

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5417618号
(P5417618)

(45) 発行日 平成26年2月19日(2014.2.19)

(24) 登録日 平成25年11月29日(2013.11.29)

(51) Int. Cl.		F I		
BO1J 23/14	(2006.01)	BO1J 23/14		M
BO1J 21/18	(2006.01)	BO1J 21/18		M
HO1M 4/88	(2006.01)	HO1M 4/88		K

請求項の数 2 (全 9 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2010-134684 (P2010-134684)</p> <p>(22) 出願日 平成22年6月14日 (2010.6.14)</p> <p>(65) 公開番号 特開2012-524 (P2012-524A)</p> <p>(43) 公開日 平成24年1月5日 (2012.1.5)</p> <p>審査請求日 平成24年11月22日 (2012.11.22)</p>	<p>(73) 特許権者 304028726 国立大学法人 大分大学 大分県大分市大字旦野原 700番地</p> <p>(72) 発明者 衣本 太郎 大分県大分市大字旦野原 700番地 国立 大学法人 大分大学内</p> <p>(72) 発明者 長野 敬太 大分県大分市大字旦野原 700番地国立大 学法人大分大学工学部内</p> <p>(72) 発明者 森田 美也子 大分県大分市大字旦野原 700番地国立大 学法人大分大学工学部内</p> <p>審査官 森坂 英昭</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
--	---

(54) 【発明の名称】 金属酸化物担持炭素材料の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

所望の金属を含む金属フッ化物又は金属フッ化物とNH₄基を有する金属フルオロ錯体との水溶液中に炭素材料を分散させると共にその炭素材料表面に金属フッ化物を吸着させた後、その生成物を濾別、洗浄後、ホウ酸水溶液に分散させ、洗浄、乾燥した後、熱処理することを特徴とする金属酸化物担持炭素材料の製造方法。

【請求項 2】

前記金属フッ化物としては、Mを金属元素としてMF₂、MF₄、MF₆で表される金属フッ化物を用いることを特徴とする請求項 1 に記載の金属酸化物担持炭素材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、移動体用、家庭用および宇宙用燃料電池、可逆燃料電池用、直接メタノール形燃料電池、りん酸形燃料電池、アルカリ形燃料電池用電極、電気分解用電極や光触媒、排ガス浄化用触媒等その他化学触媒として広い分野に応用可能な金属酸化物担持炭素材料の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

金属酸化物担持炭素材料の製造に関する従来技術として、ゾル・ゲル法(日本化学会誌 1991(10) pp.p1326~1331, 1991)。又は逆ミセル法で金属酸化物を製造した後、炭素材料

に担持させる方法(Journal of the Electrochemical Society 151 (9), pp.A1477-A1482)。或いは含浸法(特開2005-270864、Applied Catalysis B: Environmental, 17 (3), pp.205-220, 1998)等がある。

【0003】

金属酸化物担持炭素材料の製造方法としては前出の例があるが、ゾル・ゲル法では前駆体に有機物が含まれているため、その除去に高温が必要になり、またそれが燃焼する際の発熱で局所的に高温になることから、凝集や粒成長が促進されるため数ナノメートルから数十ナノメートルの粒径の金属酸化物粒子を得ることは難しい。

【0004】

また逆ミセル法では、金属酸化物を製造した後、炭素材料表面に担持するために多段階必要であり、担持量をコントロールし難い問題点がある。なお、含浸法で製造した例もあるが、その材料の形状等は報告されておらず不明である。

【特許文献1】特開2005-270864、

【非特許文献1】Applied Catalysis B: Environmental, 17 (3), pp. 205-220, 1998

【非特許文献2】日本化学会誌 1991(10)pp. p1326~1331, 1991.

【非特許文献3】Journal of the Electrochemical Society 151 (9), pp. A1477-A1482, 2004.

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

以上の従来技術の問題に対し、本発明では、炭素材料に一旦金属フッ化物を吸着させた後、それを分解させることにより金属酸化物担持炭素材料を製造する方法を提供するものであり、簡便で、特に、数ナノメートルから数十ナノメートルの粒径の金属酸化物粒子を炭素基材表面上に担持できる点が大きな特長である。また、用いる金属源の濃度あるいは吸着過程の時間により担持量をコントロールできる利点がある。さらに、金属フッ化物水溶液を用いるため、製造コストを抑えることができ生産性に優れ、様々な種類の金属酸化物担持炭素材料を製造可能である。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は上記の課題を満足するものでその特徴とすると技術条件は次の(1)~(2)の通りである。

(1)、所望の金属を含む金属フッ化物又は金属フッ化物と NH_4 基を有する金属フルオロ錯体との水溶液中に炭素材料を分散させると共にその炭素材料表面に金属フッ化物を吸着させた後、その生成物を濾別、洗浄後、ホウ酸水溶液に分散させ、洗浄、乾燥した後熱処理することを特徴とする金属酸化物担持炭素材料の製造方法。

(2)、金属フッ化物としては、Mを金属元素として MF_2 、 MF_4 、 MF_6 で表される金属フッ化物を用いる。

【発明の効果】

【0007】

本発明は、炭素材料に金属フッ化物を吸着させた後、それを分解させることにより金属酸化物担持炭素材料を製造できるものであり、簡便で、特に、数ナノメートルから数十ナノメートルの粒径の金属酸化物粒子を炭素基材表面上に担持できる点が大きな特長である。また、用いる金属源の濃度あるいは吸着過程の時間により担持量をコントロールできる利点がある。さらに、金属フッ化物水溶液を用いるため、製造コストを抑えることができ生産性に優れ、様々な種類の材料を製造可能である。

本発明における炭素材料としては、活性炭材料、炭素繊維および熱処理炭素材料を適用できる。またカーボンナノチューブ等その他の炭素材料も原理的に応用可能である。

また本発明は、フッ化物を形成するあらゆる金属元素に適用可能であり、従来方法よりも製造できる材料の種類が豊富な金属酸化物担持炭素材料の製造方法である。

10

20

30

40

50

本発明で得られる金属酸化物担持炭素材料の用途は、移動体用、家庭用および宇宙用燃料電池、可逆燃料電池用、直接メタノール形燃料電池、りん酸形燃料電池、アルカリ形燃料電池用電極、電気分解用電極などの電極や光触媒、排ガス浄化用触媒等その他化学触媒などとしても幅広く活用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】実施例1で得たフッ化スズ (0.1 mol dm^{-3}) を前駆体として製造した酸化スズ担持カーボンブラックの電子顕微鏡像 (担持量66wt%)。

【図2】実施例1で得たフッ化スズを前駆体として製造した酸化スズ担持カーボンブラックのX線回折パターン。

【図3】実施例2で得たフッ化スズ (0.01 mol dm^{-3}) を前駆体として製造した酸化スズ担持カーボンブラックの走査型電子顕微鏡像。

【図4】実施例3で得たフッ化スズ ($0.001 \text{ mol dm}^{-3}$) を前駆体として製造した酸化スズ担持熱処理炭素材料の透過型電子顕微鏡像。

【図5】実施例4で得たフッ化スズ酸 (0.01 mol dm^{-3}) を前駆体として製造した酸化スズ担持熱処理炭素材料の透過型電子顕微鏡像。

【図6】実施例5で得たフッ化スズ酸アンモニウム ($0.001 \text{ mol dm}^{-3}$) を前駆体として製造した酸化スズ担持熱処理炭素材料の透過型電子顕微鏡像。

【図7】実施例6で得たフッ化チタン酸アンモニウム (0.1 mol dm^{-3}) を前駆体として製造した酸化チタン担持カーボンブラックの電子顕微鏡像 (黄色矢印: 酸化チタン粒子)。

【図8】実施例7で得たフッ化ジルコニウム (0.1 mol dm^{-3}) を前駆体として製造した酸化ジルコニウム担持カーボンブラックの電子顕微鏡像。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明は、吸着過程を経る液相析出法により製造する。

即ち、目的金属Mを1種類以上含む金属フッ化物水溶液あるいはアンモニウム金属フルオロ錯体溶液に炭素基材を12時間~96時間分散し、吸着させ、濾別した後に、ホウ酸水溶液に分散して得た生成物をアルゴン雰囲気下で熱処理することで得られる。

用いる水溶液の濃度は基材となる炭素材料の比表面積と目的製造物に依存するが、数ナノメートルから数十ナノメートルの金属酸化物が担持した炭素材料を製造する場合には、BE T比表面積で数 m^2g^{-1} 程度の基材には $0.00001 \sim 0.001 \text{ mol dm}^{-3}$ の濃度の水溶液が、また数百 m^2g^{-1} 程度の基材には $0.001 \sim 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ の濃度の水溶液を用いるのが最適であり、50 mLに対して $0.01 \sim 0.1\text{g}$ の割合で攪拌混合させ、吸着させるのが最適である。また、濃度が上記範囲から逸脱し、高い濃度の場合、金属の仕込み量が過剰となって炭素基材に担持されない金属酸化物量が多くなり、生産性が低下する。低い濃度の場合、金属の仕込み量が小さくなり、金属酸化物が均一に担持された炭素材料を得ることは難しい。

吸着時間は原料に依存し、数ナノメートル程度の金属酸化物を得るためにフッ化スズ (SnF_2) やフッ化チタン酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$) を用いる場合には12~48時間を必要としなかでも24時間が好ましい、又、フッ化ジルコニウム (ZrF_4) を用いる場合には12~96時間を必要としなかでも48時間が最適であるとわかっているが、吸着時間を制御することで担持量を制御することが可能である。

特に、数ナノメートル程度の金属酸化物を得るにはアンモニウムイオンを有するフルオロ錯体 (例 $(\text{NH}_4)_2\text{SnF}_6$) を用いるのがよい。実施例3と実施例5の比較から明らかなように、 MF_2 , MF_4 , MF_6 で示される金属フッ化物を用いると得られる金属酸化物の粒径は大きくなる傾向がある。

炭素材料表面に吸着した金属フッ化物を分解するにはホウ酸水溶液が望ましく、上記炭素材料0.1 gに対して、濃度 $0.00001 \sim 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ で50 mLを用いるのが適当である。反応時間は24時間~96時間が最適であるが、所望する金属酸化物の種類やその担持量による。フッ化ジルコニウムを用いる場合では、96時間以上が最適である。

なお、金属フッ化物の吸着やホウ酸水溶液への分散時間を上記範囲以上としても金属酸化

10

20

30

40

50

物担持炭素材料を得ることは可能であるが、炭素材料上の金属酸化物の担持量に顕著な変化はない。

また、その後の熱処理は炭素基材の消耗を抑えるためにアルゴンやヘリウムなど不活性雰囲気で行うのが適当であるが、時間と温度の条件は所望する金属酸化物の結晶性により可変である。例えば、昇温速度毎分4~7 好ましくは5 として500 まで昇温後1時間保持し、その後自然放冷すると、下記実施例に示すような金属酸化物担持炭素材料を得ることができる。ただ、担持された金属酸化物の種類にもよるが、より高い温度で熱処理すると金属酸化物が大径化する傾向にある。

本発明の実施例を以下に示す。

【実施例1】

【0010】

金属Mとしてスズを 0.1 mol dm^{-3} 含むフッ化スズ水溶液中に炭素材料としてカーボンブラック (BET比表面積 約 $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) を24時間分散させると共にそのカーボンブラック表面にフッ化スズを吸着させた後、濾別、洗浄後、ホウ酸水溶液に分散させ、24時間反応後、洗浄、乾燥させた後、アルゴン雰囲気下500 で1時間の熱処理を施して酸化スズ担持量66wt%の酸化スズ担持カーボンブラックを得た。

このフッ化スズを前駆体として製造した酸化スズ担持カーボンブラックは、図1の電子顕微鏡像に示すように、粒径20 nm~50 nmのカーボンブラックの表面上に粒径数nm~15 nmの酸化スズ粒子が担持されていることが確認された。この材料は燃料電池やリチウムイオン二次電池等の電池用および電気化学キャパシタ用電極材料として利用可能であり、燃料電池用電極担体としての性能は酸化スズを担持していない同カーボンブラックよりも優れている。

【0011】

このフッ化スズを前駆体として製造した酸化スズ担持カーボンブラックのX線回折パターンは図2に示すように酸化スズ(SnO_2)のパターンと一致した。

【実施例2】

【0012】

金属Mとしてスズを 0.01 mol dm^{-3} 含むフッ化スズ水溶液中に炭素材料としてカーボンブラック (BET比表面積 約 $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) を24時間分散させると共にそのカーボンブラック表面にフッ化スズを吸着させた後、濾別、洗浄後、ホウ酸水溶液に分散させ、24時間反応後、洗浄、乾燥させた後、アルゴン雰囲気下500 で1時間の熱処理を施して酸化スズ担持量27wt%の酸化スズ担持カーボンブラックを得た。

このフッ化スズを前駆体として製造した酸化スズ担持カーボンブラックは、図3の走査型電子顕微鏡像に示すように、粒径20 nm~50 nmのカーボンブラックの表面上に粒径数nm~15 nmの酸化スズ粒子が担持されていることが確認された。この材料は燃料電池やリチウムイオン二次電池等の電池用および電気化学キャパシタ用電極材料として利用可能であり、燃料電池用電極としての性能は酸化スズを担持していない同カーボンブラックよりも優れている。

【実施例3】

【0013】

金属Mとしてスズを $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$ 含むフッ化スズ水溶液中に炭素材料として熱処理炭素材料 (BET比表面積 $1 \sim 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) を24時間分散させると共にその熱処理コークス表面にフッ化スズを吸着させた後、濾別、洗浄後、ホウ酸水溶液に分散させ、24時間反応後、洗浄、乾燥させた後、アルゴン雰囲気下500 で1時間の熱処理を施して酸化スズ担持熱処理炭素材料を得た。

このフッ化スズを前駆体として製造した酸化スズ担持熱処理炭素材料は、図4の透過型電子顕微鏡像に示すように熱処理炭素材料表面上に粒径5 nm程度の酸化スズ粒子が凝集して担持されていることが確認された。この材料はリチウムイオン二次電池等の電池用および電気化学キャパシタ用電極材料、ガスセンサー用電極材料などに利用可能である。

10

20

30

40

50

【実施例 4】

【0014】

金属Mとしてスズを 0.01 mol dm^{-3} 含むフッ化スズ水溶液中に炭素材料として熱処理炭素材料 (BET比表面積 $1 \sim 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) を24時間分散させると共にその熱処理炭素材料表面にフッ化スズを吸着させた後、濾別、洗浄後、ホウ酸水溶液に分散させ、24時間反応後、洗浄、乾燥させた。この後、アルゴン雰囲気下500 で1時間の熱処理を施して酸化スズ担持熱処理炭素材料を得た。

このフッ化スズを前駆体として製造した酸化スズ担持熱処理炭素材料の透過型電子顕微鏡像は、図5に示すように粒径5 nm程度の酸化スズ粒子が凝集して担持されていることが確認された。この材料は燃料電池用電極材料、リチウムイオン二次電池等の電池用および電気化学キャパシタ用電極材料、ガスセンサー用電極材料などに利用可能であり、燃料電池用電極材料としての性能は酸化スズを担持していない同熱処理材料よりも優れている。

10

【実施例 5】

【0015】

金属Mとしてスズを $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$ 含むフッ化スズ酸アンモニウム水溶液中に炭素材料として熱処理炭素材料 (BET比表面積 $1 \sim 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) を24時間分散させると共にその表面にフッ化スズを吸着させた後、濾別、洗浄後、ホウ酸水溶液に分散させ、24時間反応後、洗浄、乾燥させた。その後、アルゴン雰囲気下500 で1時間の熱処理を施して酸化スズ担持熱処理炭素材料を得た。

このフッ化スズ酸アンモニウムを前駆体として製造した酸化スズ担持熱処理炭素材料の透過型電子顕微鏡像は、図6に示すように粒径2 nm程度の酸化スズ粒子が極めて分散性浴均一に熱処理炭素材料表面に担持されていることが確認された。図4にスズ前駆体としてフッ化スズ水溶液を用いた結果を示したが、比較してわかるようにフッ化スズ酸アンモニウムを用いた場合、同じ反応時間でも極めて小さな酸化スズ粒子を得ることができる。この材料はリチウムイオン二次電池等の電池用および電気化学キャパシタ用電極材料、ガスセンサー用電極材料などに利用可能である。

20

【実施例 6】

【0016】

金属Mとしてチタンを 0.1 mol dm^{-3} 含むフッ化チタン酸アンモニウム水溶液中に炭素材料としてカーボンブラック (BET比表面積 約 $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) を24時間分散させると共にそのカーボンブラック表面にフッ化チタン酸アンモニウムを吸着させた後、濾別、洗浄後、ホウ酸水溶液に分散させ、洗浄、乾燥させた。その後、アルゴン雰囲気下500 で1時間の熱処理を施して酸化チタン担持熱処理炭素材料を得た。

30

このフッ化チタンを前駆体として製造した酸化チタン担持熱処理炭素材料の電子顕微鏡像 (黄色矢印: 酸化チタン粒子) は、図7に示すように粒径5 nm~10 nm程度の酸化チタン粒子がカーボンブラック表面に担持されていることが確認された。この材料は、光触媒材料としても利用可能である。

【実施例 7】

【0017】

金属Mとしてジルコニウムを 0.1 mol dm^{-3} 含むフッ化ジルコニウム水溶液中に炭素材料としてカーボンブラック (BET比表面積 約 $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) を48時間分散させると共にそのカーボンブラック表面にフッ化ジルコニウムを吸着させた後、濾別、洗浄後、ホウ酸水溶液に分散させ、96時間反応後、洗浄、乾燥させた。その後、アルゴン雰囲気下500 で1時間の熱処理を施して酸化ジルコニウム担持熱処理炭素材料を得た。

40

このフッ化ジルコニウムを前駆体として製造した酸化ジルコニウム担持熱処理炭素材料の電子顕微鏡像は、図8に示すように粒径5 nm程度の酸化ジルコニウムの一次粒子が独立あるいは凝集して粒径20~50 nm程度のカーボンブラック粒子の表面に担持されていることが確認された。この材料は燃料電池用電極材料や排ガス浄化用触媒に利用可能である。

【実施例 8】

【0018】

50

金属Mとしてスズを $0.001 \text{ mol dm}^{-3} \sim 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ 含むフッ化スズ水溶液中に炭素材料としてカーボンブラック (BET比表面積 約 $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) を24時間分散させると共にそのカーボンブラック表面にフッ化スズを吸着させた後、濾別、洗浄後、ホウ酸水溶液に分散させ、24時間反応後、洗浄、乾燥させた後、アルゴン雰囲気下500 で1時間の熱処理を施した。その後、熱重量分析法で酸化スズ担持量を測定した。フッ化スズの濃度と酸化スズ担持カーボンブラック中の酸化スズ担持量との関係を表1に示す。酸化スズ担持量はフッ化スズ濃度に依存した。

【0019】

【表1】

フッ化スズ濃度/ mol dm^{-3}	0.1	0.01	0.001
酸化スズ担持量	大	中	小

10

【実施例9】

【0020】

金属Mとしてチタンを $0.001 \text{ mol dm}^{-3} \sim 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ 含むフッ化チタン酸アンモニウム水溶液中に炭素材料としてカーボンブラック (BET比表面積 約 $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) を24時間分散させると共にそのカーボンブラック表面にフッ化チタン酸アンモニウムを吸着させた後、濾別、洗浄後、ホウ酸水溶液に分散させ、洗浄、乾燥させた。その後、アルゴン雰囲気下500 で1時間の熱処理を施して酸化チタン担持熱処理炭素材料を得た。用いたフッ化チタン酸アンモニウムの濃度と酸化チタン担持カーボンブラック中の酸化チタン担持量との関係を表2に示す。酸化チタン担持量はフッ化チタン酸アンモニウム濃度に依存した。

20

【0021】

【表2】

フッ化チタン酸アンモニウム濃度/ mol dm^{-3}	0.1	0.01	0.001
酸化チタン担持量	大	中	小

【実施例10】

【0022】

金属Mとしてジルコニウムを $0.001 \text{ mol dm}^{-3} \sim 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ 含むフッ化ジルコニウム水溶液中に炭素材料としてカーボンブラック (BET比表面積 約 $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) を48時間分散させると共にそのカーボンブラック表面にフッ化ジルコニウムを吸着させた後、濾別、洗浄後、ホウ酸水溶液に分散させ、96時間反応後、洗浄、乾燥させた。その後、アルゴン雰囲気下500 で1時間の熱処理を施して酸化ジルコニウム担持熱処理炭素材料を得た。用いたフッ化ジルコニウムの濃度と酸化ジルコニウム担持カーボンブラック中の酸化ジルコニウム担持量との関係を表3に示す。酸化ジルコニウム担持量はフッ化ジルコニウム濃度に依存した。

30

【0023】

【表3】

フッ化ジルコニウム濃度/ mol dm^{-3}	0.1	0.01	0.001
酸化ジルコニウム担持量	大	中	小

40

【実施例11】

【0024】

金属Mとしてスズを 0.1 mol dm^{-3} 含むフッ化スズ水溶液中に炭素材料としてカーボンブラック (BET比表面積 約 $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) を12~48時間分散させると共にそのカーボンブラック表面にフッ化スズを吸着させた後、濾別、洗浄後、ホウ酸水溶液に分散させ、24時間反応後、洗浄、乾燥させた後、アルゴン雰囲気下500 で1時間の熱処理を施した。吸着時間と酸化スズ担持カーボンブラック中の酸化スズの量との関係を表4に示す。酸化スズ担持量は吸着時間に依存した。

【0025】

50

【表 4】

吸着時間 (hr)	12	18	24	48
酸化スズ担持量	小	中	大	大

【実施例 1 2】

【0026】

金属Mとしてチタンを 0.1 mol dm^{-3} 含むフッ化チタン酸アンモニウム水溶液中に炭素材料としてカーボンブラック (BET比表面積 約 $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) を12~48時間分散させると共にそのカーボンブラック表面にフッ化チタン酸アンモニウムを吸着させた後、濾別、洗浄後、ホウ酸水溶液に分散させ、24時間反応後、洗浄、乾燥させた。その後、アルゴン雰囲気

10

【0027】

【表 5】

吸着時間 (hr)	12	18	24	48
酸化チタン担持量	小	中	大	大

【実施例 1 3】

【0028】

金属Mとしてジルコニウムを 0.1 mol dm^{-3} 含むフッ化ジルコニウム水溶液中に炭素材料としてカーボンブラック (BET比表面積 約 $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) を12~96時間分散させると共にそのカーボンブラック表面にフッ化ジルコニウムを吸着させた後、濾別、洗浄後、ホウ酸水溶液に分散させ、96時間反応後、洗浄、乾燥させた。その後、アルゴン雰囲気

20

【0029】

【表 6】

吸着時間 (hr)	12	24	48	72	96
酸化ジルコニウム担持量	小	小	小	中	大

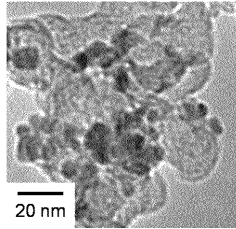
30

【産業上の利用可能性】

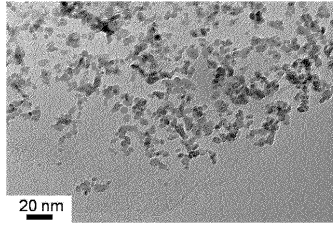
【0030】

本発明は、移動体用、家庭用および宇宙用燃料電池、可逆燃料電池用、直接メタノール形燃料電池、りん酸形燃料電池、アルカリ形燃料電池用電極、電気分解用電極などの電極或いは光触媒、排ガス浄化用触媒等その他化学触媒などとしても用可能である。

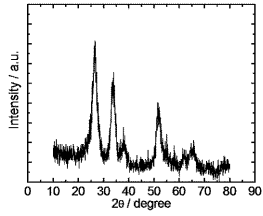
【 図 1 】



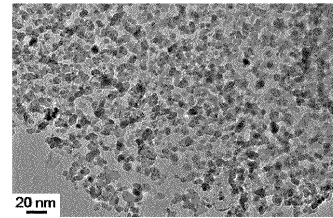
【 図 4 】



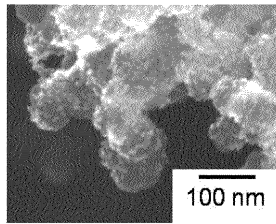
【 図 2 】



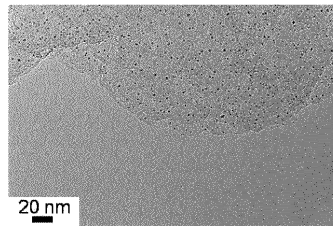
【 図 5 】



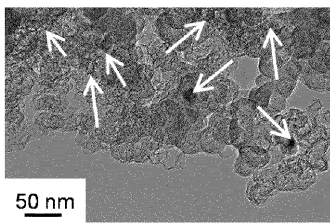
【 図 3 】



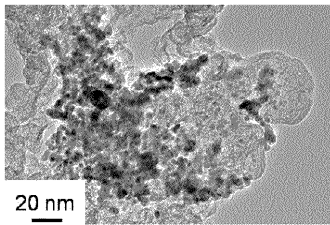
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2010-024133(JP,A)
国際公開第98/011020(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00 - 38/74

H01M 4/88