝地具有與於包含硫酸之介質中者幾乎相同之氧還原作用能力，此由於對於兩種電解質之兩種曲線係幾乎完全相同之緣故（比較圖 2，線 C、D；為了產生較清楚之圖，於硫酸溶液中之測量之結果係標準化至於 1 伏特之 1 毫安培/

米²及於氫氯酸溶液中之測量之結果係關於其表示)。

實例5： 氯化物對於氧之還原作用之影響-與包含貴金屬之催化劑之比較

使用經由美國專利 6,149,782 中揭示之方法而製造之硫化銻催化劑作為催化劑，進行與於實例 4 中者相似之實驗。

發現，以此種方式於包含氯化物之水溶液中進行之方法顯示值得注意地降低之還原作用能力（比較圖 2，線 A、B）。可指出，由於標準化，因此圖 2 之敘述不容許實例 4 之實驗之過程與此實例之過程之任何比較。然而，於每種實例中可做相對之比率及此等相對之比率對於其中進行之實驗係容許的。

如此已令人驚訝地發現，以氮摻雜之碳奈米管對於氯離子係很容忍的（實例 4；比較圖 2 之線 C、D）。發現，催化劑受到氯離子之中毒及因此於氧還原作用能力中之值得注意之降低係僅適合於包含硫化銻催化劑之方法。

實例6： 本發明之方法之穩定操作時間

為了模擬方法之特別長之操作時間，環狀盤式電極之塗膜係於根據實例 1 測量過電壓之實驗之前，於 37% 強度重量比之水性氫氯酸溶液中於回流下於約 100°C 處理各種時間。進行該處理歷時 1 小時、3 小時及 5 小時。

對於 3 及 5 小時之曲線顯示於彼此之間無值得注意之差異。當進行於回流下之處理歷時 3 小時而非 1 小時時，可觀察到於電流密度中之略微之降低。

因此，縱然於不利條件下之長久、模擬之操作時間之

後，仍然可進行本發明之方法而無於氧還原作用能力中之值得注意之變劣及無替換催化劑材料之必要。

縱然於高壓力下，仍然不能偵測出於催化活性成分中之氮之損失，此由於縱然於 37% 強度重量比之水性氫氯酸溶液中於回流下於約 100°C 之 5 小時之處理時間之後，以氮摻雜之碳奈米管經常仍然包含超過 98% 之原來於處理之前偵測之氮（藉由元素分析而測定；Leco®TruSpec 儀器；如由製造商表示之方法）。

【圖式簡單說明】

圖之說明：

圖 1 表示於電流密度(I)中之變化，如旋轉之環狀盤式電極之電極電位(E)關於標準氫電極之函數，其用於本發明之方法(A)（根據實例 1）、當使用碳黑時(B)（根據實例 2）、及對於鉍催化劑之使用(C)（根據實例 3）。

圖 2 表示於電流密度(I)中之變化，如旋轉之環狀盤式電極之電極電位(E)之函數，標準化至於 H_2SO_4 中於 1 毫安培/厘米² 及於 $E = 1$ 伏特之測量；對於包含貴金屬於 HCl 溶液中之催化劑(A)，對於包含貴金屬於 H_2SO_4 溶液中之催化劑(B)，對於根據本發明於 HCl 溶液中之催化劑(C)及對於根據本發明於 H_2SO_4 中之催化劑(D)。

圖 3 表示於電流密度(I)中之變化，如旋轉之環狀盤式電極之電極電位(E)關於用於根據實例 1 之本發明之方法之標準氫電極之函數，具有根據實例 6 以沸騰之氫氯酸溶液之預

先處理，於處理歷時 1 小時之後(A)、於處理歷時 3 小時之後(B)及於處理歷時 5 小時之後(C)。

【主要元件符號說明】

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：98109821

※ 申請日：98.3.26

※IPC 分類：C25B 1/16 (2006.01)

B01J 21/18 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

還原氧之方法

PROCESS FOR THE REDUCTION OF OXYGEN

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種用於水性含氯及/或氯化物之溶液中於一種包含以氮摻雜之碳奈米管之催化劑之存在下之還原氧之方法。

三、英文發明摘要：

The invention relates to a process for the reduction of oxygen in aqueous chlorine- and /or chloride-containing solutions in the presence of a catalyst comprising nitrogen-doped carbon nanotubes.

七、申請專利範圍：

1. 一種用於氧之還原作用之方法，其特徵為於水性含氯及/或氯化物之溶液中至少一種含氧之成分之氧係於一種催化劑之存在下經由電位之施加而還原，而該催化劑包含一種比例之以氮摻雜之碳奈米管作為催化活性成分。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵為該水性含氯及/或氯化物之溶液係 HCl 與溶解於其中或於氣體之形式之分子氯之溶液。
3. 如申請專利範圍第 1 項或申請專利範圍第 2 項之方法，其特徵為該至少一種含氧之成分係分子氧。
4. 如前述申請專利範圍之任一項之方法，其特徵為該不含可存在之聚合之黏合劑之催化劑包含至少 30% 重量比，較佳地至少 50% 重量比，之比例之以氮摻雜之碳奈米管。
5. 如前述申請專利範圍之任一項之方法，其特徵為該以氮摻雜之碳奈米管包含至少 0.5% 重量比之比例之氮，較佳地至少 1% 重量比之氮，特別較佳地至少 2% 重量比之氮。
6. 如前述申請專利範圍之任一項之方法，其特徵為除了該以氮摻雜之碳奈米管以外，該催化劑包含一種聚合之黏合劑。
7. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其特徵為該聚合之黏合劑係一種經磺酸化之四氟乙烯聚合物。
8. 如申請專利範圍第 6 或 7 項之方法，其特徵為該催化劑包含填充劑。
9. 如前述申請專利範圍之任一項之方法，其特徵為除了該以氮摻雜之碳奈米管以外，該催化劑包含其他之催化活性成

分。

10. 如前述申請專利範圍之任一項之方法，其特徵為其係於 0-200°C 之溫度進行，較佳地 30-150°C，特別較佳地 40-95°C。
11. 如前述申請專利範圍之任一項之方法，其特徵為其係於大於 0.01 千安培/米²之電流密度操作。
12. 如申請專利範圍第1及4至11項之任一項之方法，其特徵為該水性含氯及/或氯化物之溶液係經由將包含分子氧及氣體HCl之氣體流及亦，倘若適合，水蒸氣通過該催化劑而於該催化劑上形成。
13. 如前述申請專利範圍之任一項之方法，其特徵為於該水性含氯及/或氯化物之溶液中，至少一種含氧之成分之氧係於一種催化劑之存在下經由於第一反應區中之電位之施加，以包含一種比例之摻雜氮之碳奈米管作為催化活性成分之該催化劑而還原，及氯化物係於第二反應區中氧化成為氯。

八、圖式：

圖 1：

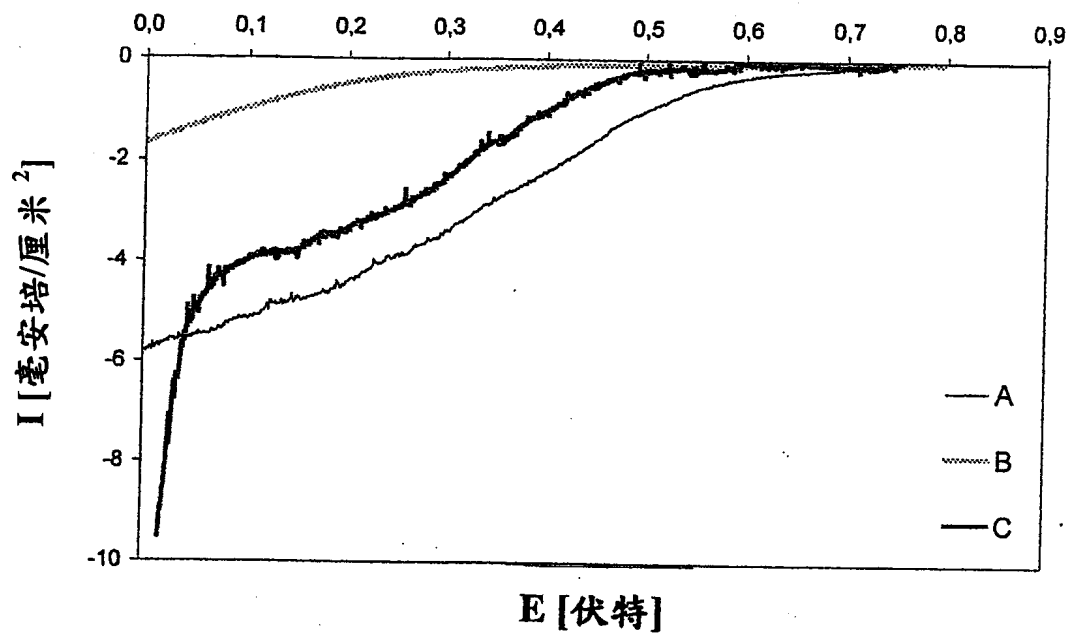


圖 2：

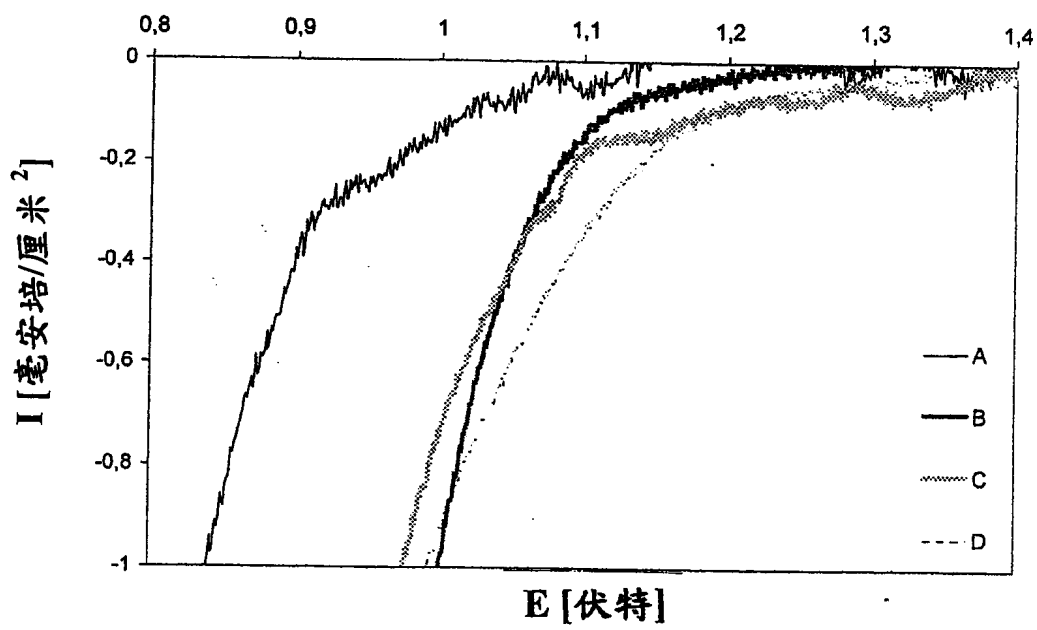
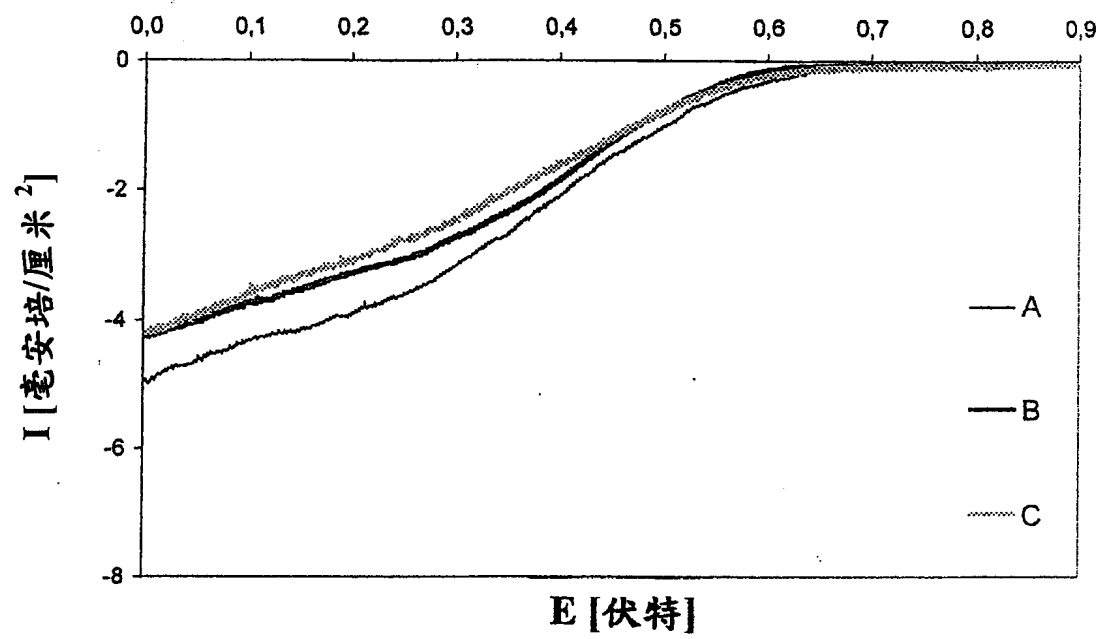


圖 3 :



四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無