

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5764573号
(P5764573)

(45) 発行日 平成27年8月19日(2015. 8. 19)

(24) 登録日 平成27年6月19日(2015. 6. 19)

(51) Int.Cl.

F I

C 2 5 B 11/08 (2006. 01)

H O 1 M 4/90 (2006. 01)

H O 1 M 4/96 (2006. 01)

B O 1 J 35/02 (2006. 01)

B O 1 J 31/02 (2006. 01)

C 2 5 B 11/08 A

H O 1 M 4/90 Z

H O 1 M 4/90 M

H O 1 M 4/96 B

B O 1 J 35/02 H

請求項の数 3 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-543678 (P2012-543678)
 (86) (22) 出願日 平成22年12月14日(2010. 12. 14)
 (65) 公表番号 特表2013-514457 (P2013-514457A)
 (43) 公表日 平成25年4月25日(2013. 4. 25)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2010/069604
 (87) 国際公開番号 W02011/073179
 (87) 国際公開日 平成23年6月23日(2011. 6. 23)
 審査請求日 平成25年12月12日(2013. 12. 12)
 (31) 優先権主張番号 102009058832. 9
 (32) 優先日 平成21年12月18日(2009. 12. 18)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 512137348
 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
 Bayer Intellectual Property GmbH
 ドイツ40789モンハイム・アム・ライン、アルフレート・ノーベル・シュトラッセ10番
 (74) 代理人 100114188
 弁理士 小野 誠
 (74) 代理人 100119253
 弁理士 金山 賢教
 (74) 代理人 100124855
 弁理士 坪倉 道明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ性媒体における電気化学酸素還元法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

10を越えるpHを有するアルカリ性媒体中での酸素の電気化学還元法であって、2～60重量%の割合で表面に存在する1～15nmの範囲の平均粒度を有する金属ナノ粒子を含む窒素ドーパカーボンナノチューブ(NCNT)を含む触媒の存在下で行い、前記金属ナノ粒子は銀ナノ粒子であることを特徴とする、方法。

【請求項 2】

請求項1に記載の方法における使用のための触媒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0.5重量%の窒素の割合を有する窒素ドーパカーボンナノチューブ(NCNT)の、第1溶媒における懸濁液(A)としての供給工程、
 b) 第2溶媒における金属ナノ粒子の懸濁液(B)の供給工程、
 c) 懸濁液(A)および(B)を混合して懸濁液(C)を与える工程、および
 d) 金属ナノ粒子が添加された窒素ドーパカーボンナノチューブ(NCNT)の、懸濁液(C)からの分離工程

を含むことを特徴とする、方法。

【請求項 3】

10を越えるpHを有するアルカリ性媒体における酸素の電気化学還元のための、表面に銀ナノ粒子が添加された窒素ドーパカーボンナノチューブ(NCNT)の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、表面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を含む触媒を用いる、酸素のアルカリ性媒体中における電気化学還元法に関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、カーボンナノチューブは、少なくとも1991年にIijimaにより記載されて以来(S. Iijima, Nature 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「カーボンバンブー」、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。

10

【0003】

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。

20

【0004】

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ブすることも可能である。

【0005】

窒素ドーブ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。

【0006】

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。

30

【0007】

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。

【0008】

この種の触媒法、特に流動床法は、DE102006017695A1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ブをもたらず出発物質の使用は開示されていない。

40

【0009】

目的とされる窒素ドーブ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、WO2009/080204に開示される。WO2009/080204には、該方法により製造される窒素ドーブカーボンナノチューブ(NCNT)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。窒素ドーブカーボンナノチューブ(NCNT)に引き続き添加するための方法は、開示されない。WO2009/080204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。

50

【0010】

しかしながら、WO2009/080204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(NCNT)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リストは、Fe、Ni、Cu、W、V、Cr、Sn、Co、MnおよびMo、および場合により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。しかしながら、窒素ドーピングカーボンナノチューブ(NCNT)へ上記触媒物質を表面添加することは、窒素ドーピングカーボンナノチューブが触媒物質上で形成されないので開示されない。

【0011】

さらに、WO2009/080204は、窒素が、窒素ドーピング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を、引き続いて、表面上に銀で充填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によるそ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。

【0013】

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、従って窒素ドーピング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。さらに、Yan等は、これらの添加カーボンナノチューブを、触媒として、アルカリ性媒体中で酸素の電気化学還元において用いることができることを開示しない。

【0014】

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。

【0015】

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せず、プラチナまたはルテニウム金属ナノ粒子を添加した得られる窒素含有カーボンナノチューブを、酸素のアルカリ性媒体中における電気化学還元のための方法に用いることができることを開示しない。

【0016】

独国特許出願DE102008063727は、分子酸素の、二重に負に帯電した酸素イオンへの8以上のpHを有する溶液中での電気化学還元を可能とし、分子酸素を、上記溶液中でビリジンおよび第4級窒素の割合を有する窒素ドーピングカーボンナノチューブ(NCNT)と接触させる、アルカリ性媒体における分子酸素の還元法を記載する。

【0017】

DE 10 200 806 372 7 および該出願に記載の先行技術の更なる文献から、窒素ドーブカーボンナノチューブの使用は、酸素の還元との関連において、酸素の工業的に有利な還元を可能とすることができることが見られる。しかしながら、関連した技術上の問題は未だ、完全に理解されおよび／または解決されたように見えない。

【0018】

しかしながら、DE 10 200 806 372 7 は、これらの窒素ドーブカーボンナノチューブ (NCNT) が、金属ナノ粒子を表面上に添加することができる、酸素のアルカリ性媒体における窒素ドーブカーボンナノチューブ (NCNT) の存在下での還元法を開示しない。

【先行技術文献】

10

【特許文献】

【0019】

【特許文献1】独国特許出願公開第102006017695号明細書

【特許文献2】国際公開第2009/080204号パンフレット

【特許文献3】国際公開第2008/138269号パンフレット

【特許文献4】独国特許第102008063727号明細書

【非特許文献】

【0020】

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

20

【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】

【発明が解決しようとする課題】

【0021】

30

従って、先行技術によれば、窒素ドーブカーボンナノチューブ (NCNT) の優位性を完全に利用する酸素の電気化学還元のための特に有効な方法の提供は、未解決課題である。

【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、2～60重量%の割合で表面に存在する1～15nmの範囲の平均粒度を有する金属ナノ粒子を含む窒素ドーブカーボンナノチューブ (NCNT) を含む触媒の存在下で行うことを特徴とする、10を超えるpHを有するアルカリ性媒体中での酸素の電気化学還元法により解決することができることを見出した。

40

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】図1は、実施例6からの実施例1による触媒のTEM試験の結果を示す。

【図2】図2は、実施例6からの実施例2による触媒のTEM試験の結果を示す。

【図3】図3は、実施例6からの実施例3による触媒のTEM試験の結果を示す。

【図4】図4は、実施例7および8による実施例1～3からの触媒を用いる本発明の方法の測定の結果を示す。Ag/AgCl参照電極に関して還元電流(I)対適用電圧(U)の曲線を示し、いずれの場合にも -10^{-4} Aの還元電流でのx軸上の電圧である。

【図5】図5は、実施例3および4による触媒を用いる本発明によらない方法(3-4)と比較した、実施例1および2による触媒を用いる本発明による方法(1-2)のための

50

1モルの酸素の還元のための過電圧（U）の比較を示す。

【発明を実施するための形態】

【0024】

本発明の方法における触媒の構成成分として用いる窒素ドーブカーボンナノチューブ（NCNT）は、通常、少なくとも0.5重量%の窒素の割合を有する。用いる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】

本発明の方法において触媒の構成成分として用いる窒素ドーブカーボンナノチューブ（NCNT）に存在する窒素を、窒素ドーブカーボンナノチューブ（NCNT）の黒鉛層中に組み込まれ、および好ましくは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。

10

【0026】

しかしながら、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。

【0027】

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。

20

【0028】

しかしながら、該方法は、特に好ましくは、少なくとも40モル%の窒素がピリジン窒素である窒素ドーブカーボンナノチューブ（NCNT）を含む触媒を用いて行う。

【0029】

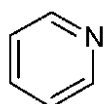
該触媒の窒素ドーブカーボンナノチューブ中におけるピリジン窒素の割合は、極めて特に好ましくは少なくとも50mol%である。

【0030】

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）：

30

【化1】



(I)

に示す。

【0031】

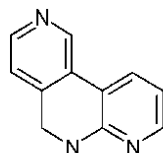
しかしながら、用語ピリジン窒素とは、上記図（I）に示されるヘテロ環式化合物の芳香族形態だけでなく、同じ実験式で示される単一または多重飽和化合物のことでもある。

40

【0032】

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)

50

に示す。

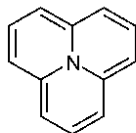
【 0 0 3 3 】

図 (I I) 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。

【 0 0 3 4 】

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 (I I I) :

【 化 3 】



(III)

10

に示される多環式化合物の構成成分であり得る。

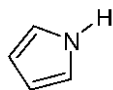
【 0 0 3 5 】

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 (N C N T) 中の窒素を表す。

【 0 0 3 6 】

本発明におけるピロール窒素の例を、図 (I V) :

【 化 4 】



(IV)

20

に示す。

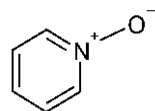
【 0 0 3 7 】

「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。

【 0 0 3 8 】

本発明の目的のために、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図 (V) :

【 化 5 】



(V)

30

に示す。

【 0 0 3 9 】

図 (V) からは、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が見られる。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。

【 0 0 4 0 】

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。

40

50

【0041】

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（NCNT）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。

【0042】

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、特に用いる触媒の窒素ドーブカーボンナノチューブ（NCNT）において、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金属ナノ粒子と相乗的に働いて、酸素のアルカリ性媒体における電気化学還元を触媒することが見出されたので、特に有利である。

【0043】

理論に縛られることを望むものではないが、窒素ドーブカーボンナノチューブ（NCNT）のピリジン窒素基とナノチューブの表面上の金属ナノ粒子の間の分子間相互作用が、予想より強力に本発明の方法において酸素の還元を触媒するように思われる。

【0044】

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。

【0045】

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。

【0046】

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。

【0047】

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。

【0048】

金属ナノ粒子は、極めて特に好ましくは銀（Ag）から構成される。

【0049】

金属ナノ粒子の平均粒度は、好ましくは2～5nmの範囲である。

【0050】

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。

【0051】

表面上に2～60重量%の割合で1～15nmの範囲の平均粒度を有する金属ナノ粒子を含む窒素ドーブカーボンナノチューブ（NCNT）を含み、本発明の方法に用いる触媒は、通常、少なくとも以下の工程：

- a) 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、第1溶媒中の懸濁液（A）としての供給、
 - b) 第2溶媒中の金属ナノ粒子の懸濁液（B）の供給工程、
 - c) 懸濁液（A）および（B）を混合して懸濁液（C）を与える工程、および
 - d) 金属ナノ粒子が添加された窒素ドーブカーボンナノチューブの、懸濁液（C）からの分離工程
- を含むことを特徴とする方法により得られる。

【0052】

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、WO2009/080204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。

【0053】

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ピング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ピングカーボンナノチューブ(NCNT)である。

【0054】

本発明の第2の好ましい実施態様では、これらは、窒素ドーピング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40モル%、好ましくは少なくとも50モル%のピリジン窒素の割合を有する窒素ドーピングカーボンナノチューブ(NCNT)である。

【0055】

該方法の工程b)による懸濁液は、通常、金属塩を含有する溶媒(A)を工程b1)において供給し、次いで工程b2)において懸濁液(B)を与えるように溶媒(A)中の金属塩を金属ナノ粒子へ還元することにより得られる。

【0056】

溶媒(A)における金属塩の上記還元は、形成される金属ナノ粒子の凝集を防止するコロイド安定剤の存在または不存在下で生じさせることができる。該還元は、好ましくは、上記コロイド安定剤の存在下で行う。

【0057】

適当なコロイド安定剤は、通常、アミン、カルボン酸、チオール、ジカルボン酸、上記化合物の塩およびスルホキシドからなる群から選択されるコロイド安定剤である。

【0058】

好ましいのは、ブチルアミン、デカン酸、ドデシルアミン、ミリスチン酸、ジメチルスルホキシド(DMSO)、オルトトルエンチオールおよびクエン酸ナトリウムからなる群から選択されるコロイド安定剤である。

【0059】

工程b1)による溶媒(A)における金属塩は、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。

【0060】

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。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銀(Ag)である。

【0061】

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。

【0062】

金属塩は、通常、1~1000ミリモル/Lの濃度で溶媒(A)中に存在する。

【0063】

触媒を製造するための本発明の方法の工程a)およびb)における第1および第2溶媒は、水、アルコール、トルエン、シクロヘキサン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、キシレンおよびこれらの混合物からなる群から独立して選択することができる。

【0064】

上記リストからのアルコールは、一価または多価アルコールであってよい。多価アルコールの可能性のある例は、エチレングリコール、グリセロール、ソルビトールおよびイノシトールである。多価アルコールは、ポリエチレングリコールのようなポリマーアルコールであってもよい。

【0065】

本発明の方法の工程 b 2) における還元は、通常、ホウ化水素ナトリウム、ヒドラジン、クエン酸ナトリウム、エチレングリコール、メタノール、エタノールおよび更なるホウ化水素からなる群から選択される化学還元剤 (R) を用いて行う。

【 0 0 6 6 】

触媒を製造するための方法の好ましい更なる発展において行われる工程 b 3) では、液体 (本質的に工程 b 1) および b 2) からの溶媒) を、形成された金属ナノ粒子から分離し、次いで金属ナノ粒子を、本発明の方法の工程 b) に示される第 2 溶媒中に取り込む。

【 0 0 6 7 】

触媒を製造するための方法の上記好ましい更なる発展を行わない場合には、上記液体は、第 2 溶媒を形成する。

10

【 0 0 6 8 】

触媒を製造するための本発明の方法の工程 a) および b) における第 1 および第 2 溶媒は、水、アルコール、トルエン、シクロヘキサン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、キシレンおよびこれらの混合物からなる群から独立して選択することができる。

【 0 0 6 9 】

上記リストからのアルコールは、一価または多価アルコールであってよい。多価アルコールの可能性のある例は、エチレングリコール、グリセロール、ソルビトールおよびイノシトールである。

【 0 0 7 0 】

多価アルコールは、ポリエチレングリコールのようなポリマーアルコールであってもよい。

20

【 0 0 7 1 】

好ましくは、第 1 溶媒および第 2 溶媒が、少なくとも部分的に同一である。

【 0 0 7 2 】

本発明の方法の工程 d) 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。

【 0 0 7 3 】

更に、本発明は、10 を越える pH を有するアルカリ性媒体における酸素の電気化学還元のための、表面に金属ナノ粒子が添加された窒素ドーブカーボンナノチューブ (N C N T) の使用を提供する。

30

【 0 0 7 4 】

上記使用の優位性は、本発明の方法と関連して上述した。そこで記載した方法の好ましい変法は、同様に、本発明による使用に用いることができる。

【 0 0 7 5 】

本発明の方法および該方法のために製造された金属ナノ粒子を含む窒素ドーブカーボンナノチューブ (N C N T) を含む触媒を、以下に幾つかの実施例を用いて説明するが、該実施例は、本発明の範囲を制限するものと解釈されない。

【 0 0 7 6 】

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。

40

【 0 0 7 7 】

図 1 は、実施例 6 からの実施例 1 による触媒の T E M 試験の結果を示す。

【 0 0 7 8 】

図 2 は、実施例 6 からの実施例 2 による触媒の T E M 試験の結果を示す。

【 0 0 7 9 】

図 3 は、実施例 6 からの実施例 3 による触媒の T E M 試験の結果を示す。

【 0 0 8 0 】

図 4 は、実施例 7 および 8 による実施例 1 ~ 3 からの触媒を用いる本発明の方法の測定の結果を示す。A g / A g C l 参照電極に関して還元電流 (I) 対適用電圧 (U) の曲線を示し、いずれの場合にも -10^{-4} A の還元電流での x 軸上の電圧である。

50

【0081】

図5は、実施例3および4による触媒を用いる本発明によらない方法(3-4)と比較した、実施例1および2による触媒を用いる本発明による方法(1-2)のための1モルの酸素の還元のための過電圧(U)の比較を示す。

【実施例】

【0082】

実施例1：本発明の方法に用いることができる触媒の製造

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。

10

【0083】

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。

【0084】

得られた幾つかの窒素ドーブカーボンナノチューブを、実施例5により試験した。窒素ドーブカーボンナノチューブの800mgの量を、100mLのシクロヘキサン中へ導入し、超音波(超音波浴、35kHz)で15分間処理した。

【0085】

銀ナノ粒子の懸濁液を、まず22.7g(131.4ミリモル)のデカン酸(>99%、Acros Organics)および30g(131.4ミリモル)のミリスチン酸(>98%、Fluka)を500mLのトルエン(>99.9%、Merck)中に溶解することにより得た。これに、25mLの脱イオン水中に溶解した22.3g(131.4ミリモル)の硝酸銀(>99%、Roth)を添加した。添加後、該混合物を5分間攪拌した。

20

【0086】

次いで19.2g(263ミリモル)のn-ブチルアミン(>99.5%、Sigma-Aldrich)を、液滴状に3分間にわたり攪拌しながら添加した。次いで40mLの氷冷脱イオン水中に予め溶解した1.24g(32.9ミリモル)のホウ化水素ナトリウム(>98%、Acros Organics)を、15分間にわたり攪拌しながら反

30

【0087】

室温にて4時間、攪拌を継続した後、用いたトルエンの体積を基準に7倍過剰のアセトン(>99.9%、Kraemer & Martin GmbH)を、溶液から固体の沈殿を生じさせながら添加し、次いで該固体をろ過した。

【0088】

得られた湿ったろ過固体を、アセトンで洗浄し、約50にて真空乾燥炉(圧力~10ミリバール)中で2時間、乾燥した。

【0089】

約200mgの乾燥固体を、30mLのシクロヘキサン中で分散し、次いで該分散体を、100mLの窒素ドーブカーボンナノチューブの上記分散体と組み合わせた。

40

【0090】

形成した混合物を、分散媒が完全に脱色し始めるまで攪拌した(<2時間)。

【0091】

次いで該混合物をろ過し(Blue Band丸形フィルター、Schleicher & Schuell)、ろ過ケーキとして得られた触媒を、アセトンで洗浄し、再び50にて真空乾燥炉中(圧力~10ミリバール)で2時間乾燥した。

【0092】

次いで定量元素分析(誘導結合プラズマ発光分析「ICP-OES」、機器：Spectroflame D5140、Spectroから、製造業者の説明書による方法)

50

を行って 19.0 重量%の添加を示す銀含有量を決定した。

【0093】

次いで得られた触媒を、実施例 6 による試験に部分的に通し、実施例 7 による試験に部分的に通した。

【0094】

実施例 2：本発明の方法に用いることができる触媒の製造

窒素ドーブカーボンナノチューブを、反応を 60 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。

【0095】

窒素ドーブカーボンナノチューブを同様に、銀ナノ粒子分散体と混合する前に実施例 5 に記載の試験へ部分的に通した。

【0096】

次いで、再び、銀ナノ粒子を適用するために実施例 1 における処理と同じ処理を行った。銀についての定量元素分析 (ICP-OES) は、添加 5 ~ 20.6 重量%を示した。

【0097】

次いで得られた触媒を、実施例 6 による試験へ部分的に、実施例 7 による試験に部分的に通した。

【0098】

実施例 3：本発明の方法に用いることができない触媒の製造

実施例 1 に記載の実験を、市販のカーボンナノチューブ (Bay Tubes からの Bay Tubes (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。

【0099】

実施例 5 に記載の試験は、市販のカーボンナノチューブ中の窒素構成成分の欠如により行わなかった。

【0100】

銀についての定量元素分析 (ICP-OES) は、20.6 重量%の添加を示した。

【0101】

次いで、得られた触媒を、実施例 6 による試験へ部分的に通し、および実施例 8 による試験へ部分的に通した。

【0102】

実施例 4：本発明の方法に用いることができない更なる触媒の製造

窒素ドーブカーボンナノチューブは、実施例 1 と同様の方法により製造した。実施例 1 に対し、次いで銀ナノ粒子を添加した。こうして得られた触媒を実施例 8 へ通した。

【0103】

実施例 5：実施例 1 および実施例 2 からの触媒の X 線光電子分光法分析 (ESCA)

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における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 (ESCA、機器：ThermoFisher、ESCALab 220iXL、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。

【0104】

【表 1】

試料	実施例 5 による測定値							
	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 _x [モル%]
実施例 1	6.1	51.4	0	21.8	11.3	8.4	4.4	2.7
実施例 2	9.9	42.6	0	13.5	27.2	6.7	6.6	3.4

10

20

30

40

50

【0105】

実施例6：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）試験

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、200kV加速電圧による）下で銀を添加することについて光学的に試験した。

【0106】

実施例1および実施例2による触媒を、それぞれ図1および2に示す。図3は、実施例3による触媒の透過型電子顕微鏡写真を示す。3つの全ての図は、元素分析により決定した約20重量%の高い銀添加を支持する。

10

【0107】

合成中の銀ナノ粒子を安定化するための添加剤の使用の結果、銀の凝集は一般に防止され、平均銀粒度は、3つの全ての実施例について窒素ドープカーボンナノチューブおよび窒素非ドープカーボンナノチューブへの適用後10nm未満である。

【0108】

従って、図4に示される実施例7および8において決定した酸素の電気化学還元のための活性における差異は、炭素担体物質および銀ナノ粒子の間の相乗効果に起因すると考えられる。

【0109】

従って、他方では、銀添加または銀粒度は、異なる活性の原因として除外することができる。

20

【0110】

実施例7：実施例1および2からの触媒を用いる本発明による方法

まず、実施例1または実施例2からの80mgの触媒を50mLのアセトンに分散し、20μLのこの分散体を、いずれの場合にも回転円環板電極（Jaisse Elektronik GmbHから）の研磨電極表面上へ滴下した。

【0111】

アセトンの蒸発後、約10μLの飽和ポリビニルアルコール溶液を、滴下し、固体を固定した。

【0112】

30

次いで実施例1または実施例2による触媒を含む回転円環板電極を、作業電極として3電極（作業電極、対電極および参照電極）を有する実験室電池に用いた。

【0113】

用いた配置は、一般に、当業者に3電極配置として知られている。純粋酸素の気体流を通過させることにより酸素で予め飽和させた水中での1モルNaOH溶液を、作業電極を取り囲む電解質として用いた。

【0114】

市販のAg/AgCl電極（Mettler-Toledoから）を、参照電極として用いた。

【0115】

40

電解質を25℃で維持した。電解質中に分子的に溶解した酸素の還元を、同様に、制御した該温度にて行った。

【0116】

次いで+0.14V～-0.96Vの範囲の作業電極および参照電極の間の電位差を設定し、次いで還元電流曲線を計測した。+0.14V～-0.96Vの上記範囲を5mV/秒にて計測した。

【0117】

回転円環板電極の回転の速度は、3600回転であった。

【0118】

アルカリ性媒体において酸素を還元するための本発明により行った方法の有利な性質を

50

決定するために、 10^{-4} A の電流にて作業電極および参照電極電位差の間の電位差を、いずれの場合にも上記測定により記録したグラフから読み取った。実施例 1、2 および 3 からの触媒を用いる本発明による方法に関する測定のためのグラフを図 4 に示す。

【0119】

参照電極および作業電極の間の電位差は、各電位差を 10^{-4} A の電流に読み取る場合、実施例 1 による触媒を用いる場合、約 -0.116 V であり、実施例 2 による触媒を用いる場合、約 -0.137 V であり、実施例 3 による触媒を用いる本発明によらない方法の場合、約 -0.208 V であることが見られる。

【0120】

実施例 7 および 8 の実験についてこのようにして得られた結果を、図 5 において、各方法において解消すべき標準条件 (23 °C、1013 hPa) 下での 1 N NaOH における Ag / AgCl 参照電極に対する過電圧として再び集約した。

【0121】

(-) 0.116 V または (-) 0.137 V の電位差は、本発明による方法において優勢であることが見られる。これは、本発明の方法では、0.316 V または 0.337 V の過電圧 (Ag / AgCl 参照電極に対して 0.2 V の酸素の還元電位とする) だけが優勢であり、これだけを電流の流れ、従って酸素の還元を得るために解消しなければならないことを意味する。対照的に、0.408 V または 0.36 V の過電圧は、本発明によらない方法において解消される必要がある。従って、単に還元酸素 1 モル当たりの還元エネルギー消費が、本発明による方法において必要となる。

【0122】

実施例 8：実施例 3 および 4 からの触媒を用いる本発明によらない方法

実施例 7 における実験と同一の実験を、実施例 3 および 4 による触媒を用いることを唯一の差異として行った。また、本発明によらない方法の結果は、実施例 7 について上述した通り、図 4 における実施例 3 による触媒について示される。実施例 4 による触媒を用いる本発明によらない方法からの結果は、明確さのために、図 4 にもはや示されない。実施例 7 および 8 についての集約した実験データを、図 5 に示す。実施例 7 の議論において上に示した通り、本発明によらない方法は、結果として酸素の還元のためのより高いエネルギー消費を有することが見られる。

本発明の好ましい態様は、以下を包含する。

[1] 10 を越える pH を有するアルカリ性媒体中での酸素の電気化学還元法であって、2 ~ 60 重量%の割合で表面に存在する 1 ~ 15 nm の範囲の平均粒度を有する金属ナノ粒子を含む窒素ドーブカーボンナノチューブ (NCNT) を含む触媒の存在下で行うことを特徴とする、方法。

[2] 窒素ドーブカーボンナノチューブ (NCNT) は、少なくとも 0.5 重量%の窒素の割合を有することを特徴とする、[1] に記載の方法。

[3] 窒素ドーブカーボンナノチューブ (NCNT) 中の窒素は、ピリジン窒素として少なくとも部分的に存在することを特徴とする、[1] または [2] に記載の方法。

[4] 少なくとも 40 モル%の窒素は、ピリジン窒素であることを特徴とする、[3] に記載の方法。

[5] 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、[1] ~ [4] のいずれかに記載の方法。

[6] 金属ナノ粒子は、銀 (Ag) から構成されることを特徴とする、[5] に記載の方法。

[7] [1] ~ [6] のいずれかに記載の方法における使用のための触媒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 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) の、第 1 溶媒における懸濁液 (A) としての供給工程、

b) 第2溶媒における金属ナノ粒子の懸濁液(B)の供給工程、
 c) 懸濁液(A)および(B)を混合して懸濁液(C)を与える工程、および
 d) 金属ナノ粒子が添加された窒素ドーパカーボンナノチューブ(NCNT)の、懸濁液(C)からの分離工程
 を含むことを特徴とする、方法。

[8] 懸濁液(B)は、

b1) 金属塩を含有する溶媒(A)を供給する工程、および

b2) 次いで溶媒(A)中の金属塩を、金属ナノ粒子へ還元して懸濁液(B)を与える工程

により得られることを特徴とする、[7]に記載の方法。

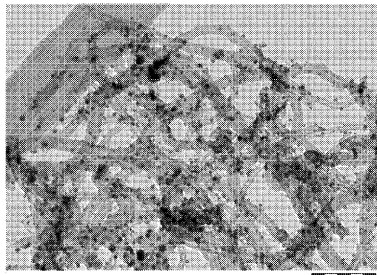
[9] 前記方法の工程a)およびb)による第1溶媒および第2溶媒は、水、アルコール、トルエン、シクロヘキサン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、キシレンおよびこれらの混合物からなる群から独立して選択することを特徴とする、[7]または[8]に記載の方法。

[10] 10を越えるpHを有するアルカリ性媒体における酸素の電気化学還元のための、表面に金属ナノ粒子が添加された窒素ドーパカーボンナノチューブ(NCNT)の使用。

10

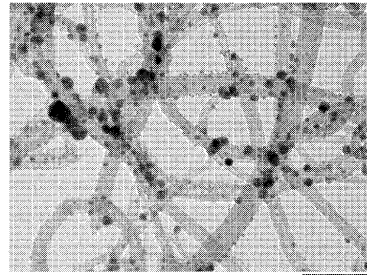
【図1】

Fig. 1



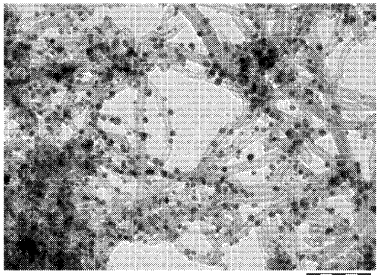
【図3】

Fig. 3



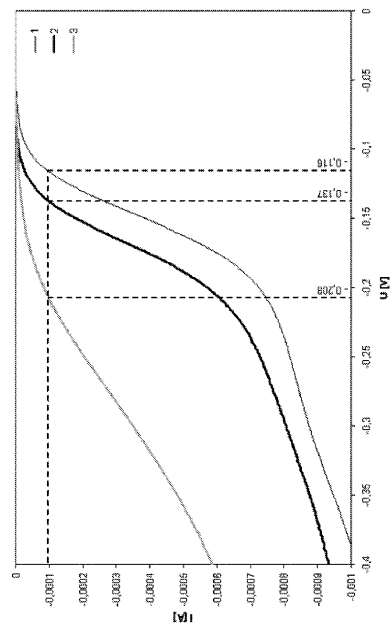
【図2】

Fig. 2



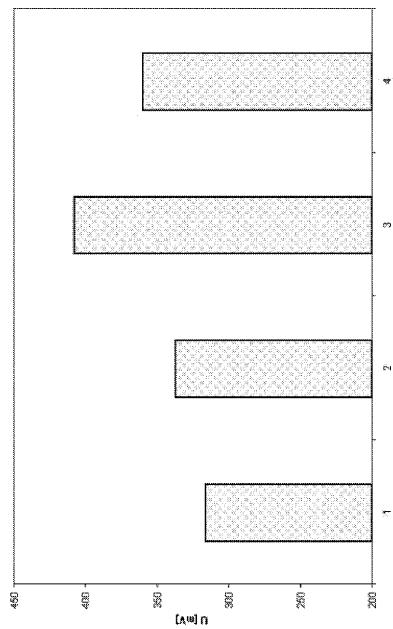
【 図 4 】

Fig. 4



【 図 5 】

Fig. 5



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
B 0 1 J	37/04	(2006.01)	B 0 1 J	31/02 1 0 2 M
B 0 1 J	37/16	(2006.01)	B 0 1 J	37/04 1 0 2
			B 0 1 J	37/16

(74)代理人 100129713
弁理士 重森 一輝

(74)代理人 100137213
弁理士 安藤 健司

(74)代理人 100143823
弁理士 市川 英彦

(74)代理人 100151448
弁理士 青木 孝博

(74)代理人 100183519
弁理士 櫻田 芳恵

(74)代理人 100196483
弁理士 川崎 洋祐

(74)代理人 100185959
弁理士 今藤 敏和

(74)代理人 100146318
弁理士 岩瀬 吉和

(74)代理人 100127812
弁理士 城山 康文

(74)代理人 100081422
弁理士 田中 光雄

(74)代理人 100101454
弁理士 山田 卓二

(74)代理人 100104592
弁理士 森住 憲一

(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１６アー番

(72)発明者 エルザ・カロリネ・シェートリッヒ
ドイツ0 4 1 0 3 ライプツィヒ、ニュルンベルガー・シュトラッセ１７番

審査官 越本 秀幸

(56)参考文献 中国特許出願公開第１０１４８０６１２（ＣＮ，Ａ）
特開２００４－２０７２２８（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２００７／０２３９６４（ＷＯ，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)

C 2 5 B	1 / 0 0 - 1 5 / 0 8
B 0 1 J	2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4
H 0 1 M	4 / 8 6 - 4 / 9 8