

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第2部門第1区分

【発行日】平成25年8月29日(2013.8.29)

【公表番号】特表2012-533413(P2012-533413A)

【公表日】平成24年12月27日(2012.12.27)

【年通号数】公開・登録公報2012-055

【出願番号】特願2012-520819(P2012-520819)

【国際特許分類】

B 0 1 J 23/88 (2006.01)

C 0 1 B 31/02 (2006.01)

B 0 1 J 37/04 (2006.01)

B 0 1 J 37/08 (2006.01)

【F I】

B 0 1 J 23/88 M

C 0 1 B 31/02 1 0 1 F

B 0 1 J 37/04 1 0 2

B 0 1 J 37/08

【手続補正書】

【提出日】平成25年7月8日(2013.7.8)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0035】

触媒前駆体を調製するための代替方法では、硝酸マグネシウムは最初の溶液から除かれている。この方法では、水酸化マグネシウム粉末が水酸化アルミニウム粉末と混合され、酢酸コバルト、硝酸コバルトからなる群より選択されるコバルト化合物、酢酸鉄、硝酸鉄からなる群より選択される鉄化合物、ヘプタモリブデン酸アンモニウムおよび二モリブデン酸アンモニウムからなる群より選択されるモリブデン化合物、ならびにその混合物を含有する金属化合物の溶液と反応する。好ましい溶液は、水中に酢酸コバルト、硝酸鉄、およびヘプタモリブデン酸アンモニウムを含有する。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0047】

結果

図1に示されるように、触媒金属組成は、結果として生じる多層ナノチューブ生成物に大きな影響を与える。例えば、実験例 PXE2-282、PXE2-285、PXE2-292、およびPXE2-293は、Co、Mo、および約0.75重量パーセントの鉄～約1.9重量%の鉄を有する触媒前駆体を用いて調製された多層カーボンナノチューブに関するデータを提供する。結果として生じるナノチューブのバッチは、約6.72 nm～約8.24 nmのメディアン外径および4.97 nm～約6 nmのモード外径を有する高収量のカーボンナノチューブを有する。これらのカーボンナノチューブの75%～85%は、10 nm未満の外径を有する。具体的には、PXE2-282は、6.0 nmのモード径を有する多層ナノチューブのバッチを示し、そのバッチのメディアン径は8.24 nmであり、バッチの73%が10 nm未満の直径を有した。同様に、PXE2-285は、5.38 nmの

モード径を有する多層ナノチューブのバッチを示し、そのバッチのメディアン径は6.72 nmであり、バッチの85%が10 nm未満の直径を有した。PXE2-292およびPXE2-293の値は、図1から容易に決定できる。当業者に知られているように、このように用いられる場合「モード」という用語は、データセットの中で最も頻繁に出現する値を表す。従って、PXE2-85において、最も多く見られるバッチ中のナノチューブの直径は5.38 nmである。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0054

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0054】

目的

本実施例は、3～6層（直径4～8 nm）を有する主として小さい直径の多層カーボンナノチューブを含有する複合材と、より大きな直径のカーボンナノチューブを含有する複合材との、電気伝導性を比較する。本実施例およびその後の実施例は、本発明に従って調製され、図1においてPXE2-282として識別される物質を使用する。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0058

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0058】

結果

図5は、SMW-100カーボンナノチューブ材料が最も低い電氣的パーコレーション閾値を与えることを示す。図5に示されるように、0.33 wt.%のCNT充填は、電氣的パーコレーションの必要条件を満たした。図5に示されるように、SMW-100は、0.5～1.0 wt.%の充填に対して $10^4 \sim 10^2$ Ohm/cmの抵抗率測定値を与えた。一方、それぞれ7～9 nm (MWCNT A)、10～11 nm (MWCNT C)、および12～15 nm (MWCNT B)の直径を有する比較例のカーボンナノチューブはそれぞれ、0.50 wt.%、0.50 wt.%、および0.55～0.60 wt.%のパーコレーション閾値をもたらした。

【手続補正5】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

担体と；

担体の表面上の混合金属酸化物

とを含有する触媒前駆体組成物であって、

混合金属酸化物が $\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{MoO}_4$ を含み、

式中、 x が2.44～4.88であり、 y が1.75～6.98である、触媒前駆体組成物。

【請求項2】

混合金属酸化物が $\text{Co}_{3.3}\text{Fe}_{2.62}\text{MoO}_4$ を含む、請求項1に記載の触媒前駆体組成物。

【請求項3】

混合金属酸化物が $\text{Co}_{3.3}\text{Fe}_y\text{MoO}_4$ を含み、 y が2.6～6.3であってよい、請求項1に記載の触媒前駆体組成物。

【請求項4】

担体がアルミナおよびアルミン酸マグネシウムを含有する、請求項1～3のいずれか1項に記載の触媒前駆体組成物。

【請求項 5】

酸化マグネシウムが担体の表面上に存在する、請求項 4 に記載の触媒前駆体組成物。

【請求項 6】

酸化マグネシウムのアルミナに対する原子比率が0.02～0.04である、請求項 5 に記載の触媒前駆体組成物。

【請求項 7】

アルミナがガンマアルミナである、請求項 5 に記載の触媒前駆体組成物。

【請求項 8】

アルミナおよびマグネシウム化合物を含有する担体と；

担体の表面上に存在する酸化マグネシウム

とを含有する触媒前駆体組成物であって、

担体の表面上には混合金属酸化物も担持され、混合金属酸化物の金属成分がコバルト、モリブデン、および鉄からなる群より選択され、

前記コバルトは前記触媒前駆体組成物の全金属の0.5～2.0重量パーセントの濃度であり、前記モリブデンは前記触媒前駆体組成物の全金属の0.3～2.0重量パーセントの濃度であり、前記鉄は前記触媒前駆体組成物の全金属の0～3.0重量パーセントの濃度であり、前記マグネシウムは前記触媒前駆体組成物の全金属の0.5～3.3重量パーセントの濃度である、触媒前駆体組成物。

【請求項 9】

アルミナがガンマアルミナである、請求項 8 に記載の触媒前駆体組成物。

【請求項 10】

アルミナがガンマアルミナであり、酸化マグネシウムのアルミナに対する原子比率が0.02～0.04である、請求項 9 に記載の触媒前駆体組成物。

【請求項 11】

マグネシウム化合物がアルミン酸マグネシウムである、請求項 8 に記載の触媒前駆体組成物。

【請求項 12】

前記触媒前駆体組成物が20～500ミクロンの粒径を有する、請求項 8 に記載の触媒前駆体組成物。

【請求項 13】

前記触媒前駆体組成物が20～250ミクロンの粒径を有する、請求項 8 に記載の触媒前駆体組成物。

【請求項 14】

前記触媒前駆体組成物が20～150ミクロンの粒径を有する、請求項 8 に記載の触媒前駆体組成物。

【請求項 15】

前記コバルトが前記触媒前駆体組成物の全金属の0.75～1.5重量パーセントの濃度であり、前記モリブデンが前記触媒前駆体組成物の全金属の0.5～1.0重量パーセントの濃度であり、前記鉄が前記触媒前駆体組成物の全金属の0.5～2.0重量パーセントの濃度であり、前記マグネシウムが前記触媒前駆体組成物の全金属の0.5～1.0重量パーセントの濃度である、請求項 8 に記載の触媒前駆体組成物。

【請求項 16】

ガンマアルミナおよびアルミン酸マグネシウムを含有する担体と；

コバルト、モリブデン、および鉄を保持する前記担体の表面

とを有する触媒組成物であって、

前記コバルトが金属コバルトの形態で前記触媒組成物の0.5～2.0重量パーセントであり、前記モリブデンが炭化モリブデンの形態で前記触媒組成物の0.3～2.0重量パーセントの濃度であり、前記鉄が金属鉄および炭化鉄の形態で、全鉄成分が前記触媒組成物の0～3.0重量パーセントの濃度である、触媒組成物。

【請求項 17】

ガンマアルミナが前記触媒組成物の91.0～97.6重量パーセントであり、マグネシウムが、 MgO および MgAl_2O_4 の形態で、前記触媒組成物の0.5～3.3重量パーセントである、請求項16に記載の触媒組成物。

【請求項18】

ガンマアルミナが前記触媒組成物の94.8～97.6重量パーセントであり、マグネシウムが前記触媒組成物の0.5～1.0重量パーセントである、請求項16に記載の触媒組成物。

【請求項19】

前記コバルトが金属コバルトの形態で前記触媒組成物の0.75～1.5重量パーセントであり、前記モリブデンが炭化モリブデンの形態で前記触媒組成物の0.5～1.0重量パーセントの濃度であり、前記鉄が金属鉄および炭化鉄の形態で、全鉄成分が前記触媒組成物の0.5～2.0重量パーセントの濃度である、請求項16に記載の触媒組成物。

【請求項20】

炭化モリブデンおよび炭化鉄が前記触媒組成物の0～2.0重量パーセント未満を占める、請求項16に記載の触媒組成物。

【請求項21】

前記金属コバルトが、1.5 nm～3.0 nmのサイズを有する粒子として前記担体の表面上にある、請求項16に記載の触媒組成物。

【請求項22】

前記金属コバルトが、1.5 nm～2.2 nmのサイズを有する粒子として前記担体の表面上にある、請求項16に記載の触媒組成物。

【請求項23】

酸化マグネシウムが担体の表面上に存在する、請求項16に記載の触媒組成物。

【請求項24】

前記触媒組成物が20～500ミクロンの粒径を有する、請求項16に記載の触媒組成物。

【請求項25】

前記触媒組成物が20～250ミクロンの粒径を有する、請求項16に記載の触媒組成物。

【請求項26】

前記触媒組成物が20～150ミクロンの粒径を有する、請求項16に記載の触媒組成物。

【請求項27】

アルミナおよびマグネシウム化合物を含有する担体と；

担体の表面上の酸化マグネシウムおよび混合金属酸化物

とを含有する触媒前駆体組成物であって、

混合金属酸化物が $\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{MoO}_4$ 、 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ およびその混合物からなる群より選択され、 $\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{MoO}_4$ で表される混合金属酸化物について式中、 x は1.6～6.5であり、 y は0～10.5である、触媒前駆体組成物。

【請求項28】

x が2.44～4.88であり、 y が1.75～6.98である、請求項27に記載の触媒前駆体組成物。

【請求項29】

混合金属酸化物が $\text{Co}_{3.3}\text{Fe}_{2.62}\text{MoO}_4$ を含む、請求項27に記載の触媒前駆体組成物。

【請求項30】

混合金属酸化物が $\text{Co}_{3.3}\text{Fe}_y\text{MoO}_4$ を含み、 y が2.6～6.3であってよい、請求項27に記載の触媒前駆体組成物。

【請求項31】

担体がアルミナおよびアルミン酸マグネシウムを含有する、請求項27～30のいずれか1項に記載の触媒前駆体組成物。

【請求項32】

アルミナがガンマアルミナである、請求項31に記載の触媒前駆体組成物。

【請求項33】

酸化マグネシウムのアルミナに対する原子比率が0.02～0.04である、請求項31に記載の触媒前駆体組成物。

【請求項 3 4】

2 つ以上の金属化合物を含有する溶液であって、前記化合物の金属部分がコバルト、鉄、モリブデン、マグネシウム、およびその混合物からなる群より選択される溶液を調製するステップと；

金属化合物の溶液を水酸化アルミニウムと反応させ、反応した粒子を含有する生成物を得るステップと；

粒子を乾燥させるステップと；

粒子を流動ガス下で焼するステップと；

粒径を減少させるステップ

とを含む、触媒前駆体組成物を調製する方法。

【請求項 3 5】

2 つ以上の金属化合物を含有する溶液であって、前記化合物の金属部分がコバルト、鉄、モリブデン、およびその混合物からなる群より選択される溶液を調製するステップと；

水酸化アルミニウムおよび水酸化マグネシウムの混合物を調製するステップと；

水酸化アルミニウムおよび水酸化マグネシウムの混合物を金属化合物の溶液と反応させ、反応した粒子を含有する生成物を得るステップと；

粒子を乾燥させるステップと；

粒子を流動ガス下で焼するステップと；

粒径を減少させるステップ

とを含む、触媒前駆体組成物を調製する方法。