

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7113781号
(P7113781)

(45)発行日 令和4年8月5日(2022.8.5)

(24)登録日 令和4年7月28日(2022.7.28)

(51)国際特許分類	F I
B 0 1 J 27/24 (2006.01)	B 0 1 J 27/24 Z
B 0 1 J 35/02 (2006.01)	B 0 1 J 35/02 H
B 0 1 J 37/08 (2006.01)	B 0 1 J 37/08
B 0 1 J 37/04 (2006.01)	B 0 1 J 37/04 1 0 2
C 0 7 C 51/00 (2006.01)	C 0 7 C 51/00

請求項の数 8 外国語出願 (全18頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2019-76149(P2019-76149)	(73)特許権者	000005326
(22)出願日	平成31年4月12日(2019.4.12)		本田技研工業株式会社
(65)公開番号	特開2019-205993(P2019-205993 A)	(74)代理人	100077665
(43)公開日	令和1年12月5日(2019.12.5)		弁理士 千葉 剛宏
審査請求日	令和4年3月1日(2022.3.1)	(74)代理人	100116676
(31)優先権主張番号	15/953,079		弁理士 宮寺 利幸
(32)優先日	平成30年4月13日(2018.4.13)	(74)代理人	100191134
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		弁理士 千馬 隆之
早期審査対象出願		(74)代理人	100136548
			弁理士 仲宗根 康晴
		(74)代理人	100136641
			弁理士 坂井 志郎
		(74)代理人	100180448
			弁理士 関口 亨祐

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 二酸化炭素還元反応に用いられる新規窒素ドーブ銅ナノ触媒

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

銅 - 窒化銅ナノ触媒ナノ粒子の製造方法であって、該方法は、
銅 - アルキルアミン前駆体錯体を調製する工程であって、アルキルアミンと、酢酸銅水和物、酢酸銅 (I)、銅アセチルアセトナート、又はこれらの混合物とを混合して前記銅 - アルキルアミン前駆体錯体を調製する工程と、
前記銅 - アルキルアミン前駆体錯体の C - N 結合を切断して、銅成分及び窒化銅成分を含む銅 - 窒化銅ナノ触媒ナノ粒子を生成する工程と、
前記銅 - 窒化銅ナノ触媒ナノ粒子を回収する工程と、を有し、
前記 C - N 結合の切断は、前記銅 - アルキルアミン前駆体錯体を所定期間にわたって高温にさらす工程を含み、
前記高温は、160 ~ 240 の温度であり、
前記銅成分は、前記銅 - アルキルアミン前駆体錯体からの銅を含み、
前記窒化銅成分は前記銅 - アルキルアミン前駆体錯体からの銅及び窒素を含む、
 製造方法。

【請求項2】

請求項1記載の製造方法であって、
 前記アルキルアミンは、テトラデシルアミン (T D A)、ヘキサデシルアミン (H D A)、オクタデシルアミン (O D A)、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、
 製造方法。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 記載の製造方法であって、
該方法は、オストワルド熟成工程をさらに含む、
製造方法。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の製造方法において、
前記高温は、160 ~ 220 の温度である、
製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の製造方法において、
前記所定期間は、約 20 分 ~ 120 分である、
製造方法。

10

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の製造方法において、
前記アルキルアミンと、前記酢酸銅水和物、前記酢酸銅 (I)、前記銅アセチルアセトナート、又はこれらの混合物との混合は、前記銅のイオン及び前記アルキルアミンのイオンを含有するイオン溶液を調製する工程をさらに含み、前記銅のイオンは、前記イオン溶液中に約 0.03 ~ 0.12 mol/L の濃度で存在する、
製造方法。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の製造方法において、
該方法は、1 段階の合成工程を含む、
製造方法。

20

【請求項 8】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の製造方法において、
該方法は、少なくとも 2 段階の合成工程を含む、
製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示はナノ触媒に関し、特に二酸化炭素還元反応に用いられるナノ触媒に関する。

30

【背景技術】

【0002】

化石燃料源への依存度を低減するための解決法として、二酸化炭素から持続可能な化学物質や燃料への変換が期待されている。しかしながら、この変換（例えば二酸化炭素の化学的還元）を効果的に行うために、当該反応に用いられる触媒の開発が主な課題となっている。現在、二酸化炭素変換触媒としては、貴金属、二元金属（バイメタル）、金属間化合物、金属酸化物、金属硫化物、金属ポルフィリン等が用いられている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0003】

しかしながら、これら触媒の多くが二酸化炭素変換反応で試験されたが、再生利用可能で、長期安定性を有し、且つ所望の生成物を選択的に生成できるものはほとんど無い。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本開示は、二酸化炭素から所望の生成物（持続可能な化学物質や燃料等）への変換に有用な触媒（特にナノ触媒）に関する。幾つかの実施形態において、このナノ触媒は主成分と副成分とを含有する少なくとも 1 種のナノ粒子を含んでいてよい。この場合、主成分と副成分の少なくとも一方が二酸化炭素の変換を促進する。本開示は当該ナノ触媒の調製方法及び使用方法にも関する。

50

【図面の簡単な説明】

【0005】

【図1】本開示の実施形態によるナノ触媒ナノ粒子の一例を示す図である。

【図2】本開示の実施形態によるナノ触媒ナノ粒子を調製するための変換反応の一例を示す概略図である。

【図3】C - N結合の切断の一例を示す概略図である。

【図4A】比較例Iで調製したナノ粒子のSEM像である。

【図4B】比較例Iで調製した単一のナノ粒子クラスターのSEM像である。

【図4C】比較例Iで調製したナノ粒子のEDXマッピング像である。

【図4D】実施例Iで調製したナノ粒子のSEM像である。

10

【図4E】実施例Iで調製した単一のナノ粒子クラスターのSEM像である。

【図4F】実施例Iで調製したナノ粒子のEDXマッピング像である。

【図5】実施例I、実施例IV、比較例I、及び比較例IIで調製したナノ粒子のXRDの比較を示す図である。

【図6】実施例I、実施例V、実施例VI、及び比較例IIIにおいて、200°でのナノ粒子合成反応を異なる時点で終了したときのXRDパターンである。

【図7】実施例I、実施例VII、及び実施例VIIIで製造したナノ粒子のXRDパターンである。

【図8】実施例I、実施例II、及び比較例IVで製造したナノ粒子のXRDパターンの比較である。

20

【図9】実施例IX、実施例X、及び比較例Vで製造したナノ粒子のXRDパターンの比較である。

【図10】実施例XIで調製したCu₃N - Cuナノ粒子のXRDパターンである。【図11】実施例XIIで調製したCu₃N - Cuナノ粒子のXRDパターンである。【図12】比較例Iで調製した純Cuナノ粒子及び実施例Iで調製したCu₃N - Cuナノ粒子を用いたCO₂変換の生成物を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0006】

本開示は、二酸化炭素から持続可能な化学物質や燃料への変換に有用な触媒、特にナノ触媒に関する。幾つかの実施形態において、このナノ触媒は主成分と副成分とを含有する少なくとも1種のナノ粒子を含んでいてよい。この場合、主成分と副成分の少なくとも一方が二酸化炭素の変換を促進する。本開示は当該ナノ触媒の調製方法及び使用方法にも関する。

30

【0007】

本開示の実施形態において、ナノ触媒は少なくとも1種のナノ粒子を含んでいてよい。「ナノ粒子」は1~100nmの直径を有する離散した状態の粒子を表す。

【0008】

幾つかの実施形態において、ナノ触媒は主成分と副成分を含有してよく、主成分と副成分の少なくとも一方は二酸化炭素から1種以上の生成物への変換を促進する。

【0009】

40

主成分は二酸化炭素変換触媒を含んでよい。「二酸化炭素変換触媒」は少なくとも一部が二酸化炭素から所望の生成物への化学的変換に対して触媒作用を及ぼす物質を表す。二酸化炭素変換触媒としては、貴金属、遷移金属、二元金属、金属間化合物、金属酸化物、金属硫化物、金属ポルフィリン、これらの組み合わせ等が挙げられるが、これらに限定されない。幾つかの例においては、主成分は、銅、窒化炭素、金属二硫化物、金属炭化物、金属窒化物、及び/又はその塩を含んでよい。

【0010】

ナノ触媒はさらに副成分を含有してよい。「副成分」は、ナノ触媒中、主成分の濃度の5%未満の濃度で存在する成分を表す。この副成分の濃度は、任意に4%未満、3%未満、2%未満、又は1%未満であってよい。

50

【 0 0 1 1 】

幾つかの実施形態において、ナノ触媒は主成分ナノ粒子を含んでいてよく、該ナノ粒子に副成分がドーブされていてよい。「ドーブ」という語は、ナノ粒子の触媒特性を調整するために、ナノ粒子に不純物を意図的に導入することを表す。勿論、副成分が付加的な二酸化炭素変換触媒として作用してもよく、且つ/或いは主成分の二酸化炭素変換促進作用を(直接的且つ/或いは間接的に)補助してもよい。例えば、副成分はナノ触媒に耐酸化性を付与するものであってよく、且つ/或いは二酸化炭素変換反応において多重プロトン移動及び電子移動を促進して多炭素生成物を生成するものであってよい。当然ながら、副成分によってもたらされる効果は、副成分の固有の特性、ナノ触媒中の副成分の濃度、及びこれらの組み合わせに依存し得る。

10

【 0 0 1 2 】

幾つかの実施形態において、副成分は非金属を含んでよい。幾つかの例では、副成分は、窒素、硫黄、セレン、酸素、リン、及びこれらの組み合わせを含んでよい。

【 0 0 1 3 】

幾つかの実施形態において、二酸化炭素変換を最適化する目的で、副成分を主成分と共に用いてよい。例えば、図 1 に示すように、ナノ触媒ナノ粒子 1 1 は全体に渡って主成分粒子 1 3 を含有し、且つその表面上又は表面近傍に副成分粒子 1 2 を含有してよい。

【 0 0 1 4 】

幾つかの実施形態において、例えばイオン結合、共有結合、極性結合、水素結合、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される 1 つ以上の結合によって、副成分が主成分の一部と連結されていてよい。例えば、主成分が銅を含み、副成分が窒素を含む場合、該窒素が窒化銅(Ⅰ)(Cu_3N)化合物の一部を形成し、少なくとも共有結合によって副成分が主成分に連結されていてよい。

20

【 0 0 1 5 】

本開示は上記ナノ触媒ナノ粒子の調製方法にも関する。幾つかの実施形態において、この方法は前駆体ナノ粒子をナノ触媒ナノ粒子に変換する工程を含んでよい。幾つかの実施形態において、前駆体ナノ粒子は上記ナノ触媒の成分を 1 つ以上含有してよい。この成分に加えて、或いはこの成分の代わりに、前駆体ナノ粒子は 1 種以上の前駆体成分を含有してよい。この前駆体成分はナノ触媒の 1 種以上の成分に変換される。

【 0 0 1 6 】

幾つかの実施形態において、前駆体ナノ粒子は、ナノ触媒の副成分に変換される前駆体成分を含有してよい。勿論、前駆体成分はその一部として副成分を含んでよい。この場合、前駆体ナノ粒子からナノ触媒ナノ粒子に変換する際には、ナノ粒子から、前駆体成分の副成分以外の部分を全て除去してよい。例えば、副成分が窒素を含む場合、前駆体成分は 1 つ以上の窒素原子を有する分子を含んでよい。この実施形態例では、前駆体ナノ粒子からナノ触媒ナノ粒子に変換する際には、前駆体成分の窒素原子以外の部分を全て除去してもよい。

30

【 0 0 1 7 】

前駆体成分の全て又は一部を 1 種以上の化学反応によって副成分に変換してもよく、このような場合も本開示の範囲に含まれる。例えば、副成分が化合物を含む場合、その化合物が当初は前駆体成分の一部として存在していなくても、前駆体成分の 1 つ以上の部分を 1 種以上の化学反応によって該化合物に変換してもよい。

40

【 0 0 1 8 】

幾つかの実施形態において、副成分が窒素を含む場合、前駆体成分は炭素窒素結合(C-N結合)を有する分子を含んでいてよい。例えば、前駆体成分はアルキルアミンを含んでよい。アルキルアミンとしては、炭素数 2 ~ 20 の第一級脂肪族アミンやその組み合わせ、例えば、テトラデシルアミン(TDA)、ヘキサデシルアミン(HDA)、オクタデシルアミン(ODA)、これらの組み合わせ等が挙げられるが、これらに限定されない。

【 0 0 1 9 】

一実施形態例においては、図 2 に示すように、前駆体成分分子 2 2 が 1 種以上のアルキ

50

ルアミンを含み、該アルキルアミンが前駆体ナノ粒子 2 1 の表面に結合してよい。前駆体ナノ粒子 2 1 はさらに全体に渡って主成分 2 3 の粒子を含有してよい。

【 0 0 2 0 】

図 2 から分かるように、前駆体ナノ粒子からナノ触媒ナノ粒子 2 6 への変換では、1 つ以上の前駆体成分分子 2 2 の C - N 結合 2 4 を切断してもよい (C - N 結合 3 0 の切断の例の概要を図 3 に示す)。図 2 に示すように、C - N 結合 2 4 を切断することによって、前駆体ナノ粒子 2 1 から、前駆体成分分子 2 2 の窒素原子 2 5 以外の全ての部分が除去されてよい。このようにして、全体に渡って主成分 2 3 の粒子を含有し、さらに少なくとも 1 種の副成分 (即ち、1 つ以上の前駆体成分分子 2 2 から生じ、表面にドーブされた窒素原子 2 5) を含有する、ナノ触媒ナノ粒子 2 6 (例えば $Cu_3N - Cu$ ナノ粒子) を調製できる。勿論、前駆体成分分子 2 2 の全てがこのように変換されてよく、或いは前駆体成分分子 2 2 の一部のみがこのように変換されてもよく、得られたナノ触媒ナノ粒子 2 6 はその表面上にドーブされた窒素原子 2 5 と前駆体成分分子 2 2 の両方を含んでいてもよい。

10

【 0 0 2 1 】

幾つかの実施形態において、前駆体ナノ粒子をナノ触媒ナノ粒子に変換する方法は、1 つ以上の付加的な工程を含んでよい。例えば、前駆体成分から副成分への変換前、変換中、又は変換後に、1 種以上の前駆体粒子及び / 又は 1 種以上のナノ触媒ナノ粒子を、オストワルド熟成してもよい。当業者はオストワルド熟成のメカニズムを理解できると考えられるが、通常、この過程は粒子表面上の分子が内部の分子よりもエネルギー的に不安定であるために起こる。不安定な表面分子は溶液中に入りやすい。この分子が溶液中に入り、溶液中の遊離分子の数が増えるにつれて、粒子全体が経時的に収縮し得る。その後、溶液中の遊離分子は、他の粒子上に再堆積し得る。このように、小さな粒子は小サイズ化され最終的に消滅し、大きな粒子は大きくなる場合がある。

20

【 0 0 2 2 】

幾つかの実施形態において、上記ナノ触媒ナノ粒子の調製方法は、1 つ、2 つ、又はそれ以上の合成工程を含んでよい。ここで、「合成工程」は、1 種以上の反応を行って生成物を得る工程を表す。

【 0 0 2 3 】

例えば、幾つかの実施形態において、該方法は、主成分のイオン、前駆体成分のイオン、及び / 又はこれらの複合体 (錯体) を含有するイオン溶液を調製する第 1 の合成工程と、このイオン溶液を上記ナノ触媒ナノ粒子を含む溶液に変換する第 2 の工程とを含んでよい。勿論、「イオン」は正味の電荷を有する分子を表す。

30

【 0 0 2 4 】

幾つかの実施形態において、イオン溶液を調製する工程では、高温で、任意に溶媒を使用し、主成分 (及び / 又はその複合体、及び / 又はその塩、及び / 又はその水和物) と前駆体成分分子とを混合してよい。溶媒は本開示に有用であれば、任意の溶媒でよく、1 - オクタデセン等の炭化水素、ベンジルエーテル、ジフェニルエーテル、これらの組み合わせ等が挙げられるが、これらに限定されない。幾つかの実施形態において、この工程で用いられる主成分 (及び / 又はその複合体、及び / 又はその塩、及び / 又はその水和物) の量は、約 1 ~ 2 0 0 m g であってよく、選択的に約 1 0 ~ 1 5 0 m g であってよく、さらに選択的に約 1 5 ~ 1 2 0 m g であってよい。幾つかの実施形態において、この工程で用いられる前駆体成分の量は、約 1 0 0 ~ 3 0 0 m g であってよく、選択的に約 1 5 0 ~ 2 5 0 m g であってよく、さらに選択的に約 2 0 0 m g であってよい。幾つかの実施形態において、主成分 (及び / 又はその複合体、及び / 又はその塩、及び / 又はその水和物) 及び前駆体成分分子を、不活性ガス雰囲気下で混合してよい。不活性ガス雰囲気の例としては、アルゴン、窒素、又はこれらの組み合わせを含有する雰囲気等が挙げられるが、これらに限定されない。幾つかの実施形態において、不活性ガス雰囲気は、酸素や二酸化炭素等の反応性ガスを含まないものであってよい。

40

【 0 0 2 5 】

50

主成分の複合体、塩、及び/又は水和物の例としては、酢酸塩、アセチルアセトナート、水和物、これらの混合物等が挙げられるが、これらに限定されない。例えば、主成分が銅を含有する場合、酢酸銅水和物、酢酸銅（Ⅰ）、銅アセチルアセトナート、又はこれらの混合物を、前駆体成分分子と混合し、任意に溶媒と混合することによって、イオン溶液を調製してよい。

【 0 0 2 6 】

幾つかの実施形態において、主成分（及び/又はその複合体、及び/又はその塩、及び/又はその水和物）、前駆体成分分子、及び任意で溶媒を、約 1 4 0 ~ 2 2 0 の高温で混合する。この温度は、約 1 5 0 ~ 2 1 0 、約 1 5 0 ~ 2 0 0 、約 1 6 0 ~ 1 9 0 、又は約 1 8 0 であってよい。主成分（及び/又はその複合体、及び/又はその塩、及び/又はその水和物）、前駆体成分分子、及び任意で溶媒を、この高温で約 1 5 分 ~ 4 5 分間保持してイオン溶液を調製してよい。保持する時間は、約 2 5 分 ~ 3 5 分間、又は約 3 0 分間であってよい。

10

【 0 0 2 7 】

幾つかの実施形態において、イオン溶液は 1 種以上のイオン錯体を含有してよい。例えば、イオン溶液は、銅のイオン錯体と、テトラデシルアミン（TDA）、ヘキサデシルアミン（HDA）、及びオクタデシルアミン（ODA）のうち 1 種以上とを含んでいてよい。幾つかの実施形態において、イオン溶液中の銅（遊離銅イオンとイオン錯体の一部としての銅の両方）の濃度は、約 0 . 0 1 ~ 0 . 2 5 m o l / L であってよく、選択的に約 0 . 0 2 ~ 0 . 2 0 m o l / L であってよく、さらに選択的に約 0 . 0 3 ~ 0 . 1 2 m o l / L であってよい。

20

【 0 0 2 8 】

幾つかの実施形態において、第 2 の合成工程では、イオン溶液と付加的な前駆体成分分子を混合して混合イオン溶液を調製してよく、この混合イオン溶液を所定の時間だけ高温にさらしてナノ触媒ナノ粒子を調製してよい。例えば、付加的な前駆体成分分子を含む溶液にイオン溶液を注入して、混合イオン溶液を調製してよい。イオン溶液を注入する前、付加的な前駆体成分分子を含む溶液は室温であってもよく、或いは高温に加熱した状態であってもよい。

【 0 0 2 9 】

ここで、「付加的な前駆体成分分子」は、第 1 の合成工程で使用したものに追加して使用される前駆体成分分子を表す。付加的な前駆体成分分子は、いかなる前駆体成分分子を含んでいてもよく、第 1 の合成工程で使用した前駆体成分分子と同じタイプのものであっても異なるタイプのものであってもよい。幾つかの実施形態において、この工程で使用する付加的な前駆体成分の量は、約 1 ~ 1 0 g であってよく、任意に約 2 ~ 8 g であってよく、任意に約 4 ~ 6 g であってよく、任意に約 5 g であってよい。

30

【 0 0 3 0 】

幾つかの実施形態において、第 2 の合成工程では、混合イオン溶液を所定の時間だけ高温にさらして、ナノ触媒ナノ粒子を含む溶液を調製してよい。幾つかの実施形態において、この高温は約 1 6 0 ~ 2 4 0 であってよく、任意に約 1 8 0 ~ 2 2 0 であってよく、任意に約 1 9 0 ~ 2 1 0 であってよく、任意に約 2 0 0 であってよい。幾つかの実施形態において、この高温は、約 2 4 0 以下であってよく、任意に約 2 2 0 以下であってよい。幾つかの実施形態において、上記所定の時間は、約 2 0 分 ~ 1 2 0 分間であってよく、任意に約 4 0 分 ~ 1 0 0 分間であってよく、任意に約 4 0 分 ~ 8 0 分間であってよく、任意に約 6 0 分間であってよい。幾つかの実施形態において、上記所定の時間は 2 0 分間以上であってよい。

40

【 0 0 3 1 】

幾つかの実施形態において、第 2 の合成工程では、上記所定の時間が経過した後、溶液を第 2 の温度まで冷却してよい。例えば、第 2 の合成工程では、溶液を約 7 0 ~ 1 3 0 の温度まで冷却してよい。この温度は、任意に約 8 0 ~ 1 2 0 であってよく、任意に約 9 0 ~ 1 1 0 であってよく、任意に約 1 0 0 であってよい。第 2 の合成工程で

50

は、次に、冷却した溶液を許容できる溶媒と混合してよい。許容できる溶媒としては、エタノール、メタノール、アセトン、これらの混合物のような疎水性溶媒等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0032】

幾つかの実施形態において、本方法は1つの合成工程を含んでよい。例えば、幾つかの実施形態において、この1つの合成工程では、高温で所定の時間、主成分（及び/又はその複合体、及び/又はその塩、及び/又はその水和物）を前駆体成分分子と混合してよく、任意に溶媒とも混合してよい。この成分（及び/又はその複合体、及び/又はその塩、及び/又はその水和物）、前駆体成分分子、及び溶媒は、本明細書に記載のいかなるものであってもよい。

10

【0033】

幾つかの実施形態において、上記1つの合成工程で使用する主成分（及び/又はその複合体、及び/又はその塩、及び/又はその水和物）の量は、約1～100mgであってよく、任意に約40～80mgであってよく、任意に約60mgであってよい。幾つかの実施形態において、上記1つの合成工程で使用する前駆体成分の量は、約1～10gであってよく、任意に約2～8gであってよく、任意に約4～6gであってよく、任意に約5gであってよい。幾つかの実施形態において、主成分（及び/又はその複合体、及び/又はその塩、及び/又はその水和物）と前駆体成分分子とを、不活性ガス雰囲気下で混合してよい。

【0034】

幾つかの実施形態において、上記1つの合成工程では、約140～280の高温で、主成分（及び/又はその複合体、及び/又はその塩、及び/又はその水和物）と前駆体成分分子とを混合してよく、任意に溶媒も混合してよい。この高温は、任意に約160～260であってよく、任意に約180～240であってよく、任意に約200～220であってよい。主成分（及び/又はその複合体、及び/又はその塩、及び/又はその水和物）、前駆体成分分子、及び任意で溶媒を、この高温で約30分～90分間保持して、ナノ触媒ナノ粒子を含む溶液を調製してもよい。この時間は、任意に約45分～75分間であってよく、任意に約60分間であってよい。

20

【0035】

幾つかの実施形態において、本方法は、さらに、1つ以上の洗浄工程及び/又は精製工程を含んでもよい。例えば、1つ以上の合成工程によってナノ触媒ナノ粒子（又はその溶液）を得た後、ナノ触媒ナノ粒子（又はその溶液）を許容できる溶媒中に分散させて精製してもよい。許容できる溶媒としては、ヘキサン、トルエン、クロロホルム、これらの組み合わせ等の親水性溶媒等が挙げられるが、これらに限定されない。1つ以上の洗浄工程及び/又は精製工程では、遠心分離及び/又は上清除去を行ってよい。

30

【0036】

本開示は、上記ナノ触媒ナノ粒子の使用方法にも関する。例えば、この方法では、1種以上のナノ触媒ナノ粒子を調製し、該ナノ触媒ナノ粒子に二酸化炭素を接触させて、二酸化炭素から所望の生成物への変換に触媒作用を及ぼしてよい。所望の生成物としては、一酸化炭素、メタン、エタン、プロパノール、ギ酸、エタノール、アリルアルコール、エチレン、これらの組み合わせ等が挙げられる。

40

【0037】

本開示は、上記ナノ触媒ナノ粒子を含む製品にも関する。例えば、この製品は、CO₂を所望の生成物に変換する目的で使用される電気化学セルを含んでよい。

【0038】

本明細書では上述の例を用いて実施形態を説明したが、様々な代替、修飾、変更、又は改善を行った物、及び/又は実質的に等価な物も、それが公知か、現在予期できないか、或いは予期できない可能性があるかにかかわらず、当業者には明らかになり得る。上記実施形態例は例示を意図したものであって、本発明を限定するものではない。本開示の趣旨及び範囲から逸脱しない限り、種々の変更が可能である。即ち、本開示は、公知の又は後

50

に開発される、様々な代替、修飾、変更、又は改善を行った物、及び/又は実質的に均等な物を、全て包含することを意図している。

【0039】

特許請求の範囲は本明細書に記載した実施形態に限定されるものではなく、請求項に記載の文言に適合する全ての範囲が許容されるべきである。構成要素を単数形で記載した場合、特に説明が無い限り、「唯一」であることを意味するわけではなく、「1つ以上」であることを意味する。本開示の様々な実施形態による構成要素の構造的及び機能的均等物は全て、当業者に既に公知であっても後に公知になるものであっても、参照により本開示に明確に含まれ、特許請求の範囲に包含されるべきである。さらに、本明細書の開示は、特許請求の範囲に明示されているか否かにかかわらず、公共利用を意図したものではない。特許請求の範囲に記載の構成は、「means for」という表現で明記されていない限り、ミーンズプラスファンクション形式として解釈されるべきではない。

10

【0040】

さらに、本明細書において、「例 (example)」という語は、単なる例示 (example、instance、又はillustration) に用いられるものを意味する。本明細書で「例」として記載した実施形態は、必ずしも他の形態よりも好ましい又は有利であるわけではない。特に明記しない限り、「幾つかの (some)」という語は、1つ以上であることを意味する。「A、B、又はCの少なくとも1つ」、「A、B、及びCの少なくとも1つ」、「A、B、C、又はこれらの組み合わせ」等のコンビネーションは、A、B、及び/又はCのいかなる組み合わせも包含し、複数のA、複数のB、又は複数のCも包含し得る。具体的には、「A、B、又はCの少なくとも1つ」、「A、B、及びCの少なくとも1つ」、「A、B、C、又はこれらの組み合わせ」等のコンビネーションは、Aのみ、Bのみ、Cのみ、AとB、AとC、BとC、又はAとBとCであってよく、各組み合わせは1種以上の部材A、B、又はCを含み得る。特許請求の範囲に明示されているか否かにかかわらず、本明細書の開示は公益を意図したものではない。

20

【0041】

本明細書において、「約 (about)」という語は、ある値の±5%の範囲内であることを意味し、任意に±4%の範囲内であり、任意に±3%の範囲内であり、任意に±2%の範囲内であり、任意に±1%の範囲内であり、任意に±0.5%の範囲内であり、任意に±0.1%の範囲内であり、任意に±0.01%の範囲内である。

30

【0042】

本発明の構成及び実施についての完全な開示と記述を当業者に提供するために、以下に実施例を示す。これら実施例は発明者が発明と認識する範囲を限定するものではない。また、以下の記述は実際に行った全ての実験を示しているわけではなく、下記の実験しか行っていないことを意味するわけでもない。各数値 (例えば量、寸法等の数値) の正確性を確保するよう努めたが、ある程度の実験誤差や偏差は生じ得る。

【0043】

実施例

実施例 I : Cu_3N - Cu ナノ粒子の2段階調製

ホットプレート上で180 で30分間、60mgの酢酸銅水和物 (99.99%) 及び200mgのテトラデシルアミン (TDA、>96%) を2mLの1-オクタデセン (98%) に溶解させ、イオン溶液を調製した。この加熱中、TDAは (約38 ~ 40 で) 熔融し、銅原子に配位した。これにより青色の Cu - TDA 錯体を含む原液が得られた。このイオン溶液の銅濃度は約0.03 mol/Lであった。

40

【0044】

アルゴン気流下、25mL三ツ口フラスコに5.0gのTDAを入れ、20分間脱気し、200 まで急速に加熱した。この加熱したフラスコに2.0mLの上記原液を素早く注入した。200 で60分間反応させ、100 まで自然冷却した。5mLのエタノールをフラスコに注入し、反応混合物を5mLのヘキサン中に分散させ、2000rpmで2分間遠心分離して、ナノ粒子を精製した。上清を除去した後、計5mLのヘキサンを沈

50

殿物に添加し、混合物を3000rpmで5分間遠心分離した。この洗浄を2回繰り返して、未反応の前駆体及び界面活性剤を除去した。特性評価を行うまで、得られたCu₃N-Cuナノ粒子をヘキサン中で保存した。

【0045】

実施例II：Cu₃N-Cuナノ粒子の2段階調製

TDAに替えてヘキサデシルアミン(HDA、98%)を用いたこと以外は実施例Iと同様の手順を行った。

【0046】

実施例III：Cu₃N-Cuナノ粒子の2段階調製

TDAに替えてオクタデシルアミン(ODA、98%)を用いたこと以外は実施例Iと同様の手順を行った。

10

【0047】

実施例IV：Cu₃N-Cuナノ粒子の2段階調製

フラスコを200ではなく220まで加熱したこと以外は実施例Iと同様の手順を行った。

【0048】

実施例V：Cu₃N-Cuナノ粒子の2段階調製

フラスコを200まで加熱し、この温度で60分間ではなく40分間保持したこと以外は実施例Iと同様の手順を行った。

【0049】

20

実施例VI：Cu₃N-Cuナノ粒子の2段階調製

フラスコを200まで加熱し、この温度で60分間ではなく120分間保持したこと以外は実施例Iと同様の手順を行った。

【0050】

実施例VII：Cu₃N-Cuナノ粒子の2段階調製

酢酸銅水和物の量を原液が0.06mol/Lの銅を含有するように変更したこと以外は実施例Iと同様の手順を行った。

【0051】

実施例VIII：Cu₃N-Cuナノ粒子の2段階調製

酢酸銅水和物の量を原液が0.12mol/Lの銅を含有するように変更したこと以外は実施例Iと同様の手順を行った。

30

【0052】

実施例IX：Cu₃N-Cuナノ粒子の1段階調製

アルゴン気流下、25mL三口フラスコに5.0gのTDA(TDA、>96%)、60mgの酢酸銅水和物(99.99%)、及び2mLのODE(98%)を入れ、脱気した。20分間脱気した後、フラスコを約200まで加熱し、この温度で60分間保持し、100まで自然冷却した。5mLのエタノールをフラスコに注入し、反応混合物を5mLのヘキサン中に分散させ、2000rpmで2分間遠心分離して、ナノ粒子を精製した。上清を除去した後、計5mLのヘキサンを沈殿物に添加し、混合物を3000rpmで5分間遠心分離した。この洗浄を2回繰り返して、未反応の前駆体及び界面活性剤を除去した。特性評価を行うまで、得られたCu₃N-Cuナノ粒子をヘキサン中で保存した。

40

【0053】

実施例X：Cu₃N-Cuナノ粒子の1段階調製

フラスコを200ではなく約220まで加熱したこと以外は実施例IXと同様の手順を行った。

【0054】

実施例XI：Cu₃N-Cuナノ粒子の1段階調製

酢酸銅水和物に替えて酢酸銅(I)(97%)を用いたこと以外は実施例IXと同様の手順を行った。

50

【 0 0 5 5 】

実施例 X I I : C u₃N - C u ナノ粒子の 1 段階調製

酢酸銅水和物に替えて酢酸銅 (I) (9 7 %) と銅アセチルアセトナート (9 9 %) の混合物を用いたこと以外は実施例 I X と同様の手順を行った。

【 0 0 5 6 】

比較例 I : C u ナノ粒子の調製

フラスコを 2 0 0 ではなく 2 4 0 まで加熱したこと以外は実施例 I と同様の手順を行った。

【 0 0 5 7 】

比較例 I I : C u ナノ粒子の調製

フラスコを 2 0 0 ではなく 2 8 0 まで加熱したこと以外は実施例 I と同様の手順を行った。

【 0 0 5 8 】

比較例 I I I : C u ナノ粒子の 2 段階調製

フラスコを 2 0 0 まで加熱し、この温度で 6 0 分間ではなく 2 0 分間保持したこと以外は実施例 I と同様の手順を行った。

【 0 0 5 9 】

比較例 I V : C u ナノ粒子の調製

T D A に替えてドデシルアミン (D D A 、 9 8 %) を用いたこと以外は実施例 I と同様の手順を行った。

【 0 0 6 0 】

比較例 V : C u ナノ粒子の 1 段階調製

フラスコを 2 0 0 ではなく約 2 4 0 まで加熱したこと以外は実施例 I X と同様の手順を行った。

【 0 0 6 1 】

実施例 X I I I : ナノ粒子の特性評価

電子源として電界エミッターを使用し、走査型電子顕微鏡 (S E M 、 F E I 製 Q U A N T A F E G 6 5 0) を用いてナノ粒子の表面モルホロジーを調べた。S E M 上にエネルギー分散分光 (E D S) システムを設け元素分析を行った。管電圧 4 0 k V 及び電流 4 0 m A の条件で C u K 線を使用し、B r u k e r D 8 アドバンス X 線回折装置を用いて X 線回折 (X R D) パターンを得た。

【 0 0 6 2 】

ガスクロマトグラフ (島津製作所製 G C 1 7 A) を用いて気体生成物の濃度を分析した。熱伝導度検出器 (H₂ 用) 及びフレームイオン化検出器 (C O 用) を用いて分離した気体生成物を分析した。高速液体クロマトグラフ (H P L C 、サーモサイエンティフィック製 D i o n e x U l t i M a t e 3 0 0 0 U H P L C +) を用いて液体生成物を分析した。

【 0 0 6 3 】

ポテンショスタット (V e r s a S T A T M C) を用いて、アニオン交換膜 (S e l e m i o n A M V) で分離した 2 コンパートメント (t w o c o m p a r t m e n t) 電気化学セル中で、電気化学的 C O₂ 還元実験を行った。白金板対電極とリークフリー A g / A g C l 参照電極 (I n n o v a t i v e I n s t r u m e n t s 、直径 2 . 0 m m) を三電極構造に用いた。ガラス状炭素電極 (A l f a A e s a r 、直径 1 . 0 c m²) 上に 1 . 0 μ g の C u ナノ粒子又は C u₃N - C u ナノ粒子 (ヘキサン中に分散) をドロップキャストし、アルゴン下室温で乾燥して、作用電極を製造した。作用電極コンパートメントと対電極コンパートメントにはそれぞれ 2 . 0 m L の電解質を保持し、気体生成物を測定するために作用コンパートメントを封止した。本研究では、式 $E (v s R H E) = E (v s A g / A g C l) + 0 . 2 0 5 V + 0 . 0 5 9 1 \times p H$ によって、全ての電位を R H E 基準に変換した。C O₂ で飽和した 0 . 0 5 M の K₂C O₃ (p H 7 . 5) を用いて、0 . 1 M の K H C O₃ 電解質を調製した。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 4 】

実施例 X I I I (a) : ナノ粒子の構造的・特性評価及び組成的特性評価

実施例 I 及び比較例 I でそれぞれ調製した Cu_3N - Cu ナノ粒子及び Cu ナノ粒子の構造的・特性評価及び組成的特性評価を図 4 に示す。具体的には、実施例 I で調製した約 80 nm の平均直径を有する枝状ナノ粒子の SEM 像を図 4 D に示す。この枝状ナノ粒子の EDX マッピング像を図 4 F に示す。図 4 F から分かるように、この EDX マッピング像は、銅が多いものの、枝状構造に沿って銅と窒素の両方が存在することを明確に示している。反応系には TDA 以外に窒素源が存在しなかったことから、TDA 分子が唯一の窒素原子源であったと言える。窒素原子は容易に銅ナノ結晶表面に配位するため、TDA 分子のアミン官能基は粒子の過成長を制限するリガンドとして作用すると考えられる。

10

【 0 0 6 5 】

一方、図 4 A に示すように、比較例 I で調製した枝状ナノ粒子の SEM 像からは、このナノ粒子が銅のみからなることが分かる。このナノ粒子の EDX マッピング像を図 4 C に示す。

【 0 0 6 6 】

図 4 B 及び図 4 E は、それぞれ Cu ナノ粒子クラスター及び Cu_3N - Cu ナノ粒子クラスターを示している。

【 0 0 6 7 】

実施例 X I I I (b) : ナノ粒子の元素特性評価

実施例 I、実施例 I V、比較例 I、及び比較例 I I で調製したナノ粒子の XRD の比較を図 5 に示す。図 5 から分かるように、反応温度は生成物の相特性に有意な影響を及ぼす。

20

【 0 0 6 8 】

特に、低い反応温度（実施例 I の 200 ）では、 Cu と Cu_3N の両方の相が得られた。このことから、TDA の窒素原子が表面銅原子と反応し、 Cu_3N 相を形成したことが分かる（図 4 D ~ 図 4 F 参照）。TDA 分子中の C - N 結合が開裂することで、銅結晶セルに窒素原子がドーピングされたと考えられる。

【 0 0 6 9 】

温度を 220 （実施例 I V）まで上げると、 Cu_3N 相の割合が低下し、 Cu 相の量が増加した。このことから、反応温度がナノ粒子表面での C - N 結合切断に影響を及ぼしたことが分かる。

30

【 0 0 7 0 】

より高い反応温度（比較例 I の 240 及び比較例 I I の 280 ）では、純 Cu 相が得られた。この結果から、240 を超える温度では窒素ドーピング反応が起こらないことが示唆された。

【 0 0 7 1 】

TDA の熱力学特性に基づき、低い反応温度では、より多くの TDA 分子が銅ナノ粒子表面に付着し、粒子成長を制限したことに加えて、銅結晶セルにドーピングされる窒素源を提供したと考えられる。一方、高い温度では、TDA 分子が容易に銅ナノ粒子表面から脱離し、十分な数の TDA 分子が銅ナノ粒子の表面銅原子と反応しなかったため、純銅相のみが形成されたと考えられる。

40

【 0 0 7 2 】

図 6 から分かるように、反応時間もナノ粒子に影響を及ぼす。具体的には、図 6 は、実施例 I、実施例 V、実施例 V I、及び比較例 I I I において、200 でのナノ粒子合成を異なる時間で終了したときの XRD パターンを示している。図 6 から分かるように、反応の初期段階（比較例 I I I の 20 分後の段階）では、生成物全体が Cu 相で占められていた。反応時間を 40 分間（実施例 V）まで延ばすと、 Cu_3N 相が現れた。反応時間をさらに延ばすと（実施例 I の 60 分間及び実施例 V I の 120 分間）、生成物の Cu_3N の組成比が増加した。従って、反応は 2 つの特徴的な段階を経て進行すると結論付けられる。具体的には、第 1 段階では純 Cu 相が生じ、第 2 段階では Cu 相と Cu_3N 相の混合物が生じる。

50

【0073】

図7及び図8から分かるように、イオン溶液中の銅の濃度及びアルキルアミンの種類も、得られるナノ粒子に影響を及ぼす。

【0074】

具体的には、図7は、実施例I、実施例VII、及び実施例VIIで製造したナノ粒子、即ち、それぞれ0.03、0.06、又は0.12 mol/Lの銅を含む溶液を用いて得たナノ粒子のXRDパターンの比較を示している。図7から分かるように、高い銅濃度(0.12 mol/L)では、おそらく核形成と成長が速いため、Cu₃N-Cuナノ粒子は容易に酸化された。一方、低い濃度(0.03及び0.06 mol/L)では、純Cu₃N-Cuナノ粒子が調製された。

10

【0075】

図8は、実施例I、実施例II、及び比較例IVで製造したナノ粒子、即ち、それぞれアルキルアミンとしてTDA、HDA、又はDDAを用いて得たナノ粒子のXRDパターンの比較を示している。図8から分かるように、TDA又はHDAを用いると、Cu₃N-Cuナノ粒子が得られた。しかしながら、DDA系では窒素ドーピング反応は起こらなかった。

【0076】

図9は、実施例IX、実施例X、及び比較例Vで製造したナノ粒子、即ち、それぞれ約200、220、又は240で1段階調製を行って得たナノ粒子のXRDパターンの比較を示している。図9から分かるように、高温での1段階調製の結果は、2段階調製の結果と類似していた(図5等参照)。

20

【0077】

図10及び図11に示すように、酢酸銅水和物に替えて、酢酸銅(I)(図10、実施例XI)又は酢酸銅(I)と銅アセチルアセトナートの混合物(図11、実施例XII)を用いて、Cu₃N-Cuナノ粒子を調製した。

【0078】

実施例XIII(c)：ナノ粒子の電気化学的特性評価

CO₂から生成物への変換の触媒として実施例I及び比較例Iで得たナノ粒子をそれぞれ使用し、これらナノ粒子の電気化学的特性を比較した。

【0079】

具体的には、2コンパートメント電気化学セルの作用コンパートメントに、5 s c c mの速度でCO₂を流した。クロノアンペロメトリーを行う間、セルから流出したガスをGCのサンプリンググループに通し、気体生成物の濃度を分析した。基準キャリブレーションガスから変換係数を算出し、生成物の定量化を行った。その後、HPLCを用いて液体生成物を分析した。各生成物用に作成した検量線に基づき、ソフトウェアを用いて濃度を計算した。各生成物を生成する際に通過した電荷の量を、特定時間又は全実行時間を通して全電荷で割って、ファラデー効率を計算した。本研究の結果を図12に示す。

30

【0080】

具体的には、図12は、比較例Iで調製した純Cuナノ粒子(図4A参照)及び実施例Iで調製したCu₃N-Cuナノ粒子(図4D参照)を用いた、CO₂変換の生成物を示している。これらナノ粒子としては、同じサイズを有するものを使用した。

40

【0081】

図12から分かるように、水素が主な生成物であり、Cu₃N-Cuナノ粒子を用いると-1.05 VでのFEは59%であり、Cuナノ粒子を用いると72%であった。Cu₃N-Cuナノ粒子を用いた場合、エタノール還元生成物は検出されなかった。加えて、C1生成物(即ち、CO及びギ酸)については、Cu₃N-Cuナノ粒子を用いた場合、Cuナノ粒子を用いた場合よりもFEが高かった。これら2種類の触媒(Cuナノ粒子及びCu₃N-Cuナノ粒子)が類似の寸法を有することを考慮すると、Cu₃N-Cuナノ粒子の高い選択性は、その特徴的な表面構造に由来すると考えられる。

50

【図面】
【図 1】

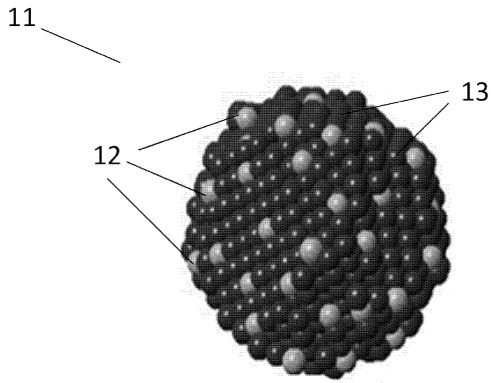


FIG. 1

【図 2】

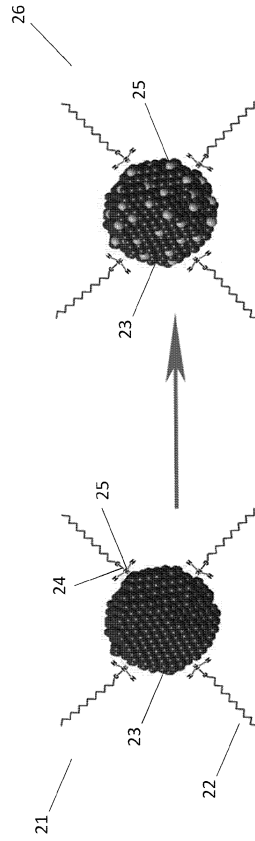


FIG. 2

【図 3】

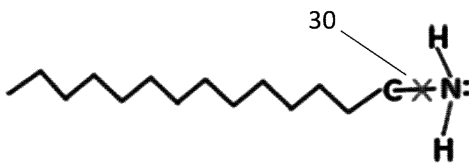


FIG. 3

【図 4 A】

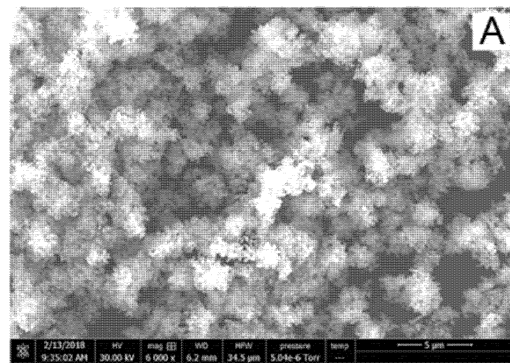


FIG. 4A

10

20

30

40

50

【 4 B 】

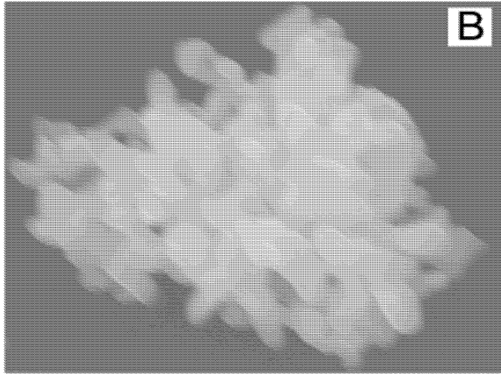


FIG. 4B

【 4 C 】

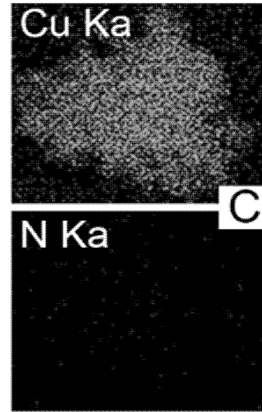


FIG. 4C

10

20

【 4 D 】

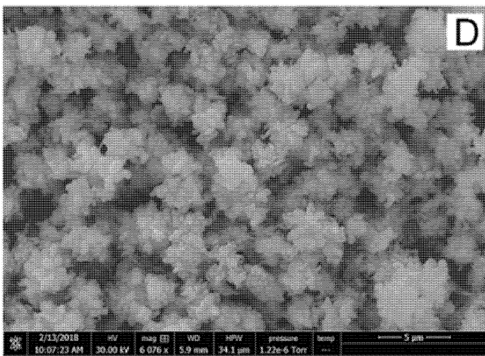


FIG. 4D

【 4 E 】

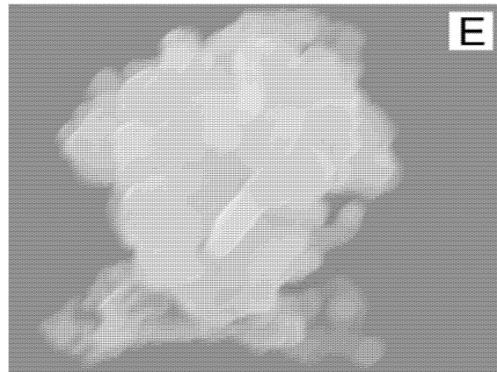


FIG. 4E

30

40

50

【 図 4 F 】

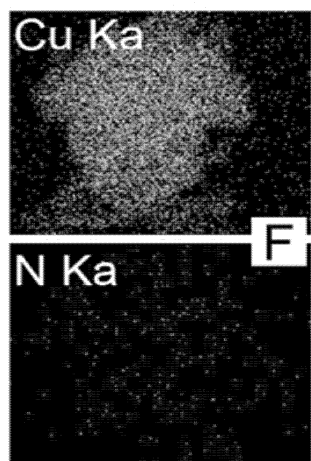


FIG. 4F

【 図 5 】

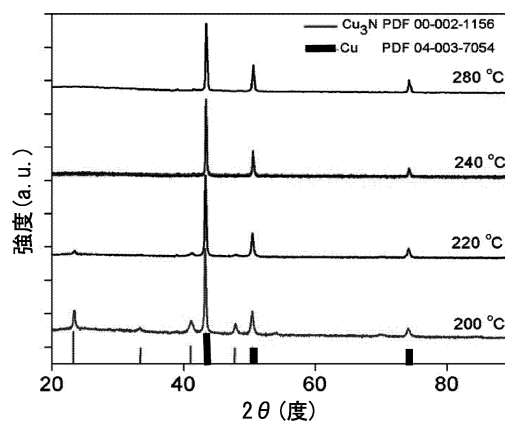


FIG. 5

10

20

【 図 6 】

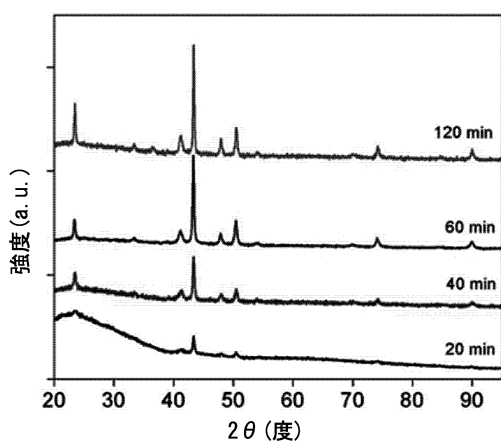


FIG. 6

【 図 7 】

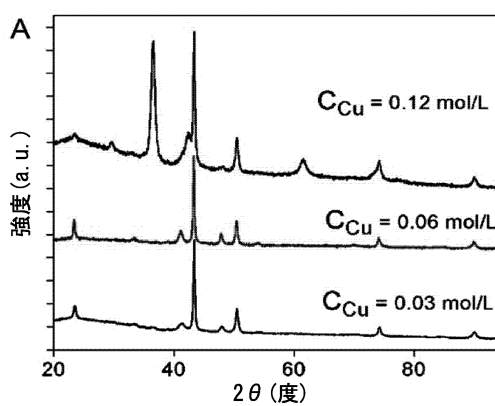


FIG. 7

30

40

50

【 図 8 】

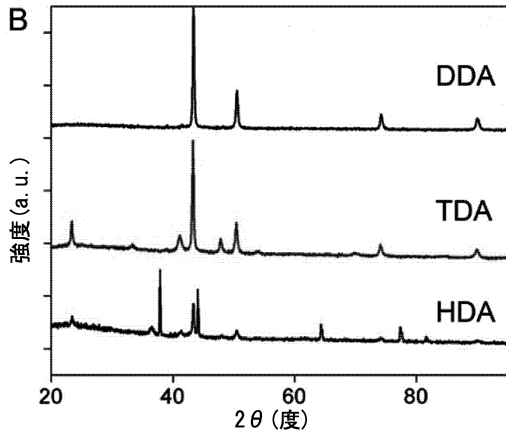


FIG. 8

【 図 9 】

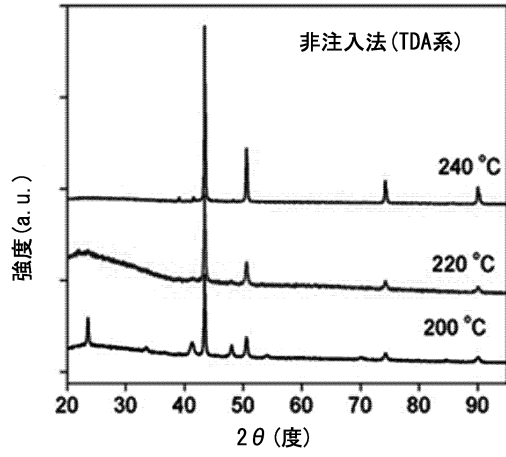


FIG. 9

【 図 1 0 】

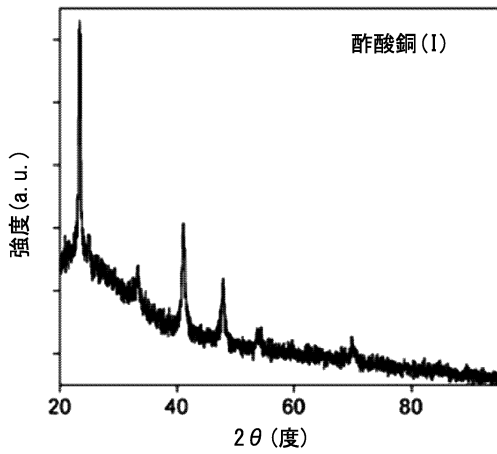


FIG. 10

【 図 1 1 】

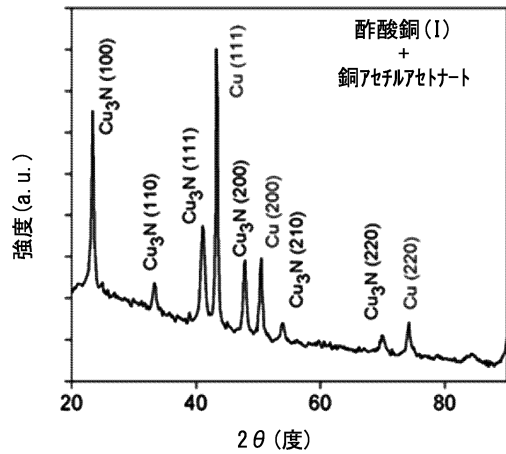


FIG. 11

10

20

30

40

50

【 図 1 2 】

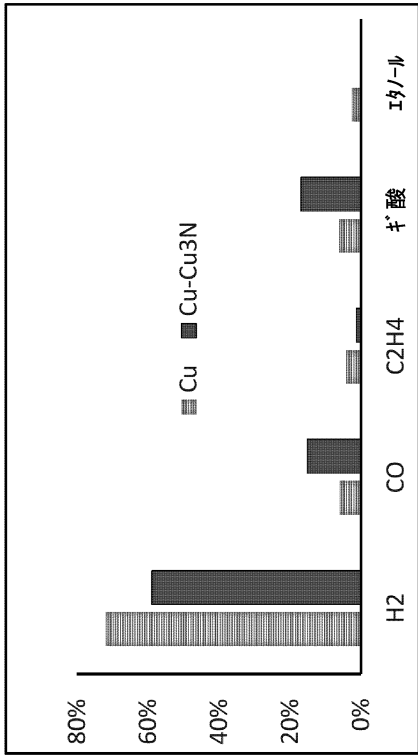


FIG. 12

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

C 0 7 C	53/02	(2006.01)	C 0 7 C	53/02	
B 8 2 Y	30/00	(2011.01)	B 8 2 Y	30/00	
B 8 2 Y	40/00	(2011.01)	B 8 2 Y	40/00	
C 0 7 B	61/00	(2006.01)	C 0 7 B	61/00	3 0 0

(72)発明者 シュタン チェン

アメリカ合衆国、オハイオ州 4 3 0 6 7、レイモンド、ステイト ルート 7 3 9 2 1 0 0 1、
ホンダ パテント アンド テクノロジーズ ノース アメリカ エルエルシー内

(72)発明者 グガン チェン

アメリカ合衆国、オハイオ州 4 3 0 6 7、レイモンド、ステイト ルート 7 3 9 2 1 0 0 1、
ホンダ パテント アンド テクノロジーズ ノース アメリカ エルエルシー内

審査官 安齋 美佐子

(56)参考文献

特開 2 0 0 8 - 0 5 7 0 4 1 (J P , A)
 特開 2 0 1 2 - 1 8 4 4 5 1 (J P , A)
 特開 2 0 0 9 - 0 8 4 6 7 7 (J P , A)
 中国特許出願公開第 1 0 2 9 4 1 3 5 0 (C N , A)
 Chem.Commun. , 2011年 , vol.47 , p.3604-3606

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4
 C 0 7 C 1 / 0 0 - 4 0 9 / 4 4
 B 8 2 Y 3 0 / 0 0
 B 8 2 Y 4 0 / 0 0
 C 0 7 B 6 1 / 0 0